



HAL
open science

Comportement en corrosion et en corrosion sous contrainte en milieu primaire REP d'un acier inoxydable 316L élaboré par fabrication additive WAAM et WLAM

Micaela Goland

► To cite this version:

Micaela Goland. Comportement en corrosion et en corrosion sous contrainte en milieu primaire REP d'un acier inoxydable 316L élaboré par fabrication additive WAAM et WLAM. Chimie théorique et/ou physique. Sorbonne Université, 2024. Français. NNT : 2024SORUS427 . tel-04958717

HAL Id: tel-04958717

<https://theses.hal.science/tel-04958717v1>

Submitted on 20 Feb 2025

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Sorbonne Université

Ecole doctorale 388

Thèse réalisée au LECA – CEA Saclay

Comportement en corrosion et en corrosion sous contrainte en milieu primaire REP d'un acier inoxydable 316L élaboré par fabrication additive WAAM et WLAM

Par Micaela GOLAND

Thèse de doctorat de Chimie Physique et Chimie Analytique

Dirigée par Fanny BALBAUD-CELERIER

Soutenue le 12 novembre 2024

Devant un jury composé de :

Dominique DALOZ , Professeur d'Université de Lorraine	Rapporteur
Olivier DEVOS , Professeur d'Université de Bordeaux	Rapporteur
Arthur DESPRES , Maître de conférences, Université Grenoble-Alpes	Examineur
Cécilie DUHAMEL , Professeure MINES Paris, PSL	Examinatrice
Clément KELLER , Professeur d'université, UTTOP	Président
Catherine GUERRE , Ingénieure de Recherche, CEA/S2CM	Encadrante / Invitée
Josiane NGUEJIO , Ingénieure de Recherche, CEA/S2CM	Encadrante
Fanny BALBAUD-CELERIER , Directrice de Recherche, CEA/S2CM	Directrice

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du service de recherche en corrosion et comportement des matériaux (S2CM) et je tiens à adresser mes remerciements aux personnes qui m'ont aidé à la réalisation de ce travail pendant ces trois années.

Tout d'abord, je tiens à remercier profondément ma directrice de thèse, Fanny Balbaud, qui m'a guidée avec un grand enthousiasme et une conviction sans faille. Nos échanges ont toujours été enrichissants et précieux. Un remerciement tout particulier à Catherine Guerre, qui m'a choisie pour réaliser ce doctorat, m'a orientée dès avant mon arrivée et a toujours été disponible pour répondre à mes questions et me soutenir, tant sur le plan professionnel que personnel. À Josiane, qui a pris le relais comme encadrante après une année, je suis extrêmement reconnaissante pour sa rigueur et son accompagnement dans la résolution de mes questions et hypothèses. Sans ses approches scientifiques rigoureuses et clarté, ce manuscrit n'aurait pas eu la même qualité. Merci aux "girl power" du S2CM.

Je tiens également à remercier les membres du jury : Dominique Daloz, Olivier Devos, Arthur Després, Cécilie Duhamel et Clément Keller, pour avoir accepté d'évaluer mon travail et pour leurs retours constructifs, qui m'ont permis d'améliorer davantage ce manuscrit.

Je souhaite adresser un remerciement particulier à trois personnes qui m'ont soutenu tout au long de la réalisation de mes manips. Matthias Rousseau, merci pour ta formation, tes conseils et ton aide lors des essais de CSC. Je me suis toujours tourné vers toi pour résoudre mes doutes métallographiques. Pierre Merot, merci pour ton aide dans les essais de fatigue et dans l'interprétation des résultats. Sophie Bosonnet, merci pour ta formation au FIB et pour les nombreuses heures passées ensemble à résoudre les problèmes techniques du logiciel. À vous trois, merci pour la confiance et la liberté que vous m'avez accordés ; vos contributions ont été essentielles pour la réussite de ce travail.

Je remercie également tous les chercheurs qui ont contribué à enrichir cette thèse avec autant résultats de caractérisation : Gaëtan Touzé pour les analyses en tomographie X, Maxime Valet et Joel Ribis pour les analyses MET, Elodie Rouesne et François Brisset pour les analyses EBSD, Marion Descoins pour la SAT, et Lynh-Thy Tran-Hoang pour les analyses en microsonde. Toutes ces collaborations n'auraient pas été possibles sans le financement des projets PTC, dirigé par Frédéric Schuster, et ASMAT, dirigé par Olivier Doyen.

Je tiens à remercier chaleureusement mes amies et collègues du LECA : Cathy, pour son aide dans la préparation et l'observation des U-bends; Aurore, pour sa sérénité et sa disponibilité même à la dernière minute ; Anaïs, une femme qui peut tout faire, toujours de bonne humeur et prête à partager des moments gourmands de détente pendant les hivers froids ; Cyriac, mon collègue de bureau, avec qui j'ai partagé dès le début cette aventure et qui nous surprenait à moi et Manolis avec ses pâtisseries; Fred, pour ses blagues et pour m'avoir soutenu pendant le championnat du monde en 2022 ; Marc, pour son aide dans les premiers essais d'oxydation et les U-bends ; Thalita et Vic, pour leur

soutien constant au début de la thèse et des amis que je garderai à vie; Fer, Bea et Sergio, pour les pauses en espagnol, parfois si nécessaires ; et Charlitos et Rafa, le duo dynamique, qui m'ont initié aux mots fléchés et m'ont accompagné durant la dernière année de rédaction dans le couloir des thésards.

Je ne voudrais pas oublier de remercier tous les ingénieurs, techniciens et doctorants du LECA, du LM2T, du LECNA et du LISL, dont l'aide a été précieuse, bien que je ne puisse tous les nommer ici.

Finalement, je tiens à remercier ma famille, qui m'a soutenu de loin et parfois de plus près. Leurs appels et visites m'ont permis de sentir leur amour inconditionnel depuis l'Argentine. Je remercie aussi mes amis et "famille" en France, Hugo et Elo, qui nous ont accueillis comme des frères et avec qui nous avons partagé chaque Noël. À mon équipe championne, Flor, Santi, Juli, Meli et Gerard, avec qui j'ai partagé des mates, des blagues, des barbecues et des voyages, et avec qui j'ai célébré la victoire de la coupe du monde à Paris, dans un hiver si froid, je ne vous oublierai jamais !

Enfin, je tiens à exprimer ma gratitude la plus profonde à l'amour de ma vie, Agus ♥, qui m'accompagne dans toutes mes aventures depuis dix ans, avec tout son amour et sa motivation, m'encourageant à toujours donner le meilleur de moi-même. (Ce n'est pas simple de supporter six années d'études, une pandémie et trois ans de doctorat !).

Sans l'aide, le soutien et l'amour de chacun d'entre vous, ce travail n'aurait pas été possible. Merci à tous.

Table des matières

Chapitre 1 : Introduction	27
Chapitre 2 : Etat de l'art	33
2.1 Acier inoxydable austénitique 316L	34
2.2 Fabrication additive	38
2.3 Acier 316L issue des procédés de fabrication additive par dépôt fil	43
2.3.1 Effet du procédé de fabrication sur la microstructure	43
2.3.2 Relation microstructure – propriétés mécaniques.....	48
2.3.3 Effet du traitement thermique.....	50
2.3.4 Propriétés en fatigue	53
2.3.5 Synthèse : Propriétés de l'acier 316L WAAM et WLAM.....	56
2.4 Oxydation des aciers inoxydables en milieu primaire	57
2.4.1 Effet des paramètres liés au matériau	60
2.4.2 Effet du milieu	64
2.4.3 Synthèse : Oxydation du 316L en milieu primaire REP	65
2.5 La corrosion sous contrainte des aciers inoxydables en milieu primaire.....	66
2.5.1 Etapes de la CSC.....	66
2.5.2 Effet des paramètres liés au matériau	68
2.5.3 Effet du milieu	73
2.5.4 Effet des paramètres mécaniques	75
2.5.5 Modèles de fissuration par CSC	77
2.6 Conclusion.....	80
Chapitre 3 : Microstructures et propriétés mécaniques	83
3.1 Fabrication des matériaux et traitements thermiques.....	84
3.1.1 Paramètres de fabrication	84
3.1.2 Composition chimique	86
3.1.3 Traitements thermiques.....	87
3.2 Microstructures issues des procédés de fabrication par dépôt de fil	88
3.2.1 Techniques et méthodes de caractérisation des matériaux.....	88
3.2.2 Effet du procédé sur la microstructure	91
3.2.3 Effet des traitements thermiques sur la microstructure.....	96
3.3 Propriétés mécaniques.....	112
3.3.1 Méthodologie des essais.....	112
3.3.2 Micro-dureté et propriétés en traction monotone.....	114

3.3.3 Propriétés en fatigue à grand nombre des cycles.....	122
3.4 Synthèse.....	131
Chapitre 4 : Oxydation de l'acier 316L élaboré par les procédés WAAM et WLAM	135
4.1 Procédure expérimentale.....	136
4.1.1 Essais en milieu primaire REP	136
4.1.2 Méthodologie de caractérisation de l'oxydation.....	137
4.2 Comportement en oxydation des aciers FA-fil.....	139
4.2.1 Observations en surface	139
4.2.2 Caractérisation des oxydes en surface.....	140
4.2.3 Caractérisation des oxydes aux joints de grains	151
4.2.4 Synthèse et discussion sur l'oxydation de surface	154
4.3 Cinétique d'oxydation en milieu primaire du 316L élaboré par FA-fil.....	157
4.3.1 Evolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde interne	157
4.3.2 Evolution de l'oxydation intergranulaire	161
4.3.3 Synthèse et discussion sur la cinétique d'oxydation	165
4.4 Synthèse générale sur l'oxydation en milieu primaire	173
Chapitre 5 : Sensibilité à l'amorçage des fissures par corrosion sous contrainte.....	175
5.1 Démarche expérimentale des essais de CSC	176
5.1.1 Essais de CSC à déformation imposée : U-bend	176
5.1.2 Essais de traction lente : SSRT	180
5.2 Résultats des essais sur les éprouvettes U-bend	184
5.3 Résultats des essais de traction lente.....	191
5.3.1 Réseau surfacique des fissures : WLAM-D et WAAM-D	193
5.3.2 Réseau surfacique des fissures : WAAM-H et WLAM-H.....	196
5.4 Discussion.....	208
5.5 Synthèse générale sur la sensibilité à la CSC	212
Chapitre 6 : Conclusion et Perspectives.....	215
Références.....	221
Annexes	237
Annexe 1 : EBSD le long de la direction de fabrication (BD) des échantillons WLAM et WAAM à l'état brut, détensionné et hypertrempé.....	237
Annexe 2 : Analyses en microsonde de Castaing des échantillons WAAM-D, WAAM-H, WLAM-D et WLAM-H.	239
Annexe 3 : Cartographies SAT des éléments P, Mo, C et B au joint de grain austénitique d'échantillons 316L WLAM-H.....	241

Annexe 4 : Résultats des essais de fatigue à grand nombre des cycles	242
Annexe 5 : Profils EDS en avant des pénétrations intergranulaires d'oxyde.	243

Liste des figures

Figure 1.1 (A) Buses nucléaires en 316L déposées par WAAM à différentes positions d'une tuyauterie principale, dans les états brut de fabrication et après usinage [4]. (B) Roue de Groupe Motopompe Primaire (GMPP) fabriquée par WAAM pour Framatome [11].....	28
Figure 1.2 : Schéma récapitulatif de l'impact potentiel des procédés de FA sur la microstructure globale des composants produits, à partir d'une revue, d'après Sander et al. [12].	28
Figure 1.3. Schéma d'un REP [15].	29
Figure 1.4 : Diagramme de Venn du phénomène de CSC et propagation des fissures intergranulaires de CSC d'un composant en acier 316L dans le circuit primaire REP [24].	30
Figure 1.5 : Evolution du nombre de publications par an sur les thématiques de la fabrication additive (FA), la Fabrication additive fil (FA-fil) et la corrosion sur les matériaux FA-fil, depuis les années 2000. D'après la base de données Scopus 2024.	30
Figure 2.1 : Cartographie IPF du matériau conventionnel avec des bandes de ferrite [22]	34
Figure 2.2 : Diagramme pseudo-binaire Fe-Cr-Ni à 70 %Fe , avec identification du rapport Cr_{eq}/Ni_{eq} et modes de solidification : AF (austénite-ferrite) et FA (ferrite-austénite) [31]	36
<i>Figure 2.3. Diagramme de Schaeffer-DeLong avec le pourcentage de ferrite estimé selon les différentes valeurs de Cr et Ni équivalents pour l'acier 316L [36].</i>	36
Figure 2.4 : Diagramme TTT (transformation-temps-température) d'un acier inoxydable de type (A) 18Cr-11Ni-2Mo et (B) 20Cr-10Ni L [37].	37
Figure 2.5 : (A) Les différents modes de solidification : planaire, cellulaire, dendritique colonnaire et dendritique équiaxial selon le gradient de température et la vitesse de croissance [38]. (B) Méthode d'identification et de mesure des distances des bras dendritiques secondaires (SDAS) et primaires (PDAS). (C) Effet de la vitesse de solidification sur la distance interdendritique secondaire d'un acier inoxydable 201 [38].	37
Figure 2.6 : Classification des principaux procédés de fabrication additive métallique ..	39
Figure 2.7 : Schémas de fabrication des composants par les techniques WLAM et WAAM.	40

Figure 2.8 : Cycle de court-circuit par la méthode CMT [42]	40
Figure 2.9 : (A) Comparaison entre les procédés FLLP,LMD, WLAM et WAAM, d'après Sampaio et al.[44]. (B) Taux de dépôt et épaisseur de la couche déposée pour différents procédés de fabrication additive (WAAM, LMD/WLAM et FLLP) pour l'acier inoxydable 316L d'après Mukherjee et al.[47].....	41
Figure 2.10 : Evolution de la vitesse de refroidissement en fonction de l'énergie linéique fournie pour les procédés FLLP, LMD ou WLAM et WAAM d'après Mukherjee et al. [48].	42
Figure 2.11 : Microstructure dendritique colonnaire de solidification du 316L fabriqué par les procédés (A)WAAM [54] et (B) WLAM [55]. Identification de la phase δ dans une matrice austénitique. Identification des inclusions à plus fort grandissement (MEB) dans l'échantillon 316L WAAM. BD représente la direction de fabrication.....	44
Figure 2.12 : Identification de la phase σ dans une échantillon d'acier 316L brut de fabrication, élaboré par WAAM. (A) Identification des phases par MEB via un détecteur aux électrons rétrodiffusés [7]. (B) Identification par EBSD avec une cartographie des phases [60].....	45
Figure 2.13 : Illustration schématique des cycles thermiques lors de la fabrication additive par WAAM et son effet sur l'évolution de la microstructure et la précipitation des phases [60].....	46
Figure 2.14 : Cartographies EBSD du 316L élaboré par les procédé (A)WAAM [28] et (B)WLAM [55]. BD représente la direction de fabrication.	47
Figure 2.15 : Evolution des propriétés mécaniques ($R_{p0.2}$, R_m et A) selon les directions de sollicitation (BD) et longitudinal (L) du 316L fabriqué par : (A) WAAM [63–68] et (B)WLAM [55–57,68,69], à l'état brut de fabrication.	49
Figure 2.16 : Evolution de la dureté depuis la dernière couche déposée (couche N près de la surface), jusqu'aux couches à proximité du substrat (couche N-7). Cas d'un matériau 316L WAAM brut de fabrication [60].....	49
Figure 2.17 : (A) Phases observées dans le 316L élaboré par le procédé WAAM [7,28,29,59,64,70] et (B) niveau de recristallisation, en fonction de la durée et température des traitements thermiques [3,7,28,29,59,64,71].....	50
Figure 2.18 : (A) Cinétique de recristallisation de l'acier 316L WAAM à 1200 °C, (B) fraction volumique de ferrite δ dans la microstructure de l'acier 316L WAAM en fonction du temps à 1200 °C [29].	51

Figure 2.19 : Diamètre moyenne des inclusions sphériques dans le temps à 1200 °C [29]	52
Figure 2.20 : Courbes de traction de l'acier 316L fabriqué par WAAM. Comparaison entre les états bruts de fabrication (« As-deposited » et « As-built »), et les états traités thermiquement à des températures allant de : (A) 1000 °C-1200 °C, d'après Chen et al. [59] ; (B) et 650 °C-1200 °C d'après Wang et al. [64].	53
Figure 2.21 : Courbes S-N obtenues après des essais de fatigue réalisés sur des éprouvettes d'acier 316L élaborées par les procédés FLLP et WLAM. Indication de la fraction ferromagnétique ($\Delta\xi$) [73].	54
Figure 2.22 : Courbe S-N du 316L conventionnel (bleu) et WLAM (orange) [75].	55
Figure 2.23 : (A) Effet de la taille des défauts sur la limite de fatigue pour différents microstructures d'un acier ARMCO [76]. (B) Diagramme de Kitagawa-Takahashi représentant la limite d'endurance en termes de contrainte maximale à 10^6 cycles en fonction de la taille du défaut pour l'acier 316L issu par FLLP d'après Andreau [78] et Mérot [77].	56
Figure 2.24 : (A) Micrographie MEB de couche d'oxyde duplex d'un acier 316L exposé en milieu primaire à 320 °C pendant 500h [80] (B) Schéma du mécanisme de formation de couche d'oxyde duplex du 316L en milieu primaire à 340 °C [82].	58
Figure 2.25 : Evolution de l'épaisseur moyenne d'oxyde interne dans le 316L en milieu primaire REP à différentes températures [22,25,27,80]	59
Figure 2.26 : Profondeurs maximales de pénétration intergranulaire reportées pour le 316L conventionnel à différents temps et températures en milieu primaire REP [22,25,95-97].	60
Figure 2.27 : (A) Effet de la concentration de Cr dans l'alliage sur l'épaisseur de la couche d'oxyde [79]. (B) Evolution du coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde avec la teneur en Cr dans la couche interne [91].	61
Figure 2.28 : Cartographie élémentaire de Cr, O, Fe et Ni des oxydes de surface formées sur l'austénite et ferrite δ d'un acier 304 oxydé en milieu primaire REP [88].	62
Figure 2.29 : Effet de l'orientation cristalline sur l'épaisseur d'oxyde interne d'un échantillon 316L exposé en milieu primaire REP à 320 °C pendant 1000h [27].	63
Figure 2.30 : Effet de l'hydrogène dissous et de la concentration de bore sur l'épaisseur de la couche d'oxyde du 316L en MP à 320 °C [79].	65

Figure 2.31 : Schéma récapitulatif des oxydes formés en surface d'un acier 316L conventionnel en milieu primaire de REP [22].	65
Figure 2.32 : (A) Fissure intergranulaire (IG) formée en milieu primaire REP à 340 °C dans un acier 316L conventionnel [22]. (B) Amorçage d'une fissure transgranulaire (dans une zone écrouie) et propagation intergranulaire d'un acier inoxydable [105].	66
Figure 2.33 : Représentation schématique du phénomène de fissuration par CSC d'après Staehle [105]. Description imagée du phénomène lors d'un essai de CSC par traction lente, par De Paula [106], et étape de propagation rapide d'une fissure intergranulaire d'après Couvant et al. [24].	67
Figure 2.34 : Influence de la taille de grains sur la longueur des fissures de CSC à 15 % et 25 % de déformation, d'un acier 316L et une alliage 690 [118]	70
Figure 2.35. (A) Observation MEB d'une pointe de fissure de CSC dans l'acier 308L exposé en milieu primaire à 325 °C. (B) Schéma illustrant la propagation de fissure de CSC et sa ramification au contact d'un réseau de ferrite. (C) Schéma montrant l'effet de l'angle d'intersection entre une fissure et la phase δ [122,123].	71
Figure 2.36 : Micrographie MEB d'un acier 316L fabriqué par FLLP mettant en évidence l'effet sensibilisant des inclusions alignées le long des joints de grains sur la propagation des fissures de CSC, d'après Que et al. [110].	72
Figure 2.37 : (A)Dépendance de la température sur la vitesse de propagation des fissures du 316SS écroui dans des conditions simulées d'eau primaire de REP [129]. (B) Comportement non linéaire de la vitesse de propagation avec la température, proposé par Meisnar et al. [134].	74
Figure 2.38 : Evolution de la vitesse de propagation des fissures par IGSCC à différentes pH pour un acier 316L en milieu primaire à 320 °C [22].	74
Figure 2.39 : (A) Différentes causes du phénomène IGSCC dans les centrales nucléaires suédoises [19]. (B)Modèle empirique montrant l'effet de la contrainte et de la déformation plastique(%) appliquée sur le temps à l'amorçage des fissures, d'après Couvant [97].	76
Figure 2.40 : Influence de la vitesse de repassivation sur la fissuration selon le modèle de rupture du film passif, d'après Staehle [145].	78
Figure 2.41 : Scénario de fissuration par CSC défini dans les travaux de De Paula, et basé sur les résultats des essais de traction lente sur un acier 316L en milieu primaire REP [106].	80

Figure 3.1 : Schéma de stratégie de balayage de 90° entre deux couches successives.	85
Figure 3.2 : (A) Photographies des blocs WAAM et WLAM. Les directions BD, T et L sont également présentées. (B) Illustration schématique des traitements thermiques.....	88
Figure 3.3 : Illustration du prélèvement des échantillons métallographiques dans le bloc rectangulaire dans le plan (BD,L) (noir) et dans le plan (BD,T) (en pointillé).....	89
Figure 3.4 : Protocole de préparation des pointes pour la réalisation des analyses SAT (cas du 316L WLAM-H) (A) Cartographie EBSD de la zone. (B) Identification de la zone au MEB. (C) Identification de la désorientation des joints de grains par EBSD et sélection du joint. (D) Dépôt Pt le long du joint choisi. (E) extraction du joint par FIB. (F) Pointe pour l'analyse SAT.....	90
Figure 3.5 : Identification des passes de soudage dans les échantillons 316L obtenus par (A) WAAM et (B) WLAM dans une coupe BD-T, observée à la loupe binoculaire. Echantillons attaqués à l'eau régale.....	92
Figure 3.6 : (A) Schéma du méthode de mesure de l'espacement interdendritique primaire (PDAS). Micrographies prises au microscope optique montrant les microstructures dendritiques des aciers 316L (B) WAAM et (C) WLAM à l'état brut de fabrication selon le plan parallèle à la direction BD, sur des échantillons attaqués à l'eau régale.	93
Figure 3.7 : Micrographies obtenues au MEB (détecteur AsB) et cartographies EDS des éléments Ni et Cr dans les échantillons bruts de fabrication (A) WAAM et (B) WLAM..	94
Figure 3.8 : Cartographies d'orientation des plans {hkl} de la phase austénitique suivant la direction BD avec leurs figures de pôle respectives à partir de l'analyse EBSD des échantillons bruts de fabrication (A) WAAM et (B) WLAM.....	95
Figure 3.9 : Cartographies d'orientation des plans {hkl} de la phase austénitique suivant la direction BD avec leurs figures de pôle respectives à partir de l'analyse EBSD des échantillons détensionnés (A) WAAM-D et (B) WLAM-D, et hypertrempés (C)WAAM-H et (D) WLAM-H.....	96
Figure 3.10 : Identification des phases par des micrographies AsB-MEB et des cartographies EBSD des échantillons détensionnés (A) WAAM-D et (C) WLAM-D. Micrographies AsB-MEB des échantillons hypertrempés montrant une austénitisation complète des échantillons (B)WAAM-H et (D)WLAM-H.....	100
Figure 3.11 : Profils WDS des éléments Fe, Cr, Ni et Mo utilisés pour quantifier la composition chimique de chaque phase dans les aciers 316L détensionnés (A)WAAM-D	

et (B) WLAM-D. Chaque pic correspond à la mesure d'une autre phase autre que la matrice austénitique.....	101
Figure 3.12 : Cartographies WDS de la distribution des éléments Cr, Ni et Mo au niveau de la ligne de fusion des échantillons (A) WAAM-D, (B)WLAM-D et (C) WAAM-H	102
Figure 3.13 : Cartographies des éléments Mn, S, Si et O acquis par WDS sur un échantillon WLAM-D dans différentes zones : (A) ligne de fusion délimitée par le trait jaune, (B) cœur du bain de fusion.....	104
Figure 3.14 : Cartographies EDS couplées avec l'image TEM en Bright Field (BF) d'une inclusion de MnS avec des traces d'oxydes riches en Si et Cr.	104
Figure 3.15 : Distribution de la taille des inclusions dans les échantillons WAAM et WLAM après les traitements thermiques (A) de détensionnement et (B) d'hypertrempe.....	105
Figure 3.16 : Micrographies MEB-AsB de la distribution des inclusions aux joints de grains et au cœur des grains des échantillons hypertrempés (A)WAAM-H et (B)WLAM-H.....	106
Figure 3.17 : Cartographies chimiques obtenues par SAT à partir de l'analyse d'une pointe du 316L WAAM-D avec leurs respectives profils de composition chimique (at %) des éléments en excès: (A) au joint de grains austénitique et (B) à l'interphase ferrite/austénite.....	107
Figure 3.18 : (A) Cartographies chimiques obtenues par SAT à partir de l'analyse d'une pointe du 316L WAAM-H avec un joint de grains austénitique. (B) Profil de composition chimique (at %) des éléments P, Mo, C et B le long du joint de grains.....	108
Figure 3.19 : Identification d'un pore de 700 μ m de diamètre par loupe binoculaire dans un échantillon WAAM-B attaqué à l'eau régale.	110
Figure 3.20 : Visualisation des pores après reconstruction tomographique et seuillage pour les échantillons (A) WLAM et (B) WAAM.....	110
Figure 3.21. (Gauche) Visualisation des pores après reconstruction dans un cube fabriqué par WLAM. (Droite) Variabilité directionnelle de la porosité depuis la surface externe vers le cœur du bloc.	111
Figure 3.22 : (A) Illustration du prélèvement des éprouvettes de traction dans la direction L. (B) Géométrie des éprouvettes de traction de 5 mm de diamètre (dimensions en mm).	112
Figure 3.23 : (A) Représentation schématique du prélèvement des échantillons de fatigue dans la direction L. (B) Géométrie des éprouvettes de fatigue (dimensions en mm).....	113

Figure 3.24 : (A) Montage d'une éprouvette de fatigue dans la machine servo-hydraulique. (B) Schéma illustrant la méthode de palier par palier utilisée pour déterminer le domaine de la limite d'endurance.....	114
Figure 3.25 : Profils de mesures de dureté HV _{0.5} réalisés sur des échantillons d'acier 316L WAAM (bleu) et WLAM (rouge) dans les états (A) brut de fabrication, (B) détensionnés et (C) hypertrempés.....	115
Figure 3.26 : Profils de dureté sur toute la hauteur du bloc, réalisé le long de la direction BD, depuis la surface jusqu'à la première couche déposée des échantillons WAAM et WLAM détensionnés, ainsi que du matériau WAAM-B issu des travaux de Chen et al. [60]	117
Figure 3.27. Courbes de traction des aciers inoxydables 316L à l'état brut, détensionné et hypertrempé des échantillons WAAM et WLAM à (A) 20 °C et (B) 340 °C.	118
Figure 3.28 : (A) Faciès de rupture des échantillons WAAM testés en traction à l'état brut, détensionné et hypertrempé. (B) Cliché MEB et analyse EDS correspondante d'une inclusion à l'intérieur d'une cupule.....	121
Figure 3.29 : Faciès de rupture en fatigue observés au MEB en électrons secondaires des éprouvettes (A) WAAM-D et (B) WAAM-H ne présentant pas de défauts dans la zone d'amorce et des éprouvettes (C) WLAM-D et (D) WLAM-H avec des défauts à l'amorçage.	124
Figure 3.30 : Courbes S-N des éprouvettes WAAM-D, WLAM-D, WAAM-H et WLAM-H. La contrainte est donnée en termes de σ_{max} sous un rapport de charge $R = 0,1$. σ_{max} et N correspondent à la contrainte maximale de rupture et le nombre de cycles du dernier palier de contrainte avant la rupture de l'éprouvette.....	125
Figure 3.31 : Représentation basée sur le modèle de Kitagawa-Takahashi présentant la contrainte maximale à rupture en fonction de la taille de défaut critique des différents lots étudiés. La limite d'endurance moyenne à 10 ⁶ cycles est représentée en ligne continue.	128
Figure 3.32 : Digramme de Kitagawa-Takahashi représentant la contrainte maximale à rupture en fonction de la taille de défaut. Comparaison entre le 316 issu par FA-fil et FLLP [78].....	130
Figure 4.1 : (A) Schéma du plan d'extraction des coupons d'oxydation (distances en mm). (B) Coupons sur le porte-échantillon de l'autoclave de 0,39 L avant exposition.....	136

Figure 4.2 : (A) Schéma d'observation en coupe transverse d'un coupon d'oxydation enrobé. (B) Méthode de mesure de l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde interne.	138
Figure 4.3 : Schéma de mesure de la profondeur des pénétrations d'oxyde intergranulaire.	138
<i>Figure 4.4 : Distribution hétérogène des cristallites suivant la morphologie des grains colonnaires et dendritiques dans les échantillons (A) WAAM-D et (B) WLAM-D. Distribution homogène des cristallites dans les échantillons (C) WAAM-H et (D) WLAM-H ayant subis une hypertrempe.....</i>	140
Figure 4.5 : Micrographies MEB (électrons rétrodiffusés) en coupe transverse de la couche d'oxyde formée en surface sur les échantillons (A) WAAM-D (B) WLAM-D, (D) WAAM-H et (D) WLAM-H oxydés pendant 6000 h en milieu primaire à 340 °C.....	141
Figure 4.6 : Micrographies MET en mode SE d'une échantillon WAAM-H oxydé pendant 1000h à 340 °C.	142
Figure 4.7 : Micrographies MET en mode BF et HAADF des échantillons (A) WLAM-D et (B) WLAM-H oxydés pendant 1000h. Identification par des cercles rouges de nano-pores entourés dans la couche d'oxyde.....	143
Figure 4.8 : (A) Image MET en contraste HAADF d'un échantillon WAAM-D. (B) Micrographie MEB d'échantillon WAAM-H. Identification de défauts (inclusion ou pore) à la surface des échantillons oxydés pendant 1000h en MP.....	144
Figure 4.9 : Cartographie EDS au MEB sur une possible inclusion/pore à la surface externe du matériau 316L WAAM-D, oxydé pendant 6000h en milieu primaire à 340 °C.	145
Figure 4.10 : Micrographies MET en HAADF avec les profils EDS correspondants réalisés sur les couches d'oxyde formées en surface des échantillons (A) WAAM-D et (B) WLAM-D après exposition pendant 1000 h en milieu primaire à 340 °C.....	146
Figure 4.11 : Micrographies MET en HAADF avec les profils EDS correspondants réalisés sur les couches d'oxyde formées en surface des échantillons (A) WAAM-H et (B) WLAM-H après exposition pendant 1000 h en milieu primaire à 340 °C.....	147
Figure 4.12 : Micrographie MET de l'oxyde de surface d'une échantillons WLAM-D oxydé 1000 h à 340 °C avec identification des zones de diffraction avec des cercles rouges (gauche). Clichés de diffraction dans l'alliage (zone 1) et dans la couche interne (zones 2 et 3). Dans les zones 2 et 3, les anneaux de diffraction proviennent de l'oxyde interne et	

les plans de diffraction de la famille {200} sont représentés pour l'alliage en axe de zone <100>.....	148
Figure 4.13 : (A) Micrographie MET avec repérage de la zone de diffraction sur une cristallite externe d'échantillon 316L WLAM-H oxydé pendant 1000h à 340 °C. (B) Cliché de diffraction en axe de zone <110> de l'oxyde interne en relation d'épitaxie avec la matrice. (C) Cliché de diffraction en axe de zone <114> sur une cristallite.....	149
Figure 4.14 : (A) Micrographie MET en fond clair (BF) de la couche d'oxyde formée sur un coupon WLAM-D exposé pendant 1000h à 340 °C. (B) Micrographie BF à plus forte grandissement à l'interface ferrite/oxyde et identification des zones pour analyses EDS. (C) Analyses EDS en at % des éléments Fe, Cr, Ni et O sur les différentes zones identifiées à l'interface.....	150
Figure 4.15 : (A) Micrographie MET en fond clair (BF) avec identification du profil EDS dans un échantillon 316L WLAM-D après exposition pendant 1000 h en milieu primaire à 340 °C. (B) Profil EDS des éléments métalliques sur les couches d'oxyde formées en surface de la ferrite.....	151
Figure 4.16 : (A) Micrographie MET-HAADF au joint de grains avec repérage des profils EDS dans un échantillon WLAM-H. (B) Profils EDS des éléments métalliques majoritaires (Fe, Cr, Ni) au joint de grains sur une pénétration intergranulaire d'oxyde (droite). Représentation de la teneur en oxygène en unités arbitraires. (C) Profils EDS des éléments métalliques minoritaires (Mo, S, Si et Mn) correspondants aux profils P2 et P3.....	153
Figure 4.17 : Représentation schématique de l'oxydation en milieu primaire REP dans les échantillons FA-fil à l'état (A) détensionné et (B) hypertrempé.....	155
Figure 4.18 : Diagrammes de Pourbaix pour le système Fe-Cr-Ni dans l'eau à 300 °C, avec $[Cr]_{aq} = [Fe]_{aq} = [Ni]_{aq} = 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$, d'après Beverskog [190]. Avec $n_{pH} = pH$ de neutralité. Potentiels équivalents du milieu primaire indiqués par le trait rouge.	156
Figure 4.19 : Epaisseur moyenne de la couche d'oxyde formée en surface des coupons WAAM et WLAM à l'état détensionné et hypertrempé, oxydés en milieu primaire à 340 °C. Comparaison avec le 316L conventionnel [22,182] (A) Evolution de l'épaisseur jusqu'à 6000h. (B) Zoom sur les premiers stades d'oxydation, avant 1200 heures d'exposition.	158
Figure 4.20 : Mise en évidence de l'influence de l'orientation cristallographique du grain sur l'épaisseur de l'oxyde formé sur le 316L WLAM-H après 450h en milieu primaire à 340 °C. (A) Cartographie IPF-EBSD selon la normale à la surface. (B) Micrographie	

MEB-BSE de la même zone montrant l'oxyde de surface. (C) Même zone observé a plus fort grandissement en électrons secondaires avec le joint de grains délimité par la ligne pointillée blanche et zone usinée par FIB. (D) Micrographie MEB aux électrons secondaires en coupe transverse. (E) Mesure d'épaisseur moyenne d'oxyde interne dans les grains 1 et 2.....	161
Figure 4.21 : Evolution dans le temps de la pénétration intergranulaire moyenne des échantillons WAAM-D, WAAM-H, WLAM-D et WLAM-H. Comparaison avec le 316L conventionnel de la littérature [22,182]	162
Figure 4.22 : Distribution locale et moyenne de la profondeur des pénétrations d'oxyde intergranulaires à 100h, 1000h et 6000h d'exposition en milieu primaire à 340 °C pour les échantillons WAAM-D, WAAM-H, WLAM-D et WLAM-H. Comparaison avec le 316L conventionnel de la littérature [22,182]	162
Figure 4.23 : Pourcentage de joints de grains oxydés des échantillons WAAM-D et WLAM-D exposés pendant 6000h en milieu primaire.....	165
Figure 4.24 : Cinétique de croissance de la couche d'oxyde formée en surface de l'acier 316L en milieu primaire pour des échantillons (A) WAAM-D et WLAM-D et (B)WAAM-H, WLAM-H et conventionnel d'après De Paula [22].....	167
Figure 4.25 : Approximation logarithmique de la cinétique de croissance de l'oxyde interne en milieu primaire REP à 340 °C, formé sur les aciers WAAM-H, WLAM-H et le conventionnel [22,25].	167
Figure 4.26 : Relation entre la variation de l'épaisseur moyenne d'oxyde interne à 6000 h d'exposition et la concentration massique de Cr dans l'oxyde interne.....	170
Figure 4.27 : Schéma de synthèse des aspects microstructuraux qui affectent la cinétique d'oxydation de surface et la sensibilité à l'oxydation intergranulaire. Diffusion du Cr représenté en vert.....	172
Figure 5.1 : Schéma de prélèvement et plans des éprouvettes destinées aux essais de CSC	176
Figure 5.2 : (A) Autoclave de 23 litres en acier inoxydable destiné à la réalisation des essais de CSC sur les éprouvettes de type U-bend. (B) Montage des éprouvettes sur le porte-échantillon.....	177
Figure 5.3 : (A) Identification de l'apex dans un U-bend. (B) Image à la loupe binoculaire de l'apex (aire en jaune) d'un échantillon WLAM-D. (C) Stratégie de balayage de l'apex pour les observations MEB.....	179

Figure 5.4 : Micrographies MEB de la zone d'apex des éprouvettes U-bend après 12 % de déformation, et avant exposition en milieu primaire. Identification des défauts liés au pliage tels que la ferrite fissurée, les bandes de glissement et la décohésion/rupture des inclusions dans les échantillons 316L (A) WAAM-D, (B) WAAM-H et (C) conventionnel.	179
Figure 5.5 : (A) Autoclave CORMET avec le dispositif de chargement utilisé pour la pré-déformation et pour l'essai de CSC de traction lente en milieu primaire. (B) Eprouvette de traction lente montée dans l'autoclave.	180
Figure 5.6 : Méthode de mesure d'une fissure intergranulaire (IG) après essai de traction lente. (A) Identification de sa largeur (rouge) et de sa longueur (orange). (B) Mesure d'une profondeur de fissure avec une pénétration d'oxyde intergranulaire à la pointe.	183
Figure 5.7 : Identification des fissures transgranulaires (TG) par des flèches rouges dans un échantillon WLAM-D après un essai de traction lente.	184
Figure 5.8 : Micrographies MEB d'une même zone à l'apex d'une éprouvette (A) WAAM-D et (B) WAAM-H avant et après 3000h d'exposition en milieu primaire à 340 °C.	185
Figure 5.9 : Micrographies MEB d'une éprouvette U-bend WAAM-D qui présente des ferrites fissurées après 3000h d'exposition en milieu primaire à 340 °C.	186
Figure 5.10 : Micrographies MEB aux électrons secondaires de l'éprouvette U-bend L21-3-H (WLAM-H) (A) avant exposition et (B) Après 3000h d'oxydation. Identification d'une fissure IG après exposition (zone en rouge). (C) Micrographie de la fissure en mode InLens et à plus fort grandissement.	187
Figure 5.11 : Micrographies MEB en mode InLens du même joint de grains (A) après 3000h d'exposition, (B) et après 6000h d'exposition où une fissure intergranulaire est détectée.	188
Figure 5.12 : Courbe de traction des échantillons WAAM-D, WAAM-H, WLAM-D et WLAM-H à 340 °C avec leur dureté moyenne avant pliage et indication de 12 % de déformation plastique.	190
Figure 5.13 : Micrographies MEB à l'apex des U-bends après pliage, avant exposition en milieu primaire. Identification des joints de grains (JdG) et des bandes de glissement avec turet jaunes.	191

Figure 5.14 : Courbes contrainte-déformation des essais de traction lente réalisés en milieu primaire à 340 °C, et sous argon à 340 °C, et valeurs de la déformation plastique après essai.....	193
Figure 5.15 : Micrographies MEB aux électrons rétrodiffusés d'un échantillon WLAM-D fissuré après essai de traction lente. (A) Identification des fissures TG depuis la surface. (B) Observation en coupe transverse d'une fissure TG localisée au voisinage de la ferrite.	194
Figure 5.16 : Distribution du nombre de fissures transgranulaires par mm ²	195
Figure 5.17 : Micrographies MEB aux électrons rétrodiffusés des échantillons WLAM-D après des essais de traction lente à 340 °C, (A) sous atmosphère d'argon et (B) en milieu primaire. Identification des fissures transgranulaires uniquement après exposition en milieu primaire.....	196
Figure 5.18 : Micrographie MEB-AsB. Identification des fissures intergranulaires dans un joint de grains de l'acier 316L WAAM-H non pré-déformé après un essai de traction lente.	197
Figure 5.19 : Cartographies d'orientation des plans {hkl} de la phase austénitique suivant la direction BD des échantillons (A) WAAM-H et (B) WLAM-H, non pré-déformés, avant essai de traction lente. Identification des fissures post-essais par les croix en noir.	198
Figure 5.20 : (A) Nombre de fissures IG dans les échantillons WAAM-H ₀ % et WLAM-H ₀ %, après les essais de traction lente à $\epsilon = 5 \times 10^{-8} s^{-1}$. (B) Distribution des fissures IG en fonction de la nature du joint de grains dans l'échantillon WLAM-H.	199
Figure 5.21 : Cartographie KAM (Kernel Average Misorientation) des échantillons (A) WAAM-H ₀ % et (B) WLAM-H ₀ %, avant essai de traction lente à $\epsilon = 5 \times 10^{-8} s^{-1}$. Identification des fissures post essai avec du marquage rouge.	200
Figure 5.22 : Distribution des fissures intergranulaires en fonction du KAM (Kernel Average Misorientation) dans différentes zones d'une éprouvette WLAM-H non pré-déformé soumise à un essai de traction lente jusqu'à une déformation plastique finale de 5 %.....	201
Figure 5.23 : Micrographies MEB (A, B) en surface et (C, D) en coupe des fissures intergranulaires identifiées dans une éprouvette WLAM-H ₅ % après l'essai de traction lente à 340 °C en milieu primaire.....	202

Figure 5.24 : Profondeur des amorces et des fissures intergranulaires en fonction de leur ouverture pour les matériaux WLAM-H et WAAM-H après essais de traction lente à 340 °C.....	203
Figure 5.25 : Profondeurs des fissures intergranulaires mesurées sur les éprouvettes de traction lente en milieu primaire à 340 °C en fonction du pourcentage de pré-déformation. La profondeur moyenne de fissure pour chaque matériau est également indiquée.	203
Figure 5.26 : Nombre de joints de grains fissurés par échantillon selon le pourcentage de pré-déformation.....	204
Figure 5.27 : Distribution des longueurs des fissures IG de CSC des échantillons (A) WAAM-H et (B) WLAM-H, sans pré-déformation et avec 5 % de pré-déformation.....	206
Figure 5.28 : (A) Comparaison du nombre des fissures par surface analysée et (B) Distribution de longueur des fissures entre les échantillons WAAM-H _{5 %} , WLAM-H _{5 %} et Conventionnel _{5 %}	207
Figure 5.29 : Comparaison sur la sensibilité à la fissuration par CSC des matériaux FA-fil hypere trempés avec l'acier 316L conventionnel hypere trempé. La contrainte maximale de chaque matériau en fin d'essai de CSC (traction lente) est indiquée en fonction du nombre et de la longueur des fissures détectées.	208
Figure 5.30 : Cartographies en coupe de l'éprouvette WLAM-D après essai de traction lente à 340 °C en milieu primaire (A) MEB-SE et (B) KAM (Kernel Average Misorientation).	210
Figure 5.31 : Micrographie MEB-AsB d'une fissure intergranulaire dans un échantillon WLAM-H après un essai de traction lente en milieu primaire. Mise en évidence des inclusions intergranulaires dans une fissure IG.....	211
Figure 1 : Evolution de l'orientation locale le long du mur en acier 316L élaboré par WLAM - Cartographies d'orientation des plans {hkl} de la phase austénitique γ suivant la direction de fabrication BD (a) Brut de fabrication WLAM, (b) Détensionné 400°C-2h et (c) D+ hypere trempé, 1200°C-3h.....	237
Figure 2 : Evolution de l'orientation locale le long du mur en acier 316L élaboré par WAAM - Cartographies d'orientation des plans {hkl} de la phase austénitique γ suivant la direction de fabrication BD (a) Brut de fabrication WAAM, (b) Détensionné 400°C-2h et (c) D+ hypere trempé, 1200°C-3h.....	238
Figure 3 : Cartographies des éléments Fe, Cr, S, Si, P, Mo, Ni, Mn, O et Cu acquises par WDS sur un échantillon WAAM-D au bas et au cœur du bain de fusion.....	239

Figure 4 : Cartographies des éléments Fe, Cr, S, Si, P, Mo, Ni, Mn, O et Cu acquises par WDS sur un échantillon WAAM-H au bas et au cœur du bain de fusion.	239
Figure 5 : Cartographies des éléments Fe, Cr, S, Si, P, Mo, Ni, Mn, O et Cu acquises par WDS sur un échantillon WLAM-D au bas et au cœur du bain de fusion.	240
Figure 6 : Cartographies des éléments Fe, Cr, S, Si, P, Mo, Ni, Mn, O et Cu acquises par WDS sur un échantillon WLAM-H au bas et au cœur du bain de fusion.	240
Figure 7 : (a) Cartographies chimiques obtenues par SAT à partir de l'analyse d'une pointe du 316L WLAM-H au joint de grains . (b) Profil de composition chimique (at %) des éléments P, Mo, C et B au joint de grains.	241
Figure 8 : Micrographie MET-BF au joint de grains avec repérage des profils EDS dans un échantillon WLAM-D. Profils EDS des éléments métalliques majoritaires (Fe, Cr, Ni) au joint de grain sur une pénétration intergranulaire d'oxyde (droite). Représentation de la teneur en en unités arbitraires.	243
Figure 9 : Micrographie MET-BF au joint de grains avec repérage des profils EDS dans un échantillon WAAM-D. Profils EDS des éléments métalliques majoritaires (Fe, Cr, Ni) au joint de grain sur une pénétration intergranulaire d'oxyde. Représentation de la teneur en oxygène en unités arbitraires.	244
Figure 10 : Micrographie MET-HAADF au joint de grains avec repérage des profils EDS dans un échantillon WAAM-H. Profils EDS des éléments métalliques majoritaires (Fe, Cr, Ni) au joint de grain sur une pénétration intergranulaire d'oxyde. Représentation du taux d'oxygène.	245

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Composition du milieu primaire en conditions nominales [16,17]	29
Tableau 2.1 : Composition (%massique) de l'acier 316L selon le code RCC-M [30].....	34
Tableau 2.2 : Récapitulatif des caractéristiques des procédés WAAM, WLAM et FLLP [1,46-49].....	42
Tableau 3.1 : Paramètres de fabrication des procédés WAAM et WLAM.....	86
Tableau 3.2 : Compositions chimiques (% massique) du substrat 316L, du fil et des échantillons fabriqués par les procédés WAAM et WLAM. Les spécifications du code RCC-M [30] du 316L sont également présentées.....	87
Tableau 3.3 : Paramètres d'acquisition d'analyses par microtomographie à rayons X....	91
Tableau 3.4 : Résultats de l'analyse de la taille des grains et de la nature des joints de grains (d'après des cartographies EBSD)	98
Tableau 3.5 : Identification des éléments en excès par l'analyse SAT aux JdG γ/γ des aciers 316L WAAM-D, WAAM-H et WLAM-H, ainsi que dans l'acier 316L conventionnel reporté par Fouchereau [165].	109
Tableau 3.6 : Micro-dureté Vickers (HV) des échantillons à l'état brut, après détensionnement et hypertrempe. Comparaison avec un acier 316L conventionnel hypertrempé.....	116
Tableau 3.7 : Propriétés mécaniques en traction à température ambiante (20 °C) et à 340 °C de l'acier inoxydable 316L fabriqué par WAAM et WLAM à l'état brut, détensionné et hypertrempé. Comparaison avec la spécification RCC-M [30].	120
Tableau 3.8 : Récapitulatif des observations des faciès de rupture.....	124
Tableau 3.9 : Contrainte du dernier palier à rupture (σ_{max}), limite d'endurance en fatigue et limite d'élasticité en traction monotone du 316L fabriqué par WAAM et WLAM. La correction de Maxwell et Nicholas [173] a été appliquée sur la limite d'endurance.....	126
Tableau 3.10 : Comparaison entre la taille de grains dans la direction L et la taille de défaut maximale identifié par matériau après essai de fatigue. Une comparaison est faite avec le 316L fabriqué par le procédé FLLP [79]. La barre (/) indique qu'aucun défaut critique n'a été détecté pour le matériau testé dans les conditions de cette étude.....	130
Tableau 3.11 : Propriétés microstructurales et mécaniques de l'acier 316L fabriqué par WAAM et WLAM à l'état brut, détensionné et hypertrempé.....	131

Tableau 4.1 : Tableau récapitulatif des analyses réalisées sur les coupons après oxydation en milieu primaire à 340 °C. Mesures réalisées sur l'épaisseur moyenne d'oxyde interne (Ep.Ox.), les pénétrations intergranulaires d'oxyde (IG) et caractérisation des oxydes au MET (MET).....	139
Tableau 4.2 : Récapitulatif de l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde interne formée sur l'austénite des coupons 316L fabriquées par WAAM et WLAM à l'état détensionné et hypertrempé.....	159
Tableau 4.3 : Récapitulatif des profondeurs moyenne et maximale des pénétrations intergranulaires d'oxyde	163
Tableau 4.4 : Comparaison des valeurs de k_p et des conditions expérimentales des essais d'oxydation en milieu primaire entre les matériaux de cette étude et ceux de la littérature.	166
Tableau 4.5 : Comparaison de la taille de grains moyenne et de l'épaisseur d'oxyde interne des échantillons WAAM-D,WLAM-D,WAAM-H,WLAM-H et Conventionnel.....	169
Tableau 5.1 : Récapitulatif des éprouvettes U-bend avec 12 % de déformation macroscopique à l'apex et des durées totales des expositions en milieu primaire à 340 °C.	178
Tableau 5.2 : Tableau récapitulatif des essais de traction lente (TL) réalisés en milieu primaire (MP) et en environnement sous argon (Ar) à 340 °C.....	182
Tableau 5.3 : Résultats des essais de CSC sur des U-bends en milieu primaire à 340 °C.	186
Tableau 5.4 : Récapitulatif de la longueur des fissures intergranulaires retrouvées sur les éprouvettes U-bends après 3000h et 6000h d'exposition en milieu primaire.	189
Tableau 5.5 : Matrice des essais de traction lente avec les durées des essais et les valeurs de déformation plastique après essai.....	192
Tableau 5.6 : Récapitulatif de la longueur et largeur moyenne, ainsi que la densité surfacique et la fraction linéique des fissures intergranulaires des échantillons hypertrempés.....	205

Acronymes

AsB : Détecteur BSE à sélectivité angulaire

BF : Bright Field (en français : champ claire)

BSE : Backscatter Electron Detector

CGR : Crack Growth Rate

CMT : Cold Metal Transfer

CSC : Corrosion Sous Contrainte

CT : Compact Tension specimen

DED : Direct Energy Deposition (en français : Déposition par énergie directe)

EBSB : Electron Back-Scattered Diffraction (en français : diffraction d'électrons rétrodiffusés)

EDS : Energy Dispersive Spectroscopy (en français : spectroscopie de dispersion en énergie)

FA : Fabrication Additive

FA-fil : Fabrication Additive par Dépôt Fil

FIB : Focused Ion Beam (en français : faisceau d'ions focalisé)

FLLP : Fusion Laser sur Lit de Poudre (en anglais : Laser Powder Bed Fusion (L-PBF))

GMAW : Gas Metal Arc Welding (aussi connu comme MIG)

GTAW : Gas Tungsten Arc Welding (aussi connu comme TIG)

HAADF : High-Angle Annular Dark-Field (en français : détecteur champ sombre annulaire à grand angle)

HCF : High Cycle Fatigue (en Français : Fatigue à Grand Nombre des Cycles)

IPF : Inverse Poles Figures (en français : figure de poles inverses)

LPBF : Laser Powder Bed Fusion (en français : fusion laser sur lit de poudre)

MEB : Microscope Electronique à Balayage

MET: Microscope Electronique en Transmission

OPS : Suspension de Polissage à la Silice colloïdale

REB : Réacteur à Eau Bouillante

REP : Réacteur à Eau sous Pression

SAT : Sonde Atomique Tomographique

TPN : Température et Pression Normales

WAAM : Wire Arc Additive Manufacturing (en français : fabrication additive par arc-fil)

WDS : Wavelength Dispersive Spectroscopy (en français : microsonde)

WLAM : Wire Laser Additive Manufacturing (en français : fabrication additive par laser-fil)

Chapitre 1 : Introduction

Depuis une vingtaine d'années, l'utilisation des procédés de fabrication additive métallique (FA) pour la fabrication de composants de géométries complexes a fait l'objet d'un nombre croissant d'études. La FA permet de fabriquer et de réparer des composants en déposant des couches par fusion d'une poudre ou d'un fil métallique. Parmi les différentes techniques de fabrication, la FA par dépôt fil (FA-fil) permet de fabriquer des composants de grande taille, de réduire les temps de fabrication et la consommation d'énergie. Elle présente des avantages économiques significatifs pour l'industrie. En outre, l'utilisation d'un fil comme métal d'apport réduit les risques liés à la manipulation et à l'utilisation de poudres métalliques micrométriques [1].

Plus généralement, les autres avantages de la FA sont la limitation des émissions de CO₂ liées au transport et à la réduction de la consommation en matières premières. En termes de logistique, elle permet également de réduire les stocks et les délais d'approvisionnement des pièces [2].

L'utilisation des techniques de FA, et plus particulièrement de la FA-fil, pour la fabrication de composants dans les Réacteurs à Eau sous Pression (REP), est actuellement à l'étude en particulier pour les équipements sous pression, les composants de tuyauterie et les assemblages de combustible [3-5] (Figure 1.1). Cependant, ces technologies de fabrication conduisent à des microstructures spécifiques liées aux procédés eux-mêmes, comme présentées dans le schéma récapitulatif de la Figure 1.2.

Les éléments du procédé qui influencent les microstructures sont liés à la composition chimique de la matière première, l'atmosphère de l'enceinte de fabrication et les paramètres du procédé comme la vitesse de balayage, la vitesse d'alimentation du fil, le mode de soudage, la stratégie de balayage, la puissance du laser, etc. En effet, un mauvais choix de ces paramètres peut entraîner des différences importantes sur la microstructure, et dans certains cas, des défauts comme de la porosité, des contraintes résiduelles élevées, une forte texture cristallographique, de gros grains dendritiques et colonnaires, voire la formation d'intermétalliques (Figure 1.2.), qui peuvent détériorer les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion [3,4,6,7].

Bien que plusieurs travaux soient en cours sur l'utilisation des matériaux élaborés par FA dans les centrales nucléaires, il est important de noter qu'un important travail de qualification est encore nécessaire. C'est notamment l'objectif du projet ARQANE (Actions de Réalisation et de Qualification en Additif pour le Nucléaire). La question a également été soulevée par la NRC (Nuclear Regulatory Commission) aux Etats-Unis dans une synthèse publiée en 2021 [8,9]. D'autre part, des textes ont été publiés en vue d'élaborer des méthodologies pour la qualification des composants fabriqués par FA, tels que le guide ASME-13-2021 : Criteria for Pressure Retaining Metallic Components Using Additive Manufacturing, et le projet de norme EN 13445 Partie 14 : Exigences complémentaires pour des réservoirs sous pression obtenus par fabrication additive [10].

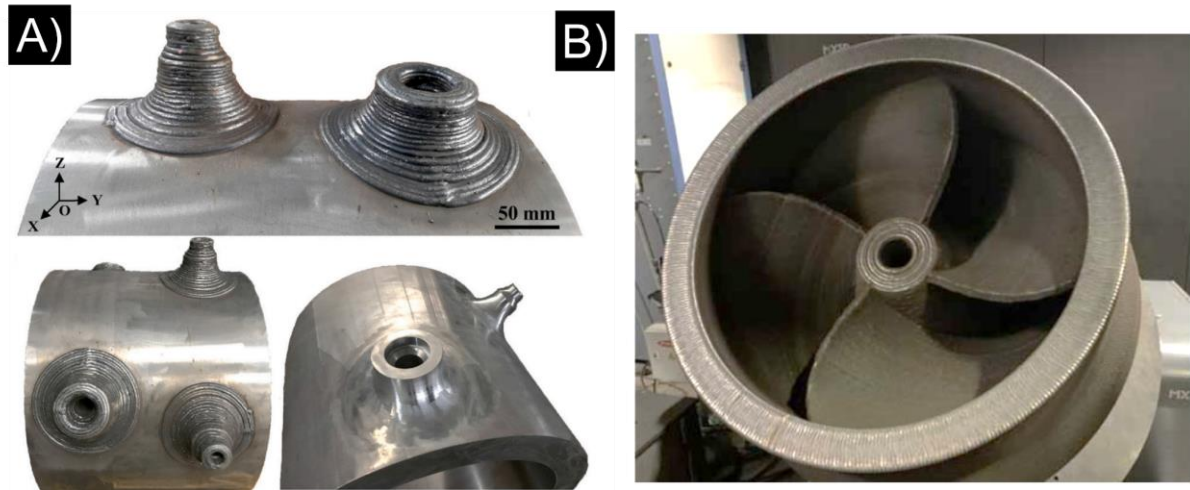


Figure 1.1 (A) Buses nucléaires en 316L déposées par WAAM à différentes positions d'une tuyauterie principale, dans les états brut de fabrication et après usinage [4]. (B) Roue de Groupe Motopompe Primaire (GMPP) fabriquée par WAAM pour Framatome [11].

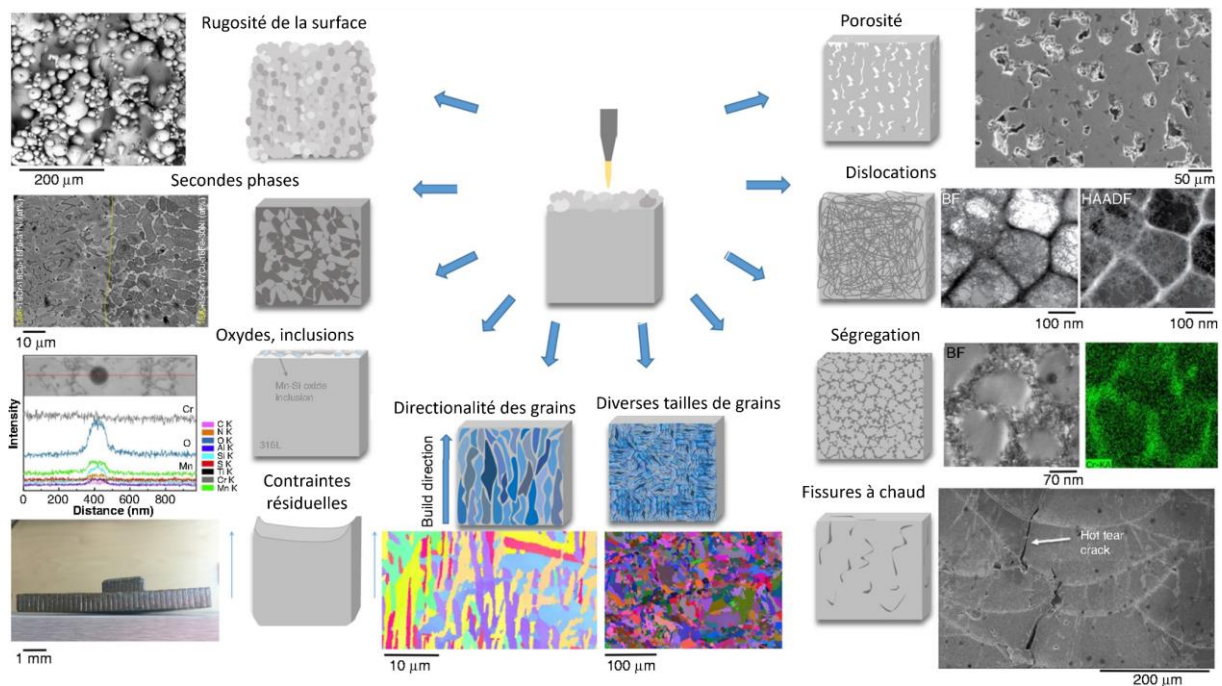


Figure 1.2 : Schéma récapitulatif de l'impact potentiel des procédés de FA sur la microstructure globale des composants produits, à partir d'une revue, d'après Sander et al. [12].

A terme, il s'agit de qualifier et d'évaluer le comportement en service pour permettre l'utilisation de composants issus de la FA dans les centrales nucléaires.

En France, les centrales nucléaires sont les principales sources de production d'énergie électrique, avec 56 REP, [13] qui produisent près de 70% de l'électricité en France [14]. Ces réacteurs sont constitués de trois circuits : primaire, secondaire et tertiaire ou circuit de refroidissement, comme le montre la Figure 1.3.

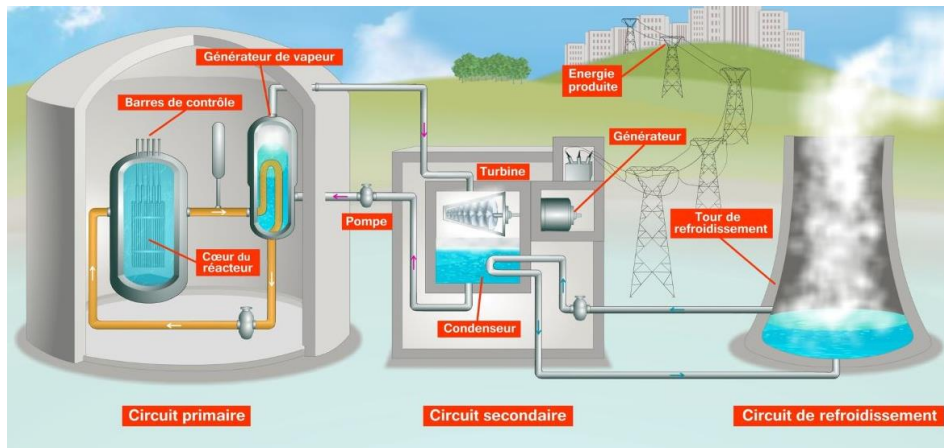


Figure 1.3. Schéma d'un REP [15].

La réaction nucléaire se produit dans le circuit primaire, où la chaleur produite est transportée par de l'eau à haute température maintenue liquide par la pression. Il s'agit d'eau déminéralisée et désoxygénée additionnée d'acide borique (H_3BO_3) et de lithine ($LiOH$), avec un pH proche de 7,2. Le bore, qui est un absorbant neutronique, permet de contrôler la réaction de fission nucléaire. Le lithium ajouté sous forme de lithine permet d'ajuster le pH. De l'hydrogène (H_2) est également ajouté pour rendre le milieu réducteur et limiter les phénomènes de radiolyse de l'eau [16]. Le Tableau 1.1 présente la composition du milieu primaire, qui, en conditions nominales, opère à une pression de ≈ 150 bars et à des températures comprises entre $290^\circ C$ et $340^\circ C$ [17].

Tableau 1.1 : Composition du milieu primaire en conditions nominales [16,17].

Elément	Concentration
Bore	≈ 1200 ppm
Lithium	0.2-3.5 ppm
Hydrogène	25-50 mL(TPN) H_2 /kg H_2O
Oxygène	< 0,1 ppm
Chlorure	< 0,15 ppm
Fluorure	< 0,15 ppm

Les aciers inoxydables, dont le 316L étudié dans cette étude, sont présents dans le circuit du milieu primaire en raison de leur bonne résistance à la corrosion généralisée dans cet environnement. Cependant, dans certains cas, ces matériaux ont montré une sensibilité à la Corrosion Sous Contrainte (CSC) [18–20]. La CSC consiste en la rupture prématurée d'un matériau sous l'action combinée de contraintes de traction et d'un environnement corrosif (Figure 1.4). Un exemple de fissuration par CSC est illustré sur la Figure 1.4 qui montre des fissures intergranulaires de CSC dans un composant en acier inoxydable 316L du circuit primaire d'un REP. Le phénomène de CSC peut être divisé en deux étapes principales : l'amorçage de la fissure, et sa propagation rapide qui mène à la rupture. Bien qu'il n'y ait pas de consensus, l'amorçage des fissures peut notamment être expliqué par le modèle d'oxydation localisée, qui propose que la fragilisation des joints de grains, provenant de la formation d'oxydes intergranulaires, peut conduire à l'amorçage de fissures. Ce modèle suppose l'existence d'un couplage entre la profondeur d'une

pénétration intergranulaire d'oxyde et la contrainte locale au joint de grains, et l'amorçage est observé lorsque ce couple devient critique [21,22].

Des recherches ont montré que parmi les paramètres aggravants de la fissuration par CSC, figure un écrouissage sévère du matériau, pour une dureté du composant supérieure à 300HV [23], ou un chargement mécanique trop élevé, ou encore la présence de polluants anioniques (chlorures et fluorures) [18]. Récemment le seuil critique de dureté a été abaissé à environ 240 HV pour l'amorçage de fissures [20].

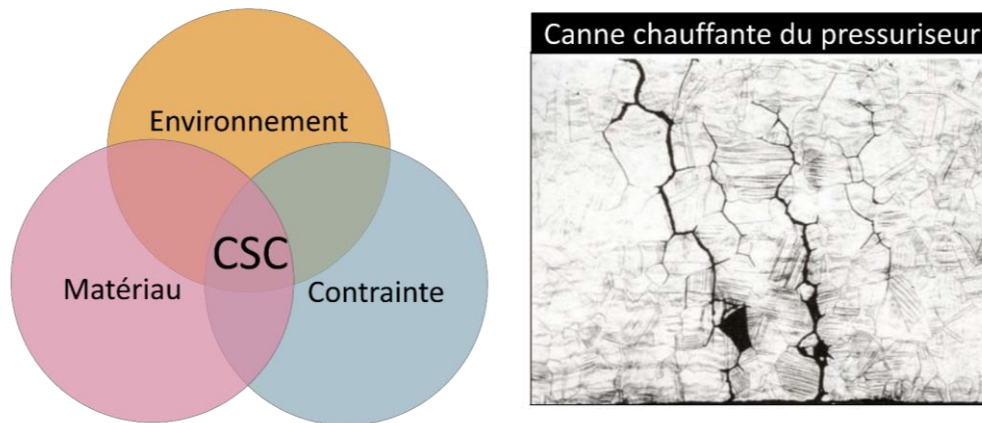


Figure 1.4 : Diagramme de Venn du phénomène de CSC et propagation des fissures intergranulaires de CSC d'un composant en acier 316L dans le circuit primaire REP [24].

Depuis 2010, le nombre de publications annuelles relatives à la FA connaît une croissance quasi exponentielle, atteignant un maximum de 13244 unités en 2023 (Figure 1.5). Cependant, si les études relatives à FA-fil sont également en hausse depuis 2018, les publications sur le comportement en corrosion sont inférieures à 100 par an.

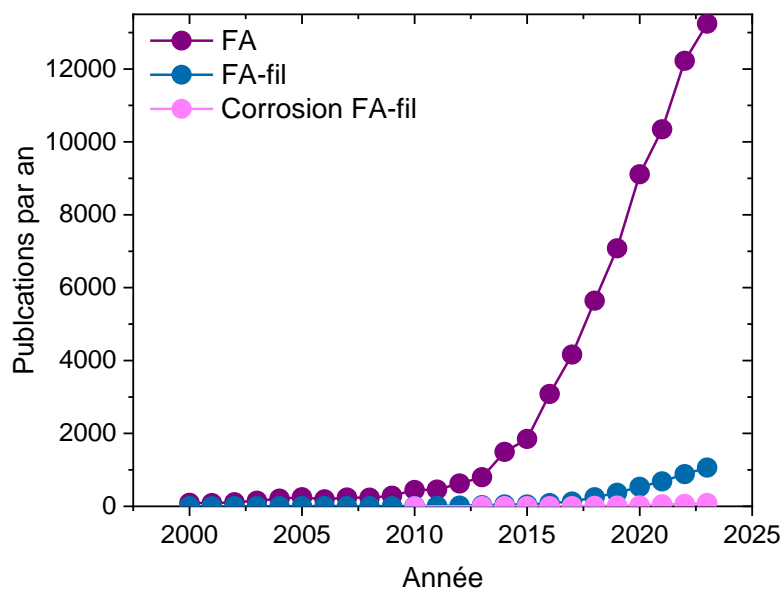


Figure 1.5 : Evolution du nombre de publications annuelles sur les thématiques de la Fabrication Additive (FA), la Fabrication additive fil (FA-fil) et la corrosion sur les matériaux FA-fil, depuis les années 2000. D'après la base de données Scopus 2024.

Par ailleurs, si de nombreuses études ont été menées sur le comportement à la corrosion et à la CSC des aciers inoxydables conventionnels en milieu primaire des REP [20,22,25–27], il existe peu de données relatives au comportement en environnement des aciers inoxydables produits par FA-fil. De plus, même si les données de la littérature montrent que les propriétés mécaniques des aciers produits par FA arc-fil (WAAM) et laser-fil (WLAM) sont conformes aux spécifications du nucléaire [3,4,28,29], notamment au code de construction français RCC-M [30], la microstructure des matériaux élaborés par FA-fil diffère de celles des aciers de fabrication conventionnelle. Ces matériaux présentent dans certains cas des phases secondaires, des inclusions, des tailles et des morphologies de grains différentes, entre autres. Il s'agit donc dans cette thèse d'évaluer l'effet de ces différents aspects microstructuraux sur le comportement en corrosion et en CSC en milieu primaire des matériaux élaborés par FA-fil.

Dans cette thèse, la relation entre la microstructure, les propriétés mécaniques et la sensibilité à la corrosion et la CSC de l'acier inoxydable 316L fabriqué par WAAM et WLAM en milieu primaire REP sera abordée.

Dans un premier temps, le chapitre 2 sera consacré à l'état de l'art sur la FA et la CSC. Des généralités sur l'acier inoxydable 316L, des données relatives aux microstructures de solidification et à l'effet des différentes techniques de FA-fil (WAAM et WLAM) sur la microstructure des matériaux ainsi que leurs propriétés mécaniques en traction et en fatigue y seront présentées. Les résultats de la littérature concernant l'oxydation en milieu primaire REP et l'effet de la microstructure sur cette oxydation seront également exposés. Enfin, des résultats montrant l'influence des paramètres microstructuraux sur le comportement de l'acier 316L vis-à-vis de la CSC seront présentés.

Le chapitre 3 sera dédié à la caractérisation de la microstructure et des propriétés mécaniques des matériaux d'étude. Après une description des paramètres de fabrication et de leur effet sur la microstructure du 316L, l'influence des post-traitements thermiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques des matériaux sera détaillée.

Le chapitre 4, consacré à l'oxydation de l'acier 316L issu des procédés WAAM et WLAM, présentera les résultats des essais d'oxydation en milieu primaire et s'intéressera à l'effet de la microstructure du 316L élaboré par FA, sur l'oxydation de surface et l'oxydation intergranulaire.

Le chapitre 5, intitulé « Sensibilité à l'amorçage des fissures par corrosion sous contrainte », présentera la démarche des essais de CSC, l'analyse, et l'interprétation des résultats. Des résultats des deux types d'essais d'amorçage seront exposés à savoir des essais à déformation imposée (éprouvettes de type U-bend) et des essais à déplacement imposé (essais de traction lente). Enfin, les paramètres microstructuraux des matériaux FA-fil qui affectent l'amorçage des fissures de CSC seront discutés.

Finalement, le chapitre 6 présentera une synthèse globale de cette étude et des perspectives pour la poursuite des travaux.

Chapitre 2 : Etat de l'art

Dans ce chapitre seront présentées les différentes techniques de fabrication additive en se concentrant sur les microstructures et les propriétés mécaniques de l'acier 316L associées à ces procédés. Les techniques de fabrication additive par dépôt fil (FA-fil) seront plus spécifiquement abordées. Ensuite, seront présentées l'oxydation et la fissuration par CSC des aciers inoxydables austénitiques en milieu primaire des REP, ainsi que la revue des différents paramètres pouvant affecter la résistance à l'oxydation et à la CSC.

Sommaire

Chapitre 2 : Etat de l'art	33
2.1 Acier inoxydable austénitique 316L	34
2.2 Fabrication additive	38
2.3 Acier 316L issue des procédés de fabrication additive par dépôt fil	43
2.3.1 Effet du procédé de fabrication sur la microstructure	43
2.3.2 Relation microstructure – propriétés mécaniques	48
2.3.3 Effet du traitement thermique	50
2.3.4 Propriétés en fatigue	53
2.3.5 Synthèse : Propriétés de l'acier 316L WAAM et WLAM	56
2.4 Oxydation des aciers inoxydables en milieu primaire	57
2.4.1 Effet des paramètres liés au matériau	60
2.4.2 Effet du milieu	64
2.4.3 Synthèse : Oxydation du 316L en milieu primaire REP	65
2.5 La corrosion sous contrainte des aciers inoxydables en milieu primaire	66
2.5.1 Etapes de la CSC	66
2.5.2 Effet des paramètres liés au matériau	68
2.5.3 Effet du milieu	73
2.5.4 Effet des paramètres mécaniques	75
2.5.5 Modèles de fissuration par CSC	77
2.6 Conclusion	80

2.1 Acier inoxydable austénitique 316L

Les aciers inoxydables sont des alliages à base de fer qui présentent une teneur en chrome supérieure à 10,5 %massique [31]. Ils présentent différentes structures cristallines en fonction de leur composition et du traitement thermique : austénitique, ferritique, martensitique et duplex. Les aciers inoxydables austénitiques, dont le 316L, possèdent une matrice austénitique γ cubique à faces centrées (CFC) comme structure cristalline principale.

En fonction de l'application, il existe différentes normes pour la composition nominale de l'acier. Dans la suite de cette thèse, il sera fait référence à la norme RCC-M 2020, Section 3300 (« Règles de conception et de construction des matériels mécaniques des îlots nucléaires pour réacteur à eau pressurisée »). Cette norme sera appelée par la suite RCC-M. Le Tableau 2.1 présente la composition de l'acier 316L d'après la norme RCC-M (désignée comme AFNOR Z2 CND 17-12 sans contrôle d'azote) [30].

Tableau 2.1 : Composition (%massique) de l'acier 316L selon le code RCC-M [30]

Composition	Fe	Ni	Cr	Mo	C	S	P	Si	Mn
316 L	Bal	10-14	16-19	2-2,5	<0,03	<0,015	<0,03	<1	<2

Dans les applications nucléaires, les aciers inoxydables austénitiques sont souvent laminés et soumis à un traitement thermique d'homogénéisation à plus de 1050 °C suivi d'une trempe à l'eau ou à l'huile. Ils présentent une microstructure austénitique, avec des grains micrométriques, équiaxes et non texturés. Dans cette étude, le matériau de référence est une tôle laminée de 316L utilisée dans les travaux des thèses de Maisonneuve [25] et De Paula [22]. Cet acier a subi un traitement à 1050 °C/ 1h et une trempe à l'huile. La Figure 2.1 illustre sa microstructure composée des grains équiaxes. Les auteurs ont reporté une taille de grains de $36 \pm 23 \mu\text{m}$, et entre 2 à 5 % de bandes de ferrite résiduelle orientées selon la direction de laminage. Des macles de recristallisation, de type $\Sigma 3$ peuvent être identifiées et représentent 39 % des joints de grains, tandis que la majorité des joints de grains (52 %) sont de forte désorientation (HAGB).

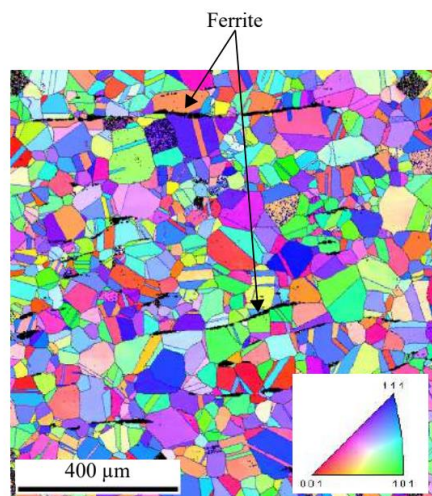


Figure 2.1 : Cartographie IPF du matériau conventionnel avec des bandes de ferrite [22]

Microstructure de solidification

La microstructure d'un acier inoxydable austénitique peut être composée de différentes phases selon la composition chimique de l'alliage et la vitesse de refroidissement lors du procédé de fabrication. Généralement, elle est composée d'austénite (γ) et de ferrite (δ). Les éléments qui constituent cette nuance d'alliage peuvent être classés en deux catégories selon la phase qu'ils stabilisent :

Les éléments stabilisateurs de la phase ferritique sont : Cr, Mo, Si, Nb

Les éléments stabilisateurs de la phase austénitique sont : Ni, Mn, C, N

Dans les nuances d'acier bas carbone ($C < 0,03$ %massique), le nickel est le principal élément qui stabilise l'austénite après l'azote, ceci pour éviter une teneur élevée de ferrite- δ qui altère la ténacité du matériau. Le molybdène est utilisé pour améliorer la résistance à la corrosion par piquuration.

Selon les teneurs en Cr et Ni équivalents, qui peuvent être calculées par les équations de DeLong (Équation 1 et Équation 2), les modes de solidification peuvent varier et donc les phases qui précipitent en premier [32]. Les équations prennent en compte les teneurs en éléments stabilisateurs de la ferrite (%massique) pour le calcul de la teneur en Cr équivalent, et les teneurs (%massique) en éléments qui stabilisent l'austénite pour le calcul du Ni équivalent.

$$Cr_{eq} \rightarrow \%Cr + \%Mo + 1,5 \%Si + 0,5 \%Nb \quad \text{Équation 1}$$

$$Ni_{eq} \rightarrow \%Ni + \%0,5Mn + 30 \%C + 30 \%N \quad \text{Équation 2}$$

Le diagramme de phases pseudo-binaire Fe-Cr-Ni à 70 % Fe est présenté dans la Figure 2.2 [31]. Ce diagramme montre que pour différentes teneurs en Cr et Ni, les modes de solidification sont différents. Ainsi, pour un rapport Cr_{eq}/Ni_{eq} , inférieur à 1,48, le mode de solidification sera le mode (AF) où la première phase à précipiter sera l'austénite (γ), suivie de la ferrite (δ). Alors que pour un rapport Cr_{eq}/Ni_{eq} compris entre 1,48 et 1,95 (ce qui est le cas de la composition du 316L du Tableau 2.1), la première phase à solidifier sera la phase δ , suivie de la phase γ [33,34].

Le diagramme de Schaeffler (voir Figure 2.3) permet d'estimer la proportion relative de chaque phase (δ et γ). Pour la composition du 316L présentée dans le Tableau 2.1, le diagramme indique que le matériau peut contenir entre no ferrite et 20 % de ferrite, pour les couples $Cr_{eq\ min}/Ni_{eq\ max}$ et $Cr_{eq\ max}/Ni_{eq\ min}$, respectivement.

Comme l'illustre la Figure 2.2, une troisième phase, la phase sigma (σ) peut apparaître dans le matériau sous certaines conditions. Le Cr, le Mo et le Si favorisent la formation de ferrite et peuvent également favoriser la précipitation de la phase σ entre 700 et 950 °C. Au fur et à mesure que la précipitation se poursuit, le Cr et le Mo diffusent dans la phase δ , ce qui entraîne un appauvrissement de ces éléments dans la ferrite, en particulier de la teneur en Mo. La phase σ germe préférentiellement aux interfaces δ - γ , puis se développe dans les grains ferritiques adjacents [35].

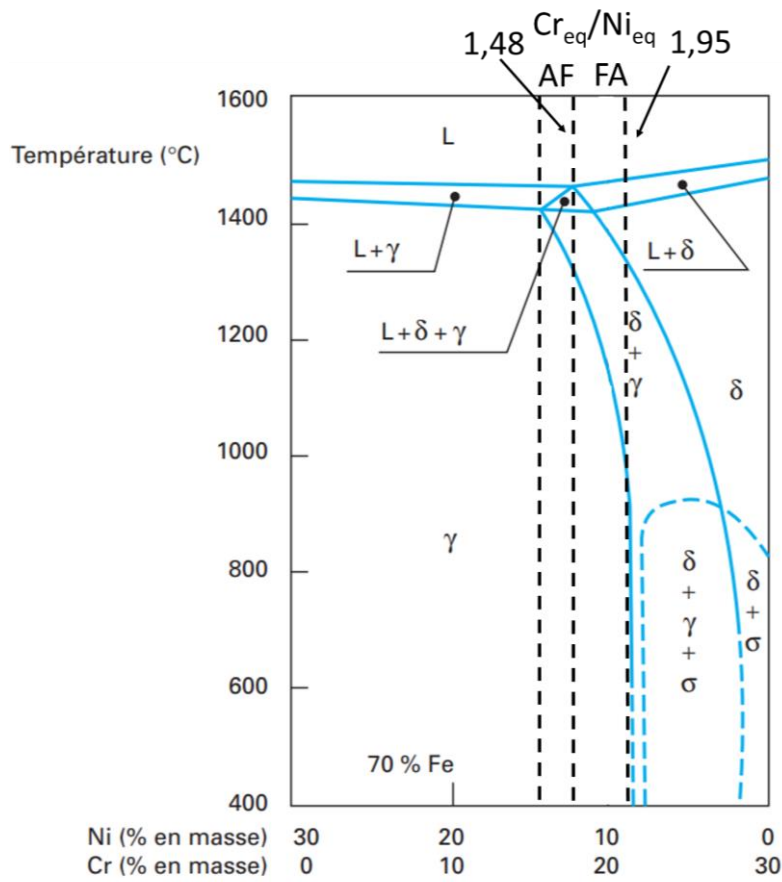


Figure 2.2 : Diagramme pseudo-binaire Fe-Cr-Ni à 70 %Fe , avec identification du rapport Cr_{eq}/Ni_{eq} et modes de solidification : AF (austénite-ferrite) et FA (ferrite-austénite) [31]

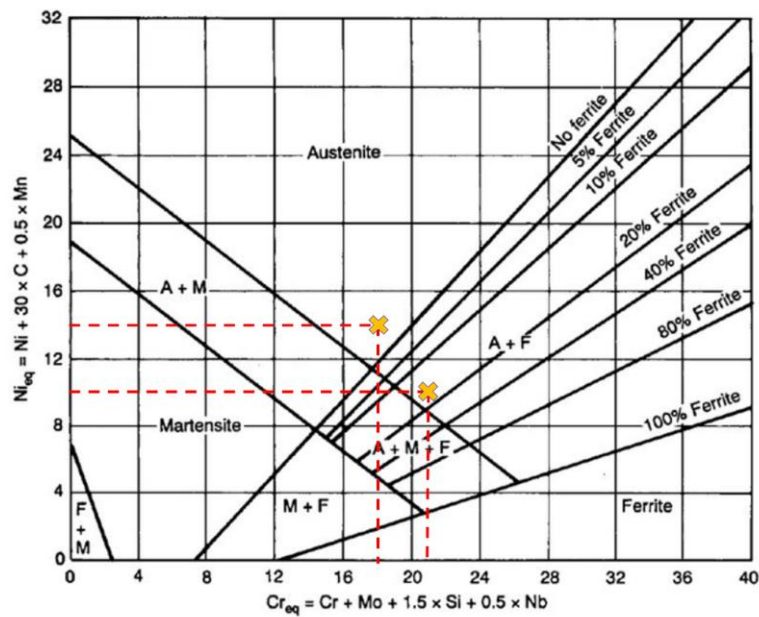


Figure 2.3. Diagramme de Schaeffer-DeLong avec le pourcentage de ferrite estimé selon les différentes valeurs de Cr et Ni équivalents pour l'acier 316L [36].

La plage de transformation de la phase σ peut être atteinte à des vitesses de refroidissement lentes pendant la solidification. Une courbe de type TTT (temps-température-transformation) peut être prise en compte pour estimer les conditions propices à la précipitation de cette phase. A titre d'exemple, la Figure 2.4.A illustre une courbe TTT d'un acier inoxydable de type 18Cr-11Ni-2Mo et la Figure 2.4.B présente la même courbe obtenue sur une soudure 20Cr-10Ni, faible en carbone [37]. Comme l'illustrent les deux courbes, la durée nécessaire pour la transformation de phase varie selon la composition du matériau. Ainsi, pour le matériau de la Figure 2.4.A, la phase σ commence à précipiter après 10 heures à 900 °C, tandis que pour le matériau de la Figure 2.4.B, cette phase commence à précipiter après 1 heure à 800 °C.

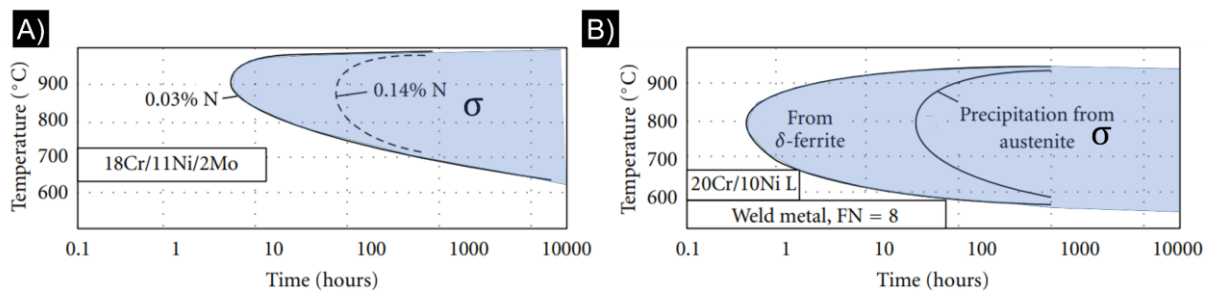


Figure 2.4 : Diagramme TTT (transformation-temps-température) d'un acier inoxydable de type (A) 18Cr-11Ni-2Mo et (B) 20Cr-10Ni L [37].

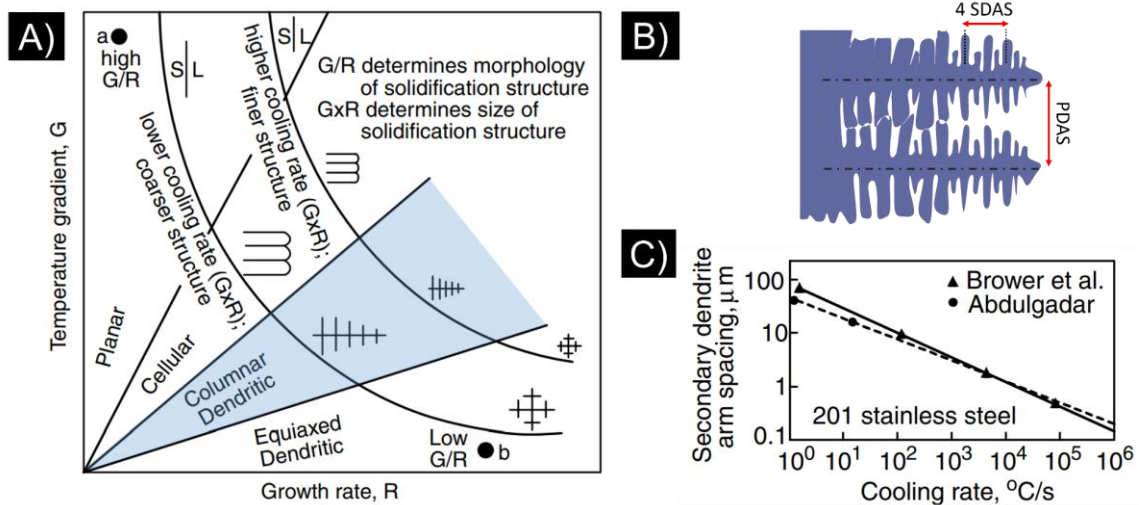


Figure 2.5 : (A) Les différents modes de solidification : planaire, cellulaire, dendritique colonnaire et dendritique équiaxial selon le gradient de température et la vitesse de croissance [38]. (B) Méthode d'identification et de mesure des distances des bras dendritiques secondaires (SDAS) et primaires (PDAS). (C) Effet de la vitesse de solidification sur la distance interdendritique secondaire d'un acier inoxydable 201 [38].

Le mode de solidification des alliages dépend du gradient thermique et des vitesses de refroidissement (Figure 2.5). Selon les valeurs de gradient de température, la solidification des structures peut varier entre les modes planaire, cellulaire, colonnaire dendritique et dendritique équiaxial. À des vitesses de refroidissement élevées, la structure de solidification est généralement plus fine. En effet, la Figure 2.5.A illustre

l'effet du gradient de température (G) et de la vitesse de croissance (R) sur les microstructures de solidification des alliages. Le rapport G/R détermine le mode de solidification, tandis que le produit $G \times R$, qui est relié à la vitesse de refroidissement, influe sur la taille de la structure de solidification [38]. Plus la vitesse de refroidissement est élevée, plus la microstructure après solidification sera fine. Dans le cas des aciers de soudage et de coulée, la microstructure dominante est de type dendritique colonnaire [38], dont la zone de formation est représentée en bleu dans la Figure 2.5.A. Une méthode pour déterminer la vitesse de refroidissement consiste à mesurer la distance entre les bras dendritiques primaires (PDAS) et secondaires (SDAS) [32,38], comme illustré sur la Figure 2.5.B. La Figure 2.5.C montre l'effet de la vitesse de refroidissement sur l'espacement des bras dendritiques SDAS d'un acier austénitique 201. A des vitesses de solidification élevées, la distance SDAS, et par conséquent la microstructure, sera plus fine.

2.2 Fabrication additive

La fabrication additive désigne la famille des procédés qui ajoutent de la matière couche par couche dans le but de fabriquer des pièces avec une totale liberté de forme, en comparaison des autres techniques de fabrication conventionnelles, telles que l'usinage, la forge et la fonderie.

La norme ASTM Standard F2792 [39] permet de classer les différents procédés de fabrication additive en deux grandes catégories : les procédés par fusion sur lit de poudre (FLP) et les procédés de fusion par déposition à énergie dirigée (DED) (voir Figure 2.6).

Le procédé de fabrication FLP consiste à étaler à l'aide d'un rouleau ou raclette une couche de poudre déposée sur un plateau, et à appliquer une source d'énergie dirigée telle qu'un laser (FLLP) ou un faisceau d'électrons (FFE) pour assurer la fusion du métal. La poudre est déposée en continu et le composant est construit couche par couche. Pour le procédé DED, le matériau (sous forme de poudre ou de fil) est déposé sur un substrat à l'aide d'une buse et fondu par une source de chaleur. Cette technologie est souvent utilisée pour réparer ou ajouter des fonctions dans un composant déjà existant. Selon le procédé, la source de chaleur peut être un arc électrique, un faisceau laser ou un faisceau d'électrons.

Sous ces deux grandes familles de procédés, chaque technique de fabrication peut être classée en fonction de la source de chaleur émise que nous désignerons comme suit : laser (-L), faisceau d'électrons (-E), et arc électrique (-A) [1]. Les principales techniques de FA métallique sont présentées sur la Figure 2.6. Les procédés DED les plus courants sont le procédé de dépôt métallique par laser (LMD), qui utilise une projection de poudre comme matière première, le procédé laser-fil ou WLAM pour « wire laser additive manufacturing », et le procédé arc-fil ou WAAM pour « wire arc additive manufacturing ». Ces derniers ont pour point commun d'utiliser le fil comme matière première.

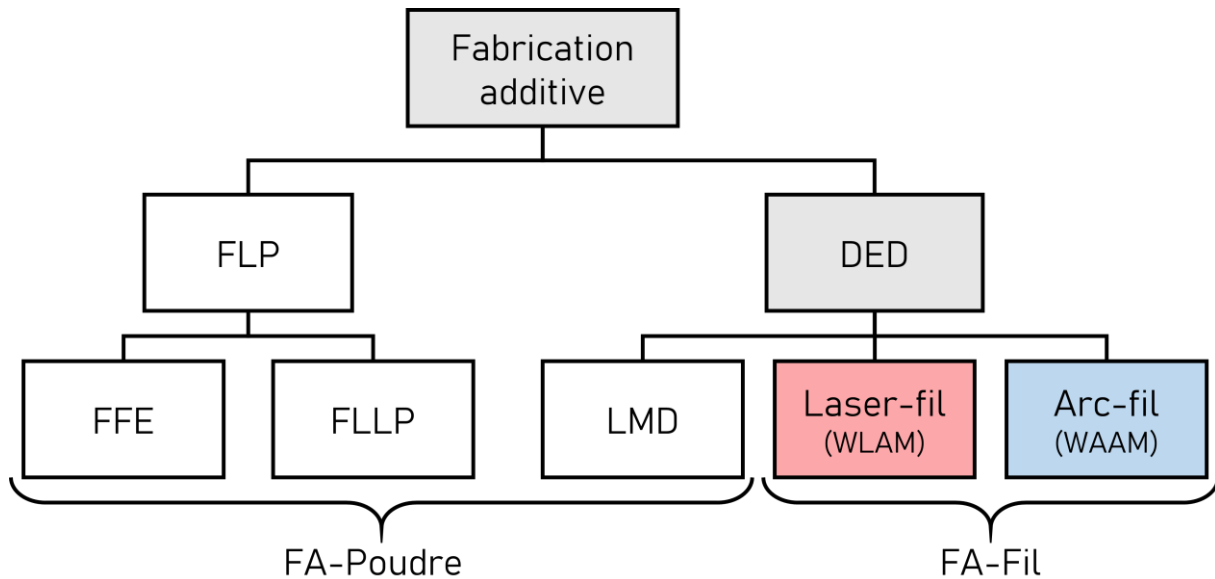


Figure 2.6 : Classification des principaux procédés de fabrication additive métallique

La technique laser-fil (WLAM) consiste à fabriquer des pièces en utilisant un fil métallique commercial comme matériau d'apport et un laser comme source d'énergie pour faire fondre et déposer le matériau couche par couche, comme le montre la Figure 2.7. Le fil est introduit dans une tête de soudage qui contient une buse et un laser à haute puissance. La tête de soudage est montée sur un bras robotique qui peut se déplacer dans 6 directions. Ce processus est généralement réalisé dans une atmosphère contrôlée, inerte sous argon, pendant la fabrication [1].

Contrairement au procédé WLAM, le procédé arc-fil (WAAM) utilise un arc électrique pour faire fondre le fil métallique. Le principe de ce procédé est similaire à celui du soudage GMAW ou GTAW [1,40]. L'arc est créé sous une atmosphère gazeuse maintenue entre la pièce et le fil d'apport (Figure 2.7). Cette technique de fabrication ne nécessite pas l'utilisation d'un environnement fermé à atmosphère contrôlée comme le WLAM et peut être déployée aisément sur site.

Dernièrement, une variante a été développée pour le procédé GMAW. Elle permet d'atteindre un taux de dépôt élevé en réduisant l'apport de chaleur et est connue sous le nom de cold metal transfer (CMT) [40]. La méthode CMT développée par Fronius™ consiste à faire avancer et reculer le fil de façon cyclique ce qui provoque un court-circuit entre le métal d'apport et le substrat. Cela permet de réaliser un dépôt formé par les gouttelettes d'électrode. Il a été démontré que ce type de fabrication permet de réduire l'apport de chaleur, ce qui conduit à une microstructure plus fine car le nombre de sites de nucléation augmente [41].

La Figure 2.8 illustre la séquence d'un cycle CMT qui consiste en 4 étapes : initiation de l'arc électrique (1), avance du fil avec l'arc éteint pour former la gouttelette (2), mouvement vers l'arrière du fil pour se détacher de la gouttelette (3) et nouvelle initiation de l'arc électrique sur le métal déposé (4).

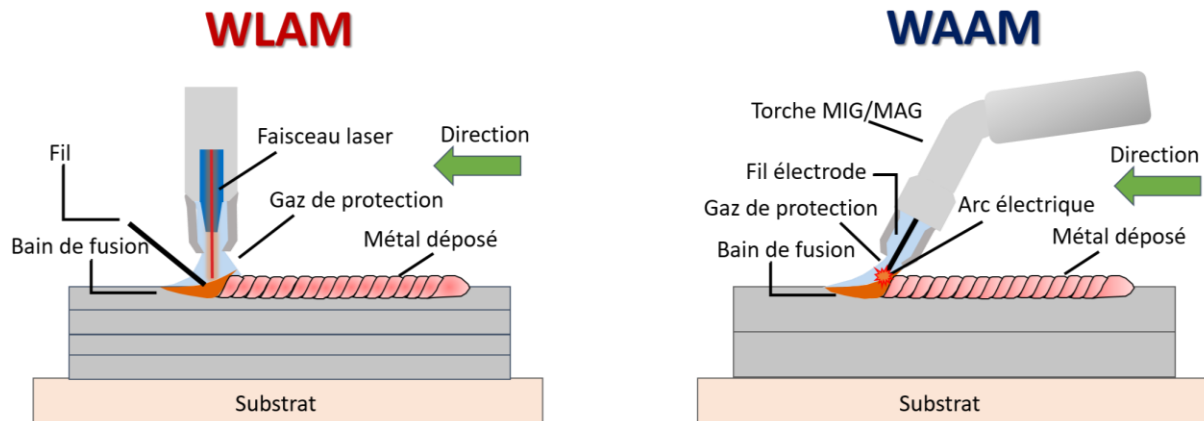


Figure 2.7 : Schémas de fabrication des composants par les techniques WLAM et WAAM.

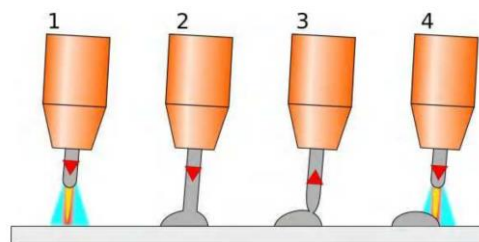


Figure 2.8 : Cycle de court-circuit par la méthode CMT [42]

Les principaux facteurs qui déterminent la sélection des différents procédés de fabrication additive sont la complexité des pièces et la résolution que l'on peut atteindre dans le produit final, ainsi que les coûts de fabrication associés. D'autres considérations incluent la vitesse de dépôt du matériau, les contraintes de sécurité et la taille des composants, comme l'illustre la Figure 2.9.A [43,44]. Les techniques de fabrication FA-poudre (dont FLLP et LMD) ont l'avantage de fabriquer des composants aux géométries complexes avec une bonne finition de surface (meilleure résolution). En revanche, ces techniques présentent quelques inconvénients liés entre autres au taux de déposition de la matière d'apport, aux dimensions des composants et à la sécurité des opérateurs. La taille micrométrique des particules de poudre peut par exemple poser des risques pour la santé des opérateurs en raison de leur inhalation potentielle, ce qui nécessite des mesures de sécurité appropriées.

Le procédé FLLP, qui est le procédé le plus étudié dans la catégorie des procédés FA-poudre, utilise généralement des faisceaux laser d'un diamètre de l'ordre de 50 à 100 μm pour une résolution fine, tandis que les procédés DED utilisent des faisceaux plus grands, défocalisés, avec des « spots » de taille millimétrique pour des taux de dépôt plus élevés [1]. Le procédé FLLP présente des taux de dépôt d'environ 2 à 10 g/min [45], tandis que les procédés LMD et WLAM peuvent présenter des taux allant de 6 à 60 g/min [1]. La fabrication additive par arc-fil (WAAM) permet, elle, de fabriquer des composants de grande taille, mais de faible complexité géométrique, avec un taux de dépôt assez conséquent, allant de 50 à 120 g/min [46]. Des taux de dépôt de cet ordre de grandeur impliquent de grands bains de fusion, conduisant à des états de surfaces et finitions plus rugueux et irréguliers que la technique FLLP. Par conséquent, l'usinage est souvent nécessaire pour obtenir la géométrie fonctionnelle finale [1,45].

La Figure 2.9.B présente la relation entre le taux de dépôt et l'épaisseur de la couche déposée sur des composants en 316L obtenus avec les procédés FLLP, LMD, WLAM et WAAM. Le procédé WAAM produit des épaisseurs de couche plus élevées en raison du plus grand taux de dépôt pendant la fabrication, tandis que le taux de dépôt et les épaisseurs de couche pour le procédé FLLP sont les plus faibles ce qui permet de gagner en résolution sur la pièce finale.

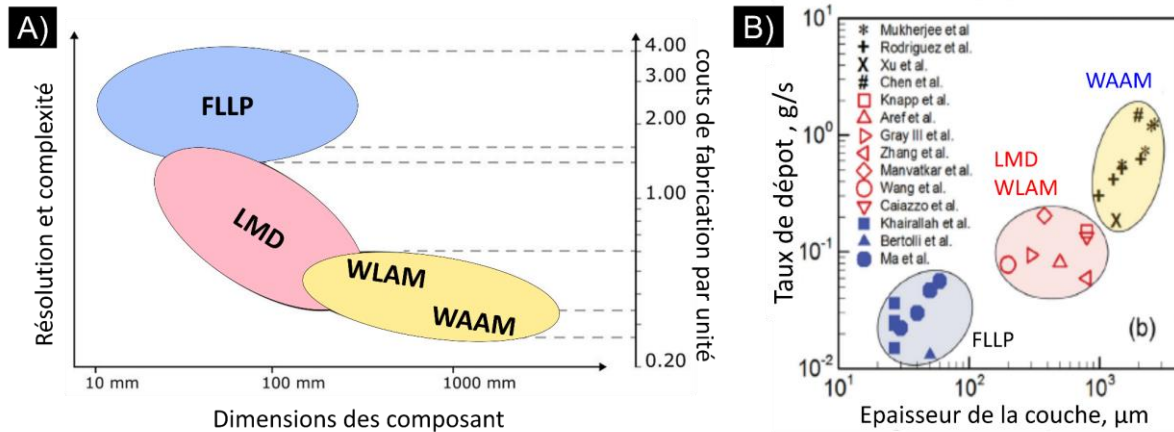


Figure 2.9 : (A) Comparaison entre les procédés FLLP, LMD, WLAM et WAAM, d'après Sampaio et al.[44]. (B) Taux de dépôt et épaisseur de la couche déposée pour différents procédés de fabrication additive (WAAM, LMD/WLAM et FLLP) pour l'acier inoxydable 316L d'après Mukherjee et al.[47]

L'apport de chaleur aussi appelé énergie linéique (E_l), est la quantité d'énergie appliquée au métal de base pendant la fabrication des pièces par FA. Elle est calculé à partir de la puissance (P) du laser ou de l'arc électrique (produit du courant et de la tension) et de la vitesse de balayage (v), (Équation 3).

$$E_l = P/v \text{ (J/mm)} \quad \text{Équation 3}$$

La Figure 2.10 montre que le processus de fabrication additive et l'énergie linéique appliquée ont une influence sur la vitesse de refroidissement, et par conséquent sur la taille de la microstructure comme illustré sur la Figure 2.5. À des énergies linéiques plus importantes, les vitesses de refroidissement sont plus lentes et la microstructure obtenue est donc plus grossière.

Les différents procédés de fabrication additive, à savoir FLLP, WLAM et WAAM, qui utilisent des sources d'énergie différentes (laser et arc) et des vitesses d'avance de la buse diverses, présentent des disparités notables au niveau de l'énergie linéique appliquée. Comme l'illustre la Figure 2.10, le procédé WAAM présente une plage d'énergie linéique élevée, de 10^2 à 10^3 J/mm, ce qui se traduit par des vitesses de refroidissement d'environ 10^2 K/s. En revanche, le procédé WLAM présente une énergie linéique d'environ 10^1 - 10^2 J/mm et une vitesse de refroidissement comprise entre 10^2 et 10^4 K/s. Le procédé FLLP présente une énergie linéique bien plus faible que les autres procédés, inférieure à 1 J/mm, avec des vitesses de refroidissement extrêmement élevées, de l'ordre de 10^6 K/s [48]. Comme il a été montré sur la figure 2.5, plus les vitesses de refroidissement sont élevées (FLLP > WLAM > WAAM), plus les microstructures brutes de fabrication sont fines.

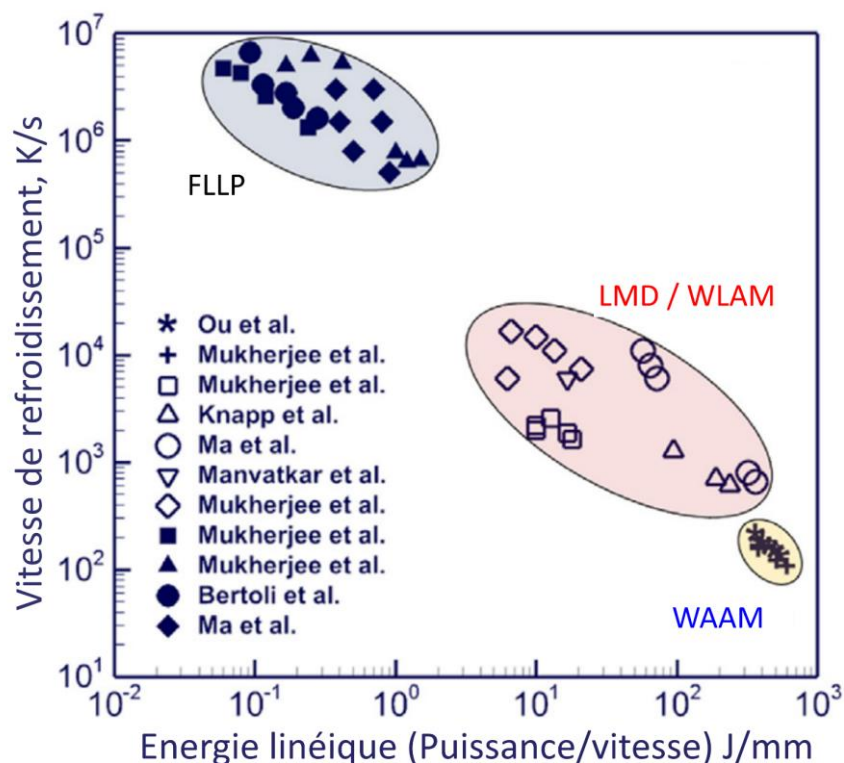


Figure 2.10 : Evolution de la vitesse de refroidissement en fonction de l'énergie linéique fournie pour les procédés FLLP, LMD ou WLAM et WAAM d'après Mukherjee et al. [48].

Afin de faciliter l'analyse comparative des trois procédés : WAAM, WLAM et FLLP, le Tableau 2.2 présente une synthèse de leurs principales caractéristiques.

Tableau 2.2 : Récapitulatif des caractéristiques des procédés WAAM, WLAM et FLLP [1,45-48]

Procédé	WAAM	WLAM	FLLP
Matière première	Fil	Fil	Poudre
Source d'énergie	Arc électrique	Laser	Laser
Puissance (W)	1000-3000	100-2500	50-1000
v_{avance} (mm/s)	10^1	10^1-10^2	10^1-10^3
Energie linéique (J/s)	10^2-10^3	10^2-10^1	<1
$v_{refroidissement}$ (K/s)	10^1-10^2	10^2-10^4	$\approx 10^6$
Taux de dépôt (g/min)	50-120	6-60	2-10
Taille des composants	+++	+++	+
Temps de fabrication	+	++	+++
Géométries	Simple	Intermédiaires	Complexes
Post usinage	+++	++	-

La suite de l'état de l'art se concentre sur l'étude et la comparaison des microstructures et des propriétés mécaniques de l'acier 316L produit par les procédés de fabrication WAAM et WLAM.

2.3 Acier 316L issue des procédés de fabrication additive par dépôt fil

Cette partie est consacrée à la présentation de la microstructure et des propriétés mécaniques du 316L obtenu par les procédés de fabrication additive. L'accent a été mis sur l'état de l'art du 316L issu des procédés FA utilisant le fil comme métal d'apport, notamment les procédés WLAM et WAAM.

2.3.1 Effet du procédé de fabrication sur la microstructure

Phases et vitesses de solidification

Les procédés de fabrication additive par dépôt de fil produisent des microstructures analogues à celles observées lors de la solidification des soudures. Dans les matériaux à structure cubique à faces centrées (CFC), les dendrites se développent préférentiellement dans les six directions équivalentes $\langle 100 \rangle$ du cristal, et leur croissance est la plus facile dans la direction du gradient thermique qui coïncide avec la direction de fabrication (BD) [49]. Les grains ont tendance à croître de préférence suivant l'une des directions alignées sur le gradient thermique, qui est normalement orienté vers l'interface solide-liquide. La Figure 2.11 illustre les microstructures observées en microscope optique (MO) et en Microscopie électronique à balayage (MEB) de l'acier 316L fabriqué par les procédés WAAM (A) et WLAM (B). Comme le montre la Figure 2.11, une microstructure colonnaire dendritique est identifiée pour le 316L fabriqué par WAAM et WLAM.

Comme indiqué précédemment, l'énergie linéique appliquée dans le procédé WLAM est généralement plus faible, ce qui se traduit par une vitesse de refroidissement plus élevée et une microstructure plus fine. Cet effet peut être constaté au MEB, où la distance entre les bras dendritiques de l'échantillon WLAM est entre deux et trois fois plus fine (Figure 2.11.B).

Comme le montre la Figure 2.5.C, la distance entre les bras dendritiques peut être corrélée à la vitesse de solidification grâce à une équation empirique. La méthodologie consiste à mesurer la distance entre les bras dendritiques primaires (PDAS) et secondaires (SDAS) (comme illustré dans la Figure 2.5.B), et à utiliser ensuite l'Équation 4 ci-dessous, pour déterminer la vitesse de refroidissement (ϵ). Les constantes de ces équations ont été initialement déterminées par Katayama et Matsunawa [50] pour l'acier 310 et ensuite utilisées par Elmer [32,51]. Cependant, après une modélisation réalisée par Yin [52] l'équation pour le calcul de la distance SDAS a été adaptée pour l'acier 316L [53].

$$PDAS = 80(\epsilon)^{-0,33}$$

$$SDAS = 50(\epsilon)^{-0,40}$$

Équation 4

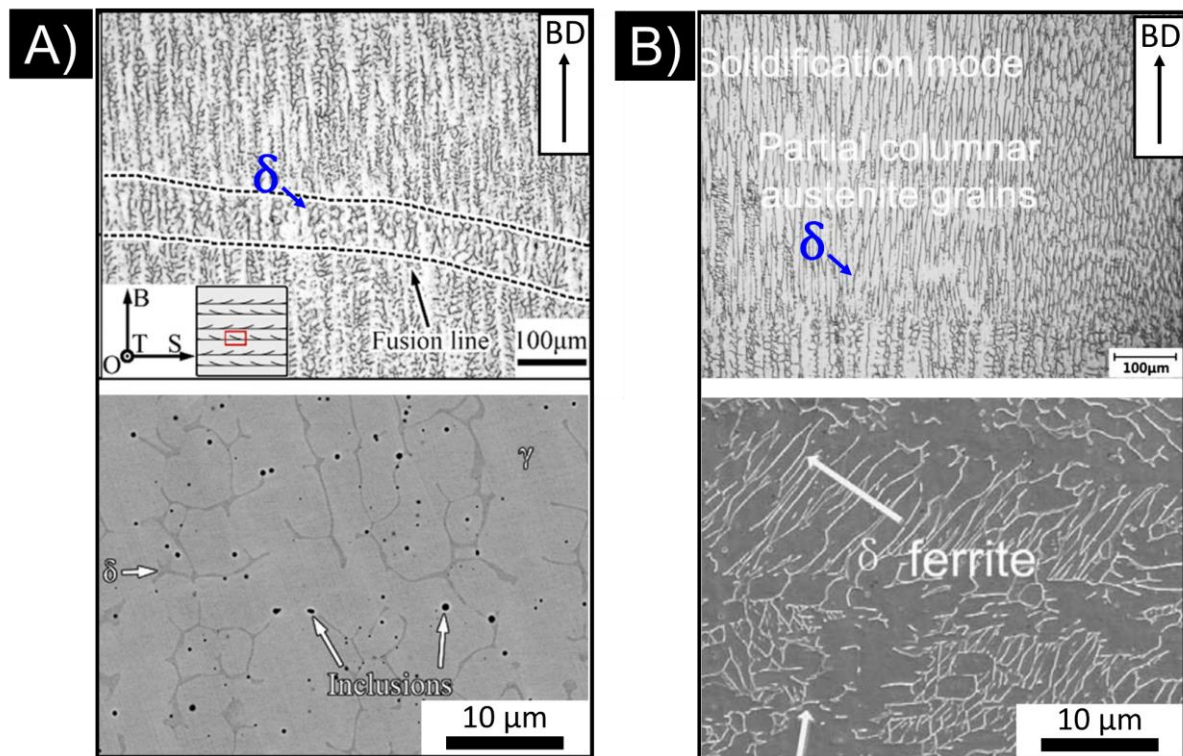


Figure 2.11 : Microstructure dendritique colonnaire de solidification du 316L fabriqué par les procédés (A) WAAM [54] et (B) WLAM [55]. Identification de la phase δ dans une matrice austénitique. Identification des inclusions à plus fort grandissement (MEB) dans l'échantillon 316L WAAM. BD représente la direction de fabrication.

Elmer [51] a effectué une analyse comparative des distances PDAS du matériau 310 fabriqué par les deux techniques (WLAM et WAAM). Les résultats pour le matériau WAAM donnent des valeurs PDAS de 19 à 25 μm et des vitesses de refroidissement ε comprises entre 34-78 K/s. Pour le matériau WLAM, des distances PDAS de 6-8 μm et des valeurs de ε comprises entre 1070 et 2560 K/s ont été reportées. Bernauer [56] a identifié pour un acier 316L fabriqué par WLAM un PDAS compris entre 6 et 10 μm , équivalent à des vitesses de refroidissement de 540 et 2500 K/s, respectivement, d'après l'Équation 4. Brubaker [57], quant à lui, a mesuré une distance SDAS d'environ 6,5 μm (équivalent à une vitesse de refroidissement de 160 K/s). D'autres auteurs ont également effectué des mesures de l'espacement des bras interdendritiques de l'acier 316L fabriqué par WAAM. De Sonis [29] a rapporté un PDAS de 100 μm (pour une vitesse de 0,5 K/s), tandis que Monier [28] a rapporté un PDAS de 8 μm (pour environ 10^3 K/s). Finalement, Wang [53] a mesuré un SDAS compris entre 10 et 12 μm (300 et 500 K/s). La variabilité des mesures de la distance interdendritique est considérable, possiblement à cause des différents paramètres de fabrication utilisés. Toutefois, en moyenne, les données indiquent que les matériaux produits par le procédé WAAM présentent un espacement interdendritique plus important et des vitesses de refroidissement plus lentes (entre un et deux ordres de grandeur) que ceux obtenus par le procédé WLAM.

L'acier 316L a un rapport $\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}}$ compris entre 1,53 et 1,79, d'après la composition chimique du Tableau 2.1, et en utilisant pour le calcul les Équation 1 et 2. D'après Elmer

[32] et Saha [58] le mode de solidification est du type $L \rightarrow L+\delta \rightarrow L+\delta+\gamma \rightarrow \gamma+\delta \rightarrow \gamma$ pour un rapport Cr_{eq}/Ni_{eq} entre 1,48-1,95, indiqué précédemment comme mode FA dans la Figure 2.2. Bien que la microstructure de solidification des aciers 316L obtenus par les procédés de FA soit composée d'une matrice austénitique et de dendrites de ferrite, certains auteurs ont identifié la présence de la phase sigma (σ), plus particulièrement dans le 316L produit par le procédé WAAM [7,59,60]. La Figure 2.12 présente des images MEB et EBSD de la microstructure d'un acier 316L WAAM contenant les phases secondaires δ et σ dans la matrice austénitique γ . La formation de la phase σ peut s'expliquer par les vitesses de solidification lentes et les cycles thermiques lors de la fabrication pouvant favoriser sa précipitation à des températures comprises entre 700 et 1000 °C [37].

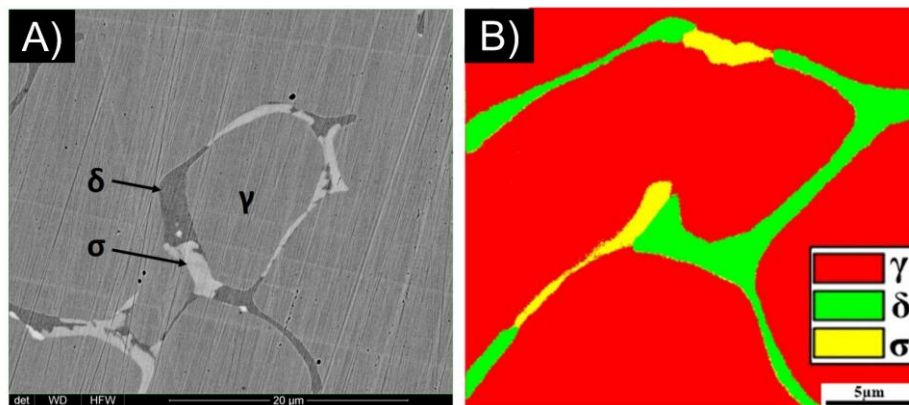


Figure 2.12 : Identification de la phase σ dans un échantillon d'acier 316L brut de fabrication, élaboré par WAAM. (A) Identification des phases par MEB via un détecteur aux électrons rétrodiffusés [7]. (B) Identification par EBSD avec une cartographie des phases [60].

Chen *et al.* [60] ont déterminé que la phase de solidification primaire dans le 316L fabriqué par WAAM est la phase δ , en trouvant un ratio Cr/Ni équivalent de 1,71 (Figure 2.2). La Figure 2.13 présente une illustration des cycles thermiques de chauffe et refroidissement durant la fabrication d'un bloc d'acier 316L WAAM, ainsi que l'interprétation de l'évolution de la microstructure durant ces étapes. Les auteurs [60] supposent que pendant le processus de solidification, les dendrites ferritiques (phase δ) se forment en premier (étape (a) de la Figure 2.13.). Au fur et à mesure que le matériau se refroidit, la phase δ se transforme en phase γ , en raison des vitesses de refroidissement rapides inhérentes à ce processus (étape b). Cependant, une partie de la phase δ reste piégée dans la matrice γ , formant une morphologie réticulaire (étape c). Au cours des cycles thermiques suivants, la phase δ continue à se transformer en phase γ , mais une nouvelle phase intermétallique σ se forme également à l'interface γ/δ (étape d). A chaque cycle thermique, la proportion de phase σ augmente, tandis que la phase δ tend à se dissoudre dans la phase γ (étape e). Après quatre cycles thermiques, les températures sont suffisamment basses pour que les microstructures ne soient plus affectées, et la microstructure finale présente des résidus de phases δ et σ dans la matrice γ . Ainsi, Chen *et al.* présentent le processus de solidification de l'acier 316L produit par le procédé WAAM comme suit : Liquide \rightarrow Liquide+ $\delta \rightarrow \delta+\gamma \rightarrow \delta+\gamma+\sigma$ [60].

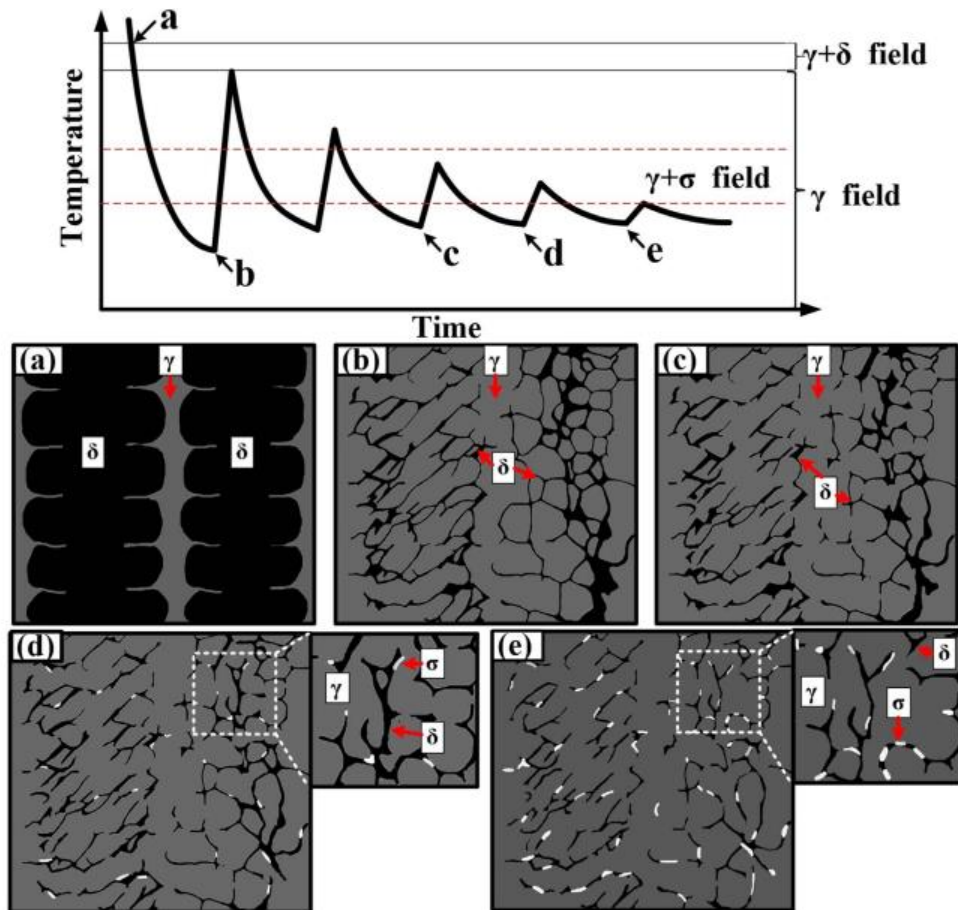


Figure 2.13 : Illustration schématique des cycles thermiques lors de la fabrication additive par WAAM et son effet sur l'évolution de la microstructure et la précipitation des phases [60].

Morphologie et taille de grains

La microstructure des aciers issus des procédés de fabrication additive par dépôt fil (FA-fil) peut varier en fonction de la distance au substrat. La taille des grains près du substrat est généralement inférieure à celle des grains se trouvant au centre du bloc, car le substrat plus froid, agit comme un dissipateur thermique dans les premières couches déposées [61]. Lorsque le nombre de couches augmente, la chaleur devient plus homogène dans la pièce avec une dissipation thermique beaucoup plus lente, ce qui génère des grains colonnaires, de grande taille, et allongés selon la direction de fabrication.

Au cœur des blocs, la microstructure est composée principalement de grains colonnaires de grande taille, et de quelques grains équiaxes de très petites tailles, situés dans les zones au plus près des lignes de bords de fusion (voir Figure 2.14). La microstructure obtenue par le procédé WLAM est essentiellement composée de grains allongés et plus fins que ceux obtenus par le procédé WAAM (Figure 2.14)[28,55]. Cette différence est due à l'apport d'énergie, plus concentré avec le laser, lequel favorise un gradient thermique plus important et donc un refroidissement plus rapide de la structure. Les cartographies EBSD de la microstructure du 316L WAAM montre le chevauchement entre les zones de fusion voisines (délimitées par les tirets noirs) où se forment et croissent les grains colonnaires de grande taille, fortement orientés le long de la direction de fabrication et texturés dans

la direction $\langle 100 \rangle$ (Figure 2.14.A). Ceci est dû à une croissance compétitive non contrôlée [62]. D'autres travaux ont également mis en évidence une microstructure avec une texture cristallographique marquée dans la direction $\langle 100 \rangle$ pour le 316L fabriqué par WAAM [53,59].

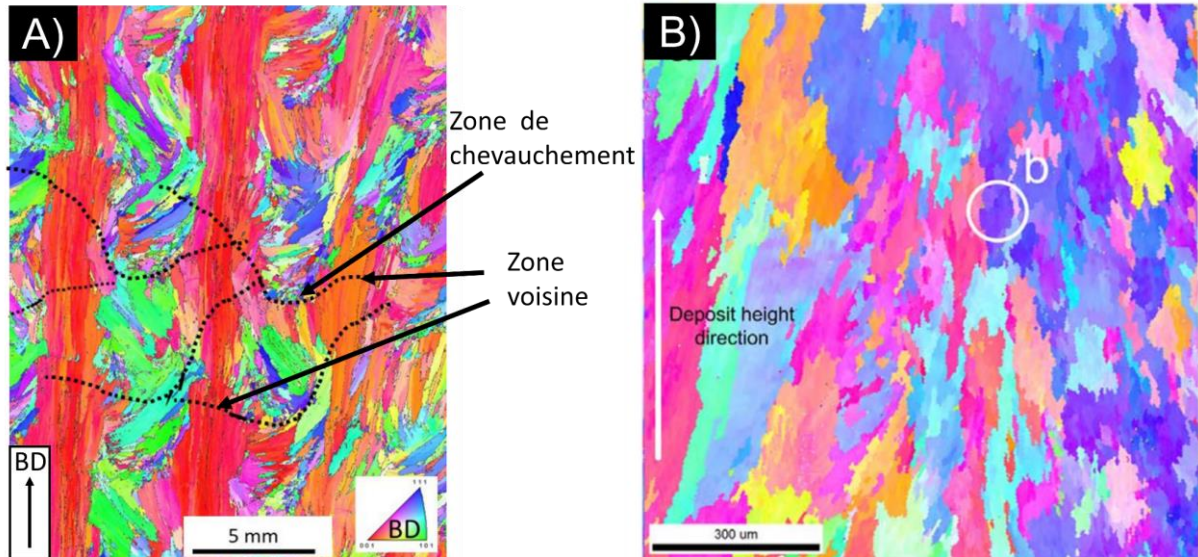


Figure 2.14 : Cartographies EBSD du 316L élaboré par les procédés (A) WAAM [28] et (B) WLAM [55]. BD représente la direction de fabrication.

La microstructure colonnaire et anisotrope rend difficile la détermination précise de la taille des grains. Par conséquent, seul un nombre limité d'auteurs a proposé pour le 316L WAAM des valeurs de taille de grains sur des microstructures à grains colonnaires et dendritiques. De Sonis [29] a indiqué une taille de grains d'environ 400 à 500 μm , orientés selon la direction de la fabrication (BD). Belotti *et al.* [63], ont rapporté une taille de grains moyenne de 400 μm , et pouvant aller jusqu'à 2200 μm . Enfin, Wang [64] a identifié des tailles de grains différentes entre la zone de chevauchement des bains de fusion et la zone voisine, mesurant respectivement 352 μm et 1325 μm .

Inclusions

La présence d'inclusions a été documentée par certains auteurs dans le matériau 316L fabriqué par WAAM (Figure 2.11.A). Belotti [62] et Monier [28] ont identifié que ces inclusions, d'environ 200 nm, se composent d'oxydes riches en Si et riches en Mn. De Sonis [29] a caractérisé une fraction volumique d'inclusions de 0,5 % avec un diamètre moyen de 500 ± 270 nm. Wang [54] a démontré qu'il pouvait s'agir de silicates riches en Mn, ainsi que de MnS. Le diamètre moyen de ces inclusions est de 500 nm, et peut atteindre 1,4 μm . Enfin, Racot [7] a rapporté une densité de 830 MnS par mm^2 , avec un diamètre moyen de $1,04 \pm 0,5$ μm . Il a démontré que ces inclusions de MnS agissent comme des sites préférentiels pour la formation de piqûres de corrosion dans NaCl à 50 °C. L'absence de film passif à la surface des MnS entraîne une discontinuité du film sur l'acier, responsable de l'amorçage des piqûres. La littérature actuelle et peu nombreuse sur le

procédé WLAM ne fait pas mention de la présence d'inclusions. Cependant, cela ne signifie pas qu'elles sont absentes.

2.3.2 Relation microstructure – propriétés mécaniques

Si la fabrication additive présente de nombreux avantages en termes de fabrication de pièces complexes, de consommation de matériaux et de coût de fabrication, il n'en demeure pas moins que les propriétés mécaniques du matériau peuvent varier grandement selon le type de procédé et les paramètres de fabrication choisis. En ce qui concerne les procédés WAAM et WLAM, peu de recherches ont été effectuées pour évaluer et comparer les propriétés mécaniques des pièces brutes de fabrication et traitées thermiquement, par rapport aux alliages conventionnels.

En raison de la forte anisotropie microstructurale, les propriétés mécaniques en traction varient selon la direction de prélèvement des éprouvettes. Les grains ont tendance à croître en forme colonnaire et allongée selon la direction de fabrication ce qui entraîne une modification des propriétés mécaniques des matériaux suivant la direction de sollicitation mécanique [63,64]. Certaines études ont été menées sur l'acier 316L produit par WAAM et WLAM avec pour but de caractériser la dureté Vickers et les propriétés mécaniques en traction. Dans certains cas, les échantillons ont été sollicités suivant la direction de fabrication (BD), et pour d'autres, les essais de traction ont été réalisés dans la direction longitudinale(L), perpendiculaire à BD. La Figure 2.15 présente une comparaison de la limite d'élasticité ($R_{p0,2}$), de la contrainte maximale (R_m) et de l'allongement à la rupture (A %) obtenus pour des essais réalisés dans les directions L et BD de diverses études menées sur le matériau WAAM brut de fabrication (Figure 2.15.A), et WLAM brut de fabrication (Figure 2.15.B).

La Figure 2.15.A montre que, dans la majorité des cas, les éprouvettes WAAM sollicitées selon l'axe BD présentent une limite d'élasticité et une contrainte maximale à la rupture plus faibles que lorsqu'elles sont sollicitées mécaniquement selon l'axe longitudinal et perpendiculaire à la direction BD. Inversement, l'allongement à la rupture est légèrement plus élevé lorsque l'éprouvette est sollicitée dans la direction BD. En comparant les résultats avec les matériaux WLAM, il est difficile de déterminer si la résistance mécanique et l'allongement à la rupture sont supérieurs dans une direction donnée, compte tenu de la dispersion des résultats. Cette dispersion peut être attribuée au peu de données disponibles dans la littérature et à la différence des paramètres du procédé selon les études. Néanmoins, il semble que le 316L fabriqué par WLAM présente en moyenne une limite d'élasticité et une contrainte maximale supérieures à celles du 316L WAAM, possiblement en raison de sa microstructure plus fine (en accord avec la loi de Hall-Petch), obtenue grâce à des vitesses de solidification plus élevées.

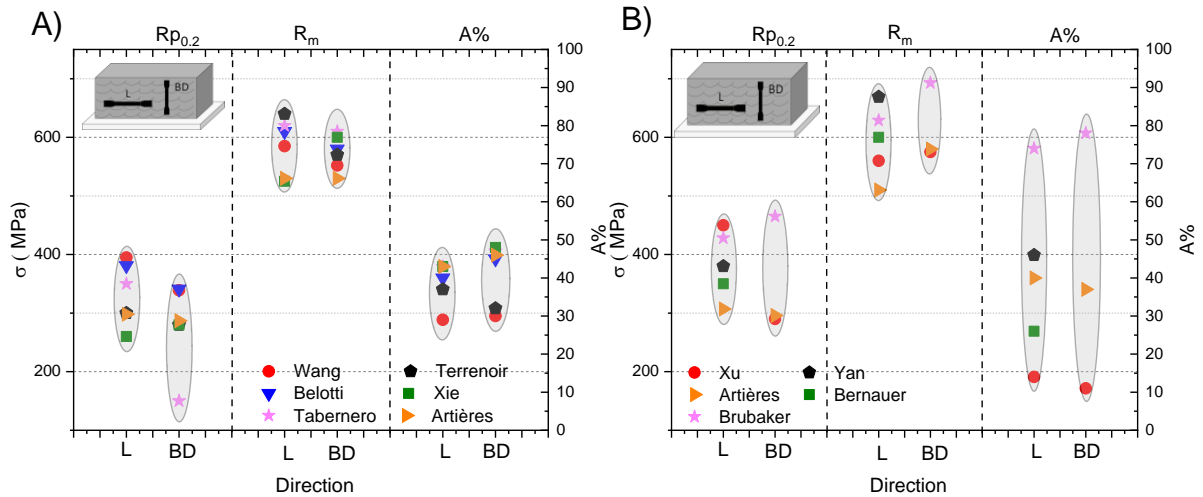


Figure 2.15 : Evolution des propriétés mécaniques ($R_{p0.2}$, R_m et A) selon les directions de sollicitation (BD) et longitudinale (L) du 316L fabriqué par : (A) WAAM [63–68] et (B) WLAM [55–57,68,69], à l'état brut de fabrication.

Chen *et al.* [60] ont montré que la présence de phase σ peut affecter de manière significative la dureté du matériau. Les auteurs ont observé un taux de phase σ de 1 % dans la dernière couche déposée d'un acier 316L fabriqué par WAAM, alors qu'à proximité du substrat, il a identifié un taux de phase σ de 5 %. Ce pourcentage plus élevé de la phase σ se traduit par une augmentation de la dureté d'environ 20 HV dans le matériau (voir Figure 2.16). Ils affirment que cette différence de teneur en phase σ entre les différentes couches déposées est due aux cycles thermiques et à la variation des vitesses de refroidissement durant le processus de fabrication. Il se pourrait que les vitesses de refroidissement soient plus élevées près de la surface, tandis qu'à proximité du substrat, les vitesses de refroidissement seraient plus faibles, en effet celui-ci, préchauffé, dissipe moins de chaleur. Il se produirait donc une accumulation de cycles thermiques lors de la fabrication, qui favoriserait la formation de cette phase.

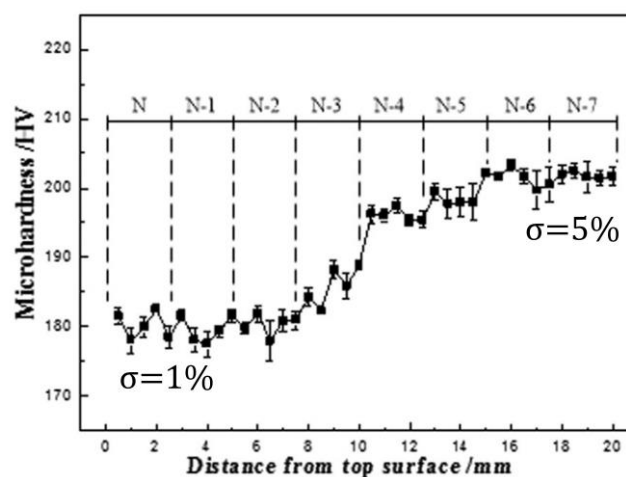


Figure 2.16 : Evolution de la dureté depuis la dernière couche déposée (couche N près de la surface), jusqu'aux couches à proximité du substrat (couche N-7). Cas d'un matériau 316L WAAM brut de fabrication [60].

2.3.3 Effet du traitement thermique

A ce jour, à notre connaissance, aucun résultat n'a été publié dans la littérature sur l'effet des post-traitements thermiques appliqués au matériau 316L obtenu par le procédé WLAM. En revanche, plusieurs auteurs ont évalué l'effet des traitements thermiques de détensionnement et d'homogénéisation sur le matériau 316L fabriqué par le procédé WAAM. Un accent particulier sera donc porté sur les résultats de la littérature concernant le 316L WAAM. Les principaux aspects concernant les effets sur la microstructure et les propriétés mécaniques sont présentés ci-dessous.

Effet sur les phases dans la microstructure austénitique

Afin d'évaluer l'effet du traitement thermique sur la précipitation des phases secondaires, la Figure 2.17 présente un récapitulatif des différentes recherches réalisées sur le 316L WAAM [7,28,29,59,64,70]. Rodrigues [70], après avoir réalisé un traitement à 400 °C pendant une heure, n'a observé aucune modification de la microstructure de l'acier brut de fabrication, qui présente toujours des grains colonnaires avec des bras de ferrite dendritique. Wang [64] a effectué un traitement à 600 °C pendant une heure, et a observé la précipitation de la phase σ à l'interface entre la ferrite et l'austénite. De Sonis [29] et Monier [28] ont également effectué le même traitement thermique, et par microscopie électronique en transmission (MET), ont pu observer la précipitation d'une troisième phase. Toutefois, les auteurs ne peuvent pas conclure s'il s'agit de la phase σ ou la phase chi (χ) dans la ferrite. Différents auteurs ont effectué des traitements thermiques allant d'une à deux heures à des températures comprises entre 800 et 1000 °C, et ont observé la précipitation de la phase σ dans ces cas [28,29,59,64,70].

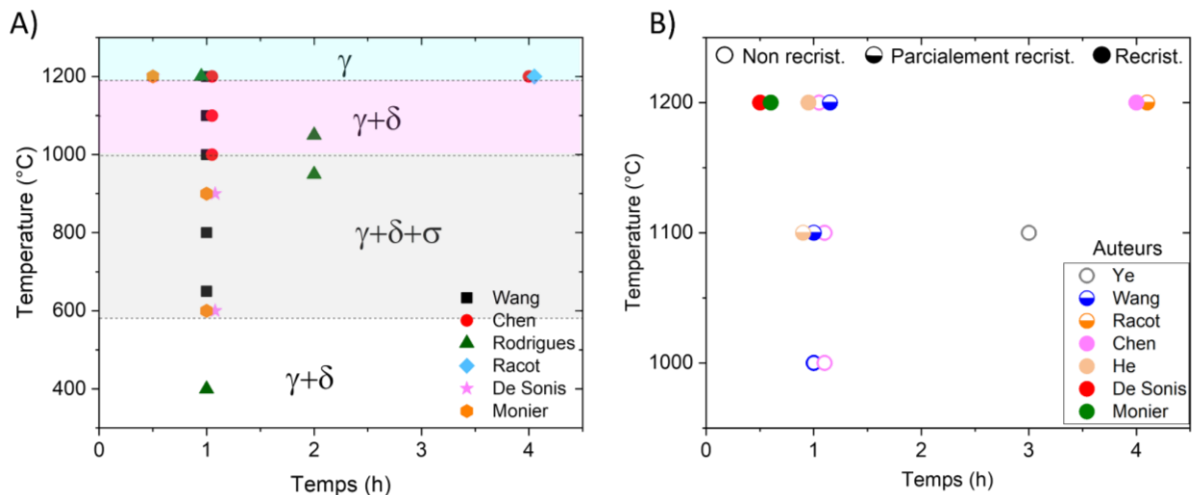


Figure 2.17 : (A) Phases observées dans le 316L élaboré par le procédé WAAM [7,28,29,59,64,70] et (B) niveau de recristallisation, en fonction de la durée et température des traitements thermiques [3,7,28,29,59,64,71]

La Figure 2.17 permet de constater que les phases δ et σ sont présentes dans la matrice austénitique après différents traitements thermiques. En revanche, la dissolution de la phase σ est observée pour des températures supérieures à 1050 °C. Entre 1050 °C et 1100 °C, certains auteurs ont identifié une matrice austénitique avec une faible teneur en ferrite

résiduelle [59,70]. Enfin, presque tous les auteurs s'accordent sur le fait qu'à 1200 °C, une matrice 100 % austénitique est obtenue pour des durées de maintien en température comprises entre 30 minutes et 4 heures. Il faut souligner que Chen *et al.* [59] ont identifié environ 4 % de ferrite résiduelle après un traitement à 1200 °C pendant 1 heure.

Recristallisation

La recristallisation se produit généralement à une température de 1100 °C après environ une heure de maintien, comme illustré sur la Figure 2.17B. La germination des nouveaux grains commence principalement dans les zones éloignées des lignes des bains de fusion, où la contrainte est élevée et où la taille des grains est plus petite [64]. Cependant, une recristallisation complète de la microstructure nécessite des températures et des temps de maintien plus élevés que 1100 °C/1h. Wang *et al.* [64] n'ont en effet pas observé une recristallisation complète après un traitement d'homogénéisation d'une heure à 1200 °C. Racot [7] a réalisé un traitement à 1200 °C/4h qui a abouti à une recristallisation partielle avec un grossissement et une coalescence des grains. Chen *et al.* [59], de leur côté, sont parvenus à une recristallisation complète en effectuant le même traitement thermique. En revanche, pour des traitements thermiques de 1000 °C/1h et 1200 °C/1h, ils n'observent pas de recristallisation complète, car les phases secondaires (δ et σ) encore présentes inhibent la croissance des grains par un effet d'épinglage pendant le traitement thermique. Ainsi, pour Chen *et al.* [59], un traitement à 1200 °C/4h semble nécessaire pour dissoudre complètement ces phases et transformer les grains colonnaires en grains équiaxes.

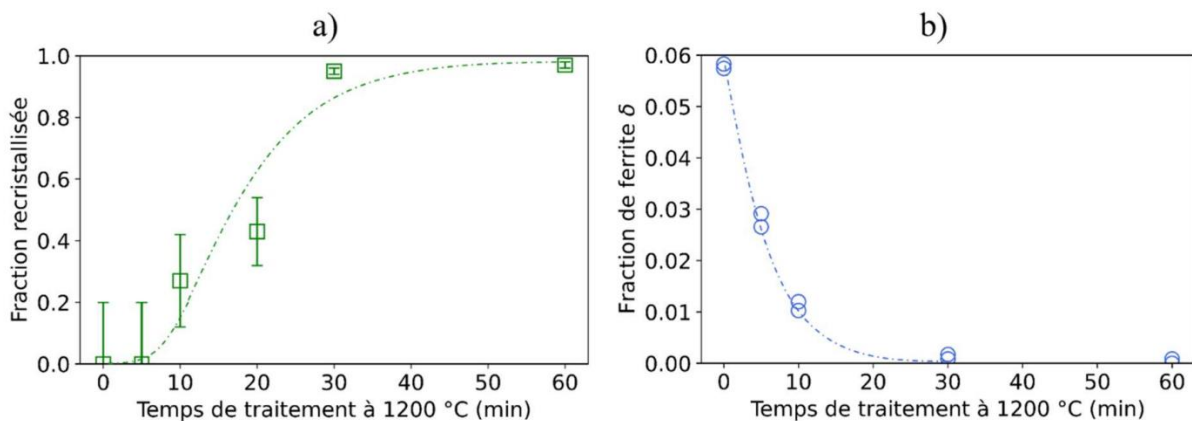


Figure 2.18 : (A) Cinétique de recristallisation de l'acier 316L WAAM à 1200 °C, (B) fraction volumique de ferrite δ dans la microstructure de l'acier 316L WAAM en fonction du temps à 1200 °C [29].

De Sonis [29] a cependant observé une recristallisation complète de l'acier 316L WAAM après un traitement thermique à 1200 °C/30 minutes (Figure 2.17.B). L'auteur montre en effet que la cinétique de recristallisation des grains débute assez tôt, après 10 minutes de maintien à 1200 °C (voir Figure 2.18.A). Au cours de ce processus, une diminution de la fraction de ferrite δ a également été observée, avec une réduction de 50 % de la ferrite au cours des 5 premières minutes, avant que la recristallisation des grains ne débute (Figure 2.18.B). Ce résultat semble donc conforter l'hypothèse de Chen *et al.* [59] présentée plus

haut, selon laquelle la cinétique de recristallisation des grains est ralentie par la présence de phases secondaires.

Inclusions

L'impact des traitements thermiques sur la densité et la taille des inclusions a été peu étudié dans la littérature pour le matériau WAAM. Racot [7] a reporté que la densité surfacique des inclusions de MnS dans le 316L WAAM brut de fabrication reste identique après un traitement thermique à 1200 °C/4h. L'auteur montre également que ces inclusions ne sont pas dissoutes, car leur température de fusion est d'environ 1600 °C [72]. Comme illustré sur la Figure 2.19, De Sonis [29] montre que le diamètre moyen des inclusions d'oxydes présents dans le 316L WAAM brut de fabrication reste également constant après un traitement thermique à 1200 °C pendant 10 et 30 minutes.

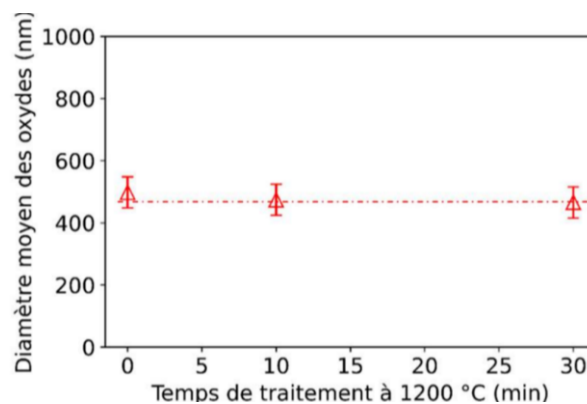


Figure 2.19 : Diamètre moyenne des inclusions sphériques dans le temps à 1200 °C [29]

Effet sur la dureté et les propriétés mécaniques en traction

L'effet des traitements thermiques de détensionnement et d'hypertrempe sur la recristallisation, la précipitation et la dissolution des phases σ et δ a été présenté plus haut. Plusieurs auteurs ont montré que ces évolutions microstructurales ont un impact sur l'évolution de la dureté et des propriétés mécaniques de l'acier 316L WAAM. Rodrigues [70] a observé une légère diminution de la dureté, de 188 à 184 HV, après un traitement de détensionnement à 400 °C/1h. La précipitation de la phase σ a entraîné une réduction de la dureté 5HV à 950 °C/2h, par rapport à l'état brut de fabrication. Toutefois, après un traitement thermique à 1200 °C/2h, une réduction de la dureté à 158 HV est constatée, avec une austénitisation complète [70]. Dans ses travaux, De Sonis [29] a observé une augmentation de la dureté de 210 à 220 HV après un traitement à 900 °C/1h, qu'il a également associé à la précipitation de la phase σ . Il montre également une diminution de la dureté du matériau à 160 HV après une recristallisation et une austénitisation complète à 1200 °C pendant 30 minutes. Finalement, Monier [28] n'identifie pas d'effet durcissant de la phase σ , après 1h à 600 °C il a mesuré une dureté de 188HV. En accord avec les autres auteurs, il observe néanmoins une réduction significative de la dureté, de 210 HV (pour le matériau brut de fabrication) à 150 HV après le traitement à 1200 °C/30 minutes, qui a conduit à une austénitisation complète. Bien qu'il n'y ait pas de consensus entre les auteurs sur l'effet de la phase sigma sur la dureté

des matériaux, tous les auteurs s'accordent sur une réduction de la dureté après le traitement d'austénitisation.

L'impact des traitements thermiques sur les propriétés en traction est peu documenté. Chen *et al.* [59] ont observé une légère augmentation de la limite d'élasticité et de la contrainte de traction maximale après un traitement à 1000 °C/1h (Figure 2.20.A), laquelle a été associée à la précipitation de la phase σ , après observation des faciès de rupture. Au-dessus de 1100 °C, une réduction des contraintes mécaniques est observée, accompagnée d'une augmentation de l'allongement à la rupture. Celle-ci est attribuée, entre autres, à la dissolution de la phase σ et de la ferrite. Wang *et al.* [64] ont également effectué des essais de traction sur des éprouvettes ayant subi différents traitements thermiques d'une heure, avant d'être sollicitées selon la direction longitudinale (L). Les résultats sont présentés sur la Figure 2.20.B. Aux températures de 650 °C et 800 °C, les contraintes mécaniques sont élevées en raison de la précipitation de la phase σ . À partir de 1000 °C, la contrainte maximale et la limite d'élasticité diminuent progressivement tandis que la ductilité augmente. Wang *et al.* [64], comme Chen *et al.* [59], expliquent ces résultats par une dissolution des phases σ et δ lors des traitements thermiques à des températures supérieures à 1000 °C. Ils ajoutent à cette hypothèse, qu'une recristallisation partielle et une augmentation de la taille des grains auraient pour effet de diminuer les contraintes mécaniques de traction.

Jusqu'à présent, seuls les effets des traitements thermiques sur le matériau WAAM ont été abordés dans la littérature. Cependant, il convient de combler le manque de données concernant l'effet des traitements thermiques sur l'acier 316L fabriqué par le procédé WLAM.

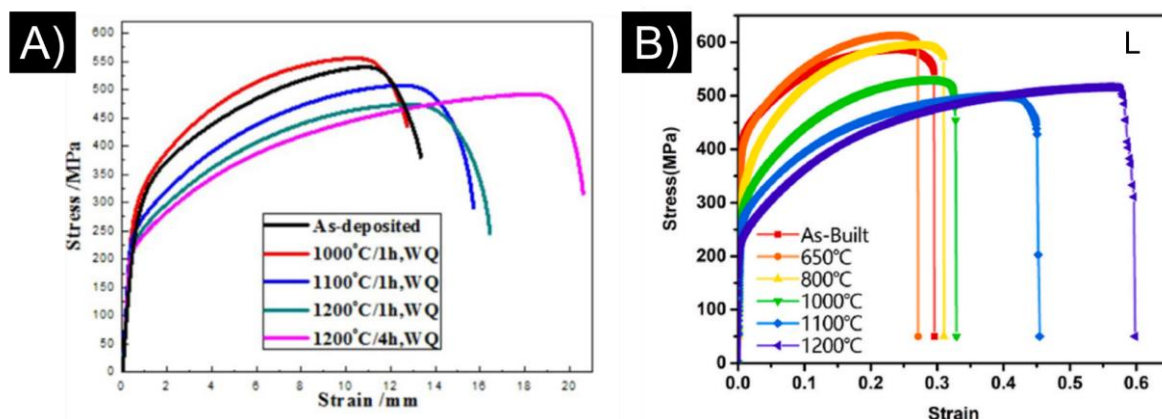


Figure 2.20 : Courbes de traction de l'acier 316L fabriqué par WAAM. Comparaison entre les états bruts de fabrication (« As-deposited » et « As-built »), et les états traités thermiquement à des températures allant de : (A) 1000 °C-1200 °C, d'après Chen *et al.* [59] ; (B) et 650 °C-1200 °C d'après Wang *et al.* [64].

2.3.4 Propriétés en fatigue

Les résultats de différentes études sur le comportement en fatigue sous air du 316L WAAM et WLAM à l'état brut de fabrication seront par la suite présentés.

Blinn *et al.* [73] ont comparé le comportement en fatigue de l'acier 316L élaboré par les procédés WLAM (FA-fil avec fusion laser) et FLLP (FA- lit de poudre avec fusion laser). Des essais de fatigue à grand nombre de cycles (HCF) ont été réalisés sur les deux matériaux afin de déterminer la limite d'endurance par la courbe S-N. Les conditions des essais sont un rapport de charge de $R = -1$ (en traction-compression), une fréquence de 2 Hz et une augmentation de la contrainte après 4500 cycles par palier de 10 MPa [73].

Les résultats présentés sur la Figure 2.21 montrent qu'à des niveaux de chargement supérieurs à 270 MPa, les éprouvettes WLAM présentent une durée de vie en fatigue légèrement supérieure à celle des éprouvettes issues du procédé FLLP. La tendance s'inverse à des niveaux de contraintes plus faibles, lorsqu'on s'approche du domaine d'endurance théorique défini à 10^6 cycles. De ce fait, la limite d'endurance à 10^6 cycles du matériau WLAM, estimée approximativement à 210 MPa (par ajustement linéaire), se révèle être inférieure à celle du matériau FLLP, également estimée à 230 MPa. Pour expliquer cet écart sur la performance en fatigue, Blinn *et al.* [73] l'associent à la présence, sur les faciès de rupture, d'inclusions non métalliques de taille plus importante dans les matériaux WLAM. Ces inclusions seraient à l'origine de l'apparition de sites d'amorçage précoces qui influencent grandement sur la durée de vie en fatigue du matériau. Blinn *et al.* [73] montrent ainsi que l'effet des défauts microstructuraux semble plus prononcé à des amplitudes de contrainte plus faibles, en particulier dans le régime de HCF. En analysant les pourcentages de transformation de l'austénite (paramagnétique) en α' -martensite (ferromagnétique) induite par la déformation, il montre, sur Figure 2.21, que l'augmentation de la fraction ferromagnétique $\Delta\xi$, qui semble liée à la tolérance des défauts, est plus importante pour le matériau WLAM.

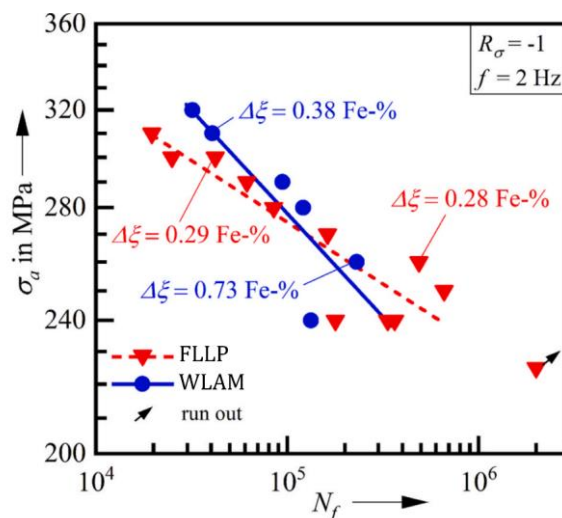


Figure 2.21 : Courbes S-N obtenues après des essais de fatigue réalisés sur des éprouvettes d'acier 316L élaborées par les procédés FLLP et WLAM. Indication de la fraction ferromagnétique ($\Delta\xi$) [73].

Bassis *et al.* [74,75] ont réalisé des essais de fatigue à grand nombre de cycles (HCF) pour comparer la durabilité de l'acier 316L fabriqué par le procédé WLAM avec le matériau conventionnel (AISI 316L). La courbe S-N présentée sur la Figure 2.22 donne l'évolution des amplitudes de contraintes par rapport au nombre de cycles à rupture. Ils ont identifié que le 316L élaboré par WLAM présente une limite d'endurance à 2.10^6 cycles inférieure à l'acier conventionnel (250 MPa contre 305 MPa). Cette différence constatée semble liée à la présence de la ferrite résiduelle et à la porosité inter-couches dans le 316L WLAM.

Cependant, le sens du prélèvement des éprouvettes et les conditions des essais de fatigue n'ont pas été mentionnés par les auteurs. Les propriétés mécaniques en traction du 316L WLAM de ces études ($R_m = 478$ MPa ; $R_{p0.2} = 291$ MPa) sont toutefois plus faibles que celles présentées dans la Figure 2.15.B par les autres auteurs qui ont également travaillé sur le 316L WLAM (R_m comprise entre 595 et 670 MPa, et $R_{p0.2}$ comprise entre 380 et 450 MPa).

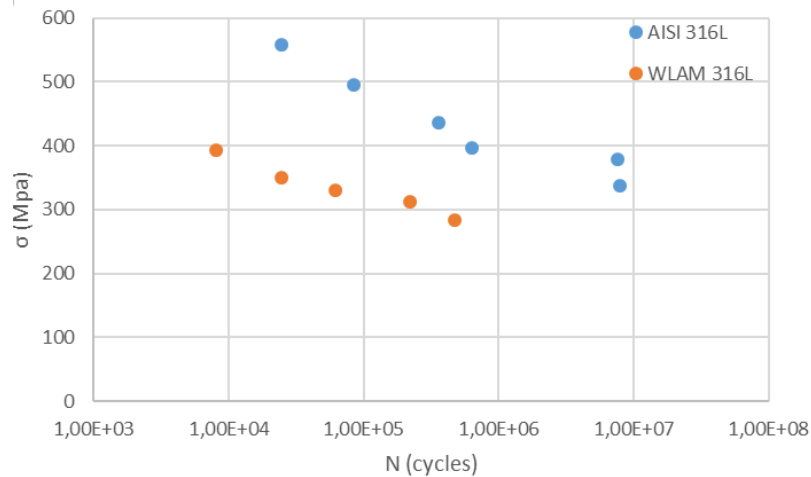


Figure 2.22 : Courbe S-N du 316L conventionnel (bleu) et WLAM (orange) [75].

L'amorçage des fissures par fatigue peut dépendre de différents facteurs comme les textures morphologique et cristallographique, l'état de surface des échantillons, les contraintes résiduelles du matériau et la présence de défauts. Les défauts de surface sont considérés comme des facteurs de premier ordre pour l'amorçage des fissures par fatigue, quand leur taille moyenne dépasse une valeur critique. Cette valeur critique est fortement influencée par la taille des grains du matériau [76]. Ce phénomène, appelé effet Kitagawa, est mis en évidence grâce à une courbe avec pour axe des ordonnées la contrainte à la rupture et en abscisse la racine carrée de l'aire des défauts de surface détectés à l'origine de l'amorce [77]. La Figure 2.23.A, montre que pour une taille de grains plus petite de $30 \mu\text{m}$, la chute sur la limite d'endurance, liée à la tolérance des défauts, apparaît à une taille de défaut plus faible d'environ $40 \mu\text{m}$. Tandis que pour le matériau à gros grains ($340 \mu\text{m}$), l'effet de la taille des défauts sur la limite en fatigue est plus faible. Ce résultat montre qu'à une taille de grains plus fine, l'effet d'une même taille de défaut est beaucoup plus néfaste sur la limite en fatigue, que lorsque la taille de grain est plus grande [76].

L'effet de la taille de défaut sur la limite d'endurance a également été étudié dans le cas de l'acier 316L élaboré par le procédé FLLP [78,79]. La Figure 2.23.B présente les courbes de Kitagawa-Takahashi obtenues après des essais de fatigue à $R=0.1$, représentant l'amplitude de contrainte (σ_{\max}) en fonction de la taille du défaut ($\sqrt{\text{aire}}$). Les deux auteurs retrouvent la même tendance de réduction de la limite d'endurance lorsque la taille de défaut atteint une valeur critique. La taille de grains du 316L FLLP dans ces études est comprise entre 34 et $50 \mu\text{m}$, et un effet de tolérance aux défauts sur la limite d'endurance devient visible à partir d'un diamètre de pores d'environ $20 \mu\text{m}$.

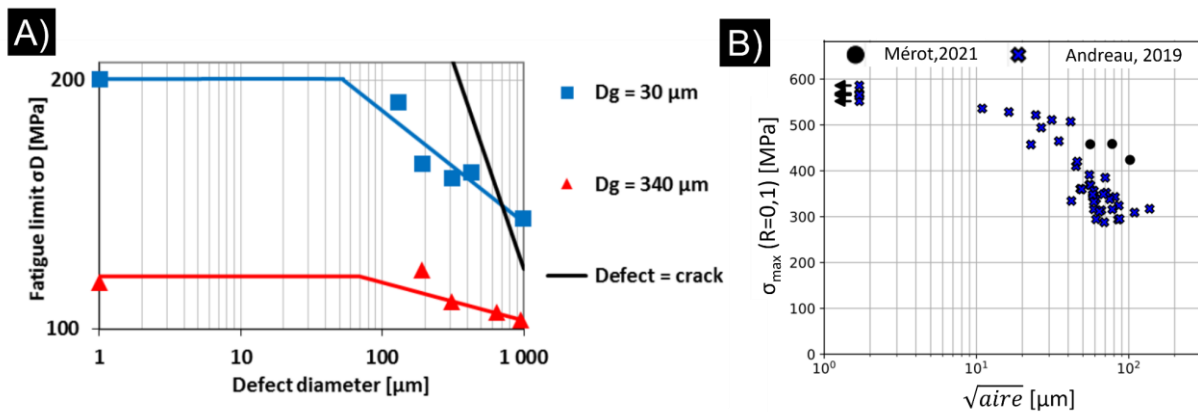


Figure 2.23 : (A) Effet de la taille des défauts sur la limite de fatigue pour différents microstructures d'un acier ARMCO [76]. (B) Diagramme de Kitagawa-Takahashi représentant la limite d'endurance en termes de contrainte maximale à 10^6 cycles en fonction de la taille du défaut pour l'acier 316L issu par FLLP d'après Andreau [79] et Mérot [78].

A ce stade, les travaux de la littérature sur le comportement en fatigue des matériaux élaborés par FA-fil sont peu nombreux. Il est donc nécessaire de continuer à étudier l'effet de la microstructure et des possibles défauts de fabrication sur la résistance en fatigue de ces matériaux. Comme mentionné précédemment, la taille critique des pores pouvant affecter la limite d'endurance dépend de la taille de grains. Une bonne maîtrise de ces deux paramètres lors du procédé de fabrication pourrait grandement améliorer la tenue en fatigue des pièces.

2.3.5 Synthèse : Propriétés de l'acier 316L WAAM et WLAM

Les aciers 316L WAAM et WLAM possèdent des microstructures différentes de celle du 316L conventionnel. Ces matériaux sont composés de grains dendritiques colonnaires et texturés majoritairement dans la direction $\langle 100 \rangle$, avec des lattes de ferrite δ résiduelles alignées selon la direction du gradient de température. Ils possèdent aussi des inclusions d'oxydes de Si et des inclusions de MnS. Selon le cycle thermique suivi pendant la fabrication, le 316L WAAM peut présenter une teneur plus ou moins importante en phase σ . De plus, des post-traitements thermiques réalisés sur le 316L WAAM ont montré que cette phase durcissante peut précipiter entre 600 °C et 1000 °C. En revanche, au-dessus de 1050 °C, une dissolution des phases secondaires (δ et σ) est observée, ainsi qu'une recristallisation des grains, qui peut être partielle ou totale.

Les essais de traction à l'état brut de fabrication montrent que le 316L WLAM a une limite d'élasticité et une contrainte maximale plus élevées que le WAAM, en raison de sa microstructure plus fine. Cela s'explique notamment par un taux de dépôt plus important et des vitesses de refroidissement plus faibles pour le WAAM. Les traitements thermiques d'homogénéisation réduisent considérablement la résistance mécanique en traction, du fait de la dissolution de la ferrite et de l'augmentation de la taille des grains.

À ce jour, il existe peu de données concernant le comportement en fatigue du 316L fabriqué par les techniques WAAM et WLAM. Certains auteurs ont proposé que les inclusions pourraient servir de sites d'amorçage des fissures, et que la présence de

défauts de fabrication, tels que la porosité, pourrait affecter la tenue en fatigue. Il est donc essentiel de réaliser des études plus poussées pour évaluer l'effet de ces caractéristiques microstructurales sur la durée de vie en fatigue des matériaux 316L WAAM et WLAM.

2.4 Oxydation des aciers inoxydables en milieu primaire

Des nombreuses recherches ont été menées sur l'oxydation de l'acier 316L conventionnel exposé en milieu primaire (MP) des réacteurs à eau sous pression (REP). Dans cette section, seront présentés les généralités sur les oxydes formés sur le 316L en milieu primaire, ainsi que les effets du matériau et de l'environnement sur la morphologie et cinétique de ces oxydes.

Lorsque l'acier inoxydable 316L conventionnel est exposé au milieu primaire, il s'oxyde et forme un oxyde duplex, comme illustré sur la Figure 2.24.A [22,25,26,80,81]. La couche d'oxyde externe est constituée de cristallites pyramidales de taille micrométrique. Les auteurs s'accordent à dire que ces cristallites sont de structure spinelle riche en fer [22,25]. Certains auteurs ont également identifié des enrichissements en Ni et Cr dans ces cristallites [25]. Cette couche est généralement décrite comme étant de la magnétite (Fe_3O_4) ou un oxyde de type NiFe_2O_4 [22,25,80].

La couche d'oxyde interne est quant à elle constituée de grains nanométriques en relation épitaxiale avec la matrice austénitique de l'acier [25,82,83]. Cet oxyde est riche en Cr et Fe, avec un rapport Cr/Fe > 1, et est généralement qualifié de FeCr_2O_4 [25,83,84]. Lorsque la surface du matériau est polie, l'interface entre l'oxyde externe et l'oxyde interne est généralement plane, tandis que celle entre l'oxyde interne et la matrice est rugueuse [25]. Il est probable que l'oxyde interne se développe de l'interface oxyde/métal vers la matrice du matériau. Pour le montrer, Maisonneuve [25] a déposé une grille d'or sur la surface du 316L conventionnel avant l'oxydation, la grille reste à l'interface oxyde externe /oxyde interne après l'oxydation en milieu primaire.

De nombreux auteurs ont observé un enrichissement en Ni à l'interface entre l'oxyde interne et le métal [22,25,83]. Shen *et al.* [83] proposent que cet enrichissement en Ni soit dû à l'oxydation sélective du Cr lors de la formation de la couche interne, repoussant ainsi le Ni dans le métal (Figure 2.24.B). D'autres auteurs considèrent que cet enrichissement en Ni proviendrait plutôt de l'appauvrissement en Cr et Fe à l'interface oxyde/métal, en raison de l'oxydation sélective de ces derniers pour former l'oxyde interne [85]. D'autres auteurs encore suggèrent que cet enrichissement en Ni peut être dû au fait que la vitesse de diffusion du Ni dans l'oxyde est beaucoup plus faible que celle du Fe [86]. L'oxydation préférentielle du Cr pourrait repousser le Ni vers le métal de base [87], tandis que le Fe diffuserait à travers l'oxyde pour former les cristallites d'oxyde de la couche externe [88]. En conséquence, la zone enrichie en Ni pourrait aussi agir comme une barrière pour la diffusion de l'oxygène et la croissance de l'oxyde interne vers le métal, d'après Pimentel [89].

Les mécanismes de formation de l'oxyde duplex à la surface des aciers inoxydables en milieu aqueux à haute température ont été étudiés par différents auteurs. Ils s'accordent sur le fait que la couche interne se forme par diffusion de l'oxygène vers l'interface

oxyde/métal, tandis que la couche externe se forme par dissolution du métal sous-jacent par diffusion des cations et dépôt des cations de Fe et Ni principalement (Figure 2.24.B) [26,83,90–92]. Chen *et al.* [93] proposent que la formation de la couche d'oxyde interne riche en Cr dans le 316L en milieu primaire est due à la dissolution sélective du Fe et du Ni de la matrice. Les coefficients de diffusion des cations métalliques dans l'oxyde diminuent dans l'ordre $Fe^{2+} > Ni^{2+} \gg Cr^{3+}$ [90].

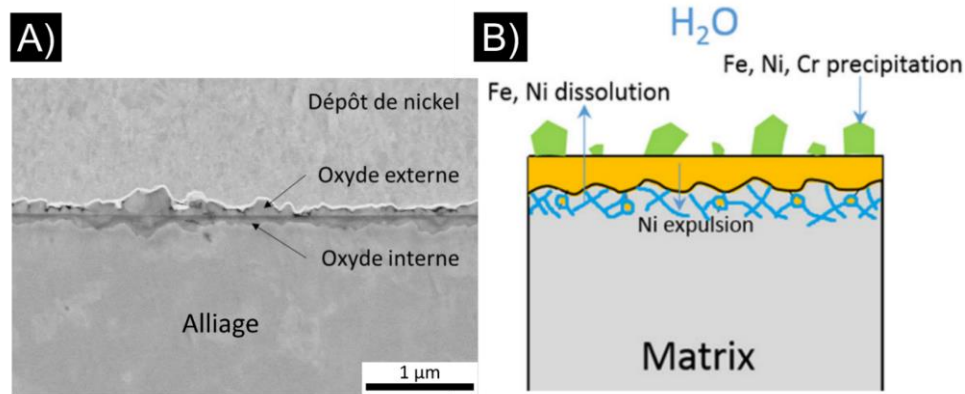


Figure 2.24 : (A) Micrographie MEB de couche d'oxyde duplex d'un acier 316L exposé en milieu primaire à 320 °C pendant 500h [81] (B) Schéma du mécanisme de formation de couche d'oxyde duplex du 316L en milieu primaire à 340 °C [83].

Cinétique d'oxydation

Des recherches ont été menées sur l'évolution de la couche d'oxyde interne de l'acier 316L en milieu primaire à haute température. Les auteurs s'accordent sur le fait que l'épaisseur de l'oxyde interne formé dans le matériau varie de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres pour des expositions allant jusqu'à des milliers d'heures, comme illustré sur la Figure 2.25. Cette observation permettrait de confirmer l'effet protecteur de l'oxyde interne [22,25–27,80,81,92]. Néanmoins, seul un nombre limité d'auteurs a proposé des lois concernant la cinétique d'oxydation.

Dans leur étude, Hanbury et Was [94] ont proposé que la couche d'oxyde interne croît selon une cinétique d'oxydation parabolique, le mécanisme d'oxydation étant contrôlé par la diffusion des espèces à travers l'oxyde. Néanmoins, il n'y a pas de consensus sur l'espèce dont la diffusion contrôle l'oxydation.

De Paula [22] a observé que l'épaisseur de la couche d'oxyde interne du 316L en MP à 340 °C augmente considérablement au cours des 150 premières heures d'oxydation et se stabilise ensuite à des épaisseurs de l'ordre de 120 nm (Figure 2.25). L'auteur propose une loi de croissance logarithmique de la forme $e = A + B \ln(t)$, où e représente l'épaisseur de l'oxyde interne et t le temps d'exposition.

En outre, Terachi *et al.* [80] ont étudié la cinétique d'oxydation de l'acier 316L dans un milieu primaire à 320 °C, entre 245 heures et 500 heures. L'auteur propose que les couches d'oxyde croissent de manière parabolique par diffusion, conformément à la théorie de Wagner [95]. En conséquence, Terachi [80] suppose que la cinétique d'oxydation soit régie par l'équation $x^2 = 2k_p t$, où x représente l'épaisseur de l'oxyde, k_p

désigne la constante parabolique et t signifie le temps d'exposition. La constante parabolique k_p varie entre 1.10^{-15} et 1.10^{-14} cm^2/s pour le 316L à 320 °C.

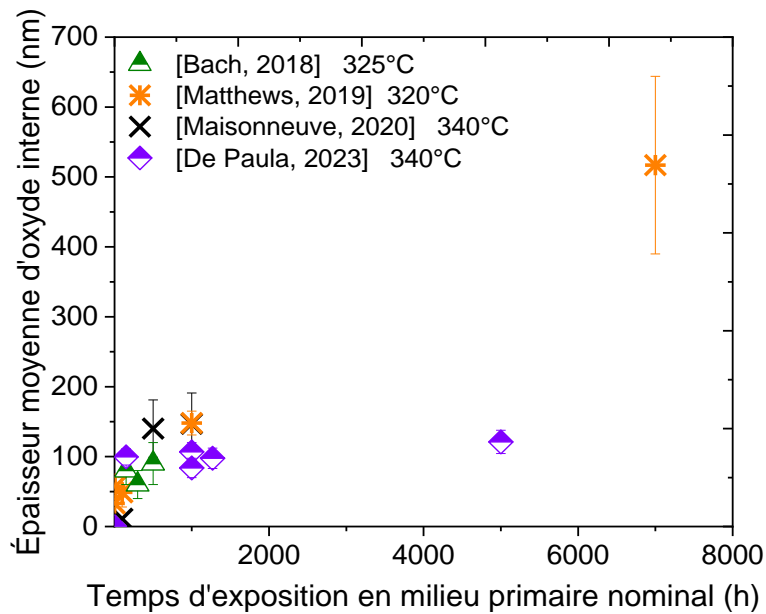


Figure 2.25 : Evolution de l'épaisseur moyenne d'oxyde interne dans le 316L en milieu primaire REP à différentes températures [22,25,27,81]

Oxydation localisée aux joints de grains

La formation de pénétrations d'oxyde se produit aux joints de grains de l'acier inoxydable 316L en milieu primaire [22,25,87,96]. La composition chimique des pénétrations intergranulaires d'oxyde est similaire à celle de l'oxyde de la couche interne. Matthews [96], Maisonneuve [25], De Paula [22], Lozano Perez [97] et Couvant *et al.* [98] ont mesuré la profondeur des pénétrations intergranulaires d'oxyde de l'acier 316L en milieu primaire REP à différentes températures. Les valeurs maximales des profondeurs de pénétrations d'oxyde intergranulaires reportées par les différents auteurs sont présentées sur la Figure 2.26. La profondeur de pénétration maximale se situe entre 150 nm et 1,7 μm , en fonction de la durée d'exposition et de la température. Ces résultats montrent que la profondeur de pénétration maximale des oxydes est plus importante pour de longues périodes d'exposition.

Il est important de noter que les différents auteurs n'utilisent pas les mêmes méthodes d'observation et les mêmes critères pour mesurer ces profondeurs. Certains auteurs, comme Couvant [98] et Matthews [96], mesurent la profondeur de pénétration depuis la surface de l'échantillon jusqu'à la pointe de la pénétration d'oxyde aux joints de grains. De Paula [22] et Maisonneuve [25] mesurent quant à eux la profondeur de pénétration en prenant comme origine la valeur moyenne de l'épaisseur de la couche d'oxyde interne (cette dernière étant intégrée dans les profondeurs de Couvant et Matthews). Lozano Perez [97] utilise la tomographie FIB pour observer les pénétrations d'oxyde et estimer ainsi leur profondeur maximale. Par conséquent, les valeurs diffèrent sensiblement d'un auteur à l'autre. Afin de faciliter les comparaisons, il est essentiel d'établir une technique d'observation et des critères communs.

Tous les joints de grains ne présentent pas de pénétrations intergranulaires d'oxyde. L'oxydation intergranulaire se produit principalement dans les joints de grains de forte désorientation (HAGB) [25,99]. De Paula [22] a examiné un matériau 316L conventionnel avec une taille de grains de 36 μm . Elle identifie environ 28 joints de grains par millimètre de l'échantillon. De manière similaire, Couvant [98] a rapporté avoir observé 40 joints de grains par millimètre. L'analyse faite par De Paula sur un échantillon de 5 mm (environ 140 joints de grains) a révélé seulement 6-14 % de joints de grains oxydés. Par ailleurs, Couvant, après avoir analysé un échantillon de 9 mm comprenant 360 joints de grains, a observé 6-10 % de joints de grains oxydés. Par conséquent, il est possible que le matériau 316L oxydé en milieu primaire REP ne présente que 6 à 14 % de joints de grains sensibles à l'oxydation localisée à 290 °C, 340 °C et 360 °C pour différents temps d'exposition, comme indiqué sur la Figure 2.26.

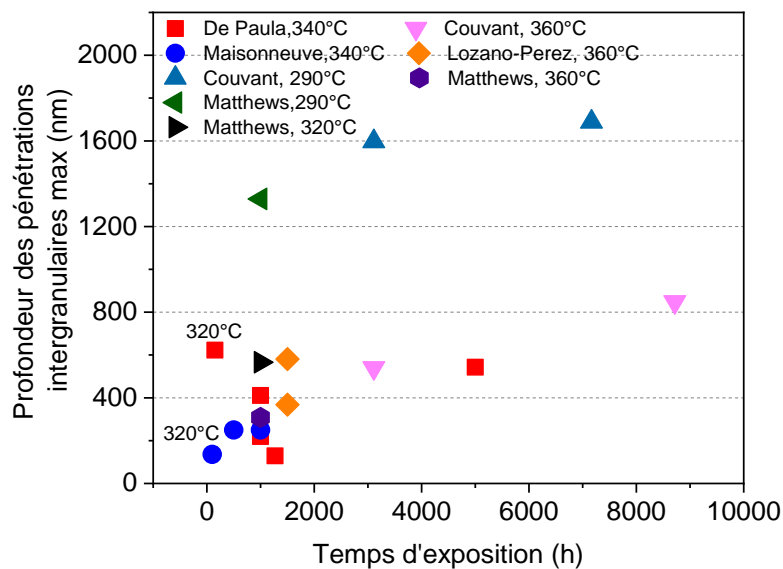


Figure 2.26 : Profondeurs maximales de pénétration intergranulaire reportées pour le 316L conventionnel à différents temps et températures en milieu primaire REP [22,25,96–98].

2.4.1 Effet des paramètres liés au matériau

L'oxydation des aciers inoxydables en milieu primaire peut être influencée par divers facteurs microstructuraux. Nous présentons ici une vue d'ensemble de certains de ces facteurs.

Effet de la teneur en Cr

La teneur en chrome de l'alliage peut avoir une influence sur l'épaisseur de la couche d'oxyde, et donc sur la cinétique d'oxydation des aciers inoxydables, ce qui confère un effet protecteur vis-à-vis de la corrosion. Des études sur l'effet du Cr ont été réalisées par Terachi [80] et Dumerval [92] en milieu primaire. Terachi *et al.* [80] ont réalisé des essais sur différentes nuances des aciers inoxydables en milieu primaire à 320 °C et ont fait varier la concentration de Cr de 5 à 20 % wt. Ils ont observé que pour des teneurs en Cr dans l'alliage plus élevées, l'épaisseur de la couche d'oxyde est plus fine (Figure 2.27.A), sa teneur en Cr est également plus élevée et la couche s'avère plus protectrice.

Dumerval [92] a mis en évidence l'effet protecteur du chrome dans l'oxyde en déterminant le coefficient de diffusion de l'oxygène (D_0) dans la couche d'oxyde interne. La Figure 2.27.B montre l'effet de la teneur en Cr dans l'oxyde interne sur le coefficient D_0 . Elle montre que pour des teneurs en Cr plus élevées, la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde interne est plus faible. L'augmentation de la teneur en Cr dans la couche interne va ainsi générer un apport en oxygène plus faible et réduire l'épaisseur de la couche d'oxyde.

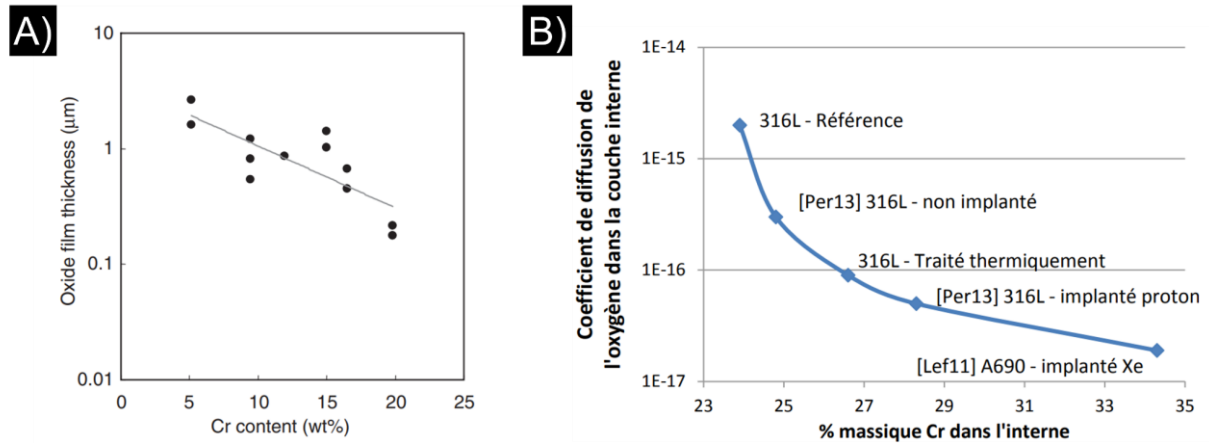


Figure 2.27 : (A) Effet de la concentration de Cr dans l'alliage sur l'épaisseur de la couche d'oxyde [80]. (B) Evolution du coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde avec la teneur en Cr dans la couche interne [92].

Effet de la ferrite

L'épaisseur de la couche d'oxyde interne formée sur la ferrite des aciers inoxydables en milieu primaire REP est plus fine que celle observée sur la phase austénitique [22,25,85,89,100] (Figure 2.28). L'épaisseur significativement plus fine de l'oxyde sur la ferrite est liée à la teneur en Cr plus élevée (environ 25 % massique dans la ferrite), qui favorise la formation d'une couche d'oxyde fine et riche en chrome, et donc plus protectrice [88]. De plus, l'interface ferrite/oxyde est beaucoup plus riche en nickel que l'interface oxyde/austénite [85,89]. Ce phénomène est bien mis en évidence sur la Figure 2.28.

Du point de vue de la corrosion, une attaque préférentielle de l'austénite par rapport à la ferrite δ dans les soudures de 304L est observée dans des environnements NaCl. Ceci est attribué à un appauvrissement local en Cr dans la matrice γ , près des interfaces δ/γ [101].

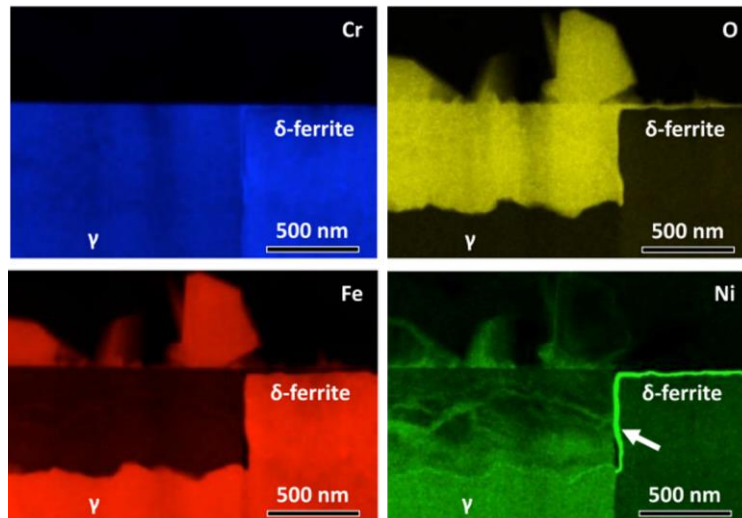


Figure 2.28 : Cartographie élémentaire de Cr, O, Fe et Ni des oxydes de surface formées sur l'austénite et ferrite δ d'un acier 304 oxydé en milieu primaire REP [89].

Effet de la taille de grains

La croissance des films d'oxyde étant fortement liée aux mécanismes de diffusion et de transport des espèces, les joints de grains pourraient, tout comme les dislocations, jouer un rôle accélérateur comme courts-circuits de diffusion. Soulas [26], lors d'une étude sur le 316L exposé en milieu primaire REP à 325 °C, propose que plus la taille des grains est faible, plus le nombre de courts-circuits de diffusion est important et plus l'épaisseur de la couche d'oxyde externe est importante. Cependant, il n'évoque pas d'effet sur la cinétique de l'oxyde interne.

Étant donné le manque d'études sur l'effet de la taille de grains sur la cinétique d'oxydation de l'acier inoxydable 316L en milieu primaire REP, nous nous référons à des recherches menées sur des matériaux austénitiques comme les alliages de nickel.

Wang *et al.* [102] ont évalué l'effet de la taille de grains et de la teneur en Cr sur la cinétique d'oxydation à 900 °C des alliages base Ni. L'auteur a observé que lorsque l'alliage contient moins de 12 % de Cr, la taille de grains devient un facteur important sur la cinétique d'oxydation. Les échantillons avec une taille de grains plus faible ont plus de chemins de diffusion pour former la couche protectrice de Cr_2O_3 en surface, et donc la prise de masse est supérieure.

Effet de l'orientation cristallographique

L'effet de l'orientation cristallographique sur la cinétique d'oxydation du 316L en milieu primaire REP a été documenté par quelques auteurs [26,27,81]. Matthews [27] a reporté que l'orientation $\langle 100 \rangle$ normale à la surface exposée s'est avérée favorable à une croissance plus marquée de l'oxyde dans le matériau 316L pour des durées d'exposition allant de 1000 à 7000 heures à 320 °C. Comme l'illustre la Figure 2.29, l'orientation $\langle 001 \rangle$, normale à la surface, est favorable à la croissance d'une couche d'oxyde interne plus épaisse que sur le grain orienté selon la direction $\langle 111 \rangle$. Cependant, à 290 °C,

l'auteur identifie des épaisseurs d'oxyde plus fines dans les grains ayant une orientation $\langle 100 \rangle$, normale à la surface [27].

D'autre part, Soulas [26] a observé que l'épaisseur de la couche d'oxyde interne sur un acier 316L exposé en milieu primaire REP à 325 °C, est plus importante sur les grains orientés suivant la direction $\langle 111 \rangle$ par rapport aux grains orientés $\langle 110 \rangle$. L'auteur propose que l'énergie d'interface entre un grain d'oxyde et un grain métallique orienté dans la direction $\langle 111 \rangle$ soit plus faible, de sorte que le taux de germination de l'oxyde serait plus rapide dans un grain orienté $\langle 111 \rangle$ que dans un grain orienté $\langle 110 \rangle$. Rappelons qu'à l'inverse de Matthews [27], Soulas a étudié l'effet de l'orientation cristallographique durant les premiers stades de l'oxydation (48 heures). Bach [81] a identifié des différences d'épaisseur de la couche d'oxyde interne selon l'orientation cristallographique à 320 °C pendant 500h.

Bien que tous les auteurs s'accordent à dire que l'orientation cristallographique a une influence sur la cinétique d'oxydation, il est difficile d'établir une tendance, compte tenu de l'impact potentiel d'autres variables telles que la température. À ce jour, aucun auteur n'a évalué l'effet de l'orientation cristallographique sur l'oxydation du 316L exposé en milieu primaire à 340 °C.

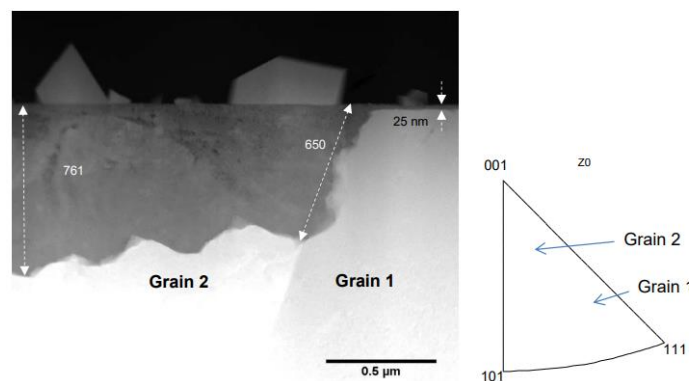


Figure 2.29 : Effet de l'orientation cristalline sur l'épaisseur d'oxyde interne d'un échantillon 316L exposé en milieu primaire REP à 320 °C pendant 1000h [27].

Effet des hétérogénéités chimiques

A notre connaissance, il y a relativement peu d'études évaluant l'effet de la chimie des joints de grains sur la cinétique d'oxydation intergranulaire en milieu primaire REP des aciers inoxydables austénitiques.

La teneur élevée en inclusions d'oxydes riches en Si pourrait avoir un effet négatif sur la résistance à l'oxydation et à la fissuration des joints de grains [103,104]. Le Si peut être facilement oxydé en SiO₂ qui est très soluble dans l'eau à haute température, et donc la dissolution des oxydes de Si peut accélérer l'oxydation intergranulaire, si ceux-ci sont localisés aux joint des grains. Zhang *et al.* [104] proposent que la dissolution des oxydes de Si aux joints de grains, produirait un oxyde intergranulaire poreux, ce qui accentuerait l'oxydation intergranulaire. Li *et al.* [103] ont proposé que le Si peut diminuer la résistance du film d'oxyde et augmenter la tendance à l'oxydation intergranulaire des joints de grains.

Zhang *et al.* [104] ont étudié la résistance à la corrosion et à la CSC d'un acier 304L fabriqué par FLLP dans le milieu primaire REP à 320 °C. Les auteurs constatent que l'acier fabriqué par FLLP a une meilleure résistance à l'oxydation intergranulaire que le matériau conventionnel. Le matériau issu par FLLP présente des pénétrations intergranulaires d'oxyde d'environ 0,75 µm, tandis que le matériau conventionnel présente des pénétrations d'oxyde d'environ 1,2-1,4 µm. Une teneur plus élevée en Mo dans l'acier issu du procédé FLLP en serait la cause. Ils proposent que le Mo pourrait jouer le rôle de stabilisateur de la couche d'oxyde protectrice. De plus, l'acier issu du procédé FLLP contient moins de Si et de Mn que le matériau conventionnel, ce qui pourrait également améliorer la résistance à l'oxydation.

2.4.2 Effet du milieu

Le milieu primaire REP est de l'eau pure avec des fractions de bore, de lithium et d'hydrogène dissous. De l'hydrogène (autour de 25-30 cm³/kg H₂O) est ajouté pour équilibrer la radiolyse de l'eau. L'acide borique (H₃BO₃) est ajouté pour capter les neutrons, et l'hydroxyde de lithium (LiOH) pour stabiliser le pH vers la neutralité [105]. La température de fonctionnement peut varier entre 290 °C et 360 °C.

Effet de la température

Comme l'illustre la Figure 2.26, la température peut exercer une influence sur les profondeurs des pénétrations intergranulaires d'oxydes. Couvant [98] a démontré qu'à des températures élevées (360 °C), les profondeurs des pénétrations intergranulaires et la densité des joints de grains oxydés sont plus faibles que celles mesurées à 290 °C. Matthews [96] a également observé qu'à 290 °C, les pénétrations d'oxyde sont environ trois fois plus profondes qu'à 320 °C et 360 °C. De même, Matthews [27] montre que les matériaux exposés à 360 °C, présentent des épaisseurs de couche d'oxyde interne inférieures à celles des matériaux exposés à 290 °C.

Effet de la composition du milieu

Terachi [80] a réalisé des essais d'oxydation du 316 en milieu primaire à 320 °C. Il montre que l'épaisseur de la couche d'oxyde semble légèrement augmenter avec la teneur en hydrogène dissous (Figure 2.30). Il montre également que la concentration en bore ne semble pas avoir d'effet significatif sur l'oxydation.

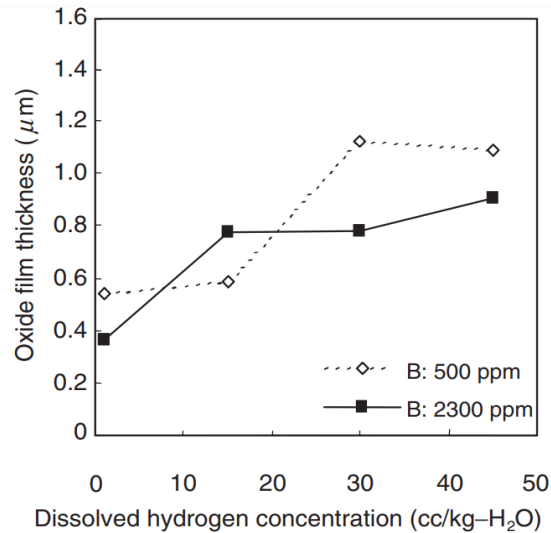


Figure 2.30 : Effet de l'hydrogène dissous et de la concentration de bore sur l'épaisseur de la couche d'oxyde du 316L en MP à 320 °C [80].

2.4.3 Synthèse : Oxydation du 316L en milieu primaire REP

L'acier inoxydable 316L s'oxyde en formant une couche duplex après une exposition en milieu primaire REP. La Figure 2.31 présente un schéma récapitulatif de la morphologie des oxydes. La couche d'oxyde externe est constituée de cristallites d'oxyde spinelle riche en Fe, avec des enrichissements en Ni, et la couche d'oxyde interne d'un oxyde riche en Cr de structure spinelle. Des pénétrations intergranulaires d'oxyde se forment et leur composition est similaire à celle de l'oxyde interne. Un enrichissement en Ni est toujours identifié à l'interface entre l'oxyde interne et la matrice, ainsi qu'autour et en avant de la pénétration intergranulaire d'oxyde.

Certains aspects microstructuraux peuvent influencer la cinétique d'oxydation de ces aciers en milieu primaire. Il s'agit entre autres des proportions de phases en présence (austénite ou ferrite), de la teneur en chrome de l'alliage, de l'orientation cristallographique, de la taille de grains et des hétérogénéités chimiques aux joints de grains.

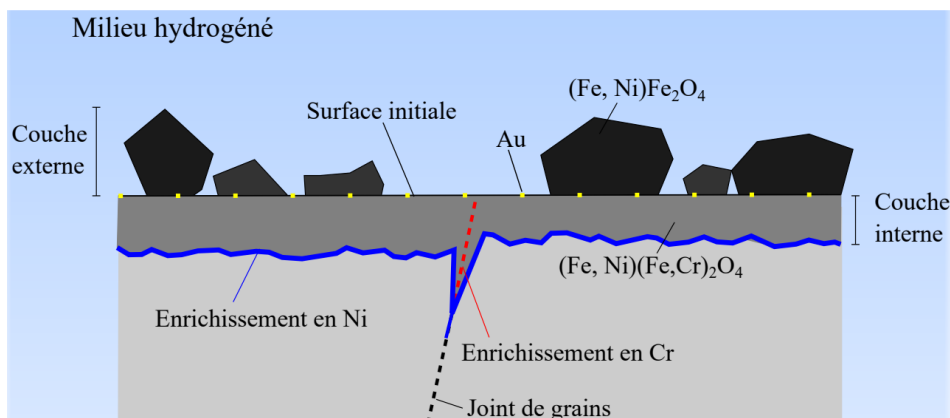


Figure 2.31 : Schéma récapitulatif des oxydes formés en surface d'un acier 316L conventionnel en milieu primaire de REP [22].

2.5 La corrosion sous contrainte des aciers inoxydables en milieu primaire

La fissuration par corrosion sous contrainte (CSC) résulte de l'effet combiné de trois facteurs : le matériau, la mécanique et l'environnement. En raison de sa complexité, il est parfois difficile de comprendre les mécanismes à l'origine de cette fissuration. Cette section a pour but de mettre en évidence les paramètres qui influencent la résistance à la CSC des aciers inoxydables austénitiques et des soudures en acier inoxydable, ainsi que les principaux modèles de fissuration en milieu primaire REP.

2.5.1 Etapes de la CSC

La résistance à la CSC des aciers inoxydables en milieu primaire a été largement étudiée. Ils peuvent être sensibles à la fissuration intergranulaire (IGSCC), comme l'illustre la Figure 2.32.A, mais aussi à la fissuration transgranulaire (TGSCC) sous certaines conditions (Figure 2.32.B) [20,106].

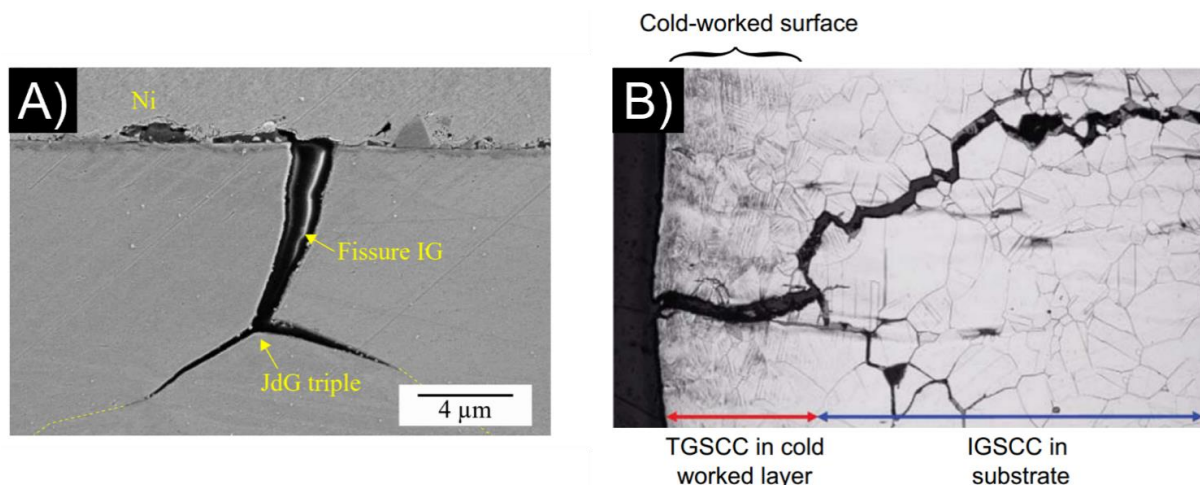


Figure 2.32 : (A) Fissure intergranulaire (IG) formée en milieu primaire REP à 340 °C dans un acier 316L conventionnel [22]. (B) Amorçage d'une fissure transgranulaire (dans une zone écrouie) et propagation intergranulaire d'un acier inoxydable [106].

La fissuration par CSC est généralement divisée en deux grandes étapes : l'amorçage et la propagation. La Figure 2.33 présente les différentes étapes de fissuration d'après Staehle [106] et telles que décrites par De Paula lors d'un essai de CSC de traction lente réalisé sur 316L conventionnel [107].

L'étape d'amorçage est souvent précédée d'une phase d'incubation pendant laquelle des précurseurs se mettent en place, comme par exemple la formation des pénétrations d'oxydes intergranulaires. D'après De Paula [22,107], l'incubation est caractérisée par les premières pénétrations d'oxyde, suivie de l'étape d'amorçage au cours de laquelle ont lieu les premières ruptures des pénétrations d'oxyde. L'amorçage intervient lorsque le critère couplé de la contrainte locale (σ_{local}) normale au joint de grains et de la profondeur d'oxydation au joint de grain (P_{IG}), atteint une valeur critique. Ce critère a été défini par

Wehbi [99] et repris par Couvant [108], et peut se décrire comme suit : $(P_{IG}, \sigma_{local}) > (P_{IG}, \sigma_{local})_{critique}$.

Finalement la phase de propagation lente est caractérisée par un stade où les amorces de fissures commencent à devenir plus profondes, jusqu'à ce que le facteur d'intensité des contraintes devienne supérieur à une valeur critique. Ensuite, survient l'étape de propagation rapide qui peut entraîner la rupture du composant.

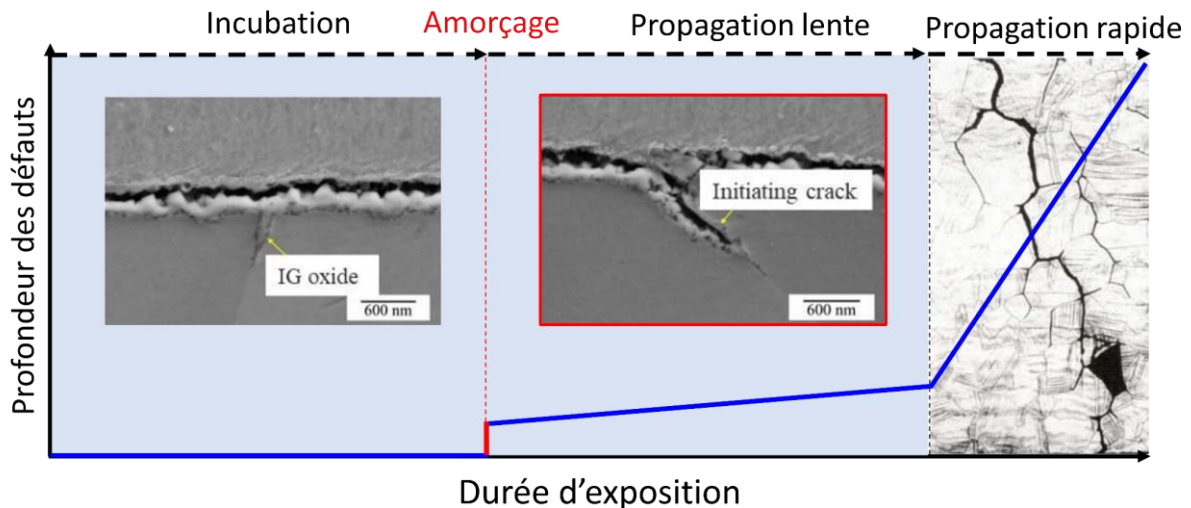


Figure 2.33 : Représentation schématique du phénomène de fissuration par CSC d'après Staehle [106]. Description imagée du phénomène lors d'un essai de CSC par traction lente, par De Paula [107], et étape de propagation rapide d'une fissure intergranulaire d'après Couvant et al. [24].

Les critères de définition d'une amorce de fissure et d'une fissure se propageant varient en fonction de la technique de mesure et de caractérisation utilisée. Ces critères peuvent conduire à des valeurs de quelques centaines de nanomètres à des dizaines de micromètres de profondeur de fissure. Dans cette étude, nous continuerons à utiliser les mêmes critères que ceux établis dans les travaux précédents menés au S2CM/LECA [22,25,107]. Les travaux les plus récents de De Paula [107] sur le 316L conventionnel observé après des essais d'amorçage par traction lente en milieu primaire REP définissent une amorce de fissure comme un joint de grains oxydé et rompu sur une profondeur inférieure à 2 μm , et une fissure lorsque sa profondeur est supérieure à 2 μm . Ces critères seront adoptés pour ce travail de thèse pour définir les défauts identifiés. Ils seront présentés en détail dans le Chapitre 5.

Les essais d'amorçage et de propagation reportés dans la littérature sur le 316L en milieu primaire REP font état d'une fissuration majoritairement intergranulaire [22,25]. Cependant, comme mentionné précédemment, la CSC peut se développer sous la forme de fissure transgranulaire (TGSCC). Ce phénomène s'observe principalement dans les soudures et dans les cas où le matériau est fortement écroui, comme vu sur la Figure 2.32 [106].

Ainsi, Kaneshima *et al.* [109] ont démontré lors d'essais de CSC en traction lente à une vitesse de déformation de $8,3 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$, sur un acier 316L embouti en V exposé en milieu primaire REP à 360 °C, que le mode de rupture des amorces de fissures est

intergranulaire. D'après Couvant *et al.* [98], la déformation plastique du matériau faciliterait l'oxydation de bandes de cisaillement émergeant à la surface, favorisant ainsi l'amorçage transgranulaires lors des essais de CSC. Fujimoto *et al.* [110] ont reporté la présence de fissures transgranulaires aux bandes de glissement émergentes d'un acier 316L écroui entre 20 et 40 %, lors des essais de traction lente à $5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ en milieu primaire REP à 340 °C et 360 °C. L'auteur indique que pour que la fissuration transgranulaire ait lieu, les bandes de glissement doivent être orientées dans la direction normale au joint de grains.

2.5.2 Effet des paramètres liés au matériau

Cette section présente quelques facteurs microstructuraux susceptibles d'influencer la sensibilité à la fissuration par corrosion sous contrainte (CSC). En raison du peu de résultats portant sur des essais d'amorçage, les conclusions des études de propagation seront incluses. Par ailleurs, le comportement en CSC en milieu primaire des aciers inoxydables fabriqués par les procédés FA-fil n'est pas traité dans la littérature, des résultats des aciers fabriqués par FLLP et par méthode conventionnelle seront donc présentés. Tous les travaux cités ont été menés en milieu primaire REP. Dans le cas contraire, cela sera signalé.

Effet de la nature des joints de grains

Les études sur des matériaux austénitiques s'accordent pour conclure que les joints de grains de forte désorientation (HAGB) sont plus sensibles à la CSC, que les joints de grains de faible désorientation (LAGB) et les joints spéciaux [25,99,111,112]. C'est à mettre en parallèle du résultat de Wehbi [99] qui a montré que les joints HAGB sont également plus sensibles à l'oxydation intergranulaire, considérée comme précurseur à la CSC. D'après Que *et al.* [111,113], les processus diffusionnels seraient plus rapides dans les joints HAGB, favorisant ainsi l'oxydation intergranulaire. Maisonneuve [25] a montré que seuls les joints de grains de forte désorientation présentent des fissures intergranulaires de CSC, après un essai de traction lente sur un acier inoxydable 316L exposé en milieu primaire REP à 340 °C.

Lors d'essais de CSC en milieu primaire REB (Réacteur à eau bouillante) à 288 °C avec des chlorures, Que *et al.* [111] ont montré qu'un traitement d'homogénéisation à 1200 °C d'un acier 316L fabriqué par FLLP, entraîne une transformation des joints LAGB en joints HAGB, favorisant ainsi la sensibilité à la CSC.

Effet de la morphologie des grains et de leur taille

Les matériaux fabriqués par FA-fil, selon leur état métallurgique, peuvent présenter une microstructure hétérogène associée ou non à une texture morphologique et cristallographique. Par ailleurs, la taille de grain est supérieure à celle des alliages issus de la fabrication conventionnelle et peut atteindre une dimension millimétrique selon la direction de solidification.

Lorsque les dimensions représentatives de la microstructure (comme la taille de grains) atteignent plusieurs centaines de microns voire plus, la question du volume ou de la surface testée pendant les essais se posent. En effet, dans beaucoup de cas, la taille des échantillons ne permet pas de tester un volume suffisant (le Volume Élémentaire Représentatif ou VER) qui peut atteindre quelques cm³. Ce VER est donc supérieur au volume souvent utilisé pour les essais d'amorçage et propagation par CSC [114], ce qui rend difficile de s'affranchir des effets de prélèvement des échantillons et de caractériser le comportement moyen du matériau. Ainsi, l'étude du comportement en CSC des matériaux à grains de plusieurs centaines de microns et/ou à texture morphologique induit de la dispersion dans les résultats des essais d'amorçage et de propagation.

Dans leur étude sur la fissuration par CSC des alliages soudés à base de nickel, Mills et Brown [115] ont observé que les vitesses de propagation (CGR) varient de 2 à 5 fois pour des échantillons d'un même lot de soudures. Toutefois, malgré cette dispersion due à la taille des grains pouvant atteindre le mm dans la direction de solidification, les chercheurs ont observé que la vitesse de propagation globale est environ deux fois plus élevée lorsque le matériau est sollicité à 90° de la direction de solidification, par rapport à une sollicitation parallèle. D'après Scott *et al.* [116], l'amorçage de fissures intergranulaires est plus prononcé lorsque la direction de sollicitation est perpendiculaire à la direction de croissance des dendrites. Des études de propagation menées par Guerre *et al.* [117] sur des soudures d'alliages à base de nickel indiquent que lorsque le matériau est soumis à une contrainte dans une direction perpendiculaire aux grains colonnaires, la fissuration est systématique et la longueur de ces fissures est significativement plus importante que lorsque le matériau est soumis à une contrainte dans une direction parallèle aux grains allongés.

Les matériaux avec des microstructures colonnaires de solidification présentent normalement une plus grande résistance à la CSC lorsqu'ils sont sollicités le long de la direction de solidification, que lorsqu'ils sont sollicités perpendiculairement. Cela s'explique par le fait qu'il y a moins de joints de grains dont l'orientation est favorable à être fortement chargé lorsque le matériau est sollicité le long de la BD [104]. Lou *et al.* [118] ont constaté que la propagation selon la direction BD est beaucoup plus rapide pour un acier inoxydable FLLP 316L dans l'eau à 288 °C

Afin d'évaluer l'effet de la taille des grains sur la fissuration intergranulaire par corrosion sous contrainte (IGSCC), West et Was [119] ont effectué des essais de traction lente dans de l'eau supercritique à 500 °C sur un alliage de nickel (alliage 690) et sur de l'acier 316L, avec différentes tailles de grains. Comme l'illustre la Figure 2.34, la longueur moyenne des fissures augmente avec la taille des grains, pour les deux matériaux. Cette augmentation peut être attribuable à la plus faible densité de jonctions triples, qui agissent comme un site de blocage de la propagation des fissures. La présence d'un plus grand nombre de joints de grains par surface, dans les échantillons ayant une taille de grains plus petite, entraîne une plus grande quantité de sites d'amorçage. Toutefois, ce résultat est à nuancer par le fait que les conditions d'essais ne permettent pas de s'affranchir de l'effet de la résistance mécanique de l'alliage qui va également évoluer avec la taille de grains.

Ainsi, la question de la localisation des échantillons et de la direction de sollicitation doit être soulevée lors de l'analyse des résultats obtenus sur les matériaux WAAM et WLAM, qui présentent une microstructure hétérogène avec une grande taille de grains.

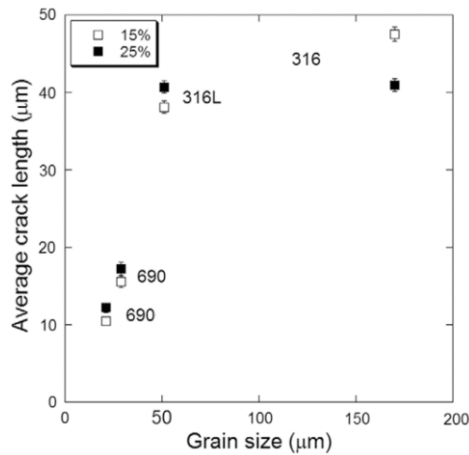


Figure 2.34 : Influence de la taille de grains sur la longueur des fissures de CSC à 15 % et 25 % de déformation, d'un acier 316L et d'un alliage 690 [119].

Effet de la ferrite

Les aciers élaborés par WAAM et WLAM comme les alliages de soudage ou ceux coulés / forgés contiennent, généralement, quelques pourcents de ferrite [38]. Des auteurs ont mis en évidence un effet néfaste de la ferrite sur la résistance à la CSC. Kaneshima *et al.* [109] ont réalisé des essais de CSC en traction lente ($5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) jusqu'à rupture sur un acier austénitique à différents taux de ferrite, exposé en milieu primaire à 360 °C. Ils ont déterminé la sensibilité à la CSC par la mesure de la réduction d'aire. Des aciers contenant un taux de ferrite compris entre 15 % et 22 % sont plus sensibles à la CSC que le matériau contenant 8 % de ferrite. Tribouloy *et al.* [120] ont effectué des essais de propagation à 360 °C sur l'acier 304L (5 % de ferrite) et 316L (1 % de ferrite). Ils concluent que l'une des raisons pour laquelle l'acier 316L présente une meilleure résistance à la CSC est le taux de ferrite plus faible de cet alliage en accord avec les conclusions de l'étude menée par Kaneshima [109].

D'autres auteurs n'ont pas identifié un effet de la ferrite sur la CSC. De Paula [22] a identifié des fissures nanométriques dans l'oxyde à l'aplomb d'un joint ferrite/austénite lors d'essais de traction lente à 340 °C sur un acier 316L conventionnel. L'auteur indique que ces nano-fissures ne sont pas considérées comme des fissures de CSC, car leur profondeur ne dépasse pas l'épaisseur de la couche d'oxyde interne. La ferrite n'est donc pas un site préférentiel pour l'amorçage des fissures de CSC. De la même façon, Wang *et al.* [121] n'ont pas identifié d'effet néfaste de la ferrite sur la fissuration et la propagation des fissures par CSC d'un acier inoxydable 308L soudé, contenant environ 10 % de ferrite, et exposé en milieu primaire à 325 °C lors des essais de propagation (CT).

A contrario, Wang *et al.* [122] proposent, après des essais de propagation dans l'eau oxygénée et chlorurée à 325 °C, que la ferrite répartie dans la matrice d'un acier inoxydable 321 favorise le ramification des fissures et réduit le facteur d'intensité des

contraintes (K) à la pointe de la fissure principale. Il en résulte une réduction de la vitesse de propagation des fissures de CSC. Cet effet de ramification en contact avec la ferrite est présenté sur la Figure 2.35. [123,124] et dépend de l'orientation du joint ferrite/ austénite par rapport au plan de fissuration. Ainsi, lorsque l'interface ferrite/austénite est parallèle au plan de propagation, la fissuration est favorisée [89]. D'après Abe et Watanabe [125], qui ont travaillé sur des soudures d'acier 316L exposé en milieu REB, la bonne résistance à la corrosion de la ferrite, ainsi que sa morphologie en forme de réseau, induisent une meilleure résistance à la propagation des fissures par CSC aux interfaces ferrite/austénite, par rapport aux joints de grains austénitiques.

Wu *et al.* [126] ont réalisé une simulation numérique pour évaluer l'effet de la ferrite sur la concentration de contrainte en pointe de fissure de CSC de soudures d'aciers inoxydables exposées en eau à haute température. En accord avec Wang [122], l'auteur suggère que la contrainte et la déformation plastique en pointe des fissures est réduite par la présence de la ferrite δ . Cependant, cet effet dépend de la forme de la δ -ferrite, la contrainte augmente avec le rapport d'aspect de la ferrite δ . En effet, l'interface entre la ferrite et l'austénite est connue pour être une région de concentration des contraintes et d'incompatibilité de déformation.

Yang *et al.* [127] ont caractérisé la fissuration par CSC d'un acier 316L fabriqué par FLLP et contenant entre 0,6 et 2,1 % de ferrite. Le matériau a été irradié aux protons et par la suite soumis à un essai de traction lente ($\dot{\epsilon} = 1 \times 10^{-7} s^{-1}$) en milieu REB à 288 °C avec des sulfates. Après essai, l'auteur a identifié principalement des fissures transgranulaires (TGSCC) dans la zone contenant un grand nombre de ferrite. Il propose que l'apparition de ces fissures TGSCC serait due à la présence de fortes contraintes locales près de la ferrite induite par l'interaction dislocation-ferrite au voisinage des joints de grains. Cette localisation des contraintes serait donc à l'origine de l'amorçage des fissures le long de l'interface ferrite-austénite.

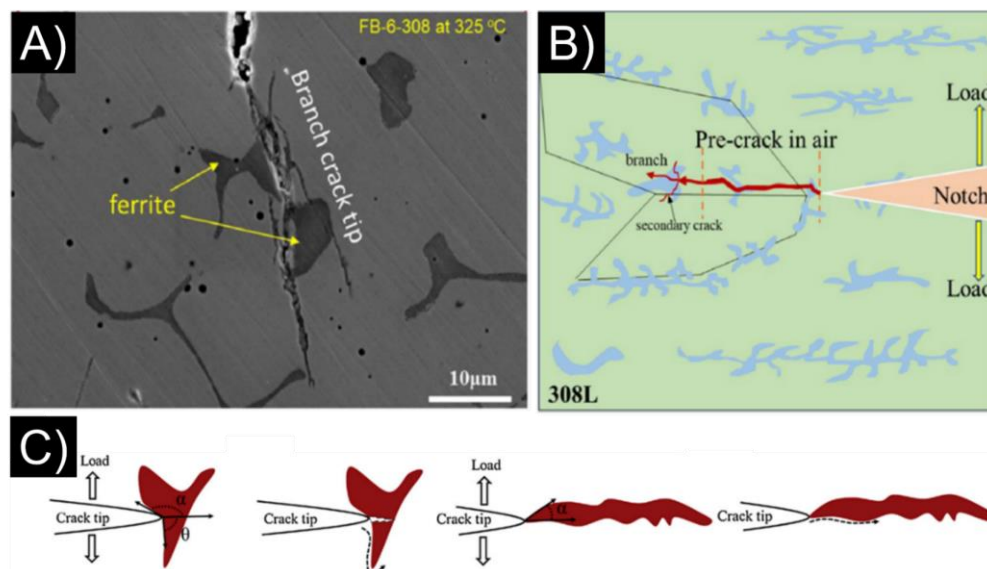


Figure 2.35. (A) Observation MEB d'une pointe de fissure de CSC dans l'acier 308L exposé en milieu primaire à 325 °C. (B) Schéma illustrant la propagation de fissure de CSC et sa ramification au contact d'un réseau de ferrite. (C) Schéma montrant l'effet de l'angle d'intersection entre une fissure et la phase δ [123,124].

Effet des inclusions et de la chimie des joints de grains

L'effet des inclusions sur la propagation des fissures de CSC a été étudié principalement sur des aciers fabriqués par FLLP. Que *et al.* [111] ont réalisé des essais de CSC sur des éprouvettes U-bend en acier 316L fabriqué par FLLP. La sensibilité à la fissuration a été testée par des expositions à de l'eau contenant de l'oxygène (10 wppm) et des chlorures (100 wppm), à 288 °C. Les auteurs ont observé que les inclusions d'oxyde riches en Si, et alignées le long des joints de grains de forte désorientation, constituent des chemins privilégiés pour la propagation des fissures de CSC (Figure 2.36).

Lou *et al.* [128] ont effectué des essais de propagation de fissures sur un échantillon d'acier 316L fabriqué par FLLP, et exposé dans un milieu simulant l'eau bouillante (REB) à 288 °C. L'auteur a évalué différents traitements de recristallisation, qui ont entraîné une augmentation de la taille des inclusions intergranulaires. Suite à des essais de propagation (CT), l'auteur conclut que les inclusions d'oxyde riches en silicium semblent se dissoudre au contact de l'oxygène qui diffuse aux joints de grains, favorisant ainsi l'oxydation intergranulaire et réduisant la résistance à l'IGSCC.

Zhang *et al.* [104] ont réalisé des essais de traction lente ($\dot{\epsilon} = 5 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$) sur un acier 304L fabriqué par FLLP à 320 °C. Ils ont évalué l'effet d'un traitement thermique d'homogénéisation à 1200 °C/30 minutes, et comparé à un 304L forgé. L'auteur a identifié que le pourcentage de joints de grains fissurés est comparable entre le matériau FLLP homogénéisé et le conventionnel, d'environ 30 %, mais supérieur au 304L FLLP brut de fabrication, dont seulement 12 % des joints des grains ont présenté des fissures. Ils proposent que l'effet combiné des cellules de dislocation et des inclusions, pourrait bloquer le mouvement des dislocations dans la matrice, et éviter leur accumulation aux joints de grains, réduisant ainsi la sensibilité à l'amorçage de fissures intergranulaires (IGSCC) dans le matériau FLLP brut de fabrication.

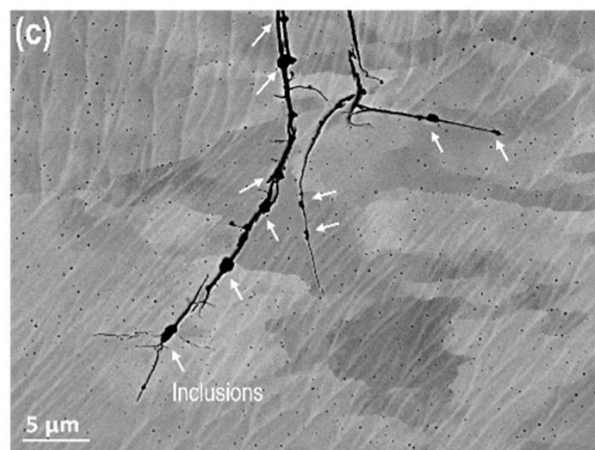


Figure 2.36 : Micrographie MEB d'un acier 316L fabriqué par FLLP mettant en évidence l'effet sensibilisant des inclusions alignées sur la propagation des fissures de CSC, d'après Que et al. [111].

Si l'on s'intéresse désormais à l'effet de la chimie du joint de grain, la littérature montre des effets contradictoires sur l'effet du soufre, du silicium et du phosphore. West *et al.* [129] ont montré que des excès de soufre aussi faibles que 0,006 % massique dans

l'alliage, peuvent réduire d'un ordre de grandeur les taux de croissance de fissures de CSC dans un acier inoxydable 304L dans de l'eau hydrogénée à 338 °C alors que l'alliage qui contient moins de soufre est plus sensible. Li *et al.* [103] indiquent qu'une teneur élevée en Si pourrait favoriser la croissance des fissures de CSC d'un acier inoxydable avec 12 %Cr et 28 %Ni dans l'eau primaire du REP. Li *et al.* [103] ont étudié l'alliage 316L enrichi en P et S pour évaluer l'effet de ces deux éléments. Ils montrent que ni le P ni le S n'ont favorisé de manière significative la fissuration intergranulaire, aucune fissuration intergranulaire n'ayant été observée. Les mécanismes à l'origine de ces effets ne sont pas connus.

En conclusion, la présence d'inclusions et/ou la chimie du joint de grains peut avoir un effet significatif sur le comportement en CSC en milieu primaire. Ce résultat confirme qu'il est important de bien caractériser les matériaux de l'étude sachant que le procédé de fabrication comme les traitements thermiques peuvent modifier de façon significative la chimie des joints de grains et/ou la population d'inclusions.

2.5.3 Effet du milieu

Effet de la température

L'amorçage et la propagation de fissures de CSC sont des phénomènes réputés thermiquement activés, notamment pour les alliages à base de nickel qui ont été beaucoup étudiés. Différentes recherches ont montré que la vitesse de propagation de fissures de CSC (CGR) augmente également avec la température [130-133] pour les aciers inoxydables, comme l'illustre la Figure 2.37.A, d'après Terachi *et al.* [130]. Toutefois, Moss *et al.* [134], et Meisnar *et al.* [135], ont reporté un comportement non linéaire avec la température entre 250-360 °C, avec un pic de sensibilité autour de 320 °C (Figure 2.37.B), ce comportement pouvant différer selon l'état d'écrouissage du matériau.

D'après Meisnar *et al.* [135], ce pic de sensibilité à la corrosion sous contrainte (CSC) serait dû à l'interaction entre deux facteurs : les mécanismes de diffusion thermiquement activés et la réponse mécanique du matériau notamment en pointe de la fissure. À basse température, le matériau est moins ductile et se déforme moins, ce qui entraîne une concentration des contraintes plus élevée et une plus faible pénétration d'oxyde en pointe de la fissure. À des températures plus élevées, la diffusion est plus rapide et le matériau est plus ductile, ce qui permet de mieux accommoder les contraintes. Le pic à 320 °C résulterait du fait qu'à cette température intermédiaire, ces facteurs sont équilibrés, ce qui entraîne une sensibilité maximale à la CSC. Pour conclure, l'effet de la température sur le comportement en CSC ne fait pas l'objet d'un consensus.

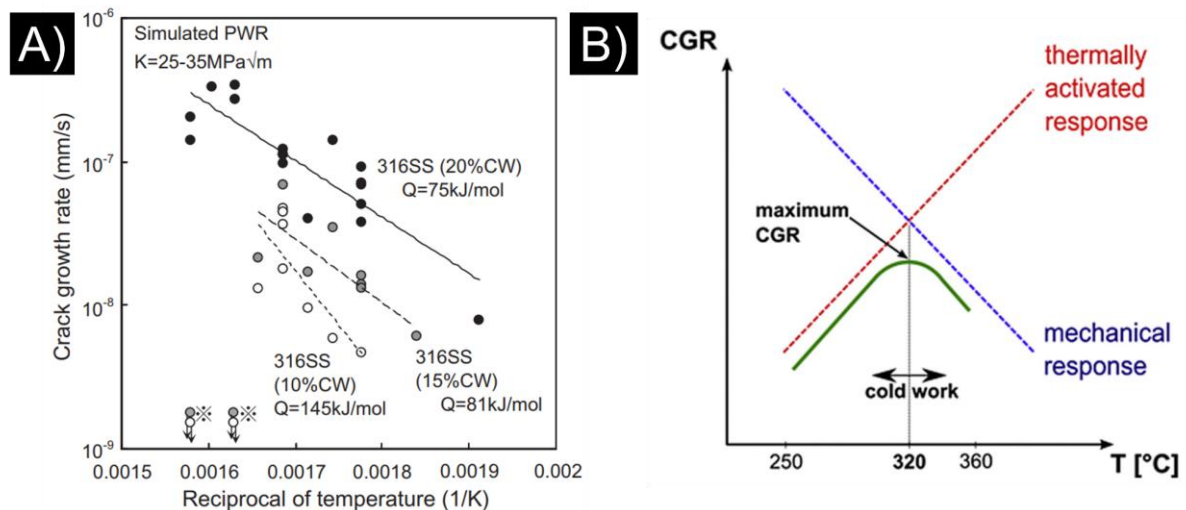


Figure 2.37 : (A) Effet de la température sur la vitesse de propagation des fissures du 316 écroui dans des conditions simulées d'eau primaire de REP [130]. (B) Comportement non linéaire de la vitesse de propagation avec la température, proposé par Meisnar et al. [135].

Effet du pH

Bien que le pH du milieu primaire soit contrôlé par l'ajout de la lithine, Arioka *et al.* [136] ont évalué l'effet d'une légère variation du pH sur la vitesse de propagation des fissures de CSC. Lors des essais de traction lente à 320 °C, ils ont identifié qu'une augmentation du pH de 6,85 à 7,5 entraîne une augmentation de la vitesse de propagation des fissures intergranulaires de CSC (Figure 2.38).

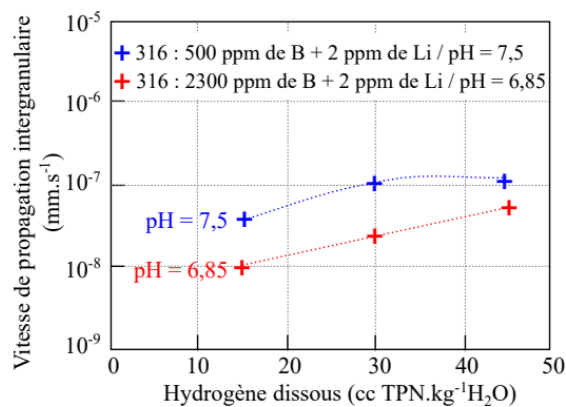


Figure 2.38 : Evolution de la vitesse de propagation des fissures par IGSCC à différents pH pour un acier 316L en milieu primaire à 320 °C [22].

Effet de la teneur en H₂

Pour évaluer l'effet de l'hydrogène dissous, Arioka *et al.* [136] ont réalisé des essais de traction lente à une vitesse de déformation de 1.10^{-7}s^{-1} sur un acier 316L. Ils ont varié la teneur en H₂ dissous de 15 à 45 mL(TPN)/kg. H₂O. Les auteurs montrent qu'à une teneur de 30 et 45 mL/kg, la vitesse de propagation des fissures est d'environ 1.10^{-7}mm/s , tandis que pour une teneur de 15 mL/kg, la vitesse de propagation est inférieure et vaut environ

3.10^{-8} mm/s (Figure 2.38). Ce résultat suggère que l'hydrogène dissous peut avoir un effet sur la vitesse de propagation des fissures de CSC.

Pour comparer les résultats avec ceux de la littérature, il est important de vérifier que les conditions de milieu sont identiques (pH, température, teneur en hydrogène).

2.5.4 Effet des paramètres mécaniques

Effet de l'écrouissage

Bien que l'écrouissage ne soit pas une condition indispensable pour l'apparition de l'IGSCC, c'est une caractéristique commune dans tous les cas d'IGSCC en service et c'est le paramètre ayant le plus d'impact [19], comme présenté sur la Figure 2.39.A. L'écrouissage résulte généralement des opérations de meulage de la surface, du soudage ou des procédés de fabrication entre autres [20]. L'écrouissage favorise l'augmentation de la densité de dislocations, générant ainsi des incompatibilités de déformation et augmentant les contraintes intergranulaires. Cela rend le matériau plus sensible à la IGSCC [98], et induit aussi une augmentation significative de la vitesse de propagation des fissures.

Certains auteurs, pour le 316L et le X2CrNiMo19-10-2, limitent la dureté des composants à une valeur inférieure à 240 HV afin d'éviter l'amorçage des fissures [20,98]. Raquet *et al.* [23] ont montré pour un acier 304L que pour des duretés inférieures à 300HV, la vitesse de propagation des fissures est d'environ 0,05 $\mu\text{m}/\text{h}$. Au-delà de 300HV, cette vitesse est multipliée par deux. Ces résultats sont issus des essais de traction lente réalisés à une vitesse de déformation de $1.5 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$ à 360 °C.

Couvant a proposé un modèle empirique pour estimer le temps nécessaire à l'amorçage d'une fissure dans des aciers inoxydables austénitiques polycristallins à 360 °C [98]. Ce modèle dépend de trois facteurs : la déformation plastique, la limite d'élasticité et la contrainte appliquée en service. Sur la base de ce modèle, la Figure 2.39 montre que le temps d'amorçage diminue lorsque la contrainte appliquée et la déformation plastique du matériau augmentent.

Pour sa part, Millier *et al.* [137] ont réalisé des essais de traction lente à une vitesse de déformation de 2.10^{-7}s^{-1} à 360 °C sur un acier 304L irradié aux ions. Ils ont montré que pour un état de déformation macroscopique compris entre 0,5 et 2 %, l'amorçage des fissures de CSC survient, et que l'évolution du réseau de fissures est limitée à un grain. L'augmentation de la déformation à 10 % provoque l'apparition de plus de fissures individuelles et une ouverture accrue des anciennes fissures.

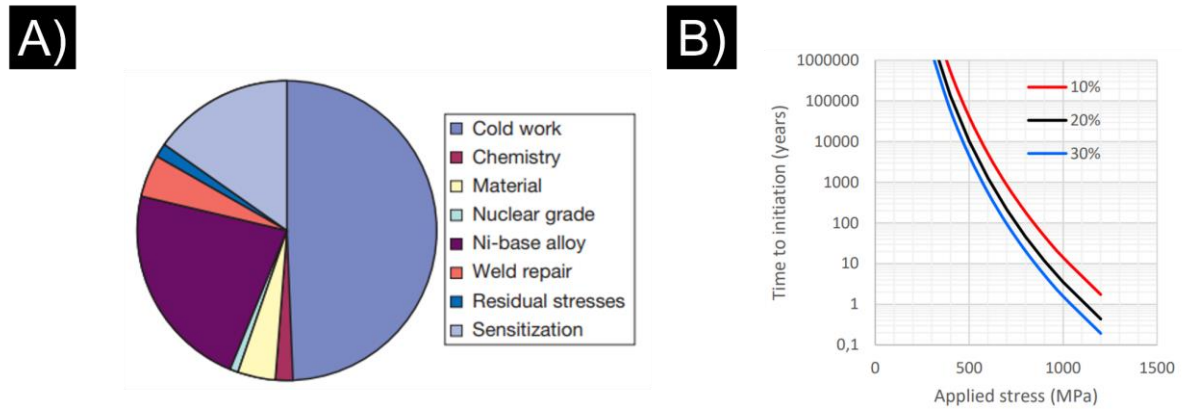


Figure 2.39 : (A) Différentes causes du phénomène d'IGSCC dans les centrales nucléaires suédoises [19]. (B) Modèle empirique montrant l'effet de la contrainte et de la déformation plastique(%) appliquée sur le temps à l'amorçage des fissures, d'après Couvant [98].

Effet de l'état de surface

Chang *et al.* [138] ont réalisé des essais de traction lente sur le 316L à une vitesse de déformation de $2.10^{-8}s^{-1}$ à 300 °C, jusqu'à une déformation plastique finale d'environ 4 %. Pour déterminer l'effet de l'état de surface sur l'amorçage des fissures de CSC, une surface polie jusqu'à l'OPS et une surface brut d'usinage sont étudiées. L'auteur montre que les fissures de CSC n'apparaissent que sur les surfaces brutes où les marques d'usinage sont perpendiculaires à la direction de chargement. De plus, une couche d'oxyde interne poreuse, et donc moins protectrice, a été identifiée comme un facteur important contribuant à l'apparition des fissures.

Effet du chargement

L'état de surface et l'érouissage peuvent affecter la sensibilité à la fissuration par CSC, mais le type de chargement est également un facteur important pour évaluer la sensibilité à l'amorçage et à la propagation des fissures.

Pour étudier l'amorçage, des essais de traction lente, des essais à chargement constant [25,107], ainsi que des essais statiques à déformation imposée sur des éprouvettes en forme de «U» (U-Bend) sont généralement réalisés [22,114].

Un trajet de déformation simple est défini comme un trajet dans lequel la prédéformation et le chargement pendant l'essai sont dans la même direction. A contrario, un trajet de déformation complexe est un trajet dans lequel la prédéformation et le chargement sont appliqués dans des directions différentes. Une étude menée par Couvant *et al.* [139] sur un alliage 304L à 360 °C, a montré que les essais de traction lente avec des trajets de déformation simples conduisent à des fissures transgranulaires, alors que les trajets de déformation complexes conduisent à des fissures intergranulaires. D'après Maisonneuve [25], un essai de traction lente sur des éprouvettes pré-déformées avec des trajectoires de chargement variables est une condition plus favorable à l'amorçage de fissures par CSC.

Les essais statiques à déformation imposée réalisés sur des éprouvettes U-bends peuvent être des essais avec une trajectoire de déformation complexe lorsque le pliage est réalisé en deux étapes, l'apex (zone plus déformée) étant mis successivement en compression puis en traction [22,114]. Ces essais sont moins sévères que les essais à traction lente qui est un essai dynamique et permet d'appliquer progressivement un chargement de plus en plus important. Les éprouvettes U-bends sont utilisées pour déterminer le temps nécessaire à la formation d'une fissure. De Paula [22] a effectué une analyse de 4 éprouvettes U-bends en acier 316L avec 12 % de déformation plastique à l'apex. Après 10000 heures d'exposition en milieu primaire à 340 °C, aucun échantillon n'a présenté une amorce de fissure. Dans une autre étude, Herbst *et al.* [140] ont analysé des éprouvettes 316L RUB (U-bend inversé). Ces éprouvettes n'ont pas présenté d'amorce de fissure après une exposition de 5000 heures à 345 °C. Couvant [141] a également analysé des U-bends en 304L exposés à 360 °C. Après 29000 heures, l'auteur n'a pas identifié de fissures. Pour les aciers inoxydables en milieu primaire REP, ces essais permettent difficilement d'amorcer des fissures pour des durées d'essai compatibles avec les essais de laboratoire.

Les essais de traction lente ou « *slow strain rate test* » (SSRT) sont généralement plus favorables à l'amorçage des fissures de CSC en raison de leur caractère dynamique. Ils sont réalisés en appliquant une contrainte de traction à une vitesse de déformation lente par rapport aux essais de traction usuels [$\dot{\epsilon} \approx 10^{-7} - 10^{-9} \text{s}^{-1}$] pour qu'un endommagement couplant mécanique et effet d'environnement puisse se produire. Huin *et al.* [142] ont réalisé des essais à des vitesses de déformation de $\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^{-8} \text{s}^{-1}$ et $\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^{-9} \text{s}^{-1}$, sur des éprouvettes embouties en « V ». Ils ont identifié l'apparition des fissures transgranulaires au niveau des bandes de glissement de quelques dizaines de micromètres de profondeur après 2000 heures d'essai. Maisonneuve *et al.* [25] ont aussi réalisé des essais SSRT à $\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^{-8} \text{s}^{-1}$ sur des éprouvettes plates prédéformées à 11 % avant l'essai en milieu primaire. Au bout de 1055 heures, ils ont observé des fissures intergranulaires perpendiculaires à la direction de sollicitation. Une densité de 185 fissures par mm^2 a été quantifiée, avec une longueur moyenne des fissures de 38 μm et une profondeur moyenne d'environ 10 μm . En coupe transverse, une densité linéique de 5,8 fissures par millimètre d'échantillon a été trouvée.

Ainsi, la sensibilité des aciers inoxydables à la fissuration par CSC semble dépendre du type d'essai réalisé.

2.5.5 Modèles de fissuration par CSC

Différents modèles ont été proposés pour expliquer le mécanisme de fissuration par corrosion sous contrainte des aciers inoxydables en milieu primaire des REP. Ils peuvent être divisés en trois groupes, ceux fondés sur l'action de l'hydrogène, sur la rupture d'un film passif et sur le phénomène d'oxydation localisée.

Modèles fondés sur l'action de l'hydrogène

Comme indiqué précédemment, le milieu primaire présente une teneur en hydrogène qui varie entre 25 - 50mL (TPN) H₂/kg H₂O. Due à sa faible taille, l'hydrogène peut diffuser rapidement dans le matériau et générer une distorsion de la maille cristalline entraînant des zones de concentrations de contraintes. Pour cela, plusieurs modèles ont été proposés sur l'interaction métal/hydrogène.

Parmi eux, le modèle de corrosion assistée par la plasticité (CEPM), proposé par Magnin *et al.* [143], est fondé sur les interactions corrosion-déformation en pointe de fissure. Ce modèle suppose une rupture fragile (quasi-clivage) induite par une plasticité localisée. Un tel mode de rupture n'a pas été observé dans la gamme de température du milieu primaire (290-360 °C), cependant il est proposé pour le 316L en milieu MgCl₂ à 153 °C.

Modèles fondés sur la rupture du film passif

Le modèle de rupture du film passif a été développé par Logan [144] et Ford [145]. Ils suggèrent que la fissuration par CSC se développe en quatre étapes :

- Formation d'une couche passive d'oxyde
- Rupture locale de la couche passive par l'effet d'une déformation plastique du métal qui est supérieure à la déformation de rupture de l'oxyde.
- Dissolution du métal en pointe de fissure
- Repassivation de la pointe de fissure à cause d'une densité de courant élevée sur la zone anodique (pointe) de taille très faible par rapport à la grande surface oxydée.

L'avancement de la fissure se ferait par la répétition cyclique des évènements décrits et contrôlés par la vitesse de déformation en pointe de fissure, car ce paramètre contrôle également la fréquence de rupture du film passif. Staehle et Scully [146], illustrent la compétition entre vitesse de repassivation et dissolution (Figure 2.40). A des vitesses de repassivation très rapides (Cas 1) ou très lentes (Cas 3), la fissuration n'est pas favorisée.

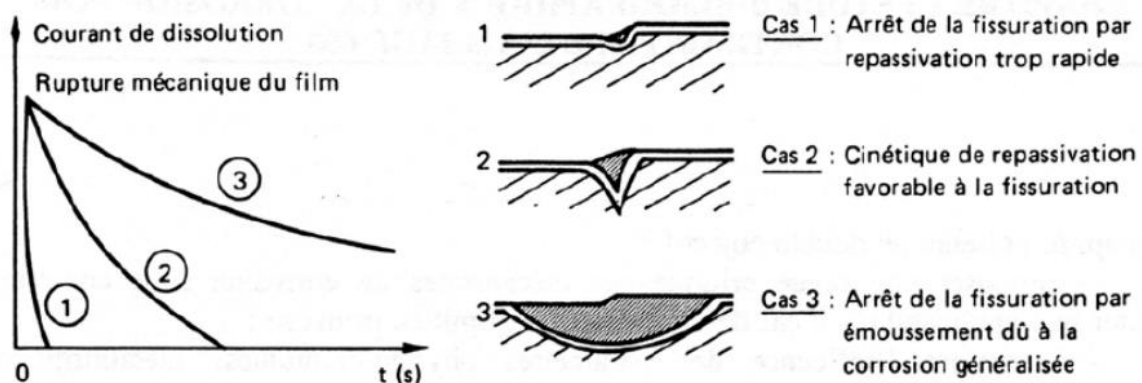


Figure 2.40 : Influence de la vitesse de repassivation sur la fissuration selon le modèle de rupture du film passif, d'après Staehle [146].

Modèles fondés sur l'oxydation localisée

Ce modèle a été développé initialement par Scott et Le Calvar [21] pour des alliages de nickel en milieu primaire nominal. Ils proposent une fragilisation des joints des grains par la formation de nodules d'oxydes discontinus au joint de grains. Laghoutaris [147] a suggéré qu'une oxydation sélective a lieu en avant de la fissure de CSC formant un oxyde continu, ce qui fragiliserait le joint de grains qui romprait pour des contraintes plus faibles que celles nécessaires pour rompre un joint non affecté par l'oxydation. Ce modèle suppose un mécanisme de propagation discontinu entre la rupture et l'oxydation du joint de grains successifs. L'oxydation localisée dépend de la cinétique de diffusion du chrome de l'alliage vers la pointe de fissure via les joints de grains, et du transport de l'oxygène du milieu vers la pointe de fissure pour former l'oxyde. Le modèle a été proposé initialement pour les alliages à base de nickel, mais il pourrait également être appliqué aux aciers inoxydables.

Le modèle de Laghoutaris [147] semble cohérent avec celui proposé par Couvant *et al.* [139] pour simuler l'amorçage et la propagation des fissures de CSC des aciers inoxydables non écrouis en milieu primaire à 360 °C. Ils proposent qu'une couche nanométrique d'oxyde riche en Cr se forme en surface en premier lieu, avec des pénétrations d'oxyde qui ne dépassent pas deux fois son épaisseur. Leur profondeur dépend de nombreux paramètres liés au matériau, au milieu et aux paramètres mécaniques. En se fondant sur ce modèle, Lozano-Perez *et al.* [88] proposent que l'oxydation en avant de la fissure résulte de la diffusion de l'oxygène le long du joint de grains et des bandes de glissement. L'effet combiné de l'oxydation et de l'accumulation des dislocations en avant de la fissure produit des microfissures sous l'action d'une charge externe, qui peuvent soit entraîner la propagation de la fissure, soit la ramification de la fissure principale.

Dans des travaux ultérieurs [99,148,149], le concept de l'amorçage par la rupture d'un joint oxydé a été utilisé pour déterminer un critère d'amorçage à un joint de grain qui correspond au fait que le couple profondeur d'oxydation intergranulaire et contrainte normale appliquée au joint atteint une valeur critique. Plus le joint est oxydé, moins la contrainte nécessaire pour le rompre est élevée. Il est également proposé que la propagation se produit par des ruptures discontinues du joint oxydé.

Des travaux récents réalisés par De Paula *et al.* [22,107] ont proposé un mécanisme de fissuration de l'acier 316L écroui et soumis à des essais de traction lente. Les étapes de ce mécanisme, également fondé sur le phénomène d'oxydation intergranulaire, sont présentés sur la Figure 2.41. L'auteur montre qu'à mesure que le temps d'exposition pendant l'essai de CSC augmente, les profondeurs des pénétrations d'oxyde intergranulaire (IG) augmentent, de même que le chargement mécanique appliqué au matériau. L'auteur constate qu'aucun joint fissuré n'est observé lorsque les pénétrations IG sont inférieures à 400 nm. Le premier joint fissuré est constaté lorsque la profondeur de l'oxyde IG est comprise entre 400 et 700 nm, ce qui marque le début de l'amorçage. Au fur et à mesure que la durée de l'essai augmente, la densité de fissures intergranulaires augmente en raison de l'augmentation de la profondeur d'oxydation intergranulaire et de l'augmentation de la contrainte appliquée au joint de grains. Pour des pénétrations

d'oxyde IG supérieures à 1,5 µm, la fissure des joints de grains devient systématique, et le début du stade de la propagation lente semble être observée à des profondeurs supérieures à 2 µm, avec une vitesse moyenne d'environ 0,2 mm par an. La phase de propagation rapide est généralement observée sur les fissures plus longues (dépassant une taille de grains) et qui n'a pas été étudiée dans ces travaux.

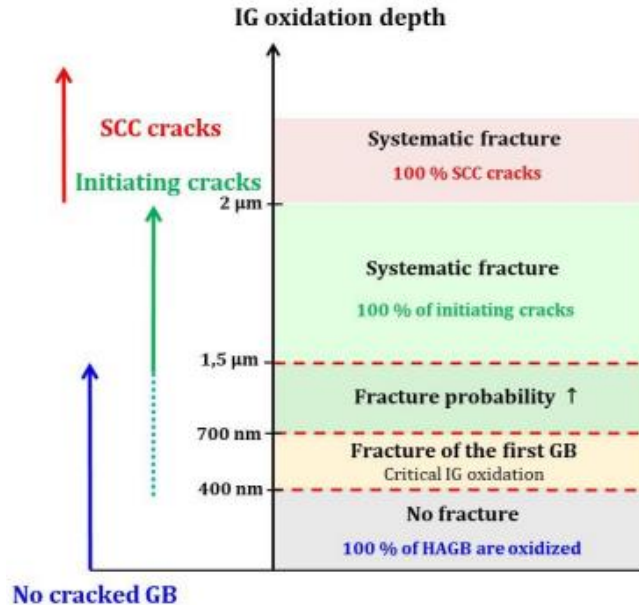


Figure 2.41 : Scénario de fissuration par CSC défini dans les travaux de De Paula, et fondé sur les résultats des essais de traction lente sur un acier 316L en milieu primaire REP [107].

2.6 Conclusion

Les aciers inoxydables austénitiques sont sensibles à la fissuration par corrosion sous contrainte (CSC) dans le milieu primaire des REP. Le modèle d'oxydation localisée est le modèle le plus répandu et actuellement utilisé pour décrire ce phénomène. Pour mieux comprendre les mécanismes mis en jeu, il est primordial d'étudier les phases d'incubation et d'amorçage de la CSC, car des facteurs tels que l'écroûissage, le type de chargement, la morphologie et la taille des grains, ainsi que la présence de ferrite, peuvent augmenter la sensibilité à l'amorçage des fissures de corrosion sous contrainte.

Alors que la majorité des études sur la CSC ont été menées sur des aciers inoxydables conventionnels, le comportement des aciers obtenus par fabrication additive, en particulier les procédés FA-fil, fait l'objet de très peu d'études. La première partie de ce chapitre a d'ailleurs permis de constater que ces procédés de fabrication engendrent des différences significatives de microstructure et de propriétés mécaniques des pièces par rapport aux aciers conventionnels, ce qui pourrait affecter le comportement en CSC.

Les principales questions auxquelles nous essaierons de répondre sont les suivantes : quel est l'effet de la présence de ferrite sur l'amorçage des fissures par CSC ? Si la taille millimétrique des grains réduit le nombre de sites de nucléation, elle diminue également les propriétés mécaniques du matériau. Comment cela affectera-t-il la sensibilité à l'amorçage des fissures ? Les inclusions sont connues pour accélérer la corrosion dans les

environnements chlorés. Ont-elles un effet similaire sur l'amorçage des fissures dans le milieu primaire REP ?

Étant donné le manque de résultats sur la résistance à la CSC en milieu primaire des aciers 316L fabriqués par FA-fil, les prochains chapitres auront pour but de caractériser plus en détail la microstructure et les propriétés mécaniques de ces alliages, et d'étudier l'impact de cette microstructure atypique sur la sensibilité à la corrosion et à l'amorçage des fissures de CSC

Chapitre 3 : Microstructures et propriétés mécaniques

Dans ce chapitre, les matériaux de l'étude, à savoir les aciers 316L élaborés par les procédés WAAM et WLAM à partir du même fil d'apport sont présentés. Une description des paramètres de fabrication utilisés pour les deux procédés sera faite afin d'établir le lien entre procédé de fabrication et microstructure. De plus, l'effet des post-traitements thermiques sera abordé et une attention particulière sera portée sur les caractéristiques microstructurales résultant de ces traitements thermiques. Ensuite, les propriétés mécaniques en traction selon la direction perpendiculaire à la direction de fabrication seront présentées. Cette section se terminera par la présentation des résultats des essais de fatigue polycyclique sous air.

Sommaire

Chapitre 3 : Microstructures et propriétés mécaniques	83
3.1 Fabrication des matériaux et traitements thermiques	84
3.1.1 Paramètres de fabrication	84
3.1.2 Composition chimique	86
3.1.3 Traitements thermiques.....	87
3.2 Microstructures issues des procédés de fabrication par dépôt de fil	88
3.2.1 Techniques et méthodes de caractérisation des matériaux.....	88
3.2.2 Effet du procédé sur la microstructure	91
3.2.3 Effet des traitements thermiques sur la microstructure	96
3.3 Propriétés mécaniques.....	112
3.3.1 Méthodologie des essais.....	112
3.3.2 Micro-dureté et propriétés en traction monotone.....	114
3.3.3 Propriétés en fatigue à grand nombre des cycles.....	122
3.4 Synthèse	131

3.1 Fabrication des matériaux et traitements thermiques

3.1.1 Paramètres de fabrication

Les matériaux étudiés dans ce travail de thèse ont été fabriqués par l'Institut Maupertuis en utilisant les techniques de fabrication WAAM et WLAM. A cet effet, un fil commercial de 1,2 mm de diamètre en acier inoxydable 316L (AWS A5.9 : ER 316LSi) a été utilisé. Ce fil est usuellement employé pour le soudage. Il convient de noter que le même fil a été utilisé pour les deux procédés, afin de limiter les différences liées au métal d'apport. La fabrication des blocs a été réalisée sur un substrat de 10 mm d'épaisseur en 316L dont la surface a été dégraissée à l'éthanol avant de réaliser les dépôts.

L'optimisation préalable des paramètres de fabrication est issue d'études antérieures réalisées en collaboration entre le CEA et l'Institut Maupertuis [150]. Une recherche paramétrique ainsi qu'une vérification de la compacité des blocs par tomographie X ont été réalisées par le fournisseur.

Les blocs WAAM ont été fabriqués avec un robot FANUC M710iC/45 m en utilisant une source d'énergie Fronius TPS600i CMT, permettant d'obtenir des grands taux de dépôt avec le minimum d'énergie. Les paramètres suivants ont été utilisés pour produire des blocs de 130 x 25 x 50 mm³ : un courant d'arc de 162 A, une tension de 15 V, une vitesse d'alimentation du fil de 7 m/min, une vitesse de balayage de 1 m/min et un flux de gaz protecteur (Arcal 98 % Ar + 2 % CO₂) de 18 L/min. La stratégie de balayage choisie est de 90° entre chaque couche (voir Figure 3.1), avec un pas de juxtaposition de 4 mm et une température inter-couche de 250 °C, contrôlée par caméra infrarouge. Cette température a été choisie par le fabricant afin d'optimiser le temps de fabrication et d'éviter l'effondrement du bloc lors de la fabrication. Le bloc final est composé de douze couches avec un taux de déposition de 69,3 g/min.

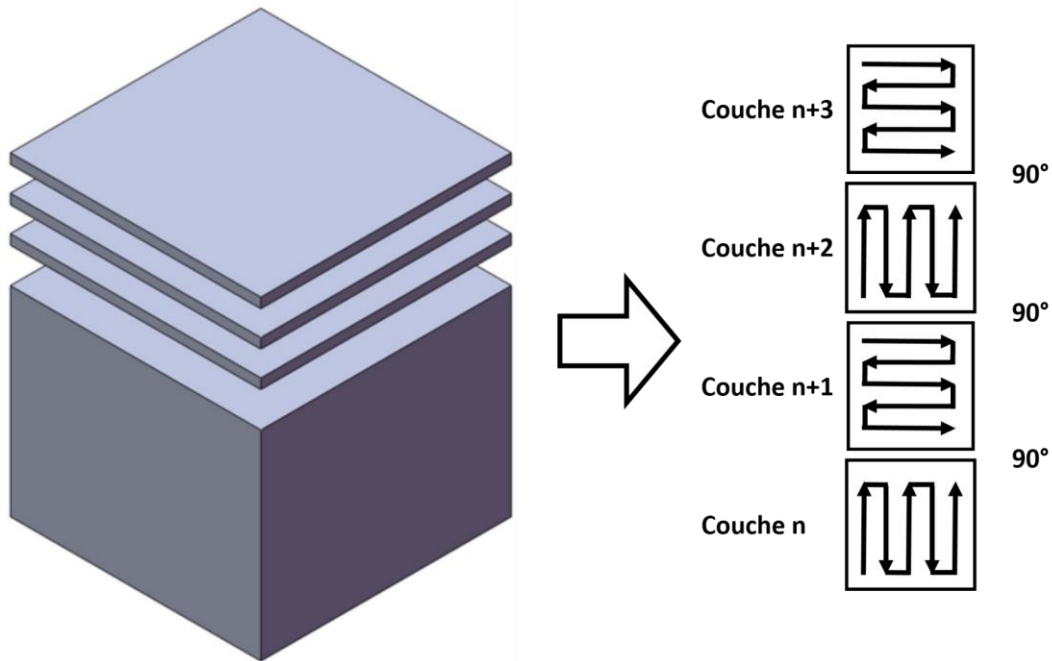


Figure 3.1 : Schéma de stratégie de balayage de 90° entre deux couches successives.

Les blocs WLAM ont été conçus à l'aide d'un robot à six axes FANUC M710iC/70 R-30iA avec une tête de soudage CoaxPrinter PRECITEC dans une boîte à gant en utilisant un gaz de protection Alcal Prime 99,998 % Ar avec un débit de 50L/min. Les paramètres de fabrication au préalable optimisés par Maupertuis [150] et utilisés lors de cette thèse sont les suivants : une puissance laser de 2200 W, une vitesse d'alimentation du fil de 2 m/min, une vitesse de balayage de 1 m/min et un spot laser de 3 mm. La stratégie de balayage choisie est de 90° entre chaque couche, avec un pas de juxtaposition de 2 mm et une température inter-couche de 150 °C. La mesure de la température a été réalisée à l'aide d'un thermocouple sur la surface du bloc. Le bloc final est composé de 21 couches pour un taux de dépôt de 19,8 g/min. Il est à noter que le procédé WAAM offre une vitesse de dépôt du fil de 3,5 fois plus élevée que le WLAM, ce qui explique l'écart entre les taux de dépôt des deux procédés. Le Tableau 3.1 présente une comparaison entre les paramètres de fabrication des procédés WAAM et WLAM.

Les valeurs d'énergie linéique ont été fournies par les fabricants, et elles sont calculées en fonction de la puissance utilisée pour fabriquer le composant et la vitesse d'avancement du robot de soudage. Etant donné que la vitesse d'avance du robot est de 1 m/min pour les deux procédés, l'énergie linéique nécessaire pour fabriquer un millimètre de cordon supérieure pour le procédé WAAM.

D'après la littérature, le taux de dépôt de métal à partir d'un fil dans les procédés de fabrication par laser ou par faisceau d'électrons est d'environ 6 à 60 g/min, tandis que pour la technologie de l'arc électrique, le taux de dépôt est d'environ 50 à 120 g / min [151].

Enfin, la quantité d'énergie par matière déposée a été calculée à partir de la puissance et du taux de dépôt, et elle est comparée dans le Tableau 3.1 afin d'évaluer l'efficacité énergétique des deux procédés de fabrication. A partir de ces résultats, il peut être conclu que, pour produire deux pièces de même dimension, le procédé WAAM utilise trois fois

moins d'énergie que le procédé WLAM. Des photographies des pièces finales obtenues par les procédés WAAM et WLAM sont présentées dans la Figure 3.2.A.

Tableau 3.1 : Paramètres de fabrication des procédés WAAM et WLAM

Paramètres		WAAM	WLAM
Paramètres liés à la source de chaleur	Puissance (W)	2485	2200
	Vitesse de avance de tête (m/min)	1	1
	Energie linéique (J/mm)	149	132
Paramètres liés au dépôt du fil	Vitesse du fil (m/min)	7	2
	Taux de déposition (g/min)	69,3	19,8
	Energie par matière déposée (J/g)	2150	6663
Autres paramètres de fabrication	Température inter-couche (°C)	250	150
	Nombre de couches	12	21
	Gaz de protection	98 %Ar - 2 %CO ₂	Ar pur
	Débit de gaz (L/min)	18	50

3.1.2 Composition chimique

La composition chimique du fil d'apport et des échantillons a été caractérisée par le CETIM. Pour l'analyse, des échantillons d'un volume supérieur à 10 mm³ ont été prélevés au cœur des blocs, considérés comme homogènes en volume. La composition a été mesurée par spectrométrie d'émission plasma après mise en solution des échantillons pour la majorité des éléments. Les teneurs en carbone et en soufre ont été déterminées par combustion des échantillons sous courant d'oxygène suivi du dosage du CO₂ et du SO₂ formés par détection infra-rouge. La teneur en azote a été déterminée par conductibilité thermique. Des analyses complémentaires par microsonde (réalisées au Centre des Matériaux d'Evry) ont permis de déterminer le pourcentage d'oxygène, qui est inférieur à 200ppm dans les deux échantillons WAAM et WLAM. La composition chimique exprimée en pourcentage massique est présentée dans le Tableau 3.2 ainsi que la composition du substrat fourni par le fabricant et les spécifications du code de construction RCC-M, pour l'utilisation des aciers inoxydables conventionnels dans les îlots nucléaires [30].

La composition chimique du fil d'apport est similaire à celle du substrat conventionnel AISI 316L, avec une teneur en chrome légèrement plus élevée mais conforme aux critères nucléaires du code RCC-M [30]. Le fil présente également une teneur en silicium plus élevée que celle du substrat 316L, car cet élément améliore la mouillabilité des soudures [29]. Finalement, bien que les teneurs en carbone soient conformes au code de construction RCC-M [30], une légère augmentation de carbone est observée dans la pièce fabriquée par WAAM. Cela peut être dû au fait que le gaz de protection contient 2 % de CO₂, ce qui pourrait entraîner une légère contamination lors de la fabrication.

En calculant le chrome et le nickel équivalents avec l'équation de DeLong [152] (Équation 5), un rapport Cr_{eq}/Ni_{eq} de 1,72 et de 1,75 est obtenu pour les échantillons WAAM et les échantillons WLAM, respectivement. Ces valeurs sont proches du rapport Cr_{eq}/Ni_{eq} du fil, qui est de 1,74. Par rapport au diagramme de Schaeffler [153], ces valeurs indiqueraient une teneur en ferrite d'environ 5 % pour les deux matériaux.

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5 \%Si$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 30 \%C + 30 \%N + 0,5 \%Mn$$

Équation 5

Tableau 3.2 : Compositions chimiques (% massique) du substrat 316L, du fil et des échantillons fabriqués par les procédés WAAM et WLAM. Les spécifications du code RCC-M [30] du 316L sont également présentées

Eléments	%Cr	%Mo	%Si	%Ni	%Mn	%C	%Cu	%N	%P	%S
Substrat	16,8	2,07	0,31	10,07	1,31	0,017	-	0,044	0,033	0,002
Fil	18,15	2,58	0,69	11,28	1,83	0,015	0,060	0,068	0,015	0,018
WAAM	18,46	2,60	0,76	11,31	1,77	0,023	0,064	0,064	0,016	0,015
WLAM	18,32	2,61	0,76	11,19	1,84	0,016	0,058	0,058	0,016	0,017
Conv. RCC-M [30]	16-19	2-2,5	<1	10-14	<2	<0.03	<1	-	<0,03	<0,015

3.1.3 Traitements thermiques

24 blocs parmi les 42 blocs fabriqués ont été soumis à un traitement de détensionnement, indiqué dans la suite par la lettre « D » pour détensionné, à 400 °C pendant 2 heures suivi d'un refroidissement lent contrôlé jusqu'à une température d'environ 150 °C puis d'un refroidissement à l'air libre. Ce traitement a été choisi en se basant sur les résultats d'études antérieures au CEA [150]. Le but de ce traitement est de minimiser les contraintes résiduelles dans les pièces finales et de faciliter l'usinage des échantillons. La Figure 3.2.A illustre la conception finale des blocs fabriqués par WAAM et WLAM sur leurs substrats respectifs. La direction de fabrication (BD), les axes longitudinaux (L) et transversaux (T) sont indiqués et seront utilisés tout au long de cette thèse pour repérer les axes d'observation pendant la caractérisation et les axes de sollicitation pendant les essais mécaniques.

La moitié des blocs détensionnés (12) a ensuite été soumise à un traitement d'hypertrempe, que nous appellerons « H », à 1200 °C pendant 3 heures. Le refroidissement rapide a été effectué sous un flux d'azote à une vitesse de 400 °C/min, afin de maintenir la microstructure austénitique et d'éviter ainsi la précipitation éventuelle d'intermétalliques et de phases secondaires. Alors que le traitement thermique d'homogénéisation se produit généralement à 1050 °C pour le 316 L conventionnel [22,25], nous avons retenu une température de 1200 °C. Ce choix a été motivé par les études antérieures sur le matériau WAAM 316L, qui ont démontré qu'à cette température, l'austénitisation complète [7,28,29,64,70,154] et, dans certains cas, la recristallisation complète des microstructures peuvent être atteintes [28,29,154]. La Figure 3.2.B montre une représentation schématique des deux traitements thermiques effectués.

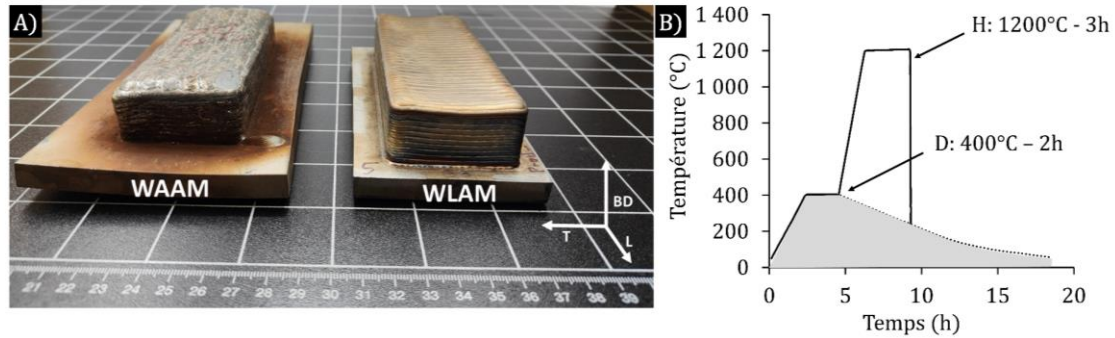


Figure 3.2 : (A) Photographies des blocs WAAM et WLAM. Les directions BD, T et L sont également présentées. (B) Illustration schématique des traitements thermiques

3.2 Microstructures issues des procédés de fabrication par dépôt de fil

Afin de caractériser la microstructure de l'acier 316L fabriqué par les deux procédés, diverses techniques de caractérisation ont été utilisées dans ce travail de thèse. Les techniques et les méthodes de caractérisation sont présentées par la suite.

3.2.1 Techniques et méthodes de caractérisation des matériaux

Des observations en coupe transverse des blocs fabriqués ont été réalisées afin de caractériser la microstructure des échantillons à l'état brut de fabrication et après traitements thermiques. Pour les caractérisations métallographiques à la loupe binoculaire et au microscope optique, des tranches dans le plan BD-T ont été prélevées comme le montre la Figure 3.3. Les échantillons ont été polis avec du papier SiC jusqu'à 2000P, suivi d'un polissage à la pâte diamantée jusqu'à $1\mu\text{m}$ et une finition à l'OPS a été réalisée (dilution 50 %) pendant 5 minutes. Des attaques chimiques à l'eau régale (1/3 HNO_3 à 65 % + 2/3 HCl à 37 %) ont été réalisées sur les échantillons à l'état brut de fabrication et l'état détensionné pour identifier les phases au microscope optique Olympus GX51. Des observations à la loupe binoculaire Olympus SZX10 ont permis d'identifier et mesurer les distances entre deux couches déposées.

Pour déterminer le pourcentage moyen de ferrite, des mesures ont été réalisées sur l'ensemble des blocs à l'aide d'un Feritscope® FMP 30 (Fischer). La teneur en ferrite pour chaque échantillon a été calculée sur une moyenne de 28 mesures avec une incertitude et une limite de détection de 0,5 %. Des analyses EBSD visant à identifier les phases présentes dans le matériau ont également été réalisées au MEB Zeiss Supra 55 VP à 20kV. Pour cela, trois zones par échantillon ont été analysées, à 2 mm du substrat, au cœur du bloc de fabrication et à 2 mm de la dernière couche déposée. Pour déterminer le pourcentage de chaque phase, trois cartographies de $100\mu\text{m}^2$ par zone d'analyse ont été réalisées avec un pas de $0,05\mu\text{m}$.

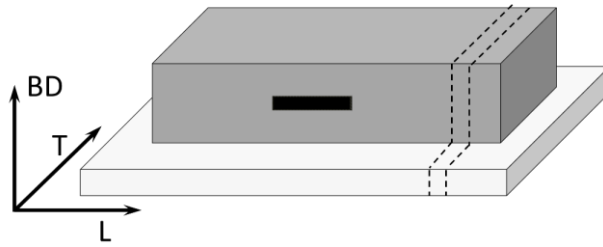


Figure 3.3 : Illustration du prélèvement des échantillons métallographiques dans le bloc rectangulaire dans le plan (BD,L) (noir) et dans le plan (BD,T) (en pointillé).

Afin de caractériser la morphologie, la distribution et la composition chimique des grains et des inclusions, des analyses au MEB et à la microsonde ont été effectuées sur des échantillons avec une finition OPS. Pour les observations au microscope électronique, un MEB-FEG Zeiss Crossbeam 550 avec une tension de 15kV et un détecteur d'électrons rétrodiffusées (BSE) a été utilisé. La densité et la taille des inclusions ont été déterminées en analysant 10 images d'une surface totale de $2230 \mu\text{m}^2$ par échantillon à l'aide du logiciel ImageJ. Les images ont été seuillées afin d'isoler les inclusions pour ensuite mesurer leur diamètre et leur densité.

Des analyses à la microsonde de Castaing (WDS) ont été réalisées au Centre des Matériaux de MINES Paris à Evry. Les analyses ont été réalisées sur une microsonde de Castaing SX100 CAMECA (Electron Probe Micro Analyser, EPMA). L'objectif était de caractériser les hétérogénéités chimiques, notamment à proximité des lignes de fusion. Il s'agissait notamment de caractériser les inclusions et leur composition chimique et également de voir les différences de composition chimique entre les phases austénitiques et ferritique. Des cartographies WDS avec un pas de $0,5 \mu\text{m}$ ont été réalisées sur des zones de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ ainsi que trois profils avec un pas de $1 \mu\text{m}$.

Le volume de détection associé à la poire d'interaction est de l'ordre du micromètre cube avec une résolution latérale de quelques micromètres et une sensibilité de l'ordre de 100 ppm. La détection des rayons X est effectuée à l'aide de quatre spectromètres verticaux à dispersion de longueur d'onde de type WDS équipés de 11 cristaux analyseurs : 1 TAP (Si), 2 PCI (O, N), 3 LPET (Mo, S, P) et 5 LIF (Mn, Fe, Cr, Ni, Cu). Une tension d'accélération de 15 keV a été utilisée avec un courant de sonde de 80nA et 15nA pour les profils et les cartographies, respectivement.

Pour la caractérisation des grains, des cartographies EBSD en coupe transverse ont été réalisées sur des échantillons pour les états bruts de fabrication, détensionnés et hypertremés. Les échantillons ont été préparés par polissage électrolytique (70 % $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ + 20 % 2-Butoxyéthanol + 10 % HClO_4). Les analyses EBSD, suivant le plan BD-T, ont été réalisées en collaboration avec le laboratoire SRMA/LA2M au CEA, à l'aide d'un MEB JEOL JSM-7001F fonctionnant à 20 kV. L'acquisition et l'analyse des données EBSD ont été effectuées à l'aide du logiciel Esprit. Les zones d'analyse étaient de $7 \times 5 \text{mm}^2$ avec un pas de $7 \mu\text{m}$.

Afin de réaliser des analyses complémentaires sur la nature des joints de grains et la taille de grains sur les échantillons détensionnés et hypertremés, une caractérisation EBSD a été réalisée sur des échantillons prélevés dans la direction longitudinale suivant le plan BD-L (Figure 3.3). Les observations ont été effectuées avec un MEB Zeiss Supra 55 VP en

utilisant le logiciel EDAX-OIM sur des échantillons préalablement polis jusqu'à une finition à l'OPS et nettoyage à l'eau, puis éthanol à l'ultrason. Dix zones de $4,5 \times 2,2 \text{ mm}^2$ ont été acquises par échantillon avec un pas de $2 \mu\text{m}$. Les analyses ont été réalisées en collaboration avec l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMMO).

Des analyses par sonde atomique tomographique (SAT) ont été effectuées afin de caractériser la ségrégation des éléments chimiques dans les joints de grains. Cette étude a été réalisée en collaboration avec l'université d'Aix-Marseille. Quatre matériaux ont été sélectionnés pour cette analyse : 316L WAAM et WLAM à l'état détensionné et à l'état hypertexturé. La préparation des pointes d'analyse a été effectuée à l'aide d'un FIB Helios 600 Nanolab/FEI et l'analyse SAT avec un LEAP 3000XHR/Cameca.

Le protocole de préparation des pointes est présenté sur la Figure 3.4. Tout d'abord, une sélection des joints de grains présentant un angle de désorientation entre 25° et 35° a été réalisée par EBSD au CEA/S2CM. Puis, au FIB, un dépôt de Pt a été effectué sur le joint de grains d'intérêt. Finalement, l'extraction du joint de grains a été réalisé suivi de l'usinage de quatre pointes par joint de grains. Afin de faciliter l'identification des joints de grains dans les matériaux hypertexturés, des attaques électrochimiques des échantillons à l'acide oxalique à 10 % massique avec une tension de 10 V et 0,8 A ont été réalisées pendant 40 s sur la machine LectroPol-5, Struers.

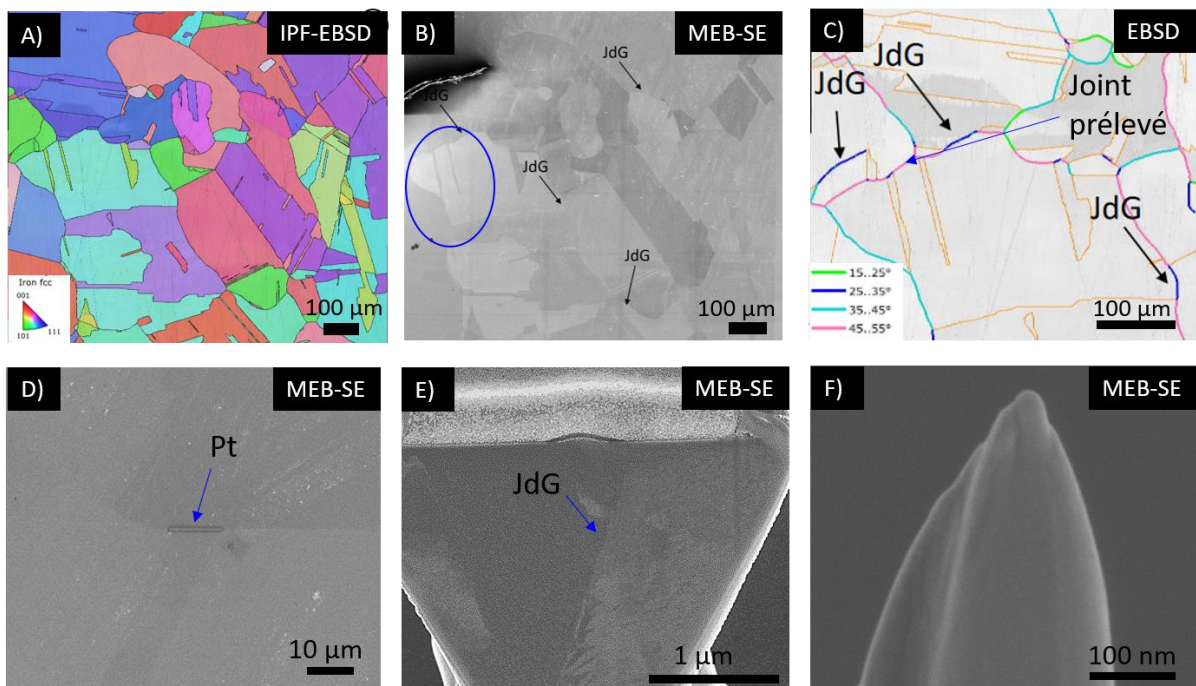


Figure 3.4 : Protocole de préparation des pointes pour la réalisation des analyses SAT (cas du 316L WLAM-H) (A) Cartographie EBSD de la zone. (B) Identification de la zone au MEB. (C) Identification de la désorientation des joints de grains par EBSD et sélection du joint. (D) Dépôt Pt le long du joint choisi. (E) extraction du joint par FIB. (F) Pointe pour l'analyse SAT.

Des caractérisations par microtomographie à rayons X ont été réalisées au laboratoire d'études du comportement des bétons et argiles (LECBA) au CEA/Saclay dans le but de comparer la porosité à l'issue de chaque procédé de fabrication. Deux cubes de $2 \times 2 \times 2 \text{ cm}^3$ ont été prélevés au niveau de la surface externe des blocs afin d'analyser un volume qui représente 3 fois le volume de la zone utile des échantillons de fatigue qui seront

présentés ultérieurement, et de déterminer la distribution des pores de la surface vers le cœur des blocs. Les acquisitions ont été réalisées par tomographie assistée par ordinateur CT Scanner Phoenix V/tome/x M avec une méthode de balayage hélicoïdal. Les paramètres d'acquisition sont décrits dans le Tableau 3.3. Il convient de préciser que les paramètres utilisés ont été choisis par rapport au compromis résolution / taille de la zone analysée. Pour une résolution de voxel de 47 μm de longueur de chaque côté, les pores de diamètre supérieur à 160 μm sont les seuls à être répertoriés. Il est à noter que certains auteurs ont constaté que la taille des pores obtenue avec le procédé WAAM est de quelques centaines de nanomètres et peut atteindre 2 mm de diamètre [155,156]. Cependant la limite de détections de ces auteurs était de 50 μm [156] et 0,5 mm [155].

Tableau 3.3 : Paramètres d'acquisition d'analyses par microtomographie à rayons X

Filtre Sn	Voltage	Voxel	Temps d'exposition
1.5 mm	240 kV	47 μm	1000 ms

Le logiciel VG Studio Max 3.1 a été utilisé pour effectuer la reconstruction du volume et le module d'analyse de porosité a été utilisé pour calculer le volume et la position des pores à l'intérieur du volume d'analyse. L'identification des pores est réalisée par une méthode de seuillage des niveaux de gris.

3.2.2 Effet du procédé sur la microstructure

Cette partie présente les résultats des caractérisations par microscopie optique, par MEB et par EBSD de la microstructure des matériaux WAAM et WLAM à l'état brut de fabrication.

Les observations à la loupe binoculaire (Figure 3.5) permettent de révéler l'agencement des différentes couches et bains de fusion. Dans le plan (BD-T), on peut observer les bains de fusion entre chaque couche et les passes dont la morphologie et l'agencement résultent de la stratégie de dépôt (90° entre chaque couche).

La distance entre deux bains de fusion successifs a été mesurée. Dans les échantillons WAAM, elle est en moyenne de 4,2 mm (selon la direction BD) et de 2,1 mm (selon la direction T). Dans les échantillons WLAM, les distances inter-couches et inter-bains sont respectivement de 2,3 mm et 1,1 mm en moyenne. Ce résultat montre que le procédé WLAM permet de fabriquer des pièces avec une meilleure précision géométrique en raison de la focalisation de la source laser (spot de 3 mm) qui génère une plus faible taille des bains de fusion. Toutefois, cela implique également que le temps de fabrication soit 3 fois plus long, et l'énergie par kg de matière déposée plus importante pour le WLAM.

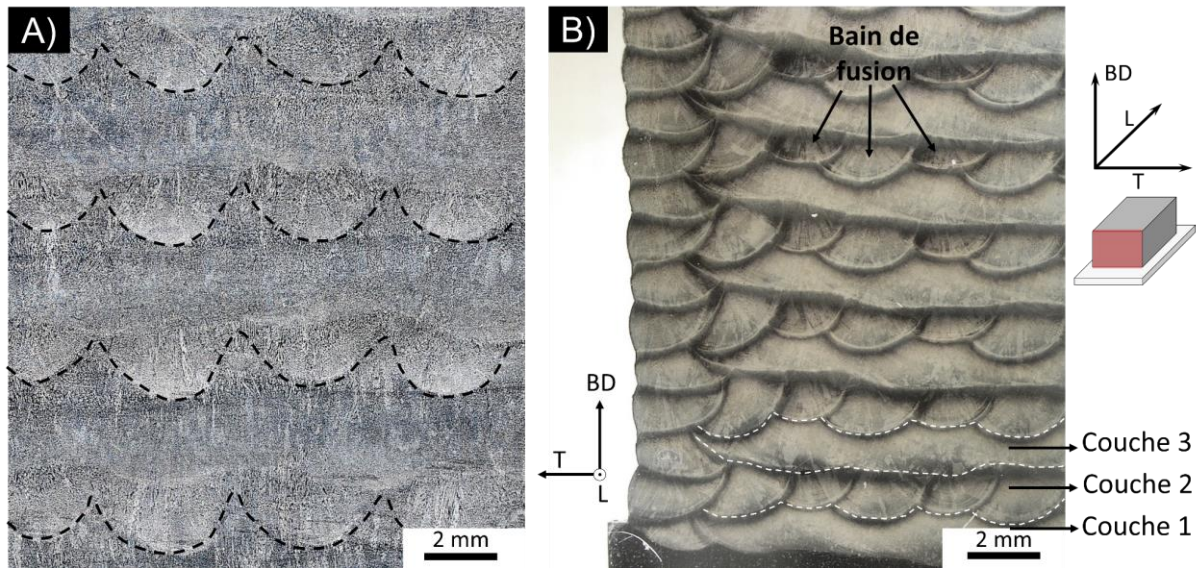


Figure 3.5 : Identification des passes de soudage dans les échantillons 316L obtenus par (A) WAAM et (B) WLAM dans une coupe BD-T, observée à la loupe binoculaire. Échantillons attaqués à l'eau régale.

La Figure 3.6.B,C montre des micrographies optiques en coupe BD-T de l'acier inoxydable 316L à l'état brut de fabrication obtenu par les procédés WAAM et WLAM, respectivement. La microstructure se compose de grains colonnaires dont la longueur est de l'ordre de quelques centaines de microns suivant la direction de solidification, avec des dendrites de quelques micromètres de large, ce qui est conforme aux résultats présentés dans la littérature [38]. Le gradient thermique du bain de fusion favorise la croissance des grains, selon la direction de fabrication (BD). Une seconde phase de contraste plus sombre apparaît sous forme dendritique et cellulaire. Cette microstructure biphasée identifiée au microscope optique est cohérente avec les observations de Xu [55] et Wang [53] sur le 316L fabriqué par les procédés WLAM et WAAM, respectivement. Les auteurs ont montré que la phase plus foncée est de la ferrite dont la morphologie dépendrait du procédé de fabrication et du taux de refroidissement. En contraste plus clair, sous forme de grains dendritiques, il s'agirait de la matrice d'austénite [34,55,157]. La morphologie des grains de ferrite avec une distribution cellulaire de quelques micromètres, peut être attribuée aux vitesses de solidification élevées comme l'ont constaté Xu *et al* [55].

L'espacement interdendritique primaire (PDAS) a été mesuré pour estimer les vitesses de refroidissement à partir de la microstructure. La Figure 3.6.A illustre un schéma de la méthode de mesure du « PDAS ». Cet espacement semble plus grand pour les échantillons WAAM que pour les WLAM (Figure 3.6.B et C). Les mesures ont été effectuées à l'aide de la méthode des intercepts. L'espacement est calculé sur la base du nombre d'intersections le long d'une ligne droite d'environ cent micromètres de long, perpendiculairement aux dendrites colonnaires. L'intervalle PDAS estimée est d'environ 11-14 μm et 5-9 μm pour les échantillons WAAM et WLAM, respectivement. Cela suggère une microstructure plus fine pour le procédé WLAM. Les valeurs de PDAS obtenues sont des mêmes ordres de grandeur que les résultats de Elmer *et al.* [51] sur l'acier 308L obtenu par les mêmes procédés de fabrication, qui trouvent un PDAS de 19-25 μm et 6-8 μm pour les procédés WAAM et WLAM, respectivement.

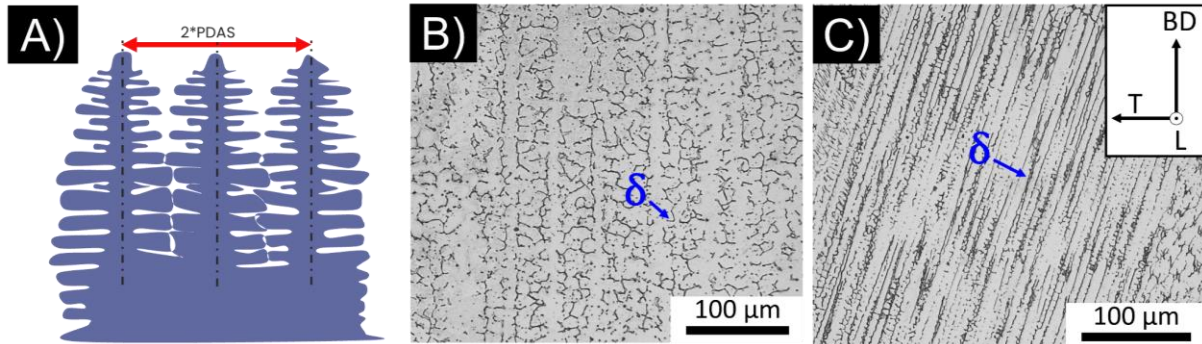


Figure 3.6 : (A) Schéma de la méthode de mesure de l'espacement interdendritique primaire (PDAS). Micrographies prises au microscope optique montrant les microstructures dendritiques des aciers 316L (B) WAAM et (C) WLAM à l'état brut de fabrication selon le plan parallèle à la direction BD, sur des échantillons attaqués à l'eau régale.

La relation empirique de Katayama et Matsunawa [50] (Équation 6) est utilisée pour estimer la vitesse de refroidissement, « ε », à partir de la valeur de PDAS et de deux constantes déterminées expérimentalement pour l'acier inoxydable 310 [50]. Ces constantes ont souvent été utilisées pour le calcul des vitesses de refroidissement des aciers inoxydables 304 et 316LSi obtenus par les procédés de fabrication WAAM, WLAM et par le procédé Electron Beam Welding (EBW) [32,51,158]. D'après cette relation, l'espacement entre deux bras dendritiques augmente avec la diminution de la vitesse de refroidissement. La vitesse de refroidissement ε (K/s) ainsi calculée est comprise entre 196 et 408 K/s et entre 750 et 4455 K/s pour les procédés WAAM et WLAM, respectivement. Ces résultats montrent que plus la vitesse de refroidissement est rapide, plus la microstructure des pièces est fine [1]. Le procédé WLAM produit des microstructures plus fines car sa vitesse de refroidissement est d'environ 10^3 K/s, alors qu'elle est d'environ 10^2 K/s pour le procédé WAAM. Pour le procédé WLAM, les vitesses de refroidissement calculées sont du même ordre de grandeur que celles reportées par Elmer et Akbari [51,158], qui ont utilisé la même méthode de mesure des PDAS, et estimé des vitesses entre 10^2 et 10^3 K/s. En revanche, les vitesses de refroidissement obtenues dans cette étude pour le procédé WAAM sont un peu plus élevées que celles reportées dans la littérature à savoir de l'ordre de 10^1 K/s [51].

$$PDAS = 80(\varepsilon)^{-0,33} \quad \text{Équation 6}$$

La composition chimique des phases identifiées en microscopie optique a été analysée par MEB-EDS. La Figure 3.7 présente les images MEB en électrons rétrodiffusées angulaire sélective (AsB) et leurs respectives cartographies EDS des éléments Cr et Ni. Les phases minoritaires sont enrichies en chrome, stabilisateur de la phase δ , et sont appauvries en nickel qui stabilise la phase γ . Ce résultat est en accord avec le fait que la microstructure se compose principalement d'une matrice d'austénite (γ) et d'un plus faible pourcentage de ferrite δ , comme observé généralement dans la littérature pour le 316L [7].

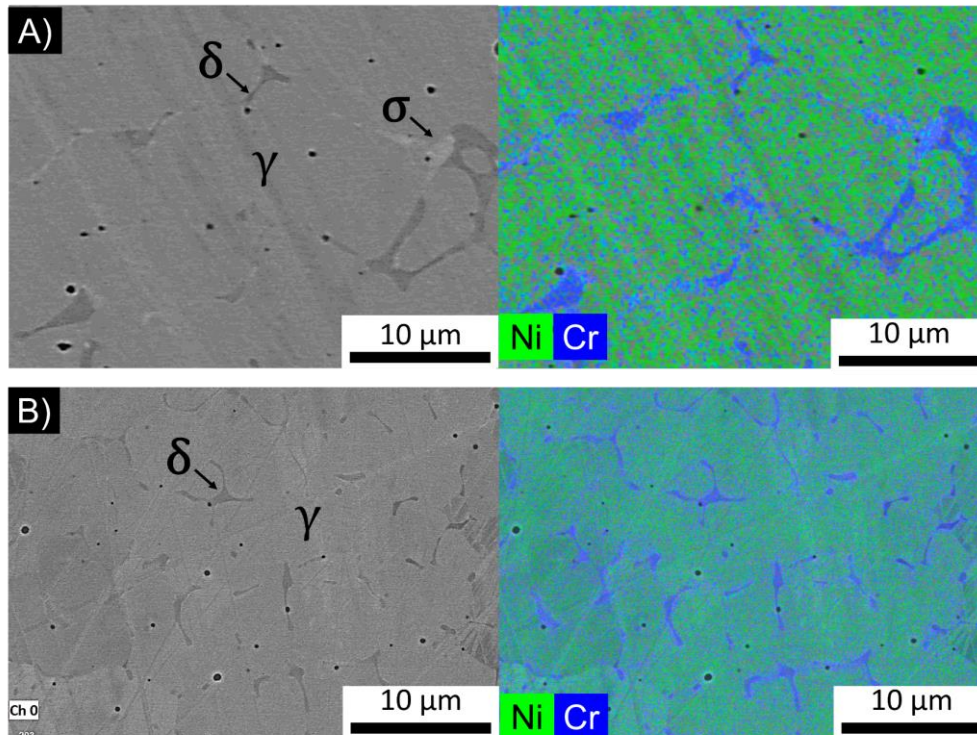


Figure 3.7 : Micrographies obtenues au MEB (détecteur AsB) et cartographies EDS des éléments Ni et Cr dans les échantillons bruts de fabrication (A) WAAM et (B) WLAM.

La Figure 3.7 montre que la ferrite dans les échantillons WAAM est plus grossière que dans le matériau WLAM, possiblement en raison du refroidissement plus lent comme discuté plus haut. Une troisième phase, plus claire que la ferrite est observée uniquement dans les échantillons WAAM (Figure 3.7.A). En accord avec la littérature, il pourrait s'agir de la phase intermétallique σ [7,60,159]. Cette phase apparaît par la transformation progressive de la phase δ , et se formerait préférentiellement au niveau de la ferrite en raison de sa plus forte teneur en Cr [37,159]. En conséquence, la transformation de la ferrite en phase σ pourrait se produire après plusieurs cycles thermiques au cours du procédé WAAM [60,154]. Ainsi, pour le procédé WAAM, le mode de solidification privilégié pour un rapport Cr/Ni équivalent de 1,72 est $L \rightarrow L + \delta \rightarrow \delta + \gamma \rightarrow \delta + \gamma + \sigma$, comme proposé par Chen *et al.* [60].

Des analyses par EBSD dans le plan BD-T sont présentées dans la Figure 3.8. Les résultats confirment que les matériaux WAAM et WLAM, à l'état brut de fabrication ont des grains colonnaires de plusieurs centaines de microns de long selon la direction BD et que la microstructure du matériau WLAM est qualitativement plus fine (Figure 3.8.B). Quelques bains de fusion ont pu être identifiés uniquement dans les échantillons WLAM.

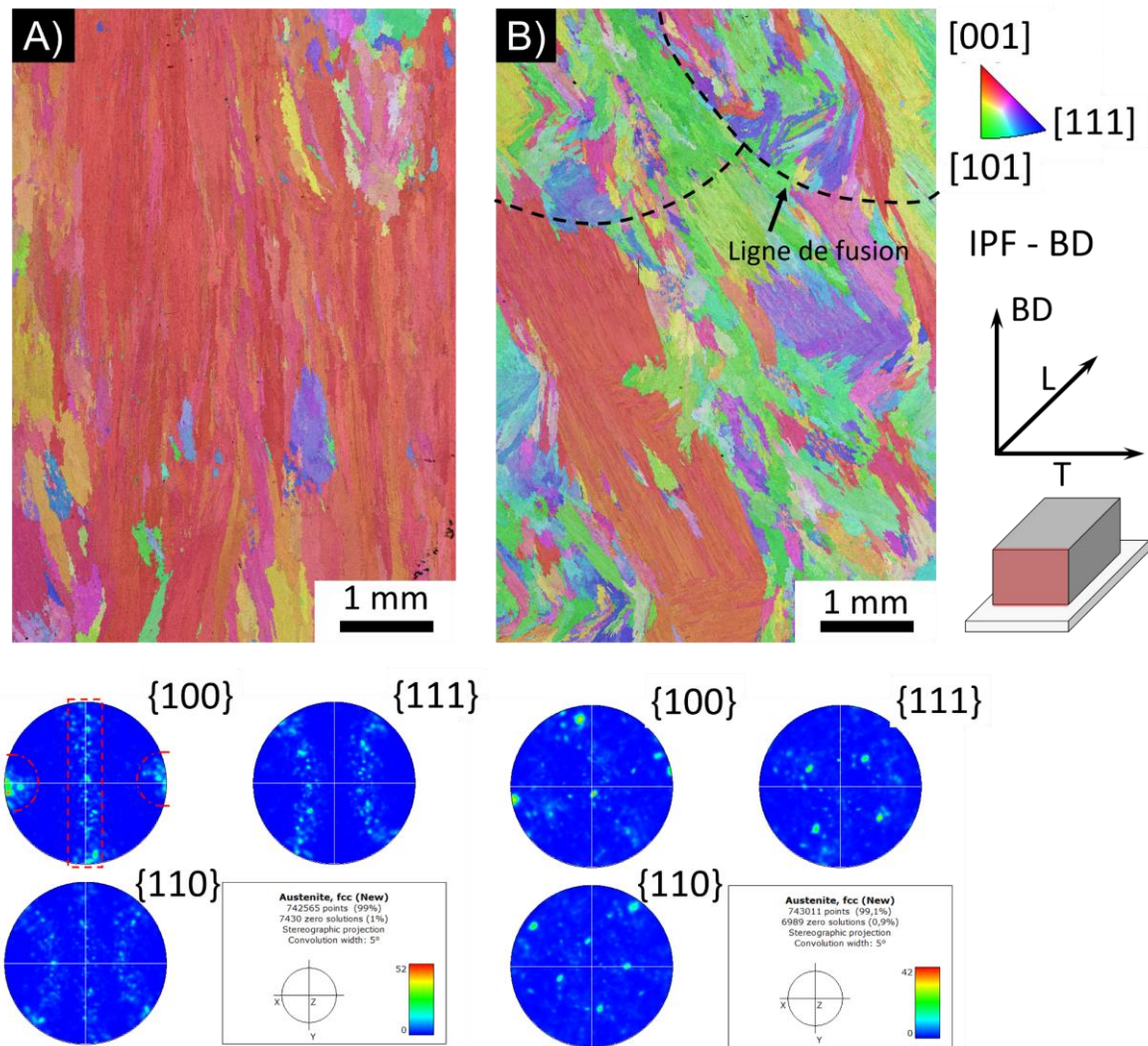


Figure 3.8 : Cartographies d'orientation des plans $\{hkl\}$ de la phase austénitique suivant la direction BD avec leurs figures de pôle respectives à partir de l'analyse EBSD des échantillons bruts de fabrication (A) WAAM et (B) WLAM.

Les figures de pôle et les cartographies (Figure 3.8) confirment la texture cristallographique de nos échantillons avec une orientation préférentielle $\langle 100 \rangle$ selon la direction de fabrication BD. Cette texture est plus marquée pour les échantillons fabriqués avec le procédé WAAM qui présentent une majorité de grains orientée selon la direction $\langle 100 \rangle$ (Figure 3.8.A). Ce résultat est cohérent avec les travaux de Wang *et al.* [160], qui ont étudié le 316L fabriqué par le procédé WAAM, et ont identifié une texture cristallographique préférentielle dans cette direction. Plusieurs facteurs peuvent expliquer cette texture préférentielle marquée dans les échantillons WAAM. Comme présenté précédemment, les bains de fusion de ce procédé sont deux fois plus grands que pour le procédé WLAM, et l'énergie linéique plus importante, ce qui pourrait produire des gradients thermiques plus importants. En plus, les vitesses de refroidissement sont plus lentes et la température inter-couche plus élevée que celle du procédé WLAM. Enfin, les échantillons WLAM ne présentent pas une texture aussi marquée certainement en raison de la présence d'un nombre beaucoup plus important de petits grains ayant des orientations cristallographiques différentes [160].

En résumé il peut être conclu de ces observations que les microstructures brutes de fabrication sont composées des grains colonnaires dendritiques. Les phases observées sont de l'austénite γ et de la ferrite δ pour le WLAM, tandis que la phase σ est également observée dans les échantillons WAAM. Une vitesse de solidification plus lente pour le procédé WAAM, ainsi que des températures inter-couches plus élevées (250 °C) permettraient la formation de cette phase σ . Le procédé WLAM pour lequel les vitesses de solidification sont plus élevées semble présenter une microstructure plus fine. Une analyse quantitative sera menée dans la suite pour confirmer ces observations.

3.2.3 Effet des traitements thermiques sur la microstructure

Dans cette partie, sera présenté l'effet des traitements de détensionnement (D) et d'hypertrempe (H) sur la microstructure. Les essais de fatigue et de corrosion sont réalisés uniquement sur les échantillons ayant ces états métallurgiques. Ils ont donc fait l'objet d'une caractérisation plus approfondie que les états bruts de fabrication.

Caractérisation des grains et texture

Des cartographies EBSD ont été réalisées sur des échantillons détensionnés et hypertrempés. La Figure 3.9 présente des cartographies IPF au cœur de chaque bloc pour chaque matériau dans le plan BD-T, ainsi que des figures de pôles. Des cartographies complémentaires sont présentées en annexe 1.

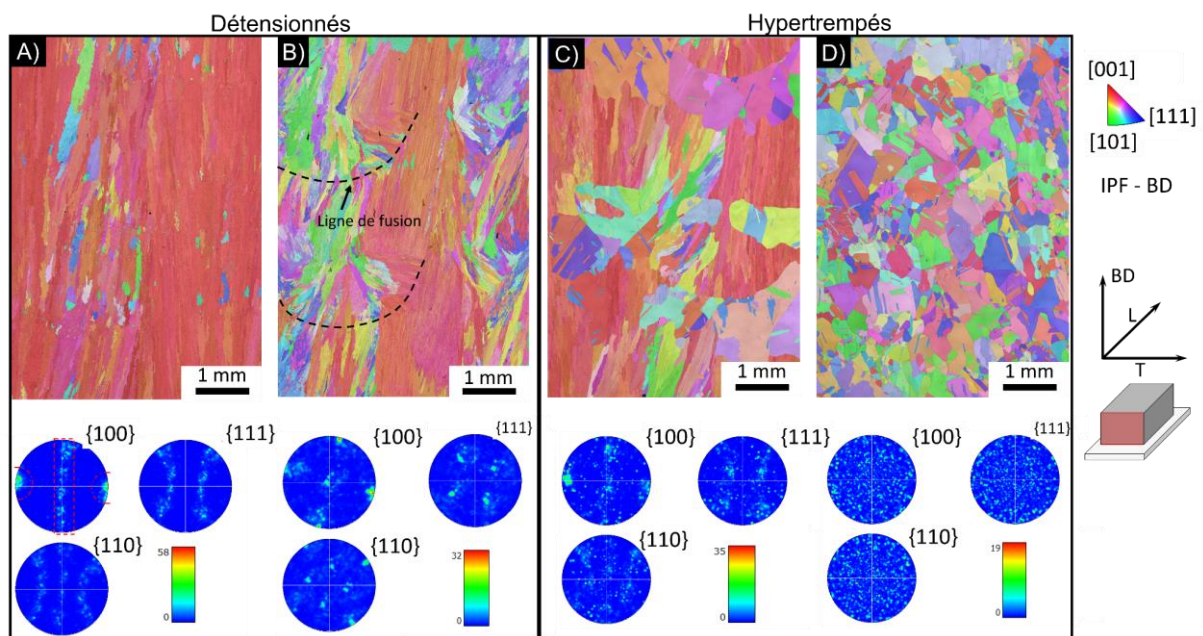


Figure 3.9 : Cartographies d'orientation des plans $\{hkl\}$ de la phase austénitique suivant la direction BD avec leurs figures de pôles respectives à partir de l'analyse EBSD des échantillons détensionnés (A) WAAM-D et (B) WLAM-D, et hypertrempés (C) WAAM-H et (D) WLAM-H.

D'après ces analyses, il n'y a pas de différence significative entre les échantillons bruts de fabrication (Figure 3.8) et les échantillons détensionnés (Figure 3.9.A et B). Comme pour les échantillons bruts, les grains des échantillons détensionnés sont allongés selon la

direction BD. Cette texture morphologique est plus marquée pour l'échantillon WAAM qui présente des grains de plusieurs centaines de microns suivant la direction BD, certainement en raison des gradients thermiques pendant la fabrication. Le fait que le procédé WLAM soit réalisé dans une boîte à gants et que le débit de gaz soit plus élevé peut affecter les vitesses de refroidissement. La longueur des grains selon la direction BD est en moyenne de plusieurs centaines de micromètres de long dans l'échantillon WAAM alors qu'elle est d'environ 90 μm pour le WLAM. La microstructure des échantillons traités thermiquement à 400 °C/2h semble donc identique à celle de l'état brut de fabrication, plus grossière pour le WAAM que pour le WLAM. Les échantillons WAAM présentent également une texture cristallographique plus marquée par rapport aux échantillons WLAM avec la direction préférentielle [100] des grains, parallèle à l'axe BD.

Une analyse quantitative de la taille des grains a été menée avec la méthode de l'intercepte. Pour les matériaux non recristallisés, donc tous excepté le WLAM-H (voir Figure 3.9.D), la taille moyenne de grains est calculée selon l'axe BD et selon l'axe longitudinal (L). Une analyse de la nature des joints de grains a également été menée. Afin d'analyser une surface représentative, les mesures ont été réalisées sur sept zones d'une surface de 11 mm² par matériau avec le logiciel OIM. Les valeurs pour l'axe BD et pour l'axe L sont obtenues à partir de 50 et 100 lignes par cartographie, respectivement.

Comme indiqué dans le Tableau 3.4, la taille des grains est d'environ deux fois plus grande pour les échantillons WAAM-D que pour les échantillons WLAM-D. Les valeurs maximales et minimales sont également présentées et confirment l'hétérogénéité de taille des grains pour les matériaux détensionnés pour un même procédé de fabrication. Ainsi, la taille des grains varie de deux ordres de grandeur dans la direction BD et d'un ordre de grandeur selon L.

Le traitement thermique à 1200 °C/3h entraîne une augmentation de la taille de grains pour les échantillons WAAM-H et WLAM-H (Figure 3.9.C et D, Tableau 3.4). Une recristallisation complète des grains colonnaires a eu lieu pour les échantillons WLAM-H, tandis qu'une recristallisation partielle est observée (environ 40 % surfacique¹) pour les échantillons WAAM-H (voir Figure 3.9.C). Contrairement aux échantillons WLAM, l'hypertrempe ne permet pas de recristalliser complètement les échantillons WAAM. Ceci pourrait s'expliquer notamment par le fait que les grains fins (observés dans les échantillons WLAM), permettent une recristallisation plus rapide de la microstructure que les grains gros [161,162].

Seul le matériau WLAM-H présente donc une microstructure totalement isotrope constituée de grains équiaxes. La Figure 3.9.D montre également l'apparition de macles en grande proportion. Cette microstructure isotrope est similaire à celle du 316L conventionnel. Toutefois, le matériau WLAM-H présente une taille de grain moyenne de 368 μm (Tableau 3.4), soit dix fois plus grande que celle du 316L conventionnel reportée par De Paula [22].

¹ Pourcentage basé sur l'analyse des images IPF réalisée avec ImageJ. Il correspond à la fraction de la cartographie recristallisée par rapport à la surface totale, calculé à partir de la moyenne de 4 cartographies.

Le Tableau 3.4 montre également l'analyse de la nature des joints de grains. Une désorientation de 7° d'un pixel à l'autre a été utilisée pour définir les joints de grains dans le logiciel OIM, et les pixels dont l'indice de confiance était inférieur à 0,1 n'ont pas été pris en compte. Dans le tableau sont distingués les joints de grains de faible désorientation (« LAGB » pour Low Angle Grain Boundary) comprises entre 7 et 15°. Puis les joints présentant une désorientation supérieure à 15 °C sont classés en joints de forte désorientation (« HAGB » pour High Angle Grain Boundary). En sont exclus les joints spéciaux de type $\Sigma 3$.

Pour tous les matériaux, la majorité des joints de grains sont des HAGB. A l'état détensionné, le pourcentage de LAGB est autour de 15 à 20 %, tandis qu'il est d'environ 2 % pour le 316L conventionnel (Tableau 3.4). Le traitement d'hypertrempe à 1200 °C permet de réduire significativement le pourcentage de LAGB du matériau WLAM (de 15 % à 1,5 %) et entraîne également l'apparition de joints de grains spéciaux de type $\Sigma 3$ qui peuvent être identifiés comme des macles de recuit. Ainsi, ce matériau semblerait avoir suivi une recristallisation complète, ce qui est en accord avec l'observation des textures cristallographique et morphologique isotropes.

Tableau 3.4 : Résultats de l'analyse de la taille des grains et de la nature des joints de grains (d'après des cartographies EBSD)

Condition	Taille de grain (μm)		LAGB (%)	HAGB (%)	$\Sigma 3$ (%)
	BD	L			
	Moyenne/ ^{min} / _{max}	Moyenne/ ^{min} / _{max}			
WAAM-D _{400 °C}	180/ ³⁰ / ₂₃₀₀	67 / ³⁰ / ₁₅₀	21	78	0
WAAM-H _{1200 °C}	220/ ³⁰ / ₃₃₀₀	98/ ⁴⁰ / ₄₀₀	19	79	2
WLAM-D _{400 °C}	91/ ²⁰ / ₁₉₀₀	38/ ²⁰ / ₃₅₀	15	83	0
WLAM-H _{1200 °C}	368 ± 33		1,5	78	20,5
AISI 316 L [22]	36 ± 27		2	52	39

Caractérisation des phases

Afin de caractériser les phases présentes, des observations au MEB-EBSD et à la microsonde (WDS) ont été effectuées. Le but de ces observations était de quantifier le pourcentage de ferrite dans les échantillons détensionnés, de confirmer la présence de la phase σ dans l'acier WAAM brut, et de quantifier la composition chimique de chaque phase par microsonde.

Le Feritscope® FMP (Fischer) a été utilisé pour quantifier le pourcentage de ferrite, en faisant la moyenne des données de vingt-huit mesures réalisées sur des coupes transverses des échantillons WAAM et WLAM détensionnés. Toutes les mesures ont été effectuées à une distance de plus de 5 mm du substrat et de la dernière couche déposée, afin de caractériser uniquement la ferrite au cœur du bloc. La valeur moyenne des phases ferromagnétiques est d'environ 7 % et 4 % pour les échantillons WLAM et WAAM, respectivement. Ce résultat est en accord avec les valeurs estimées d'après le rapport Cr/Ni équivalents du diagramme de Schaeffler [153] qui prévoyait un pourcentage de ferrite autour de 5 %.

Afin de confirmer la présence de la phase σ , présumée être la phase en contraste clair dans les cartographies MEB des échantillons bruts de fabrication (Figure 3.7), une analyse par EBSD a été réalisée sur les échantillons détensionnés. Les Figure 3.10.A et C montrent que la distribution et la morphologie des phases à l'état détensionné sont similaires à celles observées à l'état brut de fabrication (Figure 3.7). Comme reporté dans la littérature [28,70], le détensionnement ne semble pas affecter la nature et la répartition des phases. Ce traitement thermique a pour objectif de réduire les contraintes résiduelles [70,163].

Les cartographies EBSD ont été réalisées dans trois zones par échantillon (méthodologie détaillée en 3.2.1). Différents pourcentages de la phase σ ont été mesurés, à savoir 0,5 % à 2 mm du substrat, 0,4 % au cœur du bloc et 0,03 % à 2 mm de la surface. La phase σ a été mise en évidence uniquement dans les échantillons WAAM dans les états détensionné et brut de fabrication. Elle serait donc apparue lors du processus de solidification, durant la fabrication des pièces WAAM. Les résultats ont montré que le pourcentage de la phase σ varie sur toute la hauteur du bloc fabriqué. Plus on s'éloigne du substrat, plus la durée passée dans la gamme de température permettant la formation de la phase σ est importante (vers le cœur du bloc). A proximité des dernières couches déposées, le temps passé dans cette gamme de température serait plus faible. Ce résultat est en accord avec les travaux de Chen *et al.* [60], qui observe une teneur en phase σ de 5 % à proximité du substrat, tandis que 1 % de phase σ est détectée à proximité de la surface du bloc fabriqué. Cependant, le pourcentage de 5 % de phase σ près du substrat est plus grande que 0,5 % dans cette étude. Cela pourrait s'expliquer par le fait que l'auteur a utilisé une stratégie de fabrication différente (back and forth) et que l'énergie linéique utilisée dans leur étude est 10 fois plus grande que celle utilisée pour le WAAM dans cette étude. A contrario, sur les échantillons WLAM-D, quelle que soit la position analysée dans la pièce, la phase σ n'a pas été détectée.

Les Figure 3.10.A et C montre également que la ferrite δ présente des morphologies différentes selon le procédé, probablement en raison de l'écart entre les vitesses de refroidissement.

Après hypertrempe (voir Figure 3.10 B,D), les observations au MEB avec un détecteur aux électrons rétrodiffusées angulaire sélective (AsB) montrent une matrice monophasée homogène pour les deux matériaux WAAM-H et WLAM-H, ce qui confirme qu'une austénitisation complète a eu lieu après le traitement thermique. Ces observations sont cohérentes avec les résultats reportés dans la littérature pour des traitements d'homogénéisation à 1200 °C d'une durée supérieure à 1 h suivis d'un refroidissement rapide [7,70,154].

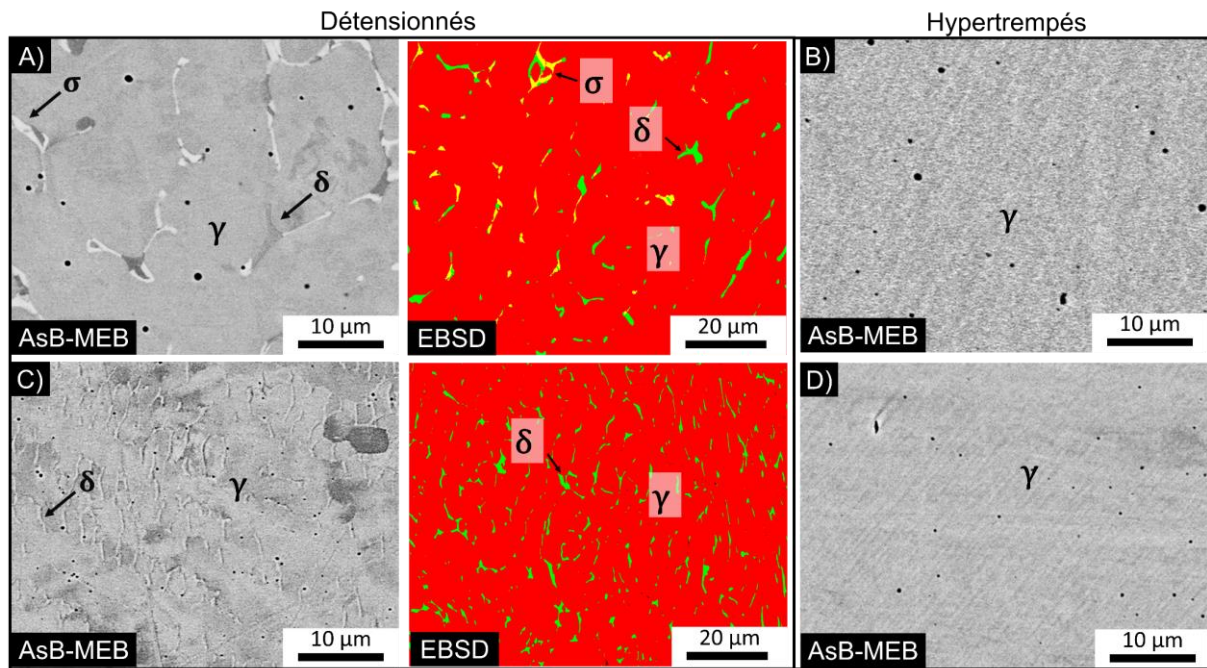


Figure 3.10 : Identification des phases par des micrographies AsB-MEB et des cartographies EBSD des échantillons détensionnés (A) WAAM-D et (C) WLAM-D. Micrographies AsB-MEB des échantillons hypertrempés montrant une austénitisation complète des échantillons (B)WAAM-H et (D)WLAM-H.

Des analyses par microsonde WDS ont été réalisées sur la ferrite δ et l'austénite γ afin d'estimer les teneurs en nickel, chrome et molybdène dans chaque phase. Afin de quantifier la composition chimique, trois profils de 70 μm de longueur avec un pas de 1 μm ont été réalisés sur chaque matériau (voir Figure 3.11). La moyenne des analyses pour chaque échantillon a montré que l'austénite (γ) a un pourcentage massique moyen en Cr, Ni et Mo de 18,1 %, 11,3 % et 2,5 %, respectivement dans les deux matériaux (WAAM et WLAM).

Dans les échantillons WAAM-D, la ferrite est légèrement plus riche en Cr et Mo que dans les échantillons WLAM-D, à savoir 3,2 % massique et 1,5 % massique de plus, respectivement. Les teneurs plus élevées en Cr et en Mo peuvent s'expliquer par la présence de la phase σ [37], qui n'est observée que dans le matériau WAAM-D. Cependant, il est également possible que les analyses soient influencées par la taille de la ferrite car la taille minimale de la poire d'interaction est d'environ 1 μm^3 . Par conséquent, étant donné que la taille de la ferrite dans les échantillons WLAM est inférieure à 2 μm , l'analyse chimique de la ferrite peut être influencée par les éléments chimiques de la matrice, ce qui peut se traduire par des teneurs en Cr et Mo légèrement inférieures.

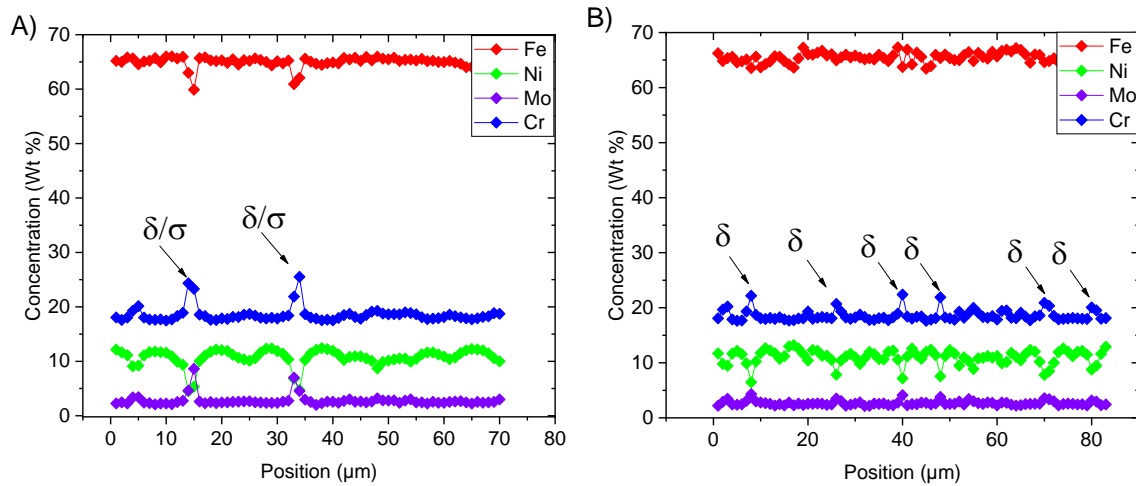


Figure 3.11 : Profils WDS des éléments Fe, Cr, Ni et Mo utilisés pour quantifier la composition chimique de chaque phase dans les aciers 316L détensionnés (A) WAAM-D et (B) WLAM-D. Chaque pic correspond à la mesure d'une autre phase autre que la matrice austénitique.

En outre, il a été démontré qu'un enrichissement en Cr et en Ni peut se produire à la ligne de fusion en raison de la présence de ferrite [164]. Afin d'identifier les zones d'hétérogénéités chimiques, des cartographies à la microsonde de Castaing (WDS) ont été réalisées.

Des empreintes de microdureté ont été réalisées au préalable dans le but de repérer les zones d'intérêt. Deux zones ont été choisies par échantillon, une au cœur du bain de fusion et une au niveau de la ligne de fusion. La Figure 3.12 montre des cartographies de 100 μm² des zones d'analyses obtenues par analyse WDS, avec une distribution des éléments chrome, nickel et molybdène. Les Figure 3.12.A, B et C présentent les résultats au niveau de la ligne du bain de fusion sur les échantillons WAAM-D, WLAM-D et WAAM-H, respectivement. Les cartographies pour les autres éléments d'alliage sont présentées en annexe 2.

Les résultats mettent en évidence les différences de composition chimique entre l'austénite et la ferrite, notamment en chrome, en nickel et en molybdène, avec une ferrite marquée par un enrichissement en Cr et en Mo (Figure 3.12.A, B). L'enrichissement local en Mo observé dans l'échantillon WAAM-D (entouré en vert) pourrait être dû à la présence de la phase σ [37]. Dans l'échantillon WLAM-D (Figure 3.12.B), ces résultats mettent en évidence une distribution cellulaire de la ferrite au-dessus de la ligne de fusion marquée par des zones très appauvries en nickel et enrichies en chrome. Cet arrangement cellulaire semblerait analogue à celui observé dans les aciers fabriqués par le procédé LPBF à l'échelle nanométrique [28,165], mais dans notre cas, il est observé à une échelle micrométrique et est attribué à l'arrangement cellulaire de la ferrite, première phase à solidifier [32].

Après hypertrempe, aucune hétérogénéité chimique n'a pu être détectée quel que soit le matériau (voir aussi l'Annexe 2 car seuls les résultats de l'échantillon WAAM-H sont présentés ici, sur la Figure 3.12.C). Toutefois, de petites zones circulaires appauvries en Cr et en Ni sont observées, et sont probablement dues à la présence d'inclusions qui seront

évoquées dans la section suivante. De même, aucune hétérogénéité chimique n'a été observée au cœur des bains de fusion signe d'une complète austénitisation.

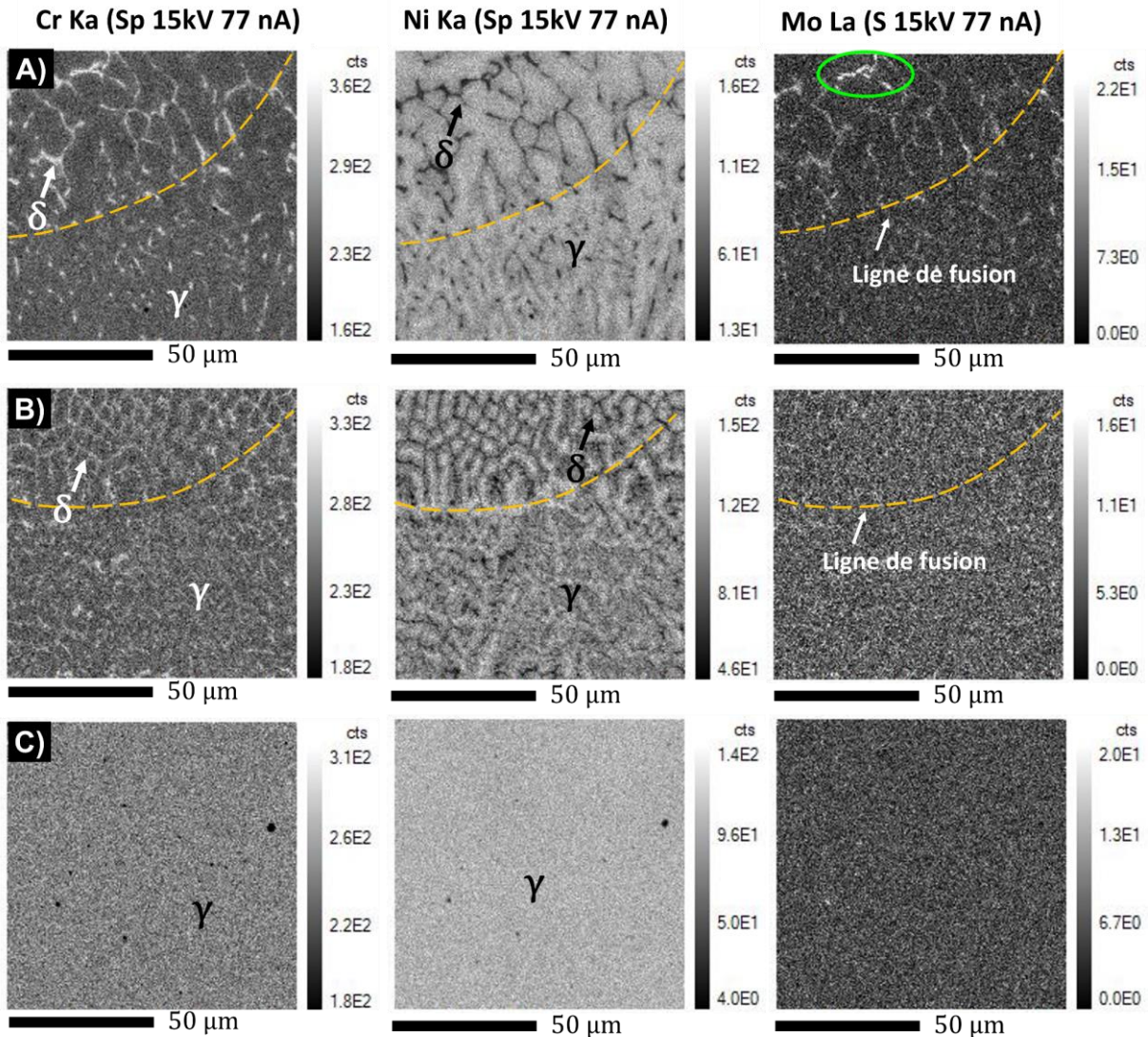


Figure 3.12 : Cartographies WDS de la distribution des éléments Cr, Ni et Mo au niveau de la ligne de fusion des échantillons (A) WAAM-D, (B) WLAM-D et (C) WAAM-H.

En ce qui concerne la caractérisation des grains et des phases, il peut être conclu que les aciers WAAM et WLAM bruts de fabrication et détensionnés (400 °C/2h) présentent une microstructure anisotrope avec des grains colonnaires et des dendrites de ferrite δ . Cependant, les microstructures des échantillons WAAM-D et WLAM-D sont distinctes avec une taille de grains deux fois plus importante et la présence d'une troisième phase (phase σ) en plus de l'austénite et de la ferrite dans le WAAM-D. Le traitement thermique d'hypertrempe à 1200 °C/3h conduit à une austénitisation complète pour les deux matériaux. Les hétérogénéités chimiques en Cr, Ni et Mo liées à la présence de secondes phases sont homogénéisées après l'hypertrempe. Toutefois, le matériau WAAM-H continue à présenter une microstructure hétérogène due à une recristallisation partielle, tandis que le matériau WLAM-H présente une microstructure homogène avec des grains équiaxes et des macles de recuit.

Caractérisation des inclusions

La présence d'inclusions peut avoir un effet négatif sur la résistance mécanique [28,53,166] et sur le comportement en corrosion du matériau [7,128]. Certaines études ont démontré qu'à des températures supérieures à 955 °C, un grossissement par coalescence des inclusions se produit [167]. Pour cette raison, pour évaluer l'effet d'une hypertrempe à 1200 °C, une caractérisation des inclusions et, notamment, leur composition chimique, leur répartition, leur taille et leur densité a été réalisée.

Comme le montrent les images AsB-MEB (Figure 3.7 et Figure 3.10), tous les matériaux présentent des inclusions circulaires de quelques centaines de nanomètres et de contraste foncé. L'analyse par WDS a permis de quantifier la composition chimique des inclusions et, grâce à des cartographies, la distribution de certains éléments chimiques a été analysée.

La Figure 3.13.A,B montre la distribution des éléments S, Si, Mn, et O sur des cartographies chimiques obtenues par WDS pour les échantillons WAAM-D. Les analyses ont été réalisées dans des zones différentes : une près de la ligne de fusion et l'autre prise au cœur du bain. Les deux zones contiennent des inclusions sphériques composées d'oxydes riches en Si et en Mn et d'inclusions riches en Mn et en S, probablement des MnS selon des travaux antérieurs [7,54]. Une caractérisation complémentaire réalisée au microscope électronique en transmission (MET) a confirmé ces observations. Comme le montre la Figure 3.14, une inclusion circulaire a été identifiée, dont la composition correspond à un MnS, avec également des traces de Si, O et Cr. Aucune trace de Mo n'a été détectée. La composition chimique des inclusions est cohérente avec d'autres observations de la littérature faites dans le 316L élaboré par fabrication additive dans les états bruts de fabrication et hypertrempe [7,54,160].

Une analyse des cartographies élémentaires réalisée avec le logiciel ImageJ a permis de mesurer une fraction surfacique d'inclusions de 1,1 % dans la zone près de la ligne de fusion, et de 0,9 % au cœur du bain de fusion. Cette légère différence pourrait être due au fait que les impuretés se concentrent généralement au front de solidification, ce qui favoriserait la formation des inclusions sous la ligne de fusion comme le montre la Figure 3.13.A. Il convient toutefois de noter que la différence est très faible et se trouve à la limite de la résolution spatiale de cette technique.

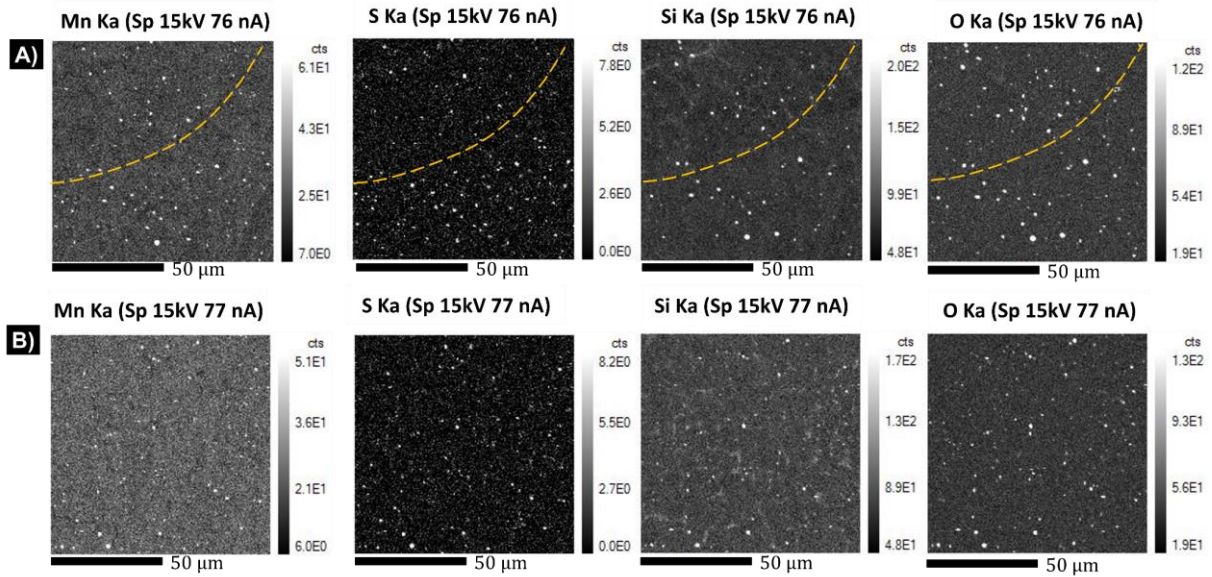


Figure 3.13 : Cartographies des éléments Mn, S, Si et O acquies par WDS sur un échantillon WLAM-D dans différentes zones : (A) ligne de fusion délimitée par le trait jaune, (B) cœur du bain de fusion.

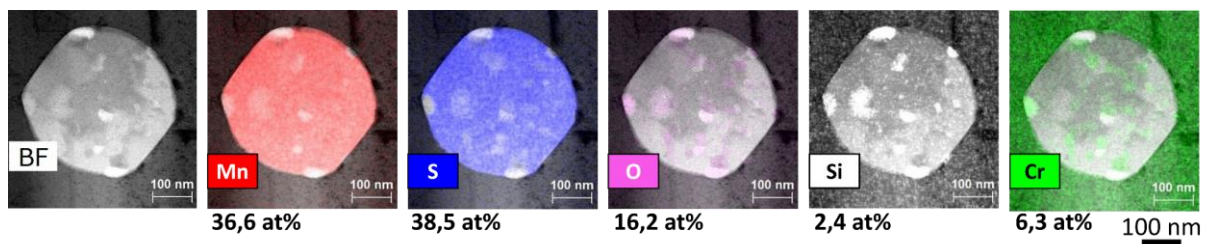
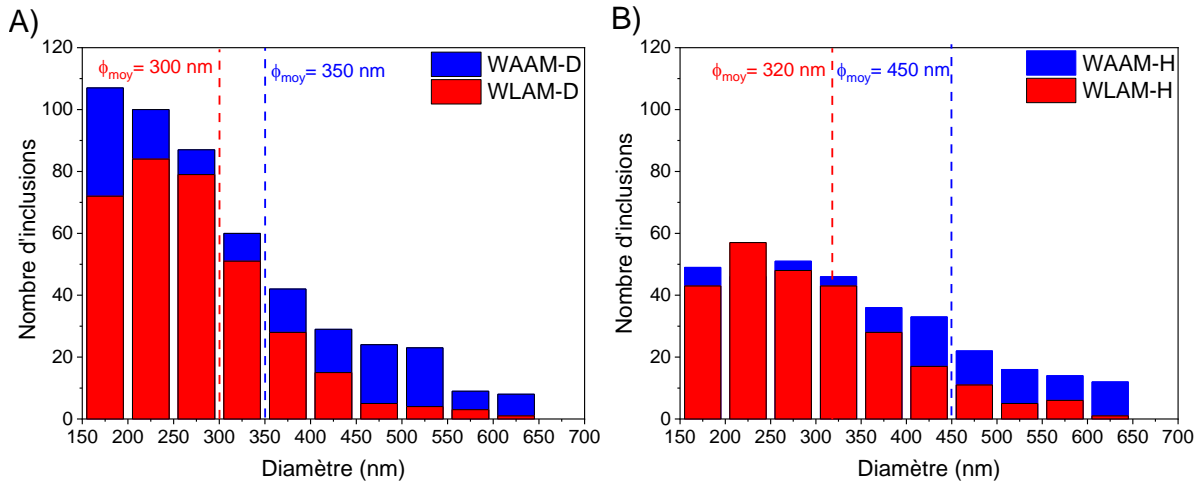


Figure 3.14 : Cartographies EDS couplées avec l'image TEM en Bright Field (BF) d'une inclusion de MnS avec des traces d'oxydes riches en Si et Cr.

La densité et la taille des inclusions ont été mesurées au MEB sur 10 images par échantillon de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ avec un seuil de détection fixé à $0,02 \mu\text{m}^2$. La Figure 3.15 montre la distribution de la taille des inclusions des quatre matériaux qui présente une forte dispersion dans chacun des cas. Cependant, une taille d'inclusions légèrement plus importante est observée pour le matériau obtenu par le procédé WAAM (Figure 3.15.A). En effet, les échantillons 316L WAAM-D présentent une fraction surfacique d'inclusions de 2,3 % avec un diamètre moyen d'environ 350 nm, tandis que ces valeurs sont de 1,7 % et environ 300 nm, respectivement, pour les échantillons WLAM-D. D'après De Sonis [29], plus les oxydes (ou inclusions) sont nombreux, plus la recristallisation est retardée et lente en raison d'un phénomène d'épinglage des joints de grains. Ainsi, un nombre plus important d'inclusions dans le WAAM-D pourrait contribuer à expliquer le fait que le traitement d'hypertrempe n'a pas permis une recristallisation totale des échantillons WAAM-H, à la différence du WLAM, parmi d'autres facteurs, comme le taux de ferrite.

Le traitement thermique des échantillons à 1200 °C a entraîné une légère augmentation de la taille moyenne des inclusions et une réduction de leur fraction (Figure 3.15.B). Les échantillons WAAM-H ont une fraction surfacique d'inclusions de 1,6 % avec un diamètre

moyen d'environ 450 nm, tandis que les échantillons WLAM-H ont une fraction surfacique d'inclusions plus faible de 1,2 % avec un diamètre moyen d'environ 320 nm. La Figure 3.15.B montre bien que le nombre d'inclusions de petites tailles diminue après l'hypertrempe et que la taille moyenne des inclusions augmente. Le fait que les inclusions de taille comprise entre 150 et 300 nm diminuent significativement après le traitement d'hypertrempe peut être un des facteurs qui explique l'augmentation du diamètre moyen des inclusions.



Les deux matériaux contiennent des inclusions d'oxydes riches en Si et des MnS, avec toutefois une densité plus élevée dans les échantillons WAAM. Le Mn et le Si sont couramment retrouvés dans les fils utilisés pour le soudage et la fabrication additive. En raison de leur affinité pour l'oxygène, ils sont ainsi ajoutés en tant que désoxydants [159,168]. L'utilisation d'un gaz de protection à 2 % de CO₂ dans le procédé WAAM peut favoriser la formation d'inclusions d'oxyde et expliquer la fraction surfacique plus élevée des inclusions qui y sont trouvées. Les différentes vitesses de refroidissement peuvent également avoir un effet sur la taille et la densité des inclusions. Ainsi, pour le procédé WLAM, la vitesse de refroidissement plus élevée pourrait limiter la croissance des inclusions en raison du temps plus court passé dans la gamme de température favorisant leur croissance [54].

Le traitement à 1200 °C/3h entraîne un grossissement des inclusions d'environ 100 nm pour les échantillons WAAM-H et de seulement 20 nm pour les échantillons WLAM-H. La dissolution de petites inclusions en plus grand nombre dans le WAAM (diamètres inférieurs à 200 nm) peut avoir eu lieu durant le traitement thermique ce qui entraînerait une augmentation de la valeur du diamètre moyen des inclusions. En outre, la plupart des inclusions de grandes tailles sont situées près des joints de grains recristallisés, comme l'illustre la Figure 3.16, principalement dans le matériau WAAM-H. Ceci est cohérent avec les conclusions de De Sonis[29] et de Deng *et al.* [167] qui ont travaillé sur un acier inoxydable 316L fabriqué par le procédé de fusion laser sur lit de poudre FLLP, et traité thermiquement à 1200 °C/1h et 1150 °C/2h. Les auteurs proposent que la migration des

jointes de grains durant la phase de recristallisation pourrait faciliter le grossissement des inclusions d'oxyde (comme expliqué dans le chapitre 2).

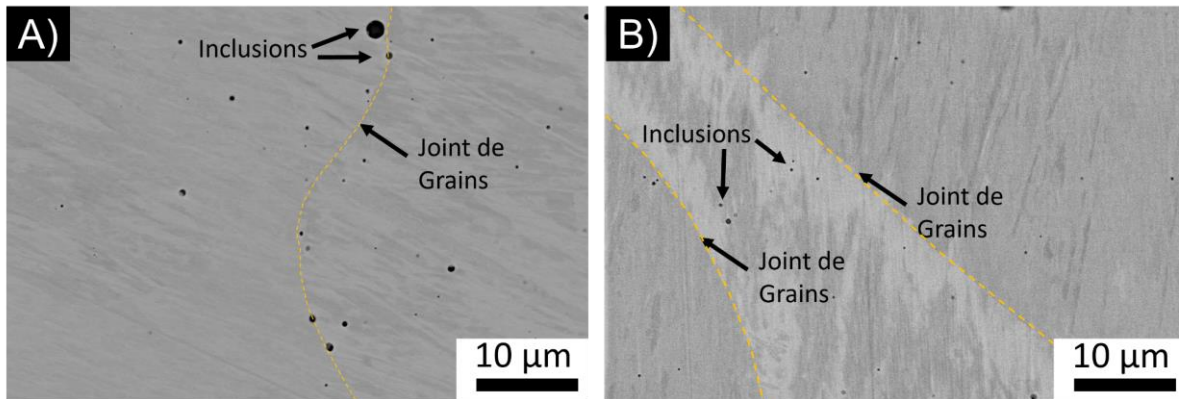


Figure 3.16 : Micrographies MEB-AsB de la distribution des inclusions aux joints de grains et au cœur des grains des échantillons hypereutectés (A)WAAM-H et (B)WLAM-H.

Caractérisation de la chimie des joints de grains

Pour essayer de déterminer si des espèces ont ségréguées aux joints de grains, des caractérisations chimiques par sonde atomique tomographiques (SAT) ont été réalisées sur les échantillons détensionnés et hypereutectés (WAAM-D, WAAM-H, WLAM-D et WLAM-H). Des travaux antérieurs ont montré que des éléments tels que le Si, le Mo et le S pouvaient ségréger aux joints de grains et avoir un effet sur le comportement du matériau en général, et à la corrosion en particulier [103,104,165].

Après la sélection des joints de grains dont la désorientation est comprise entre 25-35°, des attaques à l'acide oxalique ont été effectuées pour les révéler et faciliter ainsi leur repérage au MEB et l'extraction de la pointe SAT au FIB. Pour chaque échantillon, 5 pointes ont été extraites par joint de grains. Les pointes ont été atomisées dans une sonde LEAP 3000XHR/Cameca à 70 K et 200 kHz et la reconstruction a été effectuée avec le logiciel IVAS. En raison de la complexité de la technique, seuls les joints de grains austénitiques des échantillons WAAM-D, WAAM-H et WLAM-H ont été retrouvés dans les pointes SAT prélevées. Compte tenu de la difficulté de positionner le joint de grains dans la pointe lors de l'affinage final, aucune analyse n'a pu aboutir pour l'observation d'un joint austénitique de l'échantillon WLAM-D.

Pour quantifier la chimie d'un joint de grains, des profils de concentrations sont extraits des volumes reconstruits à partir d'un cube de 20 nm d'arête perpendiculaire à l'interface. Les profils de composition sont représentés et calculés à partir d'une mesure relative correspondant à un excès aux joints de grains par rapport à la matrice exprimée en excès/nm². Le nombre d'atomes en excès est mesuré en traçant la somme du nombre d'atomes d'un élément le long du profil rapporté à la somme de tous les atomes.

Deux pointes extraites du 316L WAAM-D ont pu être analysées. La première localisée à un joint de grains austénitique et la seconde à un JdG ferrite/austénite. Les volumes reconstruits sont présentés sur la Figure 3.17. Le profil au joint de grains austénitique WAAM-D (Figure 3.17.A) met en évidence des enrichissements en Mo, C, B, et P de

respectivement, 13 at/nm², 7 at/nm², 4 at/nm² et 2,5 at/nm². Aucun enrichissement n'a été identifié pour le Si.

Ces résultats peuvent être comparés à l'acier 316L conventionnel étudié dans la thèse de Fouchereau [165]. Dans ce travail de thèse, les analyses SAT ont mis en évidence des enrichissements en Mo, B, C et P aux joints de grains austénitiques, qui sont moins importants que dans nos matériaux, notamment pour le C, le Mo et le P (voir Tableau 3.5). A contrario, l'enrichissement en bore est deux fois plus important. D'après cette étude, le Mo, B, C et P ségrégés au joint de grains accélèreraient la corrosion intergranulaire en acide nitrique à haute température sans que, toutefois, il soit possible de déterminer quelle est l'espèce dont l'effet serait du premier ordre. A contrario, une étude menée par Li *et al.* [103] sur l'effet des impuretés de P sur la CSC des aciers inoxydables dans les milieux primaires ne conclut pas à un effet néfaste de cet élément.

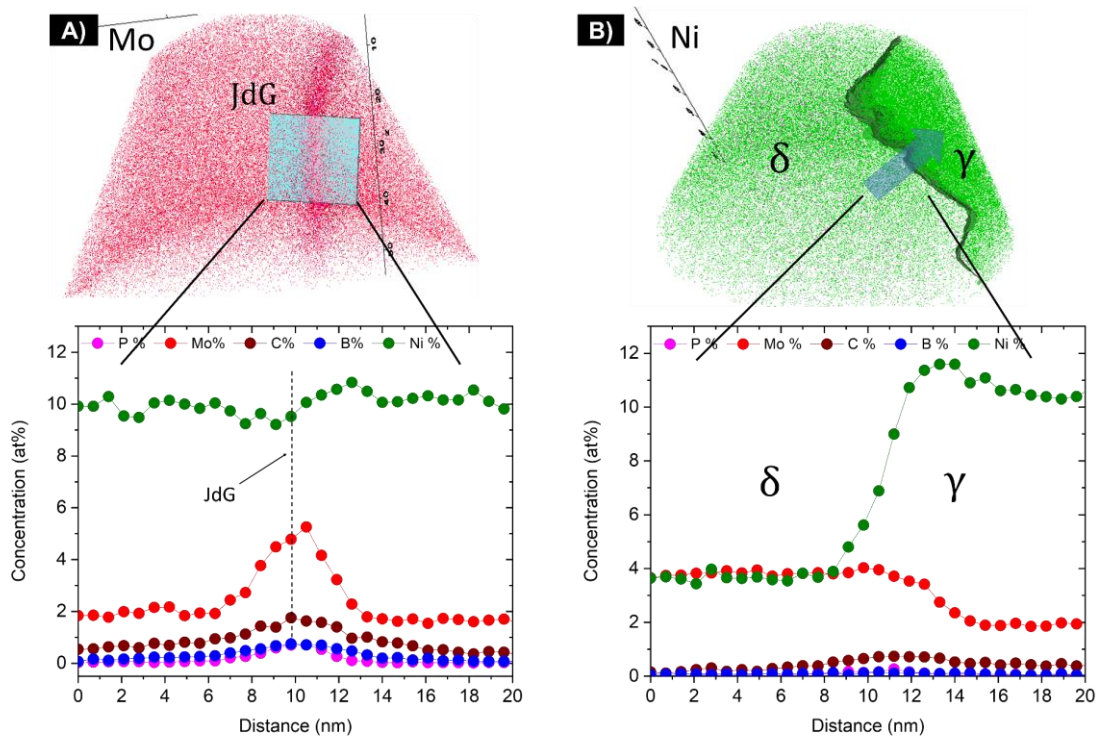


Figure 3.17 : Cartographies chimiques obtenues par SAT à partir de l'analyse d'une pointe du 316L WAAM-D avec leurs profils de composition chimique respectifs (at %) des éléments en excès : (A) au joint de grains austénitique et (B) à l'interphase ferrite/austénite.

La pointe analysée à l'interface ferrite/austénite (Figure 3.17.B) montre uniquement un léger enrichissement d'environ 1 % en Ni à l'interface, par rapport à la matrice austénitique. On confirme également que la ferrite est plus riche en Mo et l'austénite plus riche en Ni, conformément aux résultats d'études antérieures qui ont examiné l'interface entre les deux phases d'un acier duplex [169]. Les résultats sur les éléments majoritaires comme le Cr, Fe et Ni ne sont pas présentés ici mais on peut confirmer que la ferrite est bien plus riche en Cr (26 at %) que l'austénite (19 at %). Une étude similaire a été menée par Fujii *et al.* [170] à l'interface ferrite/austénite d'un acier soudé 308L. Leurs résultats indiquent un enrichissement en Ni, Mn, P et C à l'interface, sans toutefois montrer un effet

significatif sur le comportement en corrosion en milieu primaire de REP. Nos résultats sont partiellement en accord, car un enrichissement en P et C est identifié de 0,3 at % et 0,8 at %, respectivement, mais aucun enrichissement en Mn n'a été identifié. Par comparaison avec le joint de grains austénitique, il y a moins d'hétérogénéités chimiques aux interphases ferrite/austénite, ce qui pourrait laisser supposer que les joints de grains austénitiques pourraient être plus sensibles à la corrosion intergranulaire, si un effet avéré de la ségrégation des espèces chimiques aux joints de grains est montré.

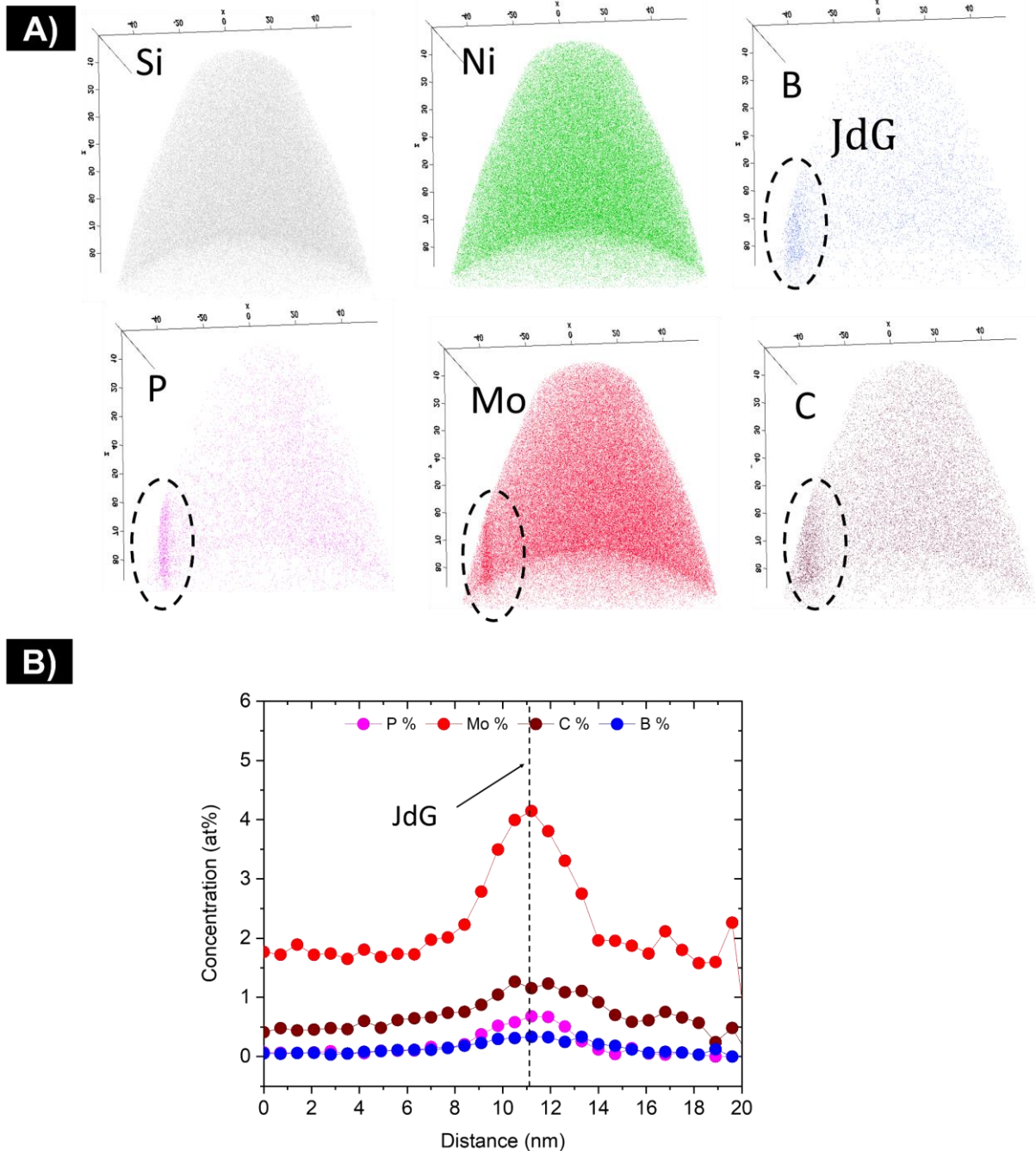


Figure 3.18 : (A) Cartographies chimiques obtenues par SAT à partir de l'analyse d'une pointe du 316L WAAM-H avec un joint de grains austénitique. (B) Profil de composition chimique (at %) des éléments P, Mo, C et B le long du joint de grains.

Deux pointes réalisées aux joints de grains austénitiques du 316L WAAM-H ont pu être analysées. Seuls les volumes reconstruits pour une seule pointe sont présentés sur la Figure 3.18.A. En effet, aucune différence significative n'est observée avec ceux de la seconde pointe. Des enrichissements en B, P, Mo et C ont été identifiés, comme dans l'état détensionné. Le profil au joint de grains γ/γ (voir Figure 3.18.B) permet de quantifier ces enrichissements. En comparant les éléments en excès présentés dans le Tableau 3.5, on constate qu'une ségrégation moins importante de tous les éléments aux joints de grains est observé après un traitement d'homogénéisation à 1200 °C.

Des résultats similaires ont été observés pour l'acier 316L WLAM-H, comme indiqué dans le Tableau 3.5. La ségrégation semble moins importante que pour le WAAM-H, à l'exception du bore qui présente un enrichissement plus important. Les volumes reconstruits sont présentés dans l'annexe 3.

En comparant la ségrégation observée dans les échantillons hypertrempés à celle de l'acier conventionnel [165], les résultats sont assez similaires pour les éléments Mo, C et P, à l'exception du bore dont la concentration au joint de grains de l'acier conventionnel est quatre à sept fois plus importante (voir Tableau 3.5). Il a été démontré que la ségrégation du bore, comme celle du molybdène, entraîne un appauvrissement d'autres éléments réputés bénéfiques pour la résistance à la corrosion, par exemple le chrome [171].

Tableau 3.5 : Identification des éléments en excès par l'analyse SAT aux JdG γ/γ des aciers 316L WAAM-D, WAAM-H et WLAM-H, ainsi que dans l'acier 316L conventionnel reporté par Fouchereau [165].

Excess/nm ²	Mo	C	P	B
WAAM-D	13,0	7,0	2,5	4,0
WAAM-H	7,2	3,0	2,2	1,3
WLAM-H	5,8	1,5	1,2	2,3
Conv.[165]	6,0	0,7	1,2	10,0

Les hétérogénéités chimiques, y compris le pourcentage d'inclusions et la ségrégation intergranulaire de Mo, C, P et B, sont plus importantes dans les matériaux détensionnés (400 °C/2h) que dans les matériaux hypertrempés (1200 °C/3h). Une densité superficielle plus élevée d'inclusions est observée au niveau des lignes de fusion et des joints de grains dans le matériau WAAM-D par rapport au WLAM-D, ce qui peut être attribué aux différents gaz de protection utilisés.

La taille des inclusions de MnS et d'oxyde de silicium augmente de 20 et 100 nm dans les matériaux WLAM-H et WAAM-H, respectivement. Les espèces chimiques telles que le Mo, C, P et B sont encore présentes en excès aux joints de grains des échantillons hypertrempés WAAM-H et WLAM-H. Toutefois, le traitement thermique semble avoir diminué leurs concentrations qui se rapprochent de celles du 316L conventionnel.

Pour résumer, le traitement d'homogénéisation a permis d'avoir des matériaux WAAM-H et WLAM-H qui possèdent une microstructure assez proche de celle d'un matériau conventionnel, à l'exception du WAAM-H dont la recristallisation des grains est partielle, et également des tailles de grains qui sont environ 10 fois plus importantes pour nos échantillons.

Mesures de la porosité par tomographie

Après examen des sections métallographiques, les résultats ont montré que le matériau présente une porosité très hétérogène. Les premières observations au microscope optique ont mis en évidence que cette porosité était principalement observée dans la première couche déposée et sur les bords des blocs, les pores pouvant atteindre 700 μm de diamètre (voir Figure 3.19). Pour compléter l'analyse, des examens par tomographie aux rayons X ont été réalisés au CEA/LECBA. À cette fin, deux cubes de 8 cm³ ont été extraits, un à partir d'un bloc WAAM et l'autre à partir d'un bloc WLAM. Les cubes ont été extraits de la surface externe du bloc vers le centre afin d'étudier la distribution de la porosité dans le volume et la profondeur. La reconstruction du volume des deux blocs est présentée sur la Figure 3.20.

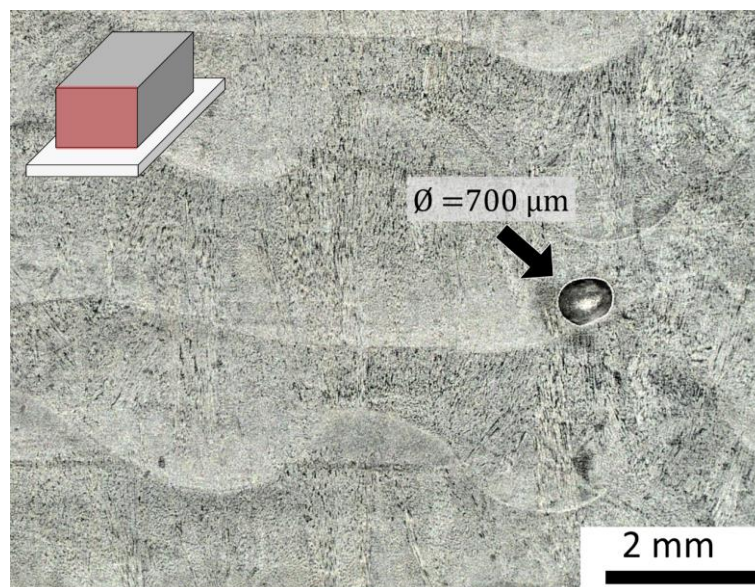


Figure 3.19 : Identification d'un pore de 700 μm de diamètre par loupe binoculaire dans un échantillon WAAM-B attaqué à l'eau régale.

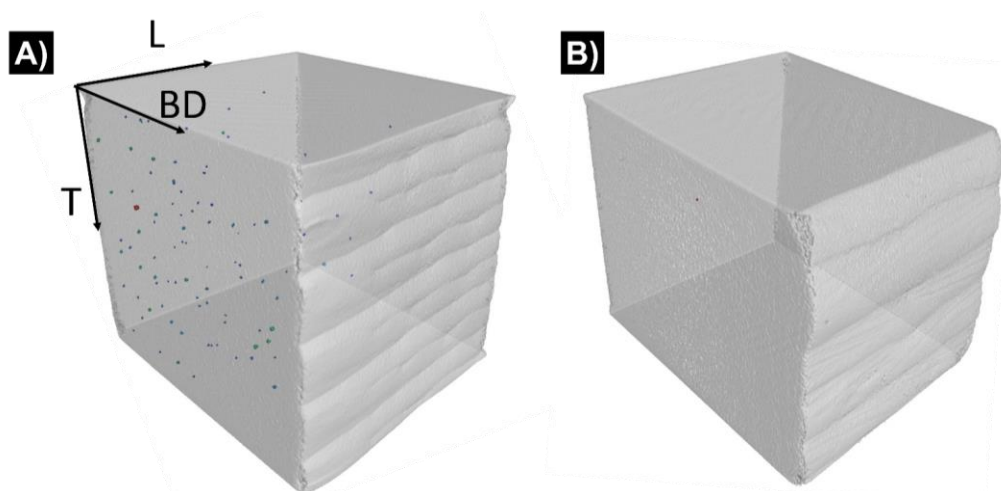


Figure 3.20 : Visualisation des pores après reconstruction tomographique et seuillage pour les échantillons (A) WLAM et (B) WAAM.

Les résultats montrent que le bloc WAAM présente un seul pore dans le volume qui représente une fraction volumique de porosité inférieure à 5.10^{-5} %, avec un diamètre de pore de 190 μm . En revanche, le bloc WLAM présente une fraction volumique de porosité plus élevée, mais inférieure à 5.10^{-3} %, avec une taille moyenne de pores de 220 ± 60 μm . Ce résultat pourrait s'expliquer en partie par le fait que le procédé WLAM utilise un débit de gaz de protection trois fois plus élevé que celui utilisé par la technique d'arc-fil (voir Tableau 3.1). En effet, Hauser *et al.* [155] ont montré que l'augmentation du débit de gaz génère plus de turbulences dans le bain de fusion et une vitesse de refroidissement plus élevée. Un débit de gaz plus important favoriserait le piégeage des gaz lors du refroidissement, ce qui pourrait être à l'origine d'une plus grande quantité de pores dans le matériau WLAM.

Enfin, une analyse de la distribution des pores a été réalisée sur le cube du procédé WLAM. La Figure 3.21 présente la variation de la porosité de la surface externe jusqu'au cœur du bloc, sur une distance d'environ 20 mm. Comme le montre le graphique, un pourcentage plus élevé de pores est observé près de la surface, dans les 3 millimètres les plus proches du bord. Ce phénomène pourrait être attribué à un refroidissement plus rapide en surface qu'au cœur, conduisant à un piégeage plus important de gaz dans cette zone. Afin de réduire le pourcentage de porosité des pièces finales, un débit de gaz plus faible pourrait être une piste d'amélioration du procédé de fabrication. Cependant il convient de noter que la modification du débit de gaz pourrait avoir un impact sur la protection du bain de fusion lors de la fabrication.

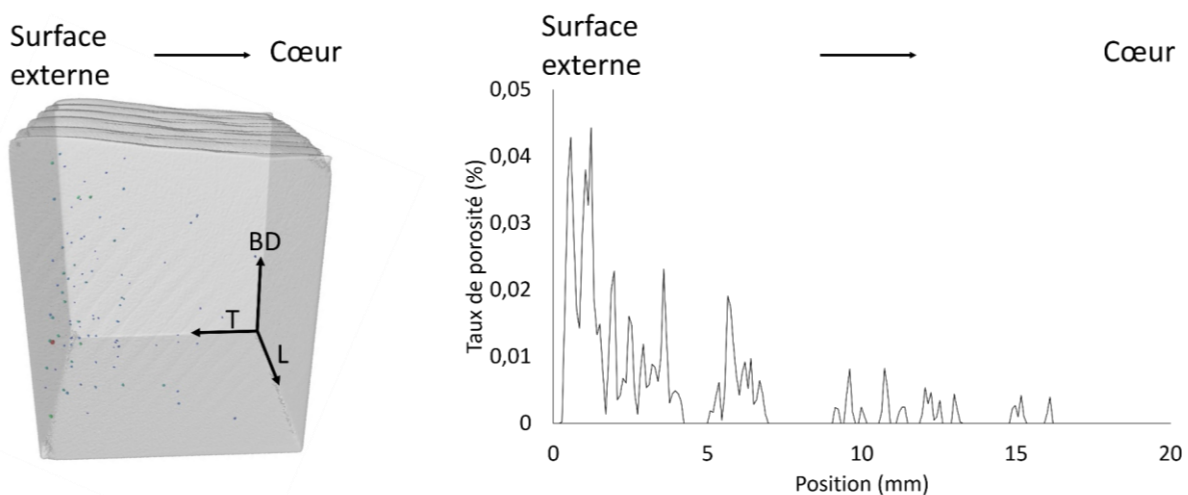


Figure 3.21. (Gauche) Visualisation des pores après reconstruction dans un cube fabriqué par WLAM. (Droite) Variabilité directionnelle de la porosité depuis la surface externe vers le cœur du bloc.

Cependant, de façon générale, toute pièce fabriquée par le procédé fil est a priori soumise à un post-traitement d'usinage afin d'éliminer la rugosité de fabrication [4]. Ceci permet d'ôter la zone proche de la surface qui contient une forte porosité. Afin de minimiser l'impact de la porosité sur les résultats des essais mécaniques et des essais de corrosion, toutes les éprouvettes ont été prélevées à une distance minimale de 3 mm du bord.

3.3 Propriétés mécaniques

Le comportement mécanique des matériaux de l'étude a été caractérisé au moyen des essais de dureté, de traction monotone réalisés sur les matériaux WAAM et WLAM à l'état brut, détensionné (D) et hypertrempé (H). De plus, des essais de fatigue sous air à grand nombre de cycles ont été réalisés sur les échantillons à l'état détensionné et à l'état hypertrempé. Après la présentation de la méthodologie et du descriptif des essais mécaniques, les résultats des essais sont analysés puis discutés. Pour l'analyse des résultats, l'accent a été porté sur la corrélation entre les caractéristiques microstructurales, l'effet des traitements thermiques et les propriétés mécaniques en traction et en fatigue des matériaux WAAM et WLAM.

3.3.1 Méthodologie des essais

Des mesures de dureté ont été réalisées conformément à la norme NF EN ISO 6507 sur le microduromètre Vickers Wilson® Tukon™. La dureté moyenne de chaque échantillon a été déterminée en moyennant 49 mesures de microdureté réalisées sur toute la longueur du bloc, à savoir environ 50 mm. Les échantillons ont été rectifiés et polis jusqu'à l'OPS. Pour chaque mesure, une charge de 0,5 kg a été appliquée avec un temps d'indentation de 10 secondes et un pas de 1 mm.

Des essais de traction monotone ont été réalisés au CETIM suivant la norme NF EN ISO 6892-1 méthode B pour les essais à température ambiante, et suivant la norme NF EN ISO 6892-2 pour les essais à 340 °C. Le diamètre des éprouvettes cylindriques est de 5 mm pour les essais à l'ambiante, et 6 mm pour les essais à haute température, les éprouvettes ont été prélevés par électroérosion dans le plan transversal (LT) comme illustré sur la Figure 3.22. Cette direction de prélèvement a été imposée par le compromis entre la taille des éprouvettes et les dimensions du bloc. De plus, comme présenté dans le Chapitre 2, cette direction s'avère être la direction de sollicitation avec des $R_{p0.2}$ et R_m supérieures, mais un allongement à la rupture inférieur par rapport à la BD, du fait de l'anisotropie sur la microstructure [64,160,172]. Deux essais par conditions (brut, détensionné et hypertrempé) ont été réalisés sur une machine ZWICK Z600E de capacité 50KN avec un extensomètre Mini MFA 2 pour la mesure d'allongement de l'éprouvette. Les essais ont été réalisés à une vitesse de déformation d'environ $1,5 \times 10^{-1} s^{-1}$. Après rupture des éprouvettes, les faciès ont été observés au MEB pour identifier la présence de défauts microstructuraux et leur lien éventuel avec la rupture.

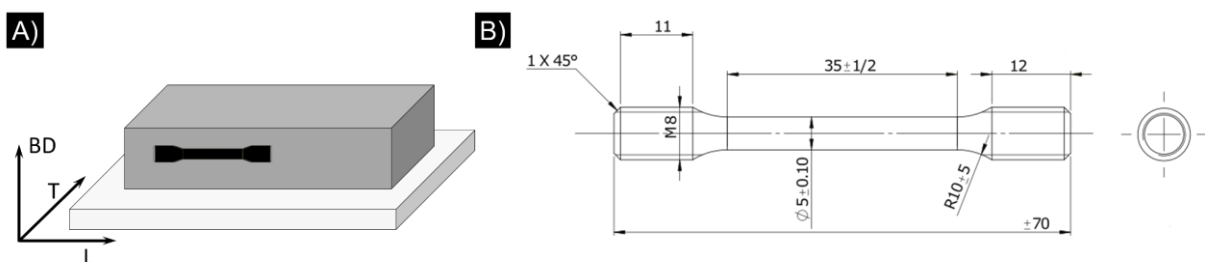


Figure 3.22 : (A) Illustration du prélèvement des éprouvettes de traction dans la direction L. (B) Géométrie des éprouvettes de traction de 5 mm de diamètre (dimensions en mm).

La revue bibliographique a montré qu'il existe très peu de données sur le comportement en fatigue de l'acier 316L obtenu par les techniques de fabrication additive WAAM et WLAM. Les travaux de Blinn *et al.* [73] ont comparé la durée de vie en fatigue du 316L fabriqué par les procédés WLAM et FLLP. Ils ont conclu que la présence d'inclusions pourrait affecter la limite d'endurance des échantillons WLAM pour de faibles amplitudes de contrainte et sa limite d'endurance serait inférieure à celle de l'acier 316L issu du procédé de fabrication FLLP. Bassis *et al.* [75] ont comparé des aciers 316L obtenus par le procédé WLAM et par voie conventionnelle et montrent que l'acier fabriqué par WLAM présente une limite d'endurance en fatigue plus faible en raison également de la présence de porosité entre les couches déposées. Ainsi, la porosité est un paramètre à considérer pour étudier le comportement en fatigue des matériaux WLAM et WAAM.

Pour étudier l'impact de la microstructure (taille de grains de plusieurs centaines de microns) et des défauts tels que les pores sur le comportement en fatigue, 6 éprouvettes par conditions ont été testées dans le cadre de cette thèse.

Pour chaque bloc, deux échantillons de fatigue ont été prélevés selon la direction longitudinale, dans le plan LT perpendiculaire à la direction de fabrication BD (Figure 3.23). 4 blocs par conditions (WAAM-D, WAAM-H, WLAM-D et WLAM-H) ont donc été utilisés pour un total de 32 éprouvettes, dont une par condition a été utilisée pour déterminer les paramètres d'essai et une a été gardée pour des analyses complémentaires. Toutes les éprouvettes ont été polies manuellement jusqu'au papier SiC 2400 afin d'avoir un état de surface lisse et d'éviter des artefacts d'usinage.

Les essais de fatigue à grand nombre de cycles ont été menés au CEATech Bouguenais sur une machine de fatigue servo-hydraulique MTS Landmark 100 kN pilotée en contrôle de force à température ambiante sur un chargement uniaxial avec un rapport de force $R = 0,1$ et une fréquence de 25 Hz (Figure 3.24.A). La méthode de cyclage palier par palier a été utilisée pour déterminer la limite d'endurance. Le choix paramétrique a été fait pour garder une fréquence élevée et trouver ainsi un compromis entre la durée des essais et l'échauffement trop important de l'éprouvette.

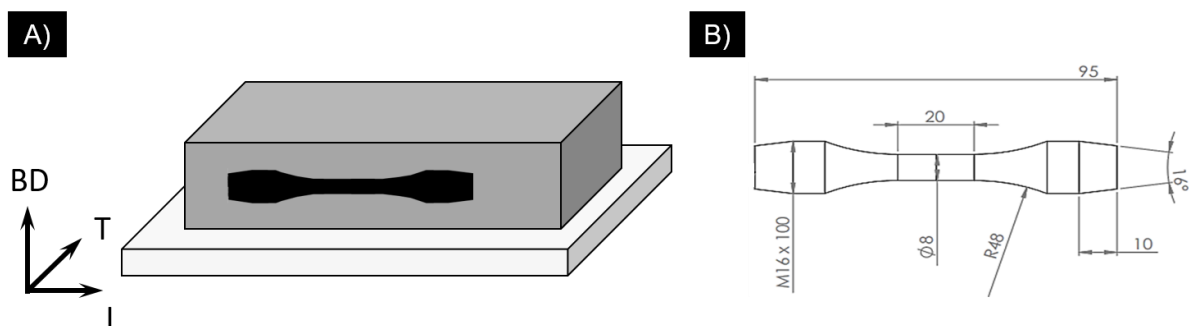


Figure 3.23 : (A) Représentation schématique du prélèvement des échantillons de fatigue dans la direction L. (B) Géométrie des éprouvettes de fatigue (dimensions en mm).

La méthode palier par palier a été utilisée avec un nombre de $\Delta N = 10^6$ cycles par palier, comme décrit par Maxwell et Nicholas [173]. Pour le premier essai de chaque condition, une contrainte initiale (σ_0) entre 200 et 220MPa a été appliquée, laquelle a été augmentée de 20MPa entre chaque palier de 10^6 cycles jusqu'à la contrainte de rupture de l'éprouvette (σ_f) (voir Figure 3.24.b). En fonction de la contrainte à rupture observée au premier essai, la contrainte initiale (σ_0) du second test est ajustée de sorte de faire un juste compromis sur la durée totale des essais. Les valeurs des contraintes initiales pour chaque essai sont présentées dans le tableau récapitulatif de l'annexe 3. Tous les essais de fatigue ont été effectués jusqu'à la rupture de l'éprouvette à la contrainte finale (σ_f). Cette méthode permet de concilier essais à grand nombre des cycles et temps d'expérience compatible avec une étude de laboratoire. Par ailleurs, les conditions sont similaires à celles utilisées dans des études précédemment menées au CEA sur l'acier 316L fabriqué par le procédé laser-poudre FLLP permettant ainsi une comparaison directe des résultats [78,79]. Les faciès de rupture ont été systématiquement observés après chaque essai de fatigue via un microscope électronique à balayage Phenom XL (MEB).

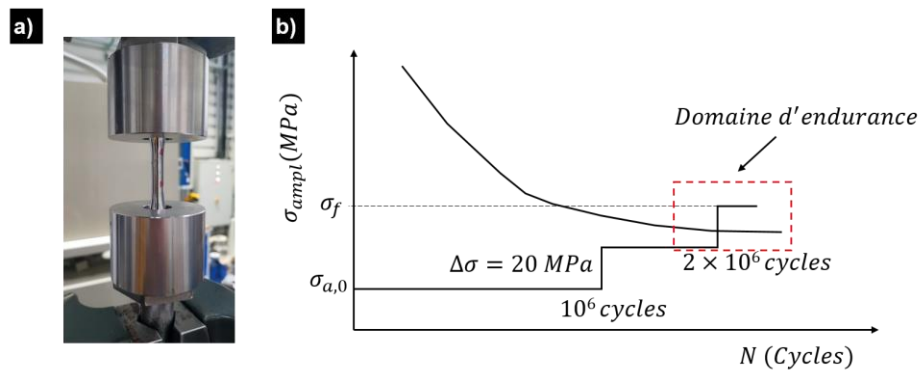


Figure 3.24 : (A) Montage d'une éprouvette de fatigue dans la machine servo-hydraulique. (B) Schéma illustrant la méthode de palier par palier utilisée pour déterminer le domaine de la limite d'endurance.

3.3.2 Micro-dureté et propriétés en traction monotone

Cette section présente les résultats des essais de micro-dureté et de traction monotone. Ces derniers ont été réalisés à température ambiante et à 340 °C, température utilisée pour les essais de corrosion et de CSC en milieu primaire simulé. Une comparaison de la résistance mécanique avec les spécifications du code de construction RCC-M [30] sera faite.

Effet de la microstructure sur la dureté

Des profils de dureté ont été réalisés le long de la direction transversale sur une coupe transverse de chaque bloc afin de vérifier l'effet de la microstructure hétérogène montrée dans les sections précédentes. Des profils de dureté en $HV_{0.5}$ sont présentés dans la Figure 3.25. La valeur moyenne de dureté, représentée par la ligne pointillée sur chaque profil, est calculée en excluant les valeurs maximale et minimale.

Les valeurs de dureté sont homogènes sur toute la largeur du bloc, exceptées pour les échantillons WLAM-D (Figure 3.25.B) et WAAM-H (Figure 3.25.C). Une hypothèse pour expliquer cette hétérogénéité serait la microstructure anisotrope. Pour le WLAM-D et WAAM-H, la dureté présente des valeurs significativement plus élevées dans une zone constituant environ 1/3 du profil. Cette dispersion peut être attribuée principalement à des hétérogénéités de taille des grains (voir Figure 3.9), les zones présentant une granulométrie plus fine présentent des valeurs de dureté plus élevées.

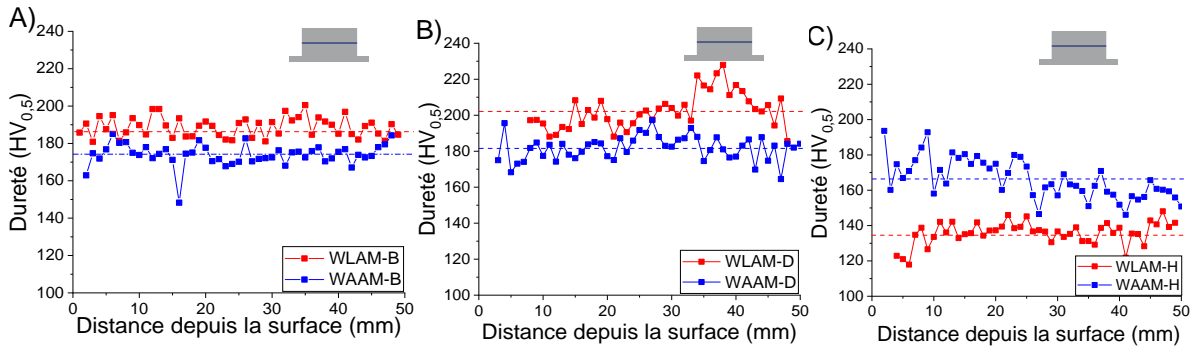


Figure 3.25 : Profils de mesures de dureté $HV_{0.5}$ réalisés sur des échantillons d'acier 316L WAAM (bleu) et WLAM (rouge) dans les états (A) brut de fabrication, (B) détensionnés et (C) hypertrempés.

Le Tableau 3.6 présente les valeurs moyennes de dureté pour chaque échantillon obtenues à partir des profils selon la direction transverse (Figure 3.25). Les échantillons WAAM présentent des valeurs de dureté moyennes de 174, 181 et 166 HV pour les états brut, détensionné et hypertrempé, respectivement. La légère augmentation de la dureté observée après le traitement de détensionnement est dans l'incertitude de mesure et peut être liée à la microstructure très hétérogène. Rodrigues *et al.* [70] ont montré par diffraction des rayons X qu'un traitement thermique à 400 °C pendant 1 heure pourrait induire une légère réduction des contraintes résiduelles, qui se traduit par une diminution de la dureté de 4 HV [70] passant de 188 HV à 184HV. D'autres recherches ont reporté une dureté comprise entre 180-200HV pour des échantillons WAAM à l'état brut, donc supérieures à celle trouvée dans notre étude, mais qui pourraient s'expliquer par une fraction de la phase σ plus importante, d'environ 5 % [60].

Après l'hypertrempe, la dureté moyenne du matériau WAAM-H diminue d'environ 15 HV, ce qui est cohérent avec la dissolution des phases secondaires et d'une recristallisation partielle. Ces résultats sont en accord avec ceux de Rodrigues *et al.* [70], qui reportent une diminution de la dureté d'environ 30 HV après un traitement thermique à 1200 °C/1h. Les auteurs l'attribuent à la dissolution de la ferrite δ et de la phase σ dans la matrice d'austénite γ , en plus de la recristallisation du matériau.

Les valeurs moyennes de dureté mesurées sur les échantillons WLAM sont de 188 HV, 202 HV et 135 HV pour les conditions WLAM-B, WLAM-D et WLAM-H, respectivement (voir Tableau 3.6). En comparant avec les échantillons WAAM, les valeurs de dureté plus élevées mesurées aux états brut et détensionné pourraient s'expliquer par la microstructure plus fine observée dans les échantillons WLAM, et la densité plus élevée du pourcentage de ferrite δ , (7 % pour WLAM contre 4 % pour WAAM). Après l'hypertrempe, la dureté diminue de manière significative en raison de l'austénitisation

complète, de la recristallisation et de l'augmentation de la taille des grains.

Dix mesures de dureté ont été réalisées dans les mêmes conditions dans un acier 316L conventionnel utilisé lors des thèses précédentes au CEA/LECA [22,25]. Les valeurs de dureté des échantillons WAAM et WLAM hypertrempés sont comparés à celles de l'échantillon conventionnel (Tableau 3.6). Le matériau WAAM-H présente une dureté moyenne supérieure d'environ 20HV probablement en raison de la recristallisation partielle des grains après l'hypertrempe. A contrario, le WLAM-H présente une valeur de dureté moyenne inférieure d'environ 10 HV après la recristallisation complète et le grossissement assez significatif des grains (environ 10 fois plus gros que ceux du conventionnel).

Tableau 3.6 : Micro-dureté Vickers (HV) des échantillons à l'état brut, après détensionnement et hypertrempe. Comparaison avec un acier 316L conventionnel hypertrempé.

Matériau	WAAM			WLAM			Conventionnel
	Etat	D _{400 °C}	H _{1200 °C}	Brut	D _{400 °C}	H _{1200 °C}	
Dureté (HV)	174 ± 4	181 ± 5	166 ± 10	188 ± 5	202 ± 7	135 ± 6	H _{1050 °C} 145 ± 6

Des profils de dureté ont été réalisés sur toute la hauteur du bloc, le long de la direction de fabrication BD sur les échantillons détensionnés pour évaluer l'effet d'une hétérogénéité de distribution des phases secondaires (notamment la phase σ), sur la dureté. Les résultats sont présentés sur la Figure 3.26. L'évolution de la dureté mesurée depuis la surface (position 0) jusqu'à la première couche proche du substrat (environ 22 mm) est donnée, ainsi que les valeurs de pourcentage de phase σ . La valeur moyenne de la dureté est aussi représentée par une ligne horizontale.

Les résultats ne montrent aucune variation significative pour le WLAM-D et WAAM-D. Contrairement aux résultats de Chen *et al.* [60], aussi reportés dans le graphique, qui ont indiqué une réduction de 20 HV de la dureté entre la première couche et la dernière couche déposée. Cette différence a été attribuée à un pourcentage de phase σ plus important dans les couches les plus proches du substrat, résultant du plus grand nombre de cycles thermiques. Comme montré précédemment, le pourcentage de phase σ dans le matériau WAAM-D est inférieur à 1 % et la variation observée sur toute la hauteur du bloc (de 0,03 % à 0,5 %) ne semble pas affecter de manière significative les valeurs de dureté. En comparant ces résultats avec le profil du WLAM-D où aucune phase σ n'a été détectée dans le matériau, il est plus aisé de dire que les variations observées sur les profils de dureté (WAAM-D et WLAM-D) seraient plus attribuées aux incertitudes sur la mesure.

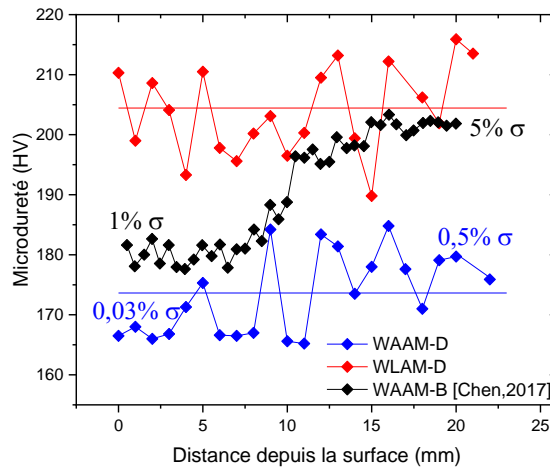


Figure 3.26 : Profils de dureté sur toute la hauteur du bloc, réalisé le long de la direction BD, depuis la surface jusqu'à la première couche déposée des échantillons WAAM et WLAM détensionnés, ainsi que du matériau WAAM-B issu des travaux de Chen et al. [60].

Les mesures de dureté assez proches entre les matériaux pris dans leur état brut de fabrication et détensionné confirment les similitudes microstructurales observées dans la section 3.2.3 de ce chapitre. En outre, la dureté du matériau WLAM-B et WLAM-D se révèle être supérieure d'environ 15-20 HV à celle du WAAM, ce qui est une conséquence de la microstructure plus fine.

Après l'hypertrempe, une diminution de la dureté est évidente, en raison de l'austénitisation du matériau et de la croissance de la taille des grains.

Effet de la microstructure sur les propriétés en traction monotone

La Figure 3.27 illustre les résultats des essais de traction monotone réalisés à température ambiante et à 340 °C, température choisie pour les essais de corrosion et de corrosion sous contrainte et dans la gamme de température du milieu primaire REP. Les éprouvettes ont été sollicitées selon l'axe L (Figure 3.22). Pour l'analyse des résultats, l'accent sera porté sur une comparaison entre les deux procédés, ainsi que sur l'effet des traitements thermiques (détensionnement et hypertrempe) afin de mettre en évidence un effet de la microstructure sur les propriétés en traction. Pour chaque condition, deux essais de traction ont été réalisés.

Sur la Figure 3.27.A, sont représentées les courbes de traction conventionnelles des essais de traction réalisés à température ambiante. Les éprouvettes WAAM sont représentées en nuances de bleu les éprouvettes WLAM en nuances de rouge. Le graphique montre que les courbes de traction des matériaux WLAM-B et WLAM-D, ainsi que celles des matériaux WAAM-B et WAAM-D, sont superposées. Ce résultat tend à prouver que le comportement mécanique en traction des échantillons brut de fabrication et détensionnés est comparable. Cela confirme par ailleurs les similitudes observées après comparaison des microstructures et des valeurs de dureté. Les résultats montrent en outre que les échantillons WLAM-B et WLAM-D présentent une contrainte maximale et une limite d'élasticité plus élevées que les échantillons WAAM. Enfin, le traitement d'hypertrempe (1200 °C/3h) entraîne une réduction des contraintes en traction et une augmentation de

la ductilité pour les deux matériaux (WLAM et WAAM). Toutefois, il semble avoir un écart important d'environ 10 % sur la déformation à la rupture des deux échantillons WAAM-H (Figure 3.27.A), probablement due à la microstructure hétérogène. En effet, il est à noter que la taille des échantillons (5 mm de diamètre du fût) est du même ordre de grandeur qu'un bain de fusion mesuré sur la microstructure du WAAM (4 mm), avec des grains pouvant atteindre jusqu'à 3,3 mm de longueur. De ce fait, il est important de considérer que les critères de volume élémentaire représentatif (VER) nécessaires pour permettre une représentation statistique correcte du matériau ne soient pas entièrement pris en compte au vu du nombre de grains constituant la zone utile. Toutefois, en raison des contraintes expérimentales, il n'a pas été possible de tester des éprouvettes de plus grand volume.

Les courbes de traction des essais réalisés à 340 °C sont présentés sur la Figure 3.27.B. Par comparaison avec les essais à l'ambiante, comme attendu, les contraintes mécaniques des matériaux sont plus faibles avec l'augmentation de la température. La superposition des courbes à l'état brut et à l'état détensionné indique qu'il n'y a pas de changement significatif du comportement mécanique, possiblement à cause de la similitude des microstructures avant et après détensionnement. Pour les échantillons WAAM-H, aucun écart significatif n'a été identifié dans l'allongement à la rupture des différentes éprouvettes à 340 °C, de sorte que l'effet de la microstructure hétérogène par rapport à la taille de grain n'a pas été mise en évidence, comme ce fut le cas à température ambiante (Figure 3.27.A). Un plus grand nombre d'essais de traction aux deux températures seront nécessaires pour avoir plus de statistique.

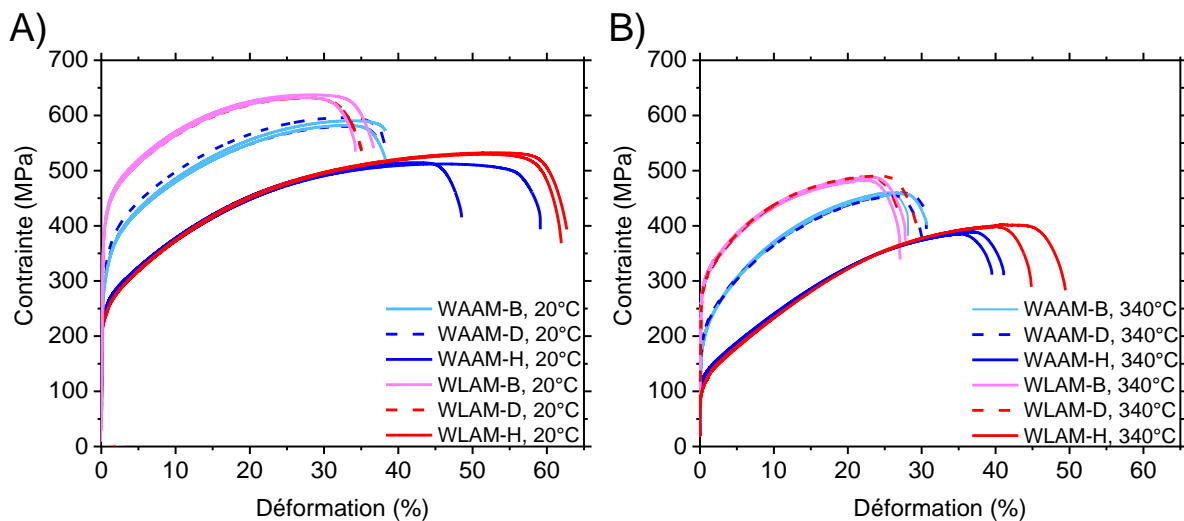


Figure 3.27. Courbes de traction des aciers inoxydables 316L à l'état brut, détensionné et hypertrempé des échantillons WAAM et WLAM à (A) 20 °C et (B) 340 °C.

Les propriétés mécaniques moyennes extraites des courbes contrainte-déformation sont résumées dans le Tableau 3.7. Les critères de conception imposés dans le code français qui définit les règles de conception et de construction des matériels mécaniques des îlots nucléaires des REP, le RCC-M [30], sont également présentés à titre indicatif. A température ambiante, pour les échantillons WAAM, le traitement d'hypertrempe (1200 °C/3h) entraîne une diminution de la limite d'élasticité ($R_{p0,2}$) d'environ 17 % par

rapport à l'état brut. De même, la résistance maximale (R_m) diminue de 12 % tandis que l'allongement passe de 39 % à 55 %, soit une augmentation de 41 %. Des résultats similaires ont été rapportés par Chen *et al.* [154] sur le 316L fabriqué par WAAM et sollicité dans la direction de fabrication BD (perpendiculaire à la direction de nos essais). Après un traitement thermique à 1200 °C/4h, ils constatent une réduction du $R_{p0,2}$ et du R_m de 13 % et 7 %, respectivement, ainsi qu'une augmentation de l'allongement à rupture de 29 %. Ils expliquent ces écarts par la dissolution de la phase σ et la recristallisation complète des échantillons. Les valeurs de limite d'élasticité, de contrainte maximale et d'allongement à la rupture trouvées par Chen *et al.* [154] après le traitement thermique à 1200 °C/4h sont de 204 MPa, 494 MPa et 83 %, respectivement. En comparaison avec nos travaux, ils observent des contraintes mécaniques plus faibles et une ductilité plus importante. Il convient de noter que ces différences dans les valeurs de contraintes de traction et d'allongement à rupture pourraient s'expliquer par un effet d'anisotropie dû à la microstructure hétérogène des échantillons, les essais de traction ayant été réalisés selon des directions de sollicitation mécanique différentes [64,160,172].

Après hypertrempe, la limite d'élasticité des échantillons WLAM diminue de 43 %, tandis que la résistance maximale diminue de 16 %, mais reste légèrement supérieure à celle des échantillons WAAM-H.

La limite d'élasticité et la résistance maximale des échantillons brut de fabrication, détensionnés et hypertrempés (WAAM et WLAM) sont supérieures aux exigences du code RCC-M pour le matériau 316L recuit conventionnel. En revanche, l'allongement à rupture (hors cas hypertrempés) est inférieur à la valeur minimale du code RCC-M [30], à savoir 45 % à l'ambiante (voir Tableau 3.7). Des allongements à la rupture de 55 % et de 64 % sont mesurés à l'ambiante pour les éprouvettes WAAM-H et WLAM-H, respectivement, et ces valeurs sont dans les limites du code de spécification prévu pour le 316L. Il convient toutefois de noter que les éprouvettes WAAM ont une ductilité légèrement plus faible probablement dû au fait que la microstructure après recristallisation partielle est encore hétérogène.

Les résultats en terme de limites d'élasticité, de contraintes maximales et d'allongement à la rupture trouvés pour le matériau WAAM brut sont approximativement du même ordre de grandeur que ceux présentés dans la littérature (voir Figure 2.15)

A 340 °C, une diminution de la limite d'élasticité des échantillons bruts et détensionnés d'environ 36 % pour le WAAM et 28 % pour le WLAM est mesurée par rapport aux valeurs à température ambiante. Après le traitement d'hypertrempe, la limite d'élasticité à 340 °C diminue d'environ 50 % par rapport à la température ambiante pour les deux matériaux WAAM-H et WLAM-H. De plus, la limite d'élasticité du WLAM-H s'avère être légèrement inférieure aux spécifications du code de construction [30]. Ceci pose question pour son usage en milieu primaire des REP. Les conditions du traitement thermique d'hypertrempe devraient donc être ajustées pour obtenir un meilleur compromis microstructure/propriétés mécaniques.

Tableau 3.7 : Propriétés mécaniques en traction à température ambiante (20 °C) et à 340 °C de l'acier inoxydable 316L fabriqué par WAAM et WLAM à l'état brut, détensionné et hypertrempé pour un niveau de confiance de 95%. Comparaison avec la spécification RCC-M [30].

Traitement	Condition	Temperature ambiante			340 °C		
		R _{p0.2} (MPa)	R _m (MPa)	A (%)	R _{p0.2} (MPa)	R _m (MPa)	A (%)
Brut de fabrication	WAAM	286	586	39	181	460	29
	WLAM	391	634	38	279	486	30
Détensionné (400 °C/2h)	WAAM	299	588	38	188	457	30
	WLAM	392	633	38	276	489	30
Hypertrempé (1200 °C/3h)	WAAM	237	513	55	115	387	37
	WLAM	224	530	64	104	400	46
Incertitude		±12	±9	±1	±7	±12	±3
Etat Recuit	RCC-M [30]	175	490	45	105 ²	382 ²	-

Les faciès de rupture après essais de traction ont été observés au microscope électronique à balayage (MEB) dans le but de détecter la présence de défauts de fabrication susceptibles de provoquer une rupture prématurée des échantillons. Tout d'abord, après examen de tous les faciès, aucun pore ni zone liée à un manque de fusion n'a été identifié (Figure 3.28). Ceci confirme les résultats par tomographie qui indiquent un pourcentage de porosité très faible au cœur des blocs là où les échantillons ont été prélevés. Par ailleurs, cela indique que le comportement en traction, notamment l'allongement à rupture, présenté ici ne semble pas lié à la présence de défauts métallurgiques.

La Figure 3.28.A illustre les faciès de rupture d'échantillons WAAM 316L pour les essais de traction à température ambiante des échantillons à l'état brut (WAAM-B), détensionné (WAAM-D) et hypertrempé (WAAM-H). Un faciès ductile constitué de cupules typiques d'une déformation plastique de quelques microns de diamètre est observé pour tous les échantillons. La taille des cupules est hétérogène, globalement plus petite pour les échantillons bruts et détensionnés par rapport aux échantillons hypertrempés. Cette différence peut être attribuée à la présence de ferrite δ dans les échantillons WAAM-B et WAAM-D. Les interfaces entre l'austénite et la ferrite sont des zones d'incompatibilité de la déformation, ce qui suggère que la phase δ pourrait favoriser la formation de cupules plus nombreuses et plus petites [44]. Aucun effet de la présence des intermétalliques σ n'a été identifié sur les faciès de rupture, à la différence des résultats reportés par Chen *et al.*[154] sur le 316L fabriqué par WAAM. Les auteurs [154] ont détecté des traces de σ sur les faciès et concluent que ces derniers sont des sites privilégiés où les amorces apparaissent et se transforment en fissures au cours de la déformation, conduisant à la rupture finale. Il convient toutefois de rappeler que le pourcentage de phase σ dans notre matériau WAAM est très faible (<1 %).

Des inclusions sphériques, indiquées par des flèches rouges dans la Figure 3.28.A, sont observées à l'intérieur de certaines cupules. L'interface entre ces inclusions et la matrice austénitique pourraient servir de sites de nucléation des cavités lors la déformation

² Valeurs prescrits par le code RCC-M pour la nuance d'aciers inoxydables Z2 CND 17-12 à 350 °C

plastique facilitant ainsi le mécanisme de rupture ductile en agissant comme des sites supplémentaires pour la nucléation, puis la croissance et la coalescence de ces cavités dans la matrice [166]. L'analyse EDS (Figure 3.28.B) confirme qu'il s'agit d'inclusions enrichies en MnS et en Si. Ces inclusions semblent être 2 fois plus grandes dans les échantillons hypertrempés (Figure 3.28.A) ce qui est cohérent avec les observations microstructurales et les distributions de taille rapportées dans la Figure 3.15. Wang *et al.* [53] suggèrent aussi que les inclusions peuvent agir comme des sites d'amorçage de la rupture ductile des échantillons WAAM 316L lors des essais de traction. Des résultats similaires ont été trouvés sur le WLAM 316L avec des inclusions plus petites.

Le comportement en traction des échantillons WLAM et WAAM peut également dépendre du pourcentage des phases secondaires dans la matrice austénitique. En effet, les valeurs des contraintes mécaniques R_m et $R_{p0,2}$ sont plus élevées pour les échantillons WLAM-B et WLAM-D en comparaison de leurs homologues WAAM ce qui pourrait être lié à un pourcentage de ferrite δ plus élevé, laquelle peut également influencer le comportement en plasticité et augmenter la dureté et la résistance à la traction. L'impact de la ferrite sur l'écroutissage peut être évalué en analysant le rapport $R_{p0,2}/R_m$. Lorsque ce rapport est proche de 1, le mouvement des dislocations est supposé fortement limité [163]. Les échantillons WAAM à l'état brut et détensionné présentent un rapport de 0,50, tandis que les échantillons WLAM présentent un rapport de 0,62. Cela montre que la capacité d'écroutissage du matériau WLAM semble être plus importante que celle du matériau WAAM.

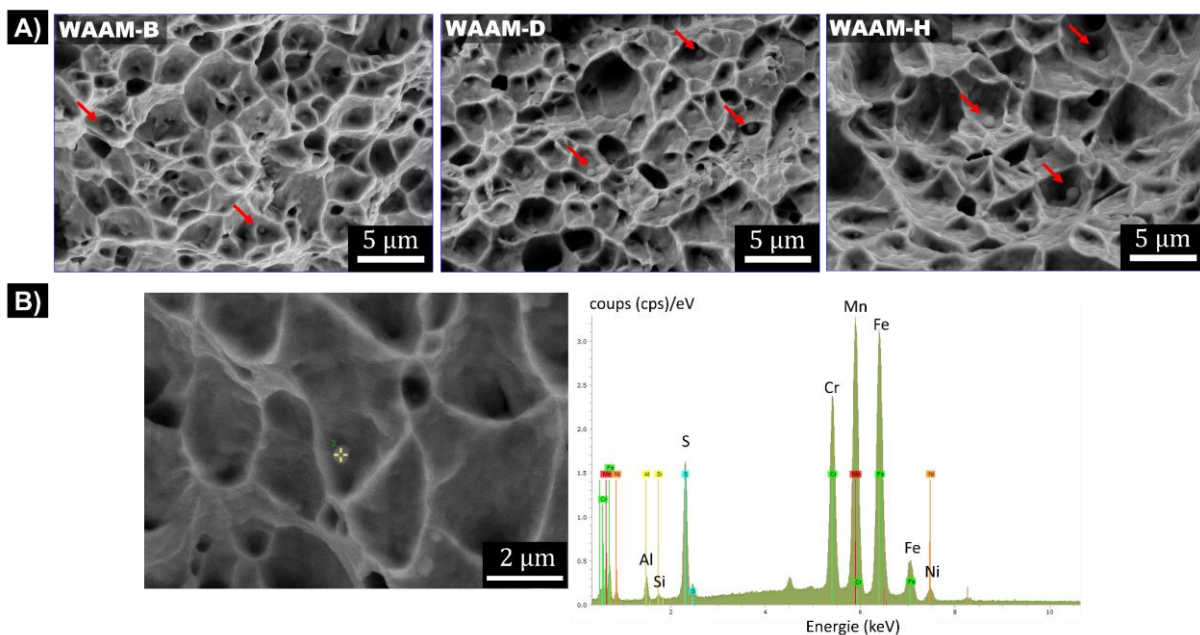


Figure 3.28 : (A) Faciès de rupture des échantillons WAAM testés en traction à l'état brut, détensionné et hypertrempé. (B) Cliché MEB et analyse EDS correspondante d'une inclusion à l'intérieur d'une cupule.

Les résultats ont montré qu'après l'hypertrempe à 1200 °C/3h, les valeurs de R_m et de $R_{p0,2}$ diminuent tandis que la ductilité augmente. L'allongement à rupture est plus faible dans les échantillons WAAM-H que WLAM-H (Tableau 3.7). Etant donné que les deux matériaux présentent une matrice austénitique (pas d'effet de la ferrite), cette rupture

plus précoce pourrait s'expliquer par la présence d'inclusions plus importantes en densité et en taille dans les échantillons WAAM (Figure 3.15). Cependant, plus de statistiques sont nécessaires pour confirmer ce résultat. En effet, des travaux antérieurs ont montré qu'un plus grand nombre d'inclusions de taille plus élevée pourrait présenter un effet néfaste sur le comportement en traction du 316L fabriqué par WAAM et par compression isostatique à chaud (CIC) [53,166]. En plus de l'effet des inclusions, Akbari *et al.* [158] montre que le traitement d'hypertrempe affecte grandement la taille des grains ce qui se traduit par une diminution des contraintes en traction de l'acier 316L fabriqué par WLAM. Par conséquent, les résultats de cette étude tendent à montrer que si le procédé WLAM peut offrir des performances mécaniques supérieures à l'état brut de fabrication et à l'état détensionné, il s'en suit en revanche une diminution significative des propriétés mécaniques après l'hypertrempe.

Des essais de traction réalisés à différentes températures (20 °C et 340 °C) dans la direction longitudinale ont montré que les matériaux ayant une microstructure plus fine comme le WLAM-B et D présentent une limite d'élasticité et des contraintes maximales supérieures. Il s'avère que la présence des phases secondaires sont néfastes pour la ductilité du matériau. Après le traitement thermique d'hypertrempe, une austénitisation complète de la microstructure permet d'améliorer la ductilité des pièces WLAM et WAAM, au détriment de la résistance mécanique. Toutefois, ces résistances restent conformes aux spécifications des matériaux du code RCC-M pour le nucléaire à 20 °C. A 340 °C, le matériau WLAM-H présente une limite d'élasticité légèrement inférieure au seuil minimal d'acceptabilité (105 MPa). Une attention particulière sera portée quant à son comportement en corrosion sous contrainte au chapitre 5 du manuscrit.

3.3.3 Propriétés en fatigue à grand nombre de cycles

Cette section présente les résultats des essais de fatigue à un grand nombre de cycles (HCF). Tous les essais ont été réalisés sous air avec un rapport de charge $R=0,1$. Les faciès de rupture seront étudiés et une analyse sera apportée en fonction de la présence ou non de défauts de surface à l'origine de la rupture. Les résultats des essais en fatigue seront présentés en termes de durée de vie avec une courbe de type S-N représentant la contrainte maximale en fonction du nombre de cycles à la rupture, puis un lien sera établi entre la résistance en fatigue et la présence des défauts. Enfin, une relation entre la criticité des défauts sur la résistance en fatigue et les caractéristiques microstructurales sera abordée.

Il a été démontré que les matériaux produits par FA présentent des défauts tels que des pores et des manques de fusion qui peuvent affecter leur comportement en fatigue [76,78,79,174]. Des recherches antérieures sur le WLAM 316L ont identifié la présence de pores qui réduisent la limite de fatigue [75,175]. C'est pourquoi, après les essais de fatigue, un examen des faciès de rupture a été effectué. L'objectif dans notre étude est de mettre en évidence ces défauts et de déterminer leur influence sur le comportement en

fatigue des matériaux WAAM et WLAM. Nous commencerons par présenter les résultats des observations MEB réalisées sur les faciès de rupture.

Observation des faciès de rupture

Pour observer les faciès de rupture toutes les éprouvettes rompues ont été nettoyées à l'éthanol. Parmi les 24 échantillons observés (WAAM et WLAM), seulement 13 ont montré des amorces sur un défaut surfacique, dont 11 correspondent aux échantillons WLAM. La Figure 3.29 montre les faciès de rupture de fatigue typiques, observés après les essais de fatigue dans la direction longitudinale (L). Toutes les amorces de fissures ont eu lieu à la surface des échantillons. Les faciès de rupture des échantillons WAAM-D et WAAM-H sont présentés sur les Figure 3.29.A et B. Pour ces deux faciès, les amorces de fissure de fatigue apparaissent en surface depuis une zone où aucun défaut métallurgique n'est détecté. On peut aussi identifier la direction de propagation des fissures. Ces fissures se propagent orthogonalement aux lignes de courant visibles sur les faciès, et dans un plan perpendiculaire à la direction de sollicitation, ce qui est typique d'une propagation de fissure de fatigue en mode 1. La zone de rupture finale ductile n'est pas présentée dans ces micrographies. Des plans lisses et anguleux sont distingués sur les faciès de rupture des échantillons hypereffortés (Figure 3.29.B, D). Des résultats similaires ont été observés par Andreau [79] et Zhang [176] pour le 316L fabriqué par FLLP. Les auteurs n'ont détecté aucun défaut métallurgique (pores ou manque de fusion) près des amorces de fissures. Des faciès de rupture plus lisses sont observés sur les échantillons détenteurs (Figure 3.29.A et C), probablement dû à la présence des grains colonnaires millimétriques.

Les Figure 3.29.C, D présentent les faciès des rupture des échantillons WLAM-D et WLAM-H, respectivement. Les lignes de courants convergentes vers la zone d'amorçage sont également observées, elles suivent la direction de propagation de la fissure. Cependant, sur ces faciès, des défauts de types pores, certainement à l'origine de la fissuration, ont été constatés dans la zone d'amorce de fissure.

Le Tableau 3.8 présente un récapitulatif des observations des faciès de rupture donnant le nombre d'éprouvettes rompues où un défaut de surface à l'origine de l'amorce a été détecté. Comme on peut le constater, seul un échantillon par condition WAAM-D et WAAM-H a présenté une amorce de fissure avec un défaut à la surface. A contrario, seul un échantillon WLAM-D n'a pas eu d'amorçage de fissures au niveau d'un défaut de surface. Finalement, toutes les éprouvettes WLAM-H ont présenté des défauts à l'amorçage. Le fait que la plupart des faciès de rupture du WLAM présentent des défauts est cohérent avec les résultats de l'analyse par tomographie en Figure 3.20 et Figure 3.21. Dans le même volume observé, le bloc WLAM présentait une densité volumétrique de pores supérieure de deux ordres de grandeur à celle du bloc WAAM, qui ne contenait qu'un seul défaut.

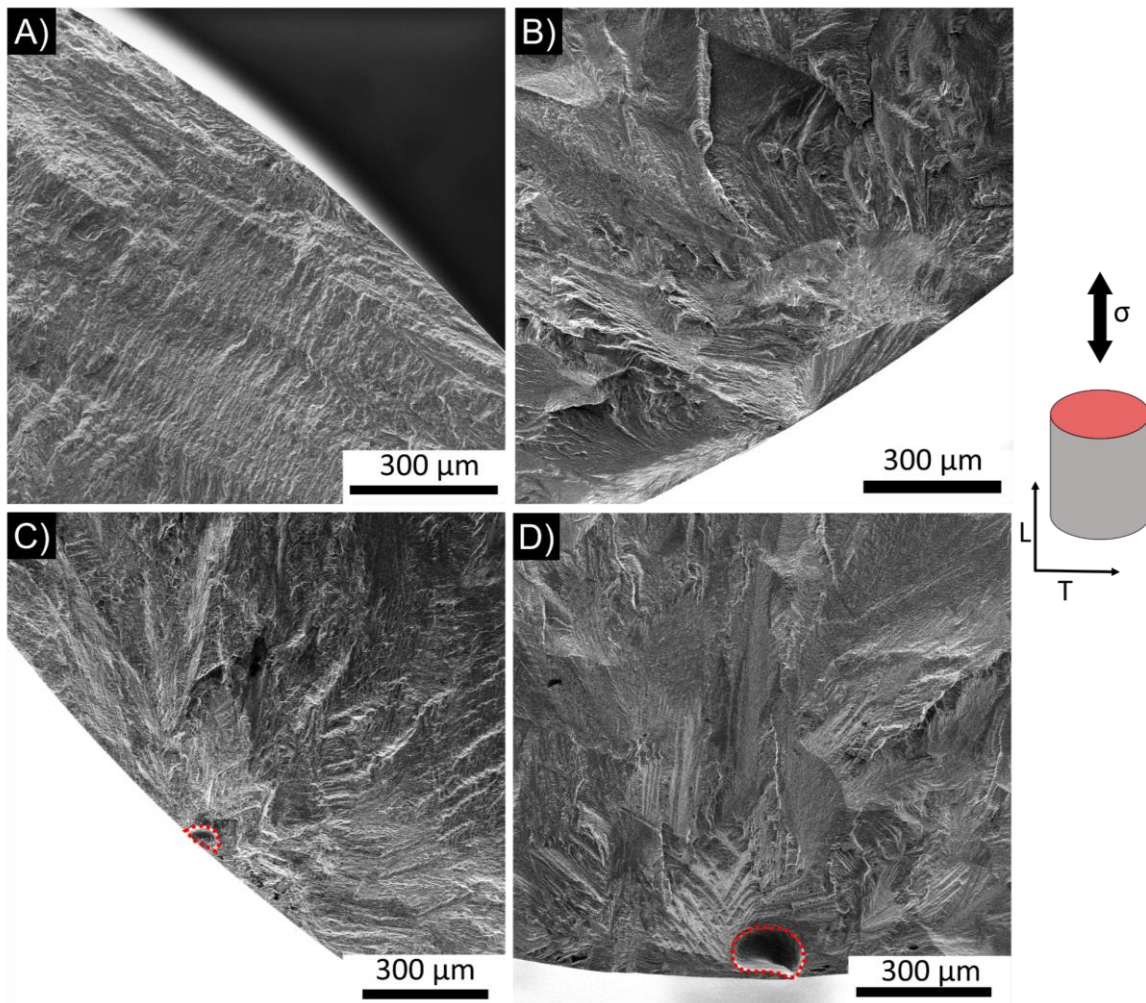


Figure 3.29 : Faciès de rupture en fatigue observés au MEB en électrons secondaires des éprouvettes (A) WAAM-D et (B) WAAM-H ne présentant pas de défauts dans la zone d’amorce et des éprouvettes (C) WLAM-D et (D) WLAM-H avec des défauts à l’amorçage.

Tableau 3.8 : Récapitulatif des observations des faciès de rupture

	WLAM-D	WAAM-D	WLAM-H	WAAM-H
Nombre d'éprouvettes présentant un défaut de surface à l'origine de l'amorce	5/6	1/6	6/6	1/6

Des mesures supplémentaires sont effectuées sur les éprouvettes présentant des défauts sur les faciès après rupture afin de quantifier la surface de chaque défaut projetée dans le plan de sollicitation (L). Cette mesure est réalisée à l'aide du logiciel ImageJ, qui permet de tracer les contours du défaut, comme illustré par les contours pointillés en rouge dans les Figure 3.29.C et D. Ensuite, la racine de la surface (\sqrt{aire}) de chaque défaut est calculée pour quantifier la taille du défaut, ce qui sera évoqué ultérieurement. Si l'amorçage de la fissure se produit au sein de la microstructure (souvent dans le grain), sans défaut métallurgique de type pore ou zone de manque de fusion, la taille du défaut est fixée à 0. Toutes les tailles de défauts (\sqrt{aire}) observés sur les faciès après rupture des éprouvettes sont indiquées dans l'annexe 4.

Courbe S-N

Six échantillons par condition (WAAM-D, WAAM-H, WLAM-D et WLAM-H) ont été testés. Les résultats des essais en fatigue sont détaillés dans l'annexe 4 et présentés sur la Figure 3.30 sous forme de courbe S-N qui représente la contrainte maximale à rupture (σ_{max}) en fonction du nombre de cycles (N_f) du dernier palier.

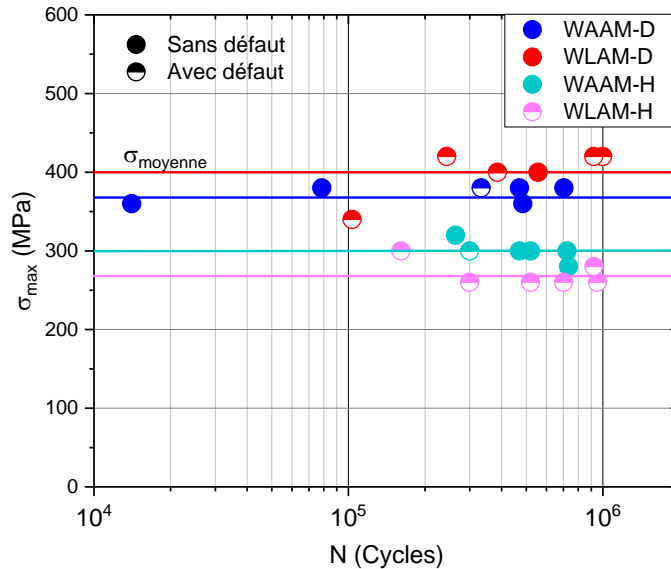


Figure 3.30 : Courbes S-N des éprouvettes WAAM-D, WLAM-D, WAAM-H et WLAM-H. La contrainte est donnée en termes de σ_{max} sous un rapport de charge $R = 0,1$. σ_{max} et N correspondent à la contrainte maximale de rupture et le nombre de cycles du dernier palier.

Sur la Figure 3.30, ne sont présentées que les contraintes maximales et les nombres de cycles des derniers paliers (avant rupture). Toutes les éprouvettes ont été rompues et un nombre minimum de $1,4 \cdot 10^4$ cycles a été mesuré pour une éprouvette WAAM-D au dernier palier de contrainte à 360 MPa, après deux paliers de chargement à des niveaux inférieurs. Tandis qu'un nombre maximum de $9,9 \cdot 10^5$ cycles est constaté pour une éprouvette WLAM-D au dernier palier de contrainte à 420 MPa, avec un nombre total de $7 \cdot 10^6$ cycles (voir Figure 3.30 et annexe 4). Seul un échantillon a rompu lors du premier palier de chargement, après $1,7 \cdot 10^5$ cycles. On peut ainsi considérer que les résultats analysés se situent bien dans le régime de fatigue à grand nombre de cycles.

A partir des courbes moyennes représentées sur la Figure 3.30 par les lignes continues ($\sigma_{moyenne}$), la résistance en fatigue à 10^6 cycles des échantillons WLAM-D, WAAM-D, WLAM-H et WAAM-H est estimée à environ 400 MPa, 370 MPa, 270 MPa et 300 MPa, respectivement. Les dispersions en termes de σ_{max} associées à ces matériaux sont respectivement de 80, 20, 40 et 40 MPa. Une plus grande dispersion est obtenue pour les échantillons WLAM-D en raison d'une éprouvette rompue prématurément à une contrainte de 340 MPa, probablement dû à la présence d'un défaut, comme l'indique le point en cercle vide sur la Figure 3.30. Notons toutefois que toutes les autres éprouvettes WLAM-D ayant une limite d'endurance plus proche des 400 MPa ont également présenté un défaut de surface dans la zone d'amorçage (Figure 3.30). Ce résultat amène à supposer l'existence d'une taille de défaut critique sur la résistance en fatigue qui sera traitée

ultérieurement dans cette section.

Compte tenu du manque de données dans la littérature, il est difficile de comparer ces résultats avec des valeurs issues d'autres études portant sur de l'acier 316L fabriqué par FA-fil. Bassis [75] et Blinn [73] ont toutefois montré que la limite de fatigue du 316L fabriqué par WLAM brut de fabrication est d'environ 300 MPa. Cependant, ils n'ont pas utilisé les mêmes conditions d'essai (rapport de charge de $R = 1$) que notre étude ($R = 0,1$). Afin de positionner notre matériau par rapport à d'autres techniques de fabrication, une comparaison a été faite avec l'acier 316L fabriqué par le procédé de FA sur lit de poudre FLLP. Des études précédentes, menées par Andreau [79] dans les mêmes conditions que cette étude, ont révélé que l'acier 316L fabriqué par fusion laser sur lit de poudre a une limite de fatigue plus élevée, d'environ 550 MPa à $R=0,1$. Cela indiquerait que les aciers fabriqués par les procédés utilisant le fil comme métal d'apport (cette étude) ont une limite de fatigue inférieure à celle des aciers FLLP. Ce résultat peut s'expliquer entre autres par un effet microstructural comme la taille des grains et la présence des cellules (sous-structure à l'échelle des dislocations) présents dans les matériaux issus du procédé FLLP qui influencent grandement la résistance mécanique [1,79].

Pour comparer les échantillons en termes de résistance à la fatigue, l'historique du chargement et le nombre de cycles total jusqu'à la rupture doivent être pris en compte. Comme indiqué précédemment, la méthode palier par palier consiste à appliquer une amplitude de charge constante sur l'éprouvette à une fréquence et un nombre de cycles donnés (ΔN) et à augmenter la charge maximale par palier constant ($\Delta\sigma$) jusqu'à rupture de l'éprouvette. Le nombre de cycles jusqu'à la rupture dans le dernier palier (N_f), les contraintes du dernier palier (σ_{max}) et du palier précédent (σ_{pr}) sont utilisées dans une formule interpolative pour déterminer la contrainte effective à 10^6 cycles qui correspond à la limite d'endurance du matériau. Cette contrainte corrigée (σ_{M-N}) est obtenue en supposant une loi d'endommagement linéaire et est déterminée par le modèle de Maxwell et Nicholas [173] présenté dans l'Équation 7.

$$\sigma_{M-N} = \sigma_{pr} + \frac{N_f}{10^6} (\sigma_{max} - \sigma_{pr}) \quad \text{Équation 7}$$

Cette équation permet de prendre en compte l'endommagement de l'éprouvette qui a eu lieu pendant le chargement cyclique de chaque palier, en corrigeant la valeur de la contrainte du dernier palier. Les limites d'endurance moyennes (σ_{M-N}) à 10^6 cycles et $R=0,1$ des différents matériaux sont présentées dans le Tableau 3.9, ainsi que la limite d'élasticité déterminée précédemment à partir des essais de traction à température ambiante.

Notons que cette correction est efficace dans le cas de l'étude étant donné le grand nombre de cycles par palier (10^6). En effet, ce nombre de cycle important permet d'approcher la limite d'endurance progressivement, sans dépassement important en contrainte de la limite d'endurance supposée proche du 10^6 cycles. Tableau 3.9 : Contrainte du dernier palier à rupture (σ_{max}), limite d'endurance en fatigue et limite d'élasticité en traction monotone du 316L fabriqué par WAAM et WLAM. La correction de Maxwell et Nicholas [173] a été appliquée sur la limite d'endurance.

	WLAM-D	WAAM-D	WLAM-H	WAAM-H
σ_{\max} à R=0.1 (MPa)	400	373	270	300
Limite d'endurance à R=0.1 (MPa)	391	360	262	290
Limite d'élasticité (MPa)	392	299	224	237

Le constat suivant peut être fait : plus la limite d'élasticité est élevée, plus la limite d'endurance est grande (Tableau 3.9). Cette relation peut être due au fait que l'effet des défauts est modéré, la limite en fatigue est alors proche de la limite en fatigue intrinsèque du matériau. Une corrélation entre la limite d'élasticité et cette limite en fatigue intrinsèque (en l'absence de défaut) est envisageable. L'amorçage de fissures se produit lorsqu'il y a des concentrations de contrainte qui font que, la valeur de la contrainte locale s'approche de la limite d'élasticité, et le matériau rentre en plasticité localement. Pour cela, un matériau ayant une limite d'élasticité plus élevée est a priori plus performant en fatigue [177,178]. En comparant les échantillons détensionnés WAAM et WLAM, on observe que la limite d'endurance est plus élevée pour les échantillons WLAM. Ceci pourrait être lié à un effet de taille de grains et distance interdendritique (inférieure pour les échantillons WLAM), qui entraîne des valeurs de limites d'élasticité plus élevées, effet Hall-Petch, et donc des limites d'endurance plus grandes [179]. Malgré la présence de défauts pour le WLAM-D, la limite d'endurance reste supérieures à celle du WAAM-D, qui ne présentent pas des défauts (voir Figure 3.30).

Après hypertrempe, ce comportement s'inverse, les échantillons WAAM-H rompent à des contraintes maximales (σ_{\max}) supérieures à celles des échantillons WLAM-H. En comparant les limites d'élasticité, on observe que les échantillons WLAM présentent une limite d'élasticité légèrement inférieure à celle des échantillons WAAM, phénomène possiblement lié à la taille des grains plus importante. Il est à noter que la totalité des éprouvettes issues du procédé WLAM-H présentent des défauts à l'amorçage.

Vu que certaines éprouvettes ont présenté des défauts de surface à l'amorçage et d'autres non, une courbe S-N n'est pas suffisante pour caractériser le comportement en fatigue et établir une comparaison de la limite d'endurance entre les différents matériaux de cette étude. Un paramètre important à évaluer est l'effet de la taille des défauts sur la limite d'endurance, comme cela a été montré dans des recherches précédentes [78,79,180]. L'effet de ce paramètre est discuté dans la suite.

Criticité de la taille des défauts en fatigue

Etant donné que la majorité des amorces de fissures se sont produites au niveau des défauts de surface pour les échantillons fabriqués par WLAM, nous avons étudié l'influence de la taille de ces défauts sur le comportement des échantillons. En se basant sur des travaux antérieurs [78,79,181], un diagramme de type Kitagawa-Takahashi [182] a été tracé pour estimer la criticité de ces défauts sur la limite d'endurance.

Le modèle de Kitagawa-Takahashi [182] permet de mettre en relation la contrainte à la rupture en fatigue et la dimension des défauts de surface pour introduire la notion de taille de défaut critique. Plus la taille du défaut est faible et proche de 0 (défaut inexistant dans la zone d'amorce), plus son effet sur la limite d'endurance est faible. Au-delà d'une certaine taille de défaut qualifié de « défaut critique », une chute importante de la limite d'endurance est observée. Murakami [77], a observé ce phénomène pour de nombreux

matériaux métalliques et a proposé l'utilisation de la racine carrée de l'aire du défaut projeté sur le plan perpendiculaire à la contrainte normale maximale. Pour déterminer la criticité de la taille d'un défaut, il représente dans un diagramme la contrainte à rupture en fatigue en fonction de la taille du défaut.

Les résultats présentés sur la Figure 3.31 montrent l'évolution de la limite en fatigue en termes de contrainte maximale corrigée par l'équation de Maxwell et Nicholas (Équation 7) en fonction de la racine carrée de l'aire du défaut à l'origine de l'amorçage. Les échantillons WLAM-D sont représentés en rouge et les WLAM-H en rose, tandis que les échantillons WAAM sont en bleu foncé pour les détensionnés et bleu clair pour les hypertrempés. Les échantillons sans défaut sont identifiés par des flèches à gauche, et une ligne continue indique la valeur de la limite d'endurance moyenne de chaque condition.

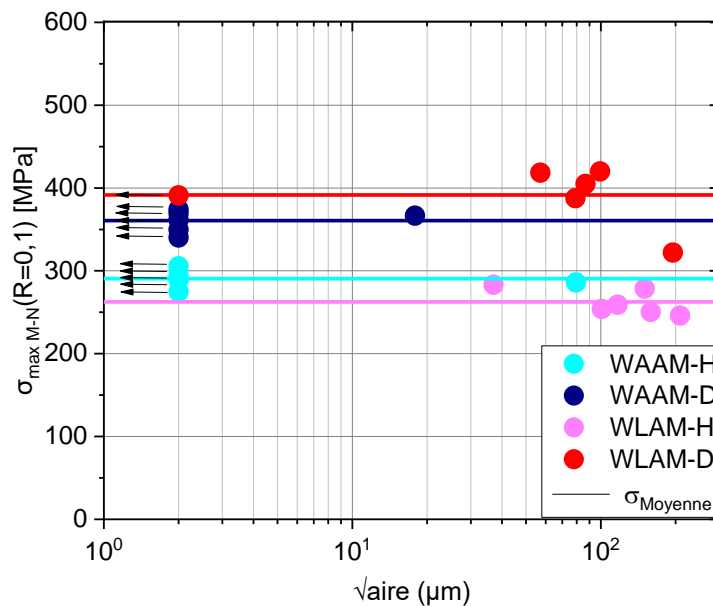


Figure 3.31 : Représentation fondée sur le modèle de Kitagawa-Takahashi présentant la contrainte maximale à rupture en fonction de la taille de défaut critique des différents lots étudiés. La limite d'endurance moyenne à 10^6 cycles est représentée en ligne continue.

Comme indiqué précédemment, la plupart des échantillons WAAM présentent une absence de défauts, de même qu'un échantillon WLAM-D sur les 6 testés. Pour ces échantillons, le comportement en fatigue est principalement lié à leur microstructure qui est à l'origine de la fissuration. Dans ce cas, on n'observe pas une grande dispersion entre les valeurs de chaque essai par rapport à la limite d'endurance moyenne pour chaque matériau. Cette corrélation est également observée dans le cas des échantillons WLAM-H (rose), malgré la présence intrinsèque des défauts dans l'ensemble des échantillons. Il est à noter que la plupart des défauts dans le WLAM-H ont une taille comprise entre 100 et 200 μm . Ces derniers, malgré leur grande taille ne semblent pas exercer d'influence significative sur la limite d'endurance. Cette observation peut être liée au fait que la taille moyenne des grains de ces échantillons est d'environ 360 μm , suggérant que la taille des défauts dans le WLAM-H ne soit pas suffisante pour impacter leur résistance en fatigue. La criticité des défauts sur la résistance à la fatigue dépendrait donc de leur taille, et de leur rapport avec la taille des grains dans le matériau.

En revanche, une influence notable de la taille des défauts sur la limite d'endurance est observée dans le cas d'un échantillon issu du procédé WLAM-D (représentés en rouge). Une limite d'endurance de 390 MPa est déterminée pour le matériau WLAM-D à partir de la correction de Maxwell et Nicholas. Toutes les éprouvettes avec des défauts ayant des dimensions inférieures à 100 μm présentent une limite d'endurance assez proche de cette valeur. En revanche, une chute d'environ 70 MPa sur la limite d'endurance est observée dans le cas d'un échantillon présentant un défaut critique de 195 μm . Ces résultats suggèrent l'existence d'une taille critique des défauts située entre 100 et 195 μm , au-delà de laquelle le défaut surfacique exerce une influence prépondérante sur la durée de vie en fatigue.

Ces résultats mettent en évidence une sensibilité à la taille des défauts pour les échantillons WLAM-D en ce qui concerne la limite d'endurance. Pour toutes les conditions, les défauts dont la taille est inférieure à 100 μm n'ont pas d'impact sur la limite d'endurance. Par contre pour les échantillons WLAM-H comme dit précédemment, des défauts atteignant 200 μm n'ont pas d'effet notable sur la résistance en fatigue. On peut donc supposer que cette taille de défaut de 200 μm est critique pour le WLAM-D en raison de la taille de grains mesurée à environ 90 μm , contre 360 μm pour le WLAM-H. Il serait envisageable de réaliser des essais avec des défauts artificiels plus gros, pour pouvoir quantifier la taille de défaut critique pour chaque matériau.

Il est connu que l'effet de la taille critique des défauts sur la limite d'endurance en fatigue dépend entre autres de la taille des grains des matériaux. Pour les matériaux de plus grande taille de grains, la taille critique du défaut qui peut exercer une influence sur la limite d'endurance est plus importante [76]. Comme nous l'avons vu, sur les quatre matériaux de cette étude, le seul qui présente une sensibilité à la taille des défauts est le matériau WLAM-D, qui possède des grains de plus petites tailles. Afin de positionner la sensibilité à la taille des défauts critiques de nos matériaux par rapport à d'autres techniques de fabrication additive, une comparaison est faite avec le 316L fabriqué par le procédé sur lit de poudre FLLP étudié dans la thèse d'Andreau [79]. Les essais de fatigue ont été réalisés dans les mêmes conditions que notre étude et son matériau présente une taille de grain de 34 μm . La Figure 3.32 permet d'établir une comparaison avec les 5 matériaux. En complément, le Tableau 3.10 montre la relation entre la taille de grain et la taille du défaut critique, uniquement dans le cas des matériaux WLAM-D et FLLP. Les résultats montrent que les aciers FLLP se montrent bien plus sensibles à la présence des défauts. Pour des dimensions de pores de seulement 20 μm , une chute importante de la limite d'endurance de 20 % qui passe de 560 MPa à 450MPa est constatée. Il devient par la suite évident que, à mesure que la taille de défaut augmente, une diminution de la résistance en fatigue est constatée. Une réduction de 50 % de la limite d'endurance est ainsi mesurée avec des défauts de taille 100 μm pour l'acier 316L fabriqué par FLLP.

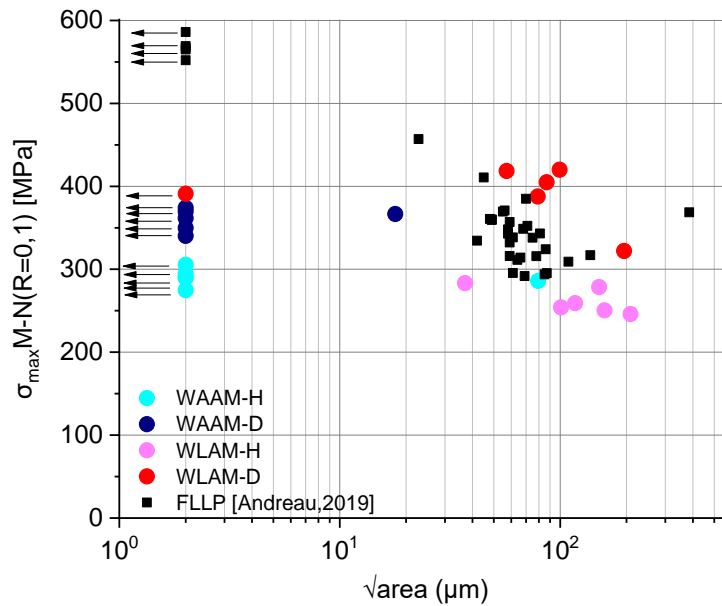


Figure 3.32 : Digramme de Kitagawa-Takahashi représentant la contrainte maximale à rupture en fonction de la taille de défaut. Comparaison entre le 316 issu par FA-fil et FLLP [79].

Tableau 3.10 : Comparaison entre la taille de grains dans la direction L et la taille de défaut maximale identifié par matériau après essai de fatigue. Une comparaison est faite avec le 316L fabriqué par le procédé FLLP [79]. La barre (/) indique qu'aucun défaut critique n'a été détecté pour le matériau testé dans les conditions de cette étude.

	WLAM-D	WAAM-D	WLAM-H	WAAM-H	FLLP [79]
Taille de grain // BD (μm)	90	180	360	220	34
√aire du défaut critique (μm)	100 - 198	/	/	/	20 - 50

En conclusion, les essais de fatigue à grand nombre des cycles (HCF) ont montré que la limite d'endurance en fatigue est fortement influencée par la microstructure. Les résultats montrent que la limite d'endurance moyenne est liée à la limite d'élasticité qui elle-même dépend de la microstructure du matériau. Lorsque la microstructure est plus fine avec des petits grains, la limite d'endurance augmente. Cependant, il convient de noter que lorsque la taille des grains diminue, cette limite d'endurance devient plus sensible à la présence de pores. Dans un échantillon de fatigue WLAM-D, une taille de pore critique située entre 100 et 200 μm a été identifiée, celle-ci ayant pour conséquence une diminution d'environ 70 MPa de la limite d'endurance. Pour les autres matériaux, aucune taille de pore critique n'a pu être identifiée. En ce qui concerne les propriétés en fatigue, il est donc essentiel d'assurer la maîtrise d'un pourcentage de porosité faible et de petites tailles dans le matériau obtenu par fabrication additive.

3.4 Synthèse

Dans ce chapitre, la microstructure et le comportement mécanique de l'acier inoxydable 316L fabriqué par WAAM et WLAM bruts de fabrication et traités thermiquement ont été caractérisés. Le Tableau 3.11 présente la synthèse des caractérisations réalisées sur les 6 matériaux de cette étude. Les principales conclusions sont rapportées par la suite.

Tableau 3.11 : Propriétés microstructurales et mécaniques de l'acier 316L fabriqué par WAAM et WLAM à l'état brut, détensionné et hypertrempé.

Matériau	WAAM B	WAAM D	WAAM H	WLAM B	WLAM D	WLAM H
Phases	$\delta + \sigma + \gamma$	$\delta + \sigma + \gamma$	γ	$\delta + \gamma$	$\delta + \gamma$	γ
Taille de grains // BD (μm)	n.d.	180	220	n.d.	90	360
Texture <100> // BD	+++	+++	++	+	+	non
Nature des JdG	n.d.	HAGB (78 %) LAGB (21 %)	HAGB (79 %) LAGB (19 %) $\Sigma 3$ (2 %)	n.d.	HAGB (83 %) LAGB (15 %)	HAGB (78 %) LAGB (1,5 %) $\Sigma 3$ (20,5 %)
Ségrégation aux JdG (P, B, C, Mo)	n.d.	+++	++	n.d.	n.d.	+
Taille et pourcentage d'inclusions	n.d.	350 nm, 2,3 %	448 nm, 1,6 %	n.d.	296 nm, 1,7 %	316 nm, 1,2 %
Dureté (HV)	174	181	166	188	202	135
Rp _{0,2} \perp BD à 20 °C (MPa)	286	299	237	391	392	224
Rm \perp BD à 20 °C (MPa)	586	588	513	634	633	530
A % \perp BD à 20 °C	39	38	55	38	38	64
Limite d'endurance σ_{M-N} R=0.1 \perp BD (MPa)	n.d.	360	290	n.d.	391	262

Acier 316L brut de fabrication

La fabrication des pièces par les procédés WAAM et WLAM donne lieu à des microstructures différentes, malgré l'utilisation du même fil d'apport, probablement en

raison des différentes sources d'énergie (arc et laser, respectivement) qui entraînent des différences en termes d'énergie par matière déposée (3 fois plus grande pour le WLAM) et de vitesses de refroidissement (10^2 K/s pour le WAAM et 10^3 K/s. pour le WLAM).

La microstructure de l'acier 316L WAAM est anisotrope, composée des grains colonnaires texturés $\langle 100 \rangle$ selon la direction de fabrication (BD), avec des grains de plusieurs centaines de micromètres de longueur. Le matériau WAAM présente une microstructure dendritique composée d'une matrice austénitique, des dendrites de ferrite δ et la phase σ . Un pourcentage de 4 % ferrite a été quantifié, ainsi qu'un faible pourcentage de phase σ inférieure à 1 %, qui ne semble pas affecter les propriétés mécaniques en traction.

Le procédé WLAM entraîne également une microstructure anisotrope de taille de grains plus petite et d'une distance interdendritique (PDAS entre 5 et 9 μm) en raison de sa vitesse de refroidissement plus élevée, estimée à environ 10^3 K/s. Le matériau WLAM présente une microstructure dendritique composée d'une matrice austénitique et des dendrites de ferrite δ . Le pourcentage de ferrite identifié est de 7 % avec une morphologie plus fine que celle du WAAM et cellulaire à proximité de la ligne de fusion.

En raison de la microstructure plus fine et du pourcentage de ferrite plus élevé, le 316L WLAM-B présente des propriétés mécaniques supérieures en termes de dureté et de résistance à la traction, et est conforme au code de construction RCC-M. Toutefois, la présence des phases secondaires et d'une microstructure hétérogène pourrait affecter ses propriétés en corrosion et corrosion sous contrainte.

Effet du traitement de détensionnement (400 °C/2h)

Le traitement de détensionnement ne semble pas avoir d'influence significative sur la microstructure et sur les propriétés mécaniques, par rapport à l'état brut de fabrication obtenus dans les deux procédés.

Les échantillons WAAM-D ont une taille de grains moyenne d'environ 180 μm dans la direction de fabrication BD, pouvant atteindre les 2,3 mm de long, tandis que les échantillons WLAM-D présentent une taille de grain moyenne de 90 μm dans la BD.

La présence d'inclusions de MnS et de silicates de Mn a été identifiée dans les deux matériaux. Les pièces WAAM présentent une densité surfacique d'inclusion d'environ 1 % de plus que le matériau WLAM. Ce pourcentage d'inclusions plus important pour le WAAM est possiblement lié à l'utilisation d'un gaz de protection ayant 2 % de CO_2 , tandis que la fabrication des pièces WLAM s'effectue dans une atmosphère plus contrôlée (boîte à gants avec utilisation de l'argon pur comme gaz de protection).

Une étude de la composition chimique des joints de grains a été réalisée par sonde atomique tomographique (SAT). Les résultats montrent que les joints de grains austénitiques du 316L WAAM-D sont enrichis en Mo, B, C et P. Ces éléments qui ségrègent aux joints de grains pourraient augmenter la sensibilité à la corrosion, comme cela a été montré dans la littérature pour le 316L conventionnel dans un environnement en acide nitrique [165]. Il convient toutefois de confirmer cette hypothèse après exposition en milieu primaire des REP. Aux joints de grains ferrite/austénite, la ségrégation est moins importante et un enrichissement en Ni est identifié. Il n'a pas été possible de caractériser

les joints de grains austénitiques du WLAM-D.

Comme le traitement de détensionnement ne semble pas modifier notablement la microstructure, les propriétés mécaniques restent comparables à celles des matériaux bruts de fabrication pour les matériaux WAAM et WLAM, et sont donc conformes aux critères minimaux du code RCC-M. Une attention particulière sera portée sur leur comportement en corrosion et corrosion sous contrainte dans la suite du manuscrit.

Le comportement en fatigue des éprouvettes WAAM-D semble être principalement piloté par la microstructure. Si un défaut dans la zone d'amorce a été identifié dans le matériau WAAM-D, il n'a pas montré d'effet sur la limite d'endurance car sa taille (d'environ 19 μm) n'est pas critique en raison de la taille de grain (180 μm) d'environ 10 fois plus grande que celle du diamètre du défaut. Cependant, une taille de pore critique de plus de 100 μm a été reportée pour les éprouvettes WLAM-D qui présente une microstructure plus fine avec une taille de grains d'environ 90 μm .

Effet du traitement d'hypertrempe (400 °C/2h + 1200 °C/3h)

Le traitement d'hypertrempe a influencé de façon significative la microstructure et les propriétés mécaniques de ces matériaux par rapport à l'état détensionné, pour les deux procédés.

Les échantillons WAAM-H présentent une microstructure anisotrope composée d'un mélange de grains colonnaires et de grains équiaxes résultant de la recristallisation partielle. La taille moyenne des grains augmente légèrement jusqu'à 220 μm et peut atteindre 3,3 mm de longueur. Les échantillons WLAM-H présentent quant à eux une microstructure isotrope avec des grains équiaxes et une taille de grains moyenne de 360 μm . Pour les deux matériaux WAAM-H et WLAM-H, la matrice est complètement austénitique. De plus, une augmentation de la taille moyenne des inclusions de 100 nm est identifiée après l'hypertrempe dans l'échantillon WAAM-H.

Les analyses par sonde atomique tomographique aux joints de grains austénitiques des échantillons WAAM-H et WLAM-H montrent des enrichissements en Mo, B, C et P, comme pour le WAAM-D et le 316L conventionnel [165]. Cependant, les enrichissements mesurés aux joints de grains sont plus faibles que dans le cas de l'échantillon détensionné. Une diffusion plus importante des espèces ait lieu, ce qui entraînerait une homogénéisation chimique réduisant ainsi les excès mesurés aux joints de grains.

Les tailles de grains plus importantes, combinées à la dissolution complète de la ferrite (et de la phase σ pour le WAAM), entraînent une réduction de la dureté et des propriétés mécaniques des deux échantillons hypertrempés. Le comportement mécanique en traction à température ambiante est conforme aux critères minimaux du code RCC-M. Cependant, à 340 °C, la limite d'élasticité du WLAM-H, est très proche du seuil au-delà duquel le matériau ne peut plus être considéré comme acceptable pour une utilisation conforme au parc nucléaire français. Un temps de traitement thermique à 1200 °C plus court, de 1h (en comparaison des 3 heures de cette étude) pourrait potentiellement améliorer ce comportement mécanique par l'obtention d'une microstructure plus fine, ainsi qu'une température d'hypertrempe plus faible, 1100 °C [64,154].

Un inconvénient important, qui est la présence de porosités, a été noté sur la fabrication des pièces obtenues par le procédé WLAM. Celle-ci est probablement provoquée par le débit de gaz plus important au cours de la fabrication. Enfin, bien que la quantité de pores soit 100 fois plus importante dans les échantillons WLAM que dans les échantillons WAAM, la taille des grains étant également supérieure, des défauts de pores détectés à la surface des amorces de fissures, allant jusqu'à 200 μm de diamètre, ne sont pas critiques vis-à-vis du comportement en fatigue. En effet, aucune réduction significative de la limite d'endurance n'a été observée pour le WLAM-H ni pour le WAAM-H, et une taille de défaut critique n'a pas été mesurée dans les conditions propres à cette étude.

En conclusion, les microstructures anisotropes et les caractéristiques associées, telles que les grains colonnaires, les phases secondaires (δ et σ), les inclusions non métalliques et la porosité, ont un impact significatif sur le comportement des matériaux obtenus par fabrication additive. Ce comportement diffère considérablement de celui de l'acier inoxydable 316L conventionnel, qui présente une microstructure isotrope, composée de grains équiaxes austénitiques et sans porosité. Ces différences doivent être prises en compte lors du choix du procédé de fabrication pour les nouveaux composants.

Dans ce chapitre, l'hétérogénéité des microstructures et des propriétés mécaniques résultant des matériaux issus des procédés WAAM et WLAM, ainsi que des traitements thermiques appliqués, a été analysée. Ces matériaux sont très souvent caractérisés d'un point de vue mécanique dans la littérature, mais leur tenue en corrosion et corrosion sous contrainte est très peu étudiée. Le chapitre suivant donnera un aperçu du comportement en corrosion de ces matériaux après une exposition en milieu primaire simulé des REP.

Chapitre 4 : Oxydation de l'acier 316L élaboré par les procédés WAAM et WLAM

Dans ce chapitre, le comportement en corrosion en milieu primaire REP simulé de nos matériaux d'étude WAAM et WLAM sera présenté. Des coupons ont été prélevés au cœur des blocs détensionnés et hypertrempés. L'objectif de ce chapitre est de mettre en évidence l'effet des microstructures issues des procédés de FA-fil et des post traitements thermiques sur le comportement en corrosion. Comme présenté dans le Chapitre 3, les matériaux (*WAAM-D*, *WLAM-D*, *WAAM-H* et *WLAM-H*) présentent des microstructures différentes en ce qui concernent les phases, la texture, la morphologie des grains, les inclusions et les ségrégations intergranulaires. Toutes ces caractéristiques microstructurales peuvent avoir un effet sur le comportement en corrosion.

La nature et la morphologie des oxydes formés lors des essais en milieu primaire REP seront présentés pour les différents matériaux ainsi que leur évolution dans le temps. Les résultats obtenus seront comparés à ceux d'un acier 316L élaboré de façon conventionnelle. Ceci permettra d'envisager les perspectives d'utilisation des procédés de fabrication par fabrication additive fil.

Sommaire

Chapitre 4 : Oxydation de l'acier 316L élaboré par les procédés WAAM et WLAM	135
4.1 Procédure expérimentale.....	136
4.1.1 Essais en milieu primaire REP	136
4.1.2 Méthodologie de caractérisation de l'oxydation.....	137
4.2 Comportement en oxydation des aciers FA-fil.....	139
4.2.1 Observations en surface	139
4.2.2 Caractérisation des oxydes en surface.....	140
4.2.3 Caractérisation des oxydes aux joints de grains	151
4.2.4 Synthèse et discussion sur l'oxydation de surface	154
4.3 Cinétique d'oxydation en milieu primaire du 316L élaboré par FA-fil.....	157
4.3.1 Evolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde interne	157
4.3.2 Evolution de l'oxydation intergranulaire	161
4.3.3 Synthèse et discussion sur la cinétique d'oxydation	165
4.4 Synthèse générale sur l'oxydation en milieu primaire	173

4.1 Procédure expérimentale

4.1.1 Essais en milieu primaire REP

Dans le cadre de cette étude, des essais d'oxydation ont été réalisés en milieu primaire de REP simulé. De l'eau ultra pure est utilisée avec une concentration en $[Li] = 2$ ppm, $[B] = 1000$ ppm et une teneur en hydrogène dissous de 30 mL (TPN) /kg (H_2O) à 340 °C et 160bars. Le pH et la conductivité du milieu ont été mesurés à température ambiante avant essai et les valeurs sont de 6,5 et 20-25 $\mu S/cm$, respectivement.

Deux autoclaves statiques en acier inoxydable 316L ont été utilisés. Un autoclave de 0,39 L a été utilisé pour les durées d'exposition inférieures à 1000 heures et un autoclave de 25 L pour les durées plus longues. Dans ce dernier, des éprouvettes U-bends ont été exposées simultanément. Les résultats seront présentés ultérieurement au Chapitre 5. Afin de contrôler la pression partielle d'hydrogène, une sonde palladium-argent est installée dans l'autoclave.

Les essais ont été réalisés sur des coupons de 20 x 10 x 1 mm³, prélevés au cœur des blocs de matière comme schématisé sur la Figure 4.1.A. Les deux faces de chaque coupon ont été polies miroir avec une finition à l'OPS pendant 3 minutes. Des nettoyages à l'éthanol puis à l'eau ultra pure avec une conductivité de 18,2 M Ω .cm ont été réalisés aux ultrasons pendant 10 minutes avant exposition, afin d'éliminer toute possible pollution provenant du polissage.

Deux coupons par condition ont été accrochés sur un porte-échantillon conçu pour éviter tout contact entre les coupons et les bords de l'autoclave (Figure 4.1.B). Pour isoler les échantillons entre eux, des fils de Zr oxydé ont été utilisés. Différentes durées d'exposition ont été testées : 100h, 250h, 500h, 1000h, 3000h et 6000h. Le Tableau 4.1 présente un récapitulatif des essais.

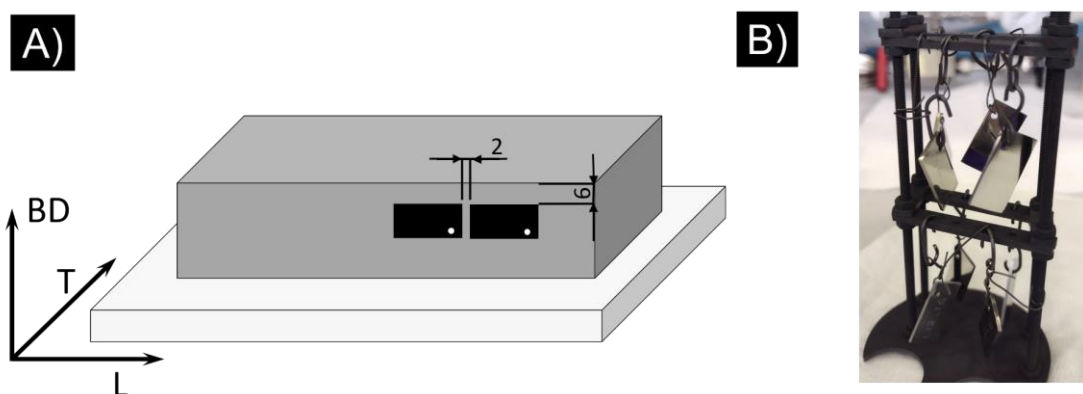


Figure 4.1 : (A) Schéma du plan d'extraction des coupons d'oxydation (distances en mm). (B) Coupons sur le porte-échantillon de l'autoclave de 0,39 L avant exposition.

4.1.2 Méthodologie de caractérisation de l'oxydation

Des observations en surface et en coupe transverse ont été réalisées à l'aide d'un MEB-FEG Zeiss Ultra 55, au sein du CEA/LECA pour la caractérisation de la morphologie des oxydes.

Des lames minces ont été prélevées au FIB au niveau des joints de grains des échantillons oxydés jusqu'à 1000h. Un nano-revêtement électronique de carbone suivi d'un dépôt d'environ 2 μm de platine ont été réalisés pour protéger et garder la surface à observer intacte. La composition et la structure des oxydes formés à la surface des échantillons ont été caractérisées au microscope électronique en transmission, MET Titan3 G2 à 300 kV, au sein du Laboratoire de Mécanique Paris Saclay (LMPS). Des profils EDS ont été réalisés pour déterminer la composition des oxydes de surface. La structure cristallographique des oxydes a été établie à l'aide de clichés de diffraction électronique. Pour l'analyse des profils EDS, la quantification a été réalisée en rapportant chaque élément métallique de l'alliage à la somme des éléments métalliques. En effet, la quantification de l'oxygène reste semi-quantitative puisqu'il s'agit d'un élément léger.

Pour préparer les coupes transverses observées au MEB, les coupons ont été recouverts d'un dépôt d'or d'environ 5-10 nm afin de rendre la surface conductrice. Puis un dépôt de nickel a été effectué afin de protéger la couche d'oxyde lors des étapes d'enrobage et de polissage. Des mesures d'épaisseur de la couche d'oxyde interne, ainsi que des mesures de profondeur des pénétrations localisées d'oxydes aux joints de grains ont été effectuées à partir des micrographies MEB (en électrons secondaires et rétrodiffusés) sur des coupes transverses. Seule la couche d'oxyde interne sur l'austénite a été prise en compte pour les mesures.

La méthodologie utilisée pour mesurer l'épaisseur de la couche d'oxyde est la suivante. Etant donné la grande taille des grains, de l'ordre du millimètre dans les échantillons WAAM et WLAM, il est difficile d'analyser une zone représentative et d'avoir une bonne statistique. Afin d'analyser le plus grand nombre de grains possible, et de s'approcher de la longueur représentative, les observations ont été effectuées sur 5 sous-zones de 2 mm de long (comme indiqué sur la Figure 4.2.A). Pour chaque sous-zone, au moins 10 clichés ont été pris avec une distance entre chaque cliché d'environ 200 μm . Au total, entre 200 et 400 μm de longueur par coupon ont été analysés sur différentes zones des 10 mm de la longueur totale de l'échantillon.

A l'aide du logiciel ImageJ, l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde interne a été mesurée en divisant sa surface par sa longueur (Figure 4.2.B et équation 1). Une moyenne des mesures par image a été calculée pour obtenir l'épaisseur moyenne par coupon.

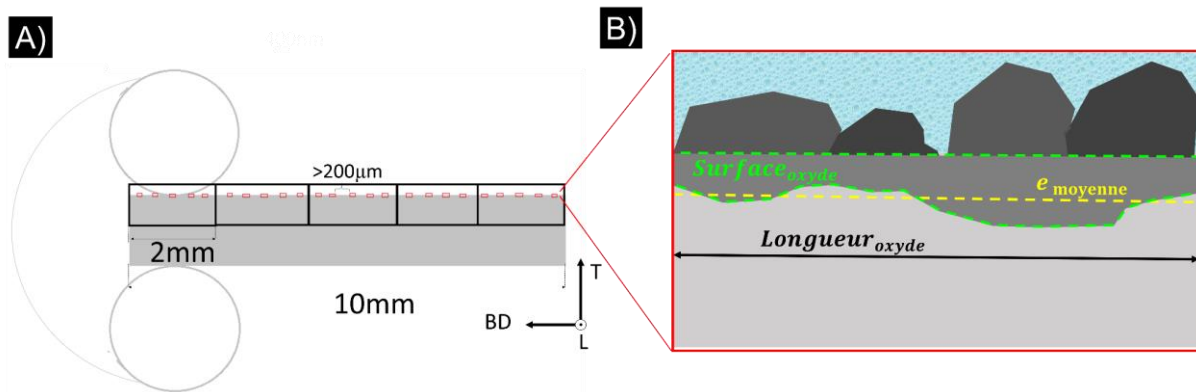


Figure 4.2 : (A) Schéma d'observation en coupe transverse d'un coupon d'oxydation enrobé. (B) Méthode de mesure de l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde interne.

$$e_{moyenne} = \frac{Surface_{oxyde}}{Longueur_{oxyde}} \quad \text{Équation 8}$$

Etant donné que les pénétrations d'oxydes intergranulaires sont considérées comme des précurseurs des amorces de fissures de CSC (voir Chapitre 2), des mesures de leur profondeur ont été effectuées sur les échantillons exposés en milieu primaire à 340 °C pour des durées de 100h, 1000h et 6000h. La profondeur de la pénétration d'oxyde est définie comme étant la longueur du joint de grains oxydé en avant de l'interface métal/oxyde de surface. Etant donné que l'épaisseur de la couche d'oxyde interne est très hétérogène, la profondeur d'une pénétration d'oxyde est déterminée en effectuant une soustraction de l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde interne comme indiqué dans la Figure 4.3. Compte tenu du très faible nombre de joints de grains, les observations par MEB aux électrons rétrodiffusés ont permis de mettre en évidence environ 10 à 15 joints de grains par coupon. Pour les temps d'exposition courts (100 heures), les observations des joints de grains ont été réalisées au MEB-FIB Zeiss Crossbeam 550 au sein du CEA/S2CM par Cross-section plutôt qu'au MEB FEG sur des coupes.

Le *Tableau 4.1* présente une synthèse des caractérisations (échantillons et type d'analyses). Les abréviations « *Ép.Ox* » et « *IG* » indiquent qu'il s'agit, respectivement, de la mesure de l'épaisseur de l'oxyde interne et des pénétrations d'oxyde intergranulaire. « *MET* » indique que des caractérisations par MET ont été faites sur ces échantillons.

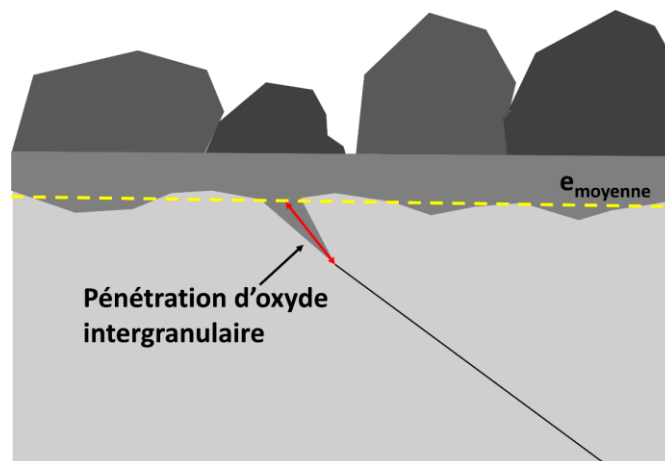


Figure 4.3 : Schéma de mesure de la profondeur des pénétrations d'oxyde intergranulaire.

Tableau 4.1 : Tableau récapitulatif des analyses réalisées sur les coupons après oxydation en milieu primaire à 340 °C. Mesures réalisées sur l'épaisseur moyenne d'oxyde interne (Ep.Ox.), les pénétrations intergranulaires d'oxyde (IG) et caractérisation des oxydes au MET (MET)

Temps d'exposition	WAAM-D	WLAM-D	WAAM-H	WLAM-H
100h	Ep.Ox. +IG	Ep.Ox. +IG	Ep.Ox. +IG	Ep.Ox. +IG
250h	Ep.Ox.	Ep.Ox.	Ep.Ox.	Ep.Ox.
500h	Ep.Ox.	Ep.Ox.	Ep.Ox.	Ep.Ox.
1000h	Ep.Ox. +IG+MET	Ep.Ox. +IG+MET	Ep.Ox. +IG+MET	Ep.Ox. +IG+MET
3000h	Ep.Ox.	Ep.Ox.	Ep.Ox.	Ep.Ox.
6000h	Ep.Ox. +IG	Ep.Ox. +IG	Ep.Ox. +IG	Ep.Ox. +IG

4.2 Comportement en oxydation des aciers FA-fil

4.2.1 Observations en surface

La Figure 4.4 présente des vues à différents grossissements des échantillons oxydés après exposition en milieu primaire pendant 1000 heures à 340 °C. Une couche d'oxyde hétérogène est identifiée en surface, similaire à ce qui est identifié comme des cristallites pour le 316L conventionnel [22,26,27,81,183,184]. Tous les échantillons présentent des cristallites anguleuses de taille variée, pouvant atteindre 6 µm de diamètre. Leur distribution s'avère être différente en fonction de la microstructure. Pour les échantillons détensionnés (Figure 4.4.A et B), une distribution hétérogène des cristallites en relation avec la forme colonnaire du grain est observée. Sur l'échantillon WAAM-D (Figure 4.4.A), les cristallites semblent être alignés suivant les dendrites de ferrite qui ont une structure vermiculaire. Tandis que pour le WLAM-D (Figure 4.4.B), ces cristallites semblent suivre la direction des grains colonnaires. Bach [81] a également observé une distribution préférentielle des cristallites pour le 316L irradié en milieu primaire à 320 °C. L'auteur propose que des défauts présents à proximité de la surface qui proviennent d'un écrouissage ou de l'irradiation, ont un effet sur la germination des cristallites (moins de cristallites sur les échantillons implantés), et sur leur croissance (plus grosses cristallites sur le matériau grenailé). Soulas [26] propose également que l'orientation cristallographique affecte la densité des cristallites en surface dans le 316L en milieu primaire.

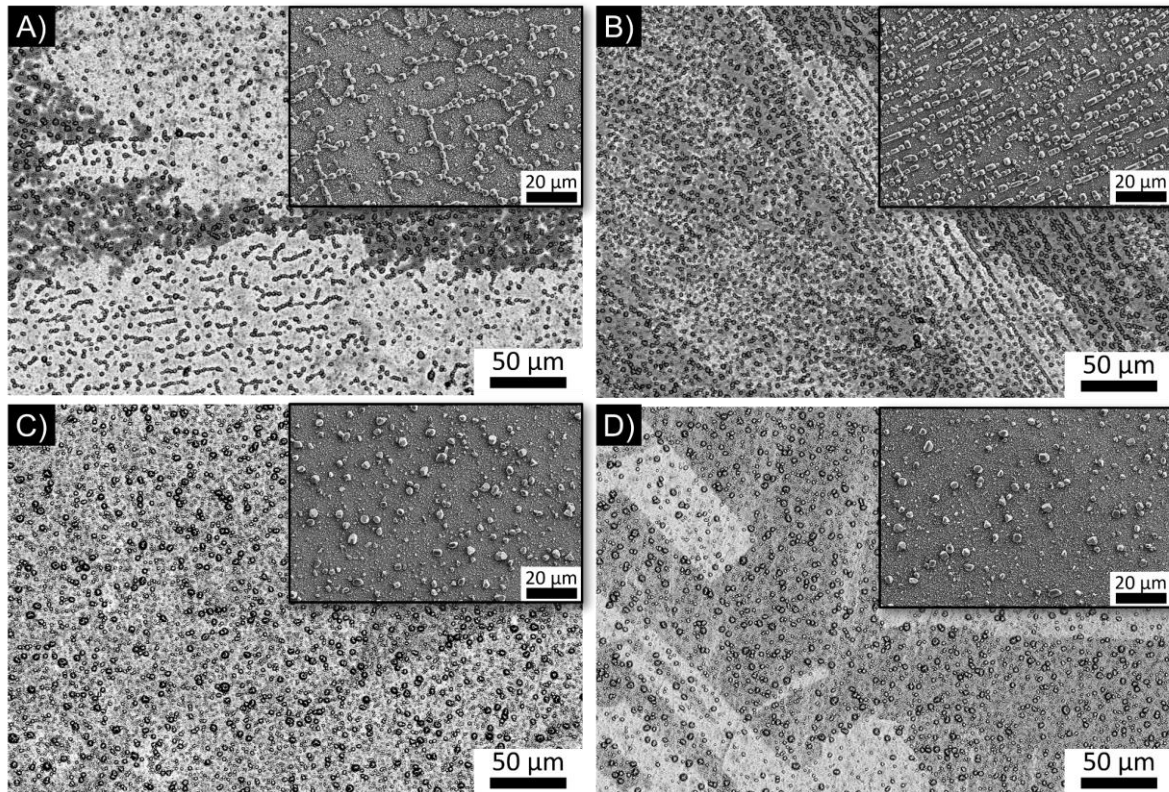


Figure 4.4 : Distribution hétérogène des cristallites suivant la morphologie des grains colonnaires et dendritiques dans les échantillons (A) WAAM-D et (B) WLAM-D. Distribution homogène des cristallites dans les échantillons (C) WAAM-H et (D) WLAM-H ayant subis une hypertrempe.

Pour les échantillons hypertrempés (Figure 4.4.C et D), les observations de surface montrent une distribution relativement homogène des cristallites, comme observé dans la littérature pour le 316L conventionnel [22,183].

Pour compléter l'étude de l'influence des aspects microstructuraux des aciers FA sur l'oxydation en milieu primaire des REP, des observations en coupe transverse ont été réalisées en vue de caractériser la morphologie des oxydes de surface. Cette caractérisation fait l'objet de la section suivante.

4.2.2 Caractérisation des oxydes

Des observations MEB et MET des couches d'oxyde en coupe transverse ont été réalisées sur les quatre matériaux pour caractériser la morphologie, la composition et la structure des oxydes.

Morphologie des oxydes

La Figure 4.5 montre les micrographies MEB en coupe transverse des échantillons WAAM-D, WLAM-D, WAAM-H et WLAM-H. Une morphologie d'oxyde duplex est observée sur l'ensemble des échantillons après oxydation en milieu primaire. Comme l'illustre la Figure 4.5, l'oxyde interne présente des caractéristiques différentes en fonction de la

phase sous-jacente. Sur la phase austénitique, la couche d'oxyde interne a une épaisseur hétérogène qui varie de 80 à 700 nm à différentes durées d'exposition entre 100h et 6000h. L'interface avec l'oxyde externe est plane [183].

Les Figure 4.5.C et D présentent des micrographies en coupe transverse des échantillons WAAM-H et WLAM-H, respectivement. Comme les échantillons détensionnés, et quel que soit le procédé de fabrication, les matériaux hypertrempés présentent une couche d'oxyde duplex, composée d'un oxyde externe discontinu constitué de cristallites et d'un oxyde interne continu d'épaisseur hétérogène sur toute la surface des grains austénitiques. Le dépôt de nickel qui devait être réalisé avant le polissage sur les échantillons hypertrempés fait défaut sur ces images en raison de problèmes pendant la préparation. Néanmoins, les deux couches d'oxyde peuvent être identifiées correctement.

Il convient de noter que les micrographies des échantillons détensionnés (Figure 4.5 A-B) et hypertrempés (Figure 4.5 C-D) sont présentées à différentes échelles en raison de l'épaisseur de la couche d'oxyde interne qui est beaucoup plus fine dans les échantillons hypertrempés.

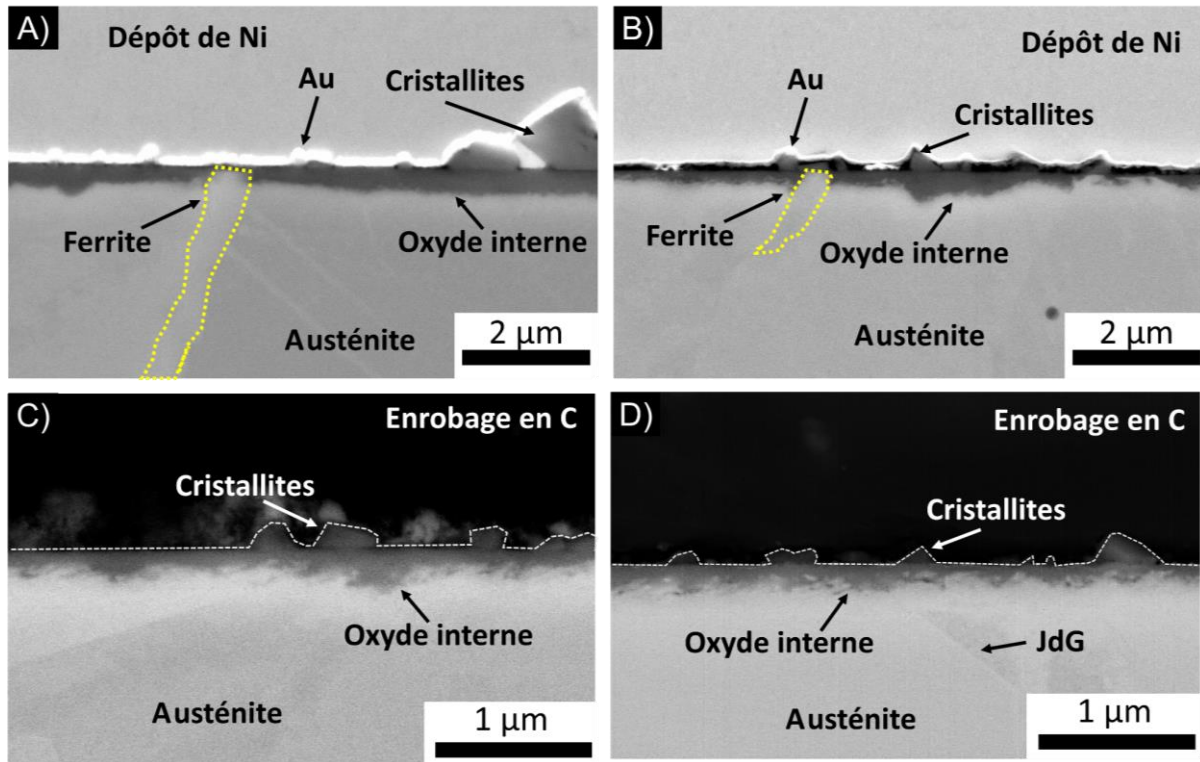


Figure 4.5 : Micrographies MEB (électrons rétrodiffusés) en coupe transverse de la couche d'oxyde formée en surface sur les échantillons (A) WAAM-D (B) WLAM-D, (C) WAAM-H et (D) WLAM-H oxydés pendant 6000 h en milieu primaire à 340 °C.

Des observations MEB à plus fort grandissement ont été réalisées sur les échantillons testés pendant 1000h. A titre d'exemple, une micrographie aux électrons secondaires (SE) d'un échantillon WAAM-H est présentée sur la Figure 4.6. L'interface oxyde interne/alliage est très rugueuse, à la différence de l'interface oxyde interne/oxyde externe qui apparaît plane. Cette dernière correspond à la surface initiale de l'échantillon. Ces observations sont valables pour tous les coupons, quel que soit le temps d'exposition.

Ainsi, pour conclure une couche d'oxyde duplex avec des caractéristiques morphologiques similaires est observée pour les quatre matériaux, quel que soit le procédé de fabrication (WAAM ou WLAM), et quel que soit le traitement thermique effectué en post-fabrication.

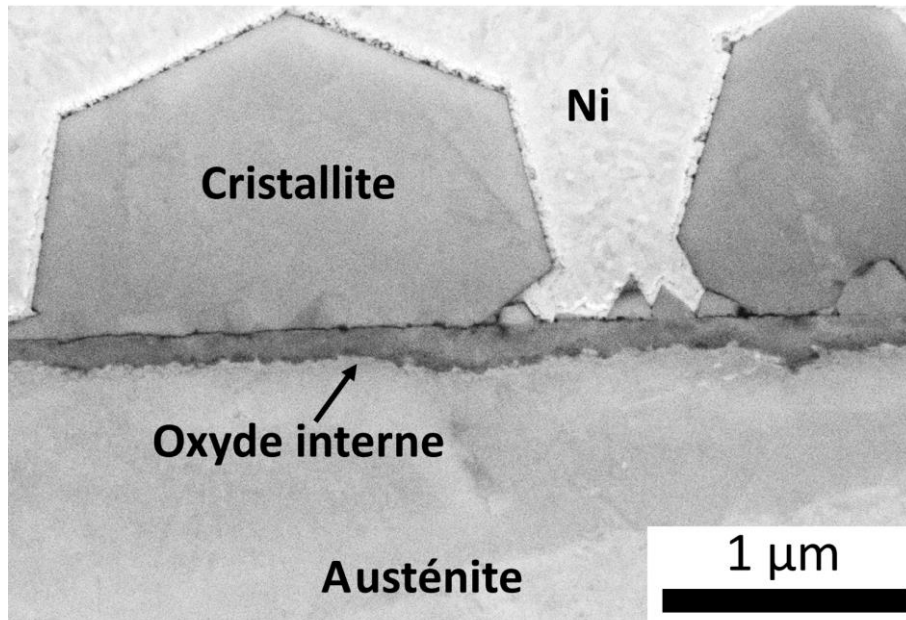


Figure 4.6 : Micrographies MEB en mode SE d'un échantillon WAAM-H oxydé pendant 1000h à 340 °C.

La présence de pores nanométriques dans l'oxyde interne formé dans l'acier 316L conventionnel exposé au milieu primaire REP a été mis en évidence par Maisonneuve [183] et Chen [185]. Afin de vérifier si ce phénomène se produit également dans les matériaux fabriqués par FA-fil, des observations ont été effectuées au MET en mode High-angle annular dark-field (HAADF) et Bright Field (BF). Nous présenterons les résultats obtenus d'une comparaison entre les échantillons WLAM-D et WLAM-H, sachant qu'ils sont représentatifs de ceux pour les quatre matériaux.

La présence de pores de taille nanométrique dans la couche interne d'oxyde a été mise en évidence en comparant les images MET obtenues en fond clair (BF) et en HAADF (Figure 4.7). Des pores apparaissent en blanc en champ clair (image BF) et en noir avec le détecteur HAADF. Avec le détecteur BF, les régions plus épaisses de l'échantillon, ou les régions ayant un numéro atomique plus élevé, apparaîtront sombres. Par contre, les régions avec des vides ou des pores dans le trajet du faisceau apparaîtront avec un contraste clair [185]. Lorsque la même zone est observée en utilisant le détecteur HAADF, celle-ci se caractérise par la présence de points nanométriques noirs distribués localement aux interphases entre l'oxyde interne et la matrice. Le détecteur HAADF fournit des informations qualitatives sur la composition chimique de l'échantillon, puisque le contraste des images sera associé à la différence de poids atomique, donc les contrastes noirs sont attribués à des éléments très légers ou à des vides. Ceci amène à la conclusion que ces points noirs seraient donc des pores. Ce résultat est en accord avec les

observations réalisées par Maisonneuve [183] et Chen [185] pour le 316L conventionnel. La présence de pores dans la couche interne pourrait faciliter les phénomènes de transport, et indique que la couche d'oxyde interne serait moins protectrice. Cela pourrait avoir une incidence sur la cinétique d'oxydation [186].

Dans l'échantillon détensionné (Figure 4.7.A) la nano-porosité est principalement localisée à l'interface oxyde interne/oxyde externe. Quelques pores sont aussi observés dans l'oxyde interne de l'échantillon WLAM-H (Figure 4.7.B), même s'ils sont plutôt situés à l'interface entre l'oxyde interne et la matrice. De la porosité est également observée au centre d'une cristallite de magnétite (Figure 4.7.B).

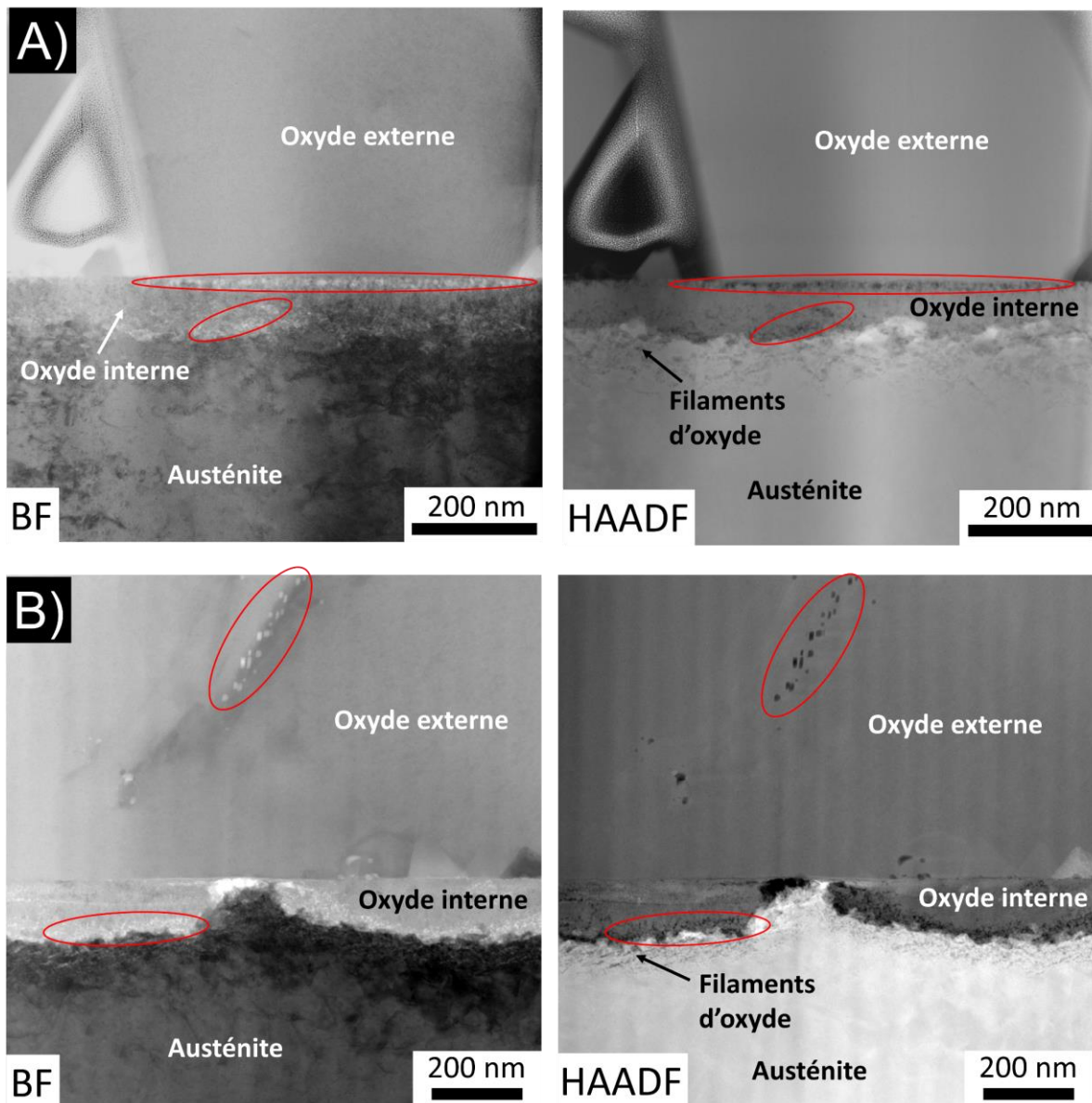


Figure 4.7 : Micrographies MET en mode BF et HAADF des échantillons (A) WLAM-D et (B) WLAM-H oxydés pendant 1000h. Identification par des cercles rouges de nano-pores entourés dans la couche d'oxyde.

Enfin, des filaments d'oxyde (indiqués par les flèches) peuvent être observés dans les deux matériaux WLAM-D et WLAM-H, à proximité de l'interface oxyde/alliage. Sur l'image en fond clair (Figure 4.7.A), la zone qui contient les filaments apparaît plus sombre en mode BF. Cela pourrait être dû à la présence d'une zone écrouie, qui se traduit par la présence de dislocations et de défauts cristallins en plus grand nombre que dans le cœur du matériau. Les zones écrouies peuvent favoriser la diffusion et donc modifier le phénomène d'oxydation. Dans la littérature, des filaments d'oxyde ont également été observés par Maisonneuve [183] et Shen [83] dans l'acier 316L conventionnel.

La Figure 4.8 montre des micrographies MET et MEB de défauts émergents à la surface dans un échantillon WAAM-D et un échantillon WAAM-H, respectivement. Compte tenu de leurs dimensions, qui varient entre 200 nm et 3 µm, il est probable qu'il s'agisse d'inclusions de même nature que celles identifiées au Chapitre 3. Une zone oxydée est observée autour de l'inclusion et autour de la porosité et son épaisseur est similaire à celle de l'oxyde de surface. Le contournement de l'inclusion entraîne une rugosité de l'interface oxyde/métal. Sur la Figure 4.8.A, le défaut est situé à l'interface entre la ferrite et l'austénite. Par conséquent, l'oxydation autour du défaut ne se propage pas au-delà de l'interface ferrite/ austénite, la couche d'oxyde étant significativement plus fine sur la ferrite que sur l'austénite. La Figure 4.8.B montre qu'à proximité de l'inclusion, un pore s'est formé et qu'un oxyde similaire à celui de la couche d'oxyde externe s'est formé. Ce phénomène peut être attribué soit à un arrachement des inclusions lors du polissage des coupons avant exposition, soit à la dissolution des inclusions dans le milieu d'essai.

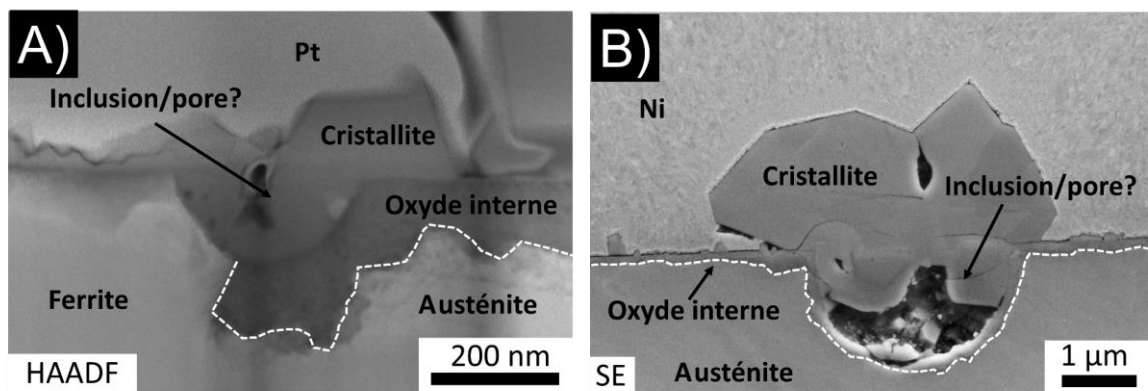


Figure 4.8 : (A) Image MET en contraste HAADF d'un échantillon WAAM-D. (B) Micrographie MEB d'échantillon WAAM-H. Identification de défauts (inclusion ou pore) à la surface des échantillons oxydés pendant 1000h en MP.

La Figure 4.9 présente une cartographie EDS dans une zone contenant ce qui est supposé être une inclusion ou un pore après 6000 heures d'essai. L'oxyde adjacent au défaut est similaire en terme de composition à l'oxyde interne puisqu'il est riche en chrome. La structure de l'oxyde formé est donc également duplex. Il est difficile de déterminer si la zone observée correspond à une inclusion ou à un pore. Toutefois, comme l'illustre la cartographie, des traces de Si sont identifiées à l'interface entre le défaut et la matrice, qui pourrait provenir soit de l'inclusion, soit du polissage. Sur la cartographie MET du défaut de la Figure 4.8.A, aucune trace de Si n'a été identifiée. La présence du défaut ne modifie pas l'épaisseur de la couche interne. Elle en déplace simplement la localisation. Il ne semble donc pas avoir d'effet de ces défauts sur la cinétique d'oxydation.

Ici, le fait que l'oxyde entourant le défaut soit de même composition que la couche interne est contradictoire avec les observations de Lou *et al.* [128] sur un acier 316L fabriqué par FLLP et exposé en milieu primaire REP. L'auteur montre un enrichissement en Si de l'oxyde interne, et il propose que cet enrichissement soit dû à une réaction avec les inclusions d'oxydes de Si.

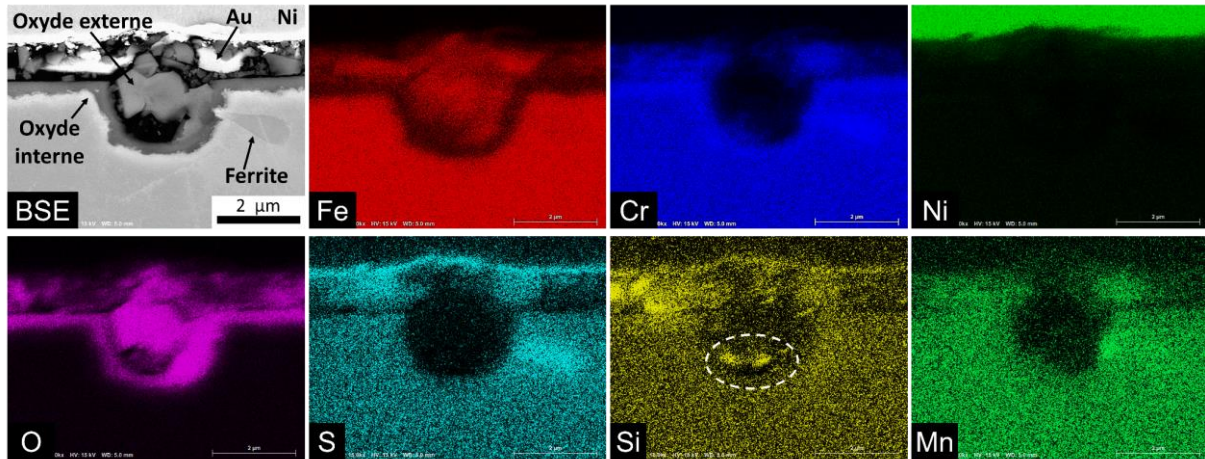


Figure 4.9 : Cartographie EDS au MEB sur une possible inclusion/pore à la surface externe du matériau 316L WAAM-D, oxydé pendant 6000h en milieu primaire à 340 °C.

Composition chimique des oxydes

Afin de vérifier si la composition chimique des oxydes diffère entre les échantillons détensionnés et hypertrempés, des caractérisations EDS ont été effectuées au MET sur quatre lames minces d'échantillons oxydés pendant 1000 h (Figure 4.10 et Figure 4.11).

La Figure 4.10 présente les micrographies de microscopie électronique en transmission en mode HAADF des échantillons WAAM-D (A) et WLAM-D (B), ainsi que leurs profils EDS respectifs, délimités par la ligne jaune en pointillés. Dans les deux échantillons, un joint de grains austénitique peut être identifié. Aucune pénétration intergranulaire n'est mise en évidence dans l'échantillon WAAM-D, alors qu'une pénétration intergranulaire est observée dans l'échantillon WLAM-D.

Des caractérisations similaires ont été effectuées sur les matériaux hypertrempés (Figure 4.11.A et B). Sur la micrographie de l'acier 316L WLAM-H (Figure 4.11.B), une pénétration intergranulaire d'oxyde peut être identifiée. En avant de cette pénétration d'oxyde, une zone plus claire de quelques centaines de nanomètres est observée le long du joint de grains. Ce contraste pourrait révéler la modification de la composition chimique le long du joint de grains en avant de l'oxyde. En effet, en mode HAADF, les informations sur la composition chimique sont obtenues d'une manière comparable à celle du mode d'électrons rétrodiffusés au MEB. Les éléments plus énergétiques tel que le Ni sont plus clairs, par rapport au Fe et au Cr.

Des profils EDS ont été réalisés à travers toute l'épaisseur des oxydes de surface (oxyde externe + interne) et dans l'alliage pour les quatre matériaux. Les résultats sont reportés sur les Figure 4.10 et Figure 4.11. La couche d'oxyde externe est riche en Fe, avec un

rapport Fe/Cr > 1, et la couche d'oxyde interne est riche en Cr, avec un rapport Fe/Cr < 1. Des traces de Ni et Fe sont également identifiées dans l'oxyde interne. Un enrichissement en Ni est mis en évidence à l'interface entre la couche d'oxyde interne et la matrice pour tous les échantillons, excepté le WLAM-D. Cet enrichissement en Ni est en accord avec le comportement du 316L conventionnel rapporté dans la littérature [22,25,83]. Comme expliqué dans le Chapitre 2, certains auteurs proposent que cet enrichissement en Ni se produit en raison de l'oxydation sélective du Cr [83,85], tandis que d'autres proposent qu'il soit dû aux différences de coefficients de diffusion des éléments métalliques [86,88,89].

Il convient de noter que les concentrations en Cr et en Fe varient entre 10 et 20 % atomique dans la couche interne. Cependant, le rapport Cr/Fe reste toujours supérieur à 1. Ces résultats sont semblables à ceux rapportés par Maisonneuve [183], qui a étudié l'oxydation du 316L conventionnel en milieu primaire. A partir des profils du Cr et Fe de la couche d'oxyde interne, il a identifié des variations de la concentration de l'ordre de 20 %.

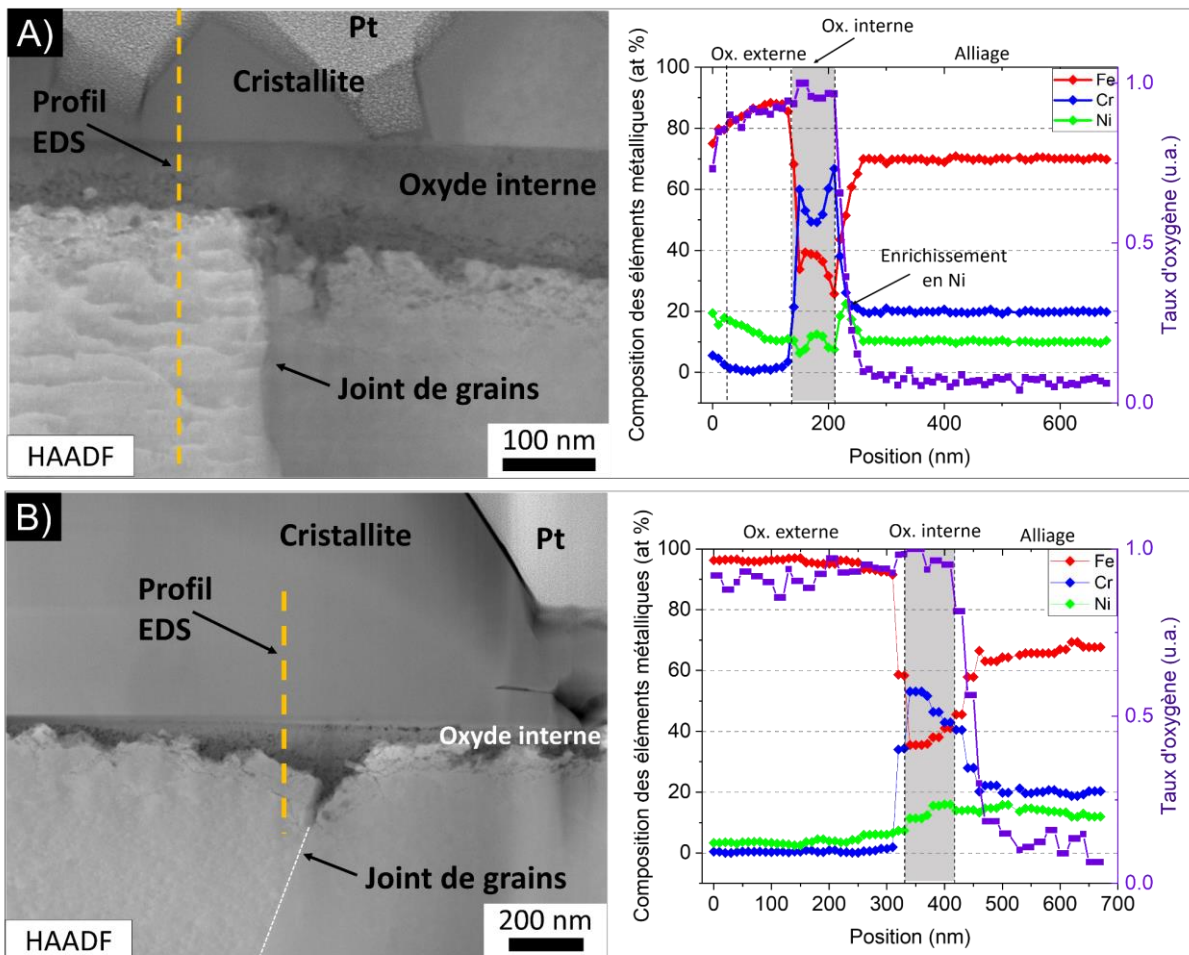


Figure 4.10 : Micrographies MET en HAADF avec les profils EDS correspondants réalisés sur les couches d'oxyde formées en surface des échantillons (A) WAAM-D et (B) WLAM-D après exposition pendant 1000 h en milieu primaire à 340 °C.

Les profils présentés ici ne montrent que les éléments métalliques majeurs, car aucune variation significative de la teneur en éléments métalliques mineurs, tels que Mo, Si, S, n'a été identifiée, en accord avec Perrin [91].

Ces résultats permettent de conclure que la composition des oxydes formés en milieu primaire dans l'acier 316L fabriqué par les techniques WAAM et WLAM est similaire à celle du 316L conventionnel [22,81,83,183]. Le traitement thermique de détensionnement et l'hypertrempe ne semblent pas avoir eu un effet significatif sur la composition des oxydes.

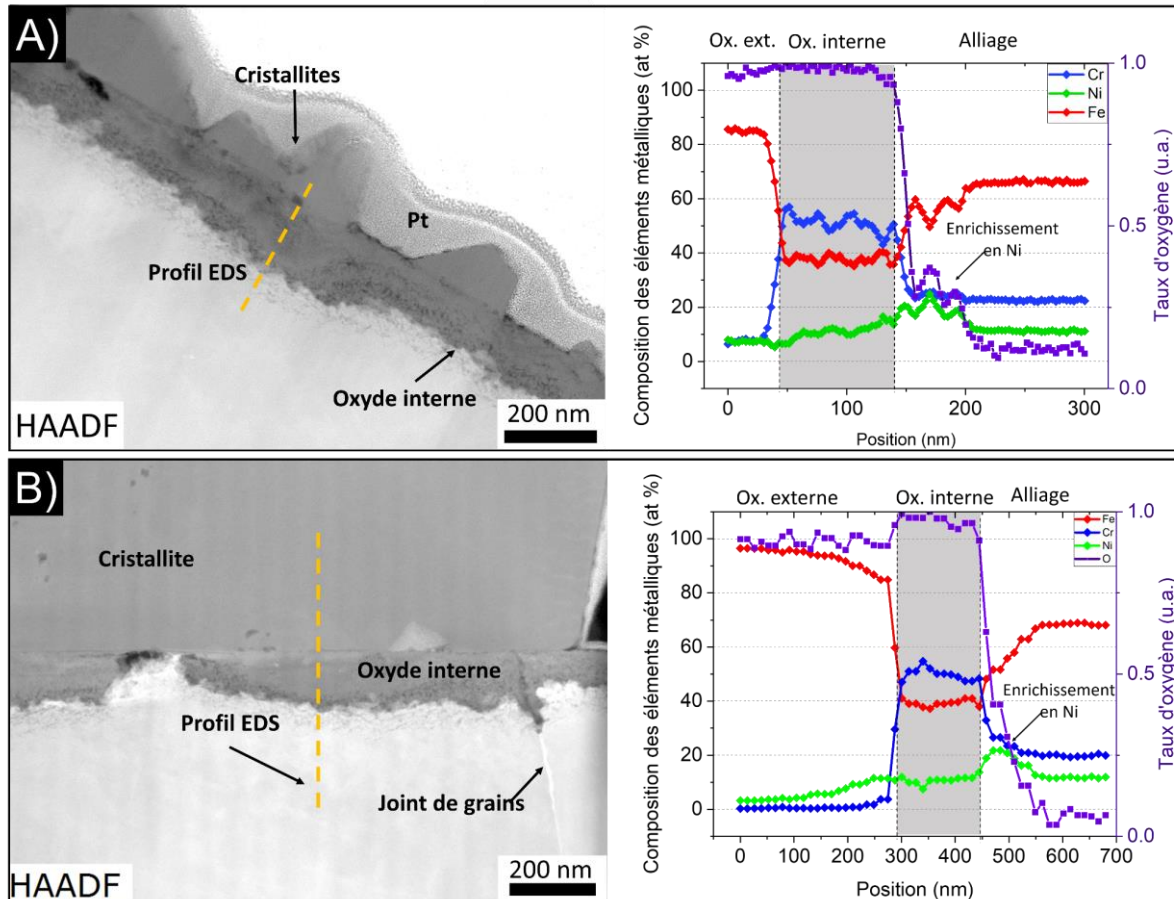


Figure 4.11 : Micrographies MET en HAADF avec les profils EDS correspondants réalisés sur les couches d'oxyde formées en surface des échantillons (A) WAAM-H et (B) WLAM-H après exposition pendant 1000 h en milieu primaire à 340 °C.

Structure des oxydes

Afin de caractériser la structure cristallographique de la couche d'oxyde interne, des analyses MET par diffraction électronique en aire sélectionnée ont été réalisées sur l'échantillon WLAM-D (Figure 4.12). Les clichés de diffraction ont été acquis au niveau de l'austénite (Zone 1), à l'interface oxyde interne/austénite (Zone 2), et dans la couche interne légèrement plus éloignée de l'interface (Zone 3).

La Zone 1 de la Figure 4.12 montre que le grain d'austénite est orienté suivant l'axe de zone $\langle 100 \rangle$. Les tâches de diffraction de la famille des plans $\{200\}$ et $\{220\}$ sont

entourées en rouge. Sur le cliché de la Zone 2, les tâches de diffraction sont déformées en suivant la forme des anneaux concentriques. La mesure des distances inter-réticulaires des anneaux montre une correspondance avec une structure de type spinelle. Les tâches obtenues dans la zone 2 sont alignées avec les tâches de diffraction correspondant à l'alliage, ce qui indique une relation d'épitaxie entre la couche d'oxyde interne et l'alliage. Dans la Zone 3, les tâches de diffractions sont moins intenses, mais les anneaux mieux définis. Ces anneaux indiquent que l'oxyde interne est composé de plusieurs nano-grains [83,183]. D'après la littérature, l'oxyde interne serait cohérent à une structure $(\text{Fe,Ni})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$ [183].

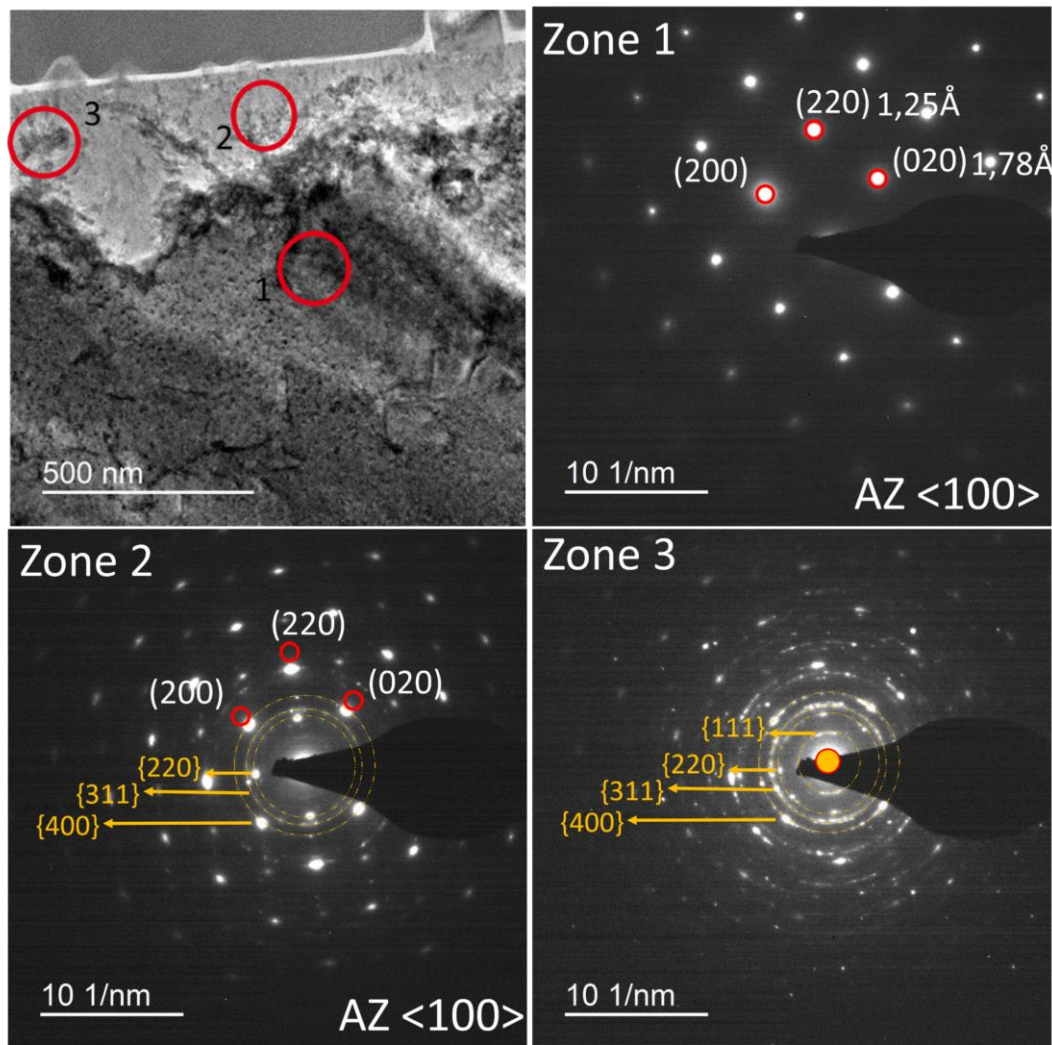


Figure 4.12 : Micrographie MET de l'oxyde de surface d'un échantillon WLAM-D oxydé 1000 h à 340 °C avec identification des zones de diffraction avec des cercles rouges (gauche). Clichés de diffraction dans l'alliage (zone 1) et dans la couche interne (zones 2 et 3). Dans les zones 2 et 3, les anneaux de diffraction proviennent de l'oxyde interne et les plans de diffraction de la famille $\{200\}$ et $\{220\}$ sont représentés pour l'alliage en axe de zone $\langle 100 \rangle$.

Dans le cas de l'acier WLAM hypertrempé, la Figure 4.13.B illustre les clichés de diffraction de la couche d'oxyde interne. Les cercles jaunes indiquent les anneaux concentriques de diffraction de l'oxyde, qui correspondent aux familles de plans $\{400\}$ et $\{440\}$. La distance inter réticulaire est cohérente avec celle d'un oxyde de type spinelle

FeCr_2O_4 [83]. Les tâches de diffraction de la matrice austénitique sont représentées par les cercles rouges. Ceci démontre l'existence d'une relation d'épitaxie entre l'oxyde interne et la matrice, analogue à celle observée dans les matériaux détensionnés et le 316L conventionnel [183].

Les clichés de diffraction obtenus sur les cristallites d'oxyde externe ont été réalisés pour l'échantillon WLAM-H. Comme le montre la Figure 4.13.C, le cliché de diffraction d'une cristallite externe est cohérent avec une structure cubique à faces centrées (CFC) de paramètre de maille égal à 8,29 Å, légèrement inférieur à celui de la magnétite Fe_3O_4 (~8,32 Å). Le fait que le paramètre de maille soit légèrement inférieur peut être dû à la présence de Ni dans le réseau cristallin. La couche d'oxyde externe n'a pas de relation d'épitaxie avec la matrice d'axe de zone $\langle 100 \rangle$ ni l'oxyde interne, ce qui est cohérent avec l'hypothèse d'une précipitation des cations du milieu sur la surface externe [83]. En effet, les échantillons ont été testés dans un autoclave statique sans renouvellement ni purification du milieu. D'après ces analyses, et la littérature [22,185,187], ce résultat est supposé représentatif de l'ensemble des échantillons. L'oxyde externe des quatre matériaux étudiés pourrait correspondre à du Fe_3O_4 et NiFe_2O_4 , selon qu'il contient ou pas du nickel.

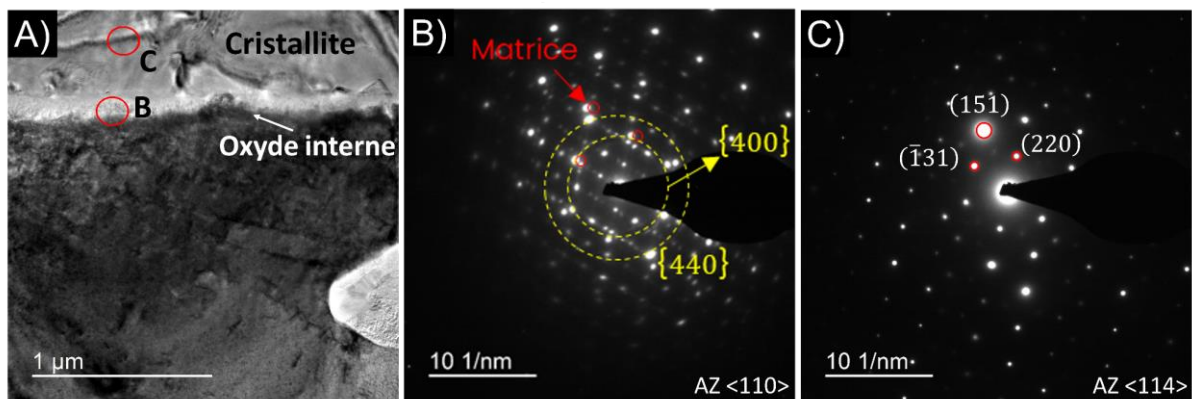


Figure 4.13 : (A) Micrographie MET avec repérage de la zone de diffraction sur une cristallite externe d'échantillon 316L WLAM-H oxydé pendant 1000h à 340 °C. (B) Cliché de diffraction en axe de zone $\langle 110 \rangle$ de l'oxyde interne en relation d'épitaxie avec la matrice. (C) Cliché de diffraction en axe de zone $\langle 114 \rangle$ sur une cristallite.

Oxydation de la ferrite

Des observations par microscopie électronique en transmission (MET) en mode fond clair d'une lame mince prélevée sur un échantillon WLAM-D sont présentées sur la Figure 4.14.A. Ces observations confirment que la couche d'oxyde est duplex et, comme observé sur la Figure 4.5, la couche d'oxyde interne est plus fine au-dessus de la ferrite. Une inclusion de MnS, non débouchante, est également identifiée. Située à 1 μm de la surface, elle n'a pas créé de discontinuité dans la couche d'oxyde interne (comme présenté sur la Figure 4.8). Enfin, un joint de grains austénitique peut être identifié, avec une pénétration intergranulaire d'oxyde de 200 nm (Figure 4.14.A).

Dans ce mode d'observation (champ clair), des dislocations sont observables. Il semble que la ferrite et l'inclusion de MnS fassent obstacle au mouvement des dislocations, comme en témoigne l'accumulation de ces dernières à leur proximité.

La Figure 4.14.B présente une image à fort grossissement de l'interface ferrite/oxyde, délimitée par un carré rouge sur la Figure 4.14.A. Deux zones de contraste différent peuvent être distinguées entre la ferrite et l'oxyde externe, comme indiqué par les lignes pointillées.

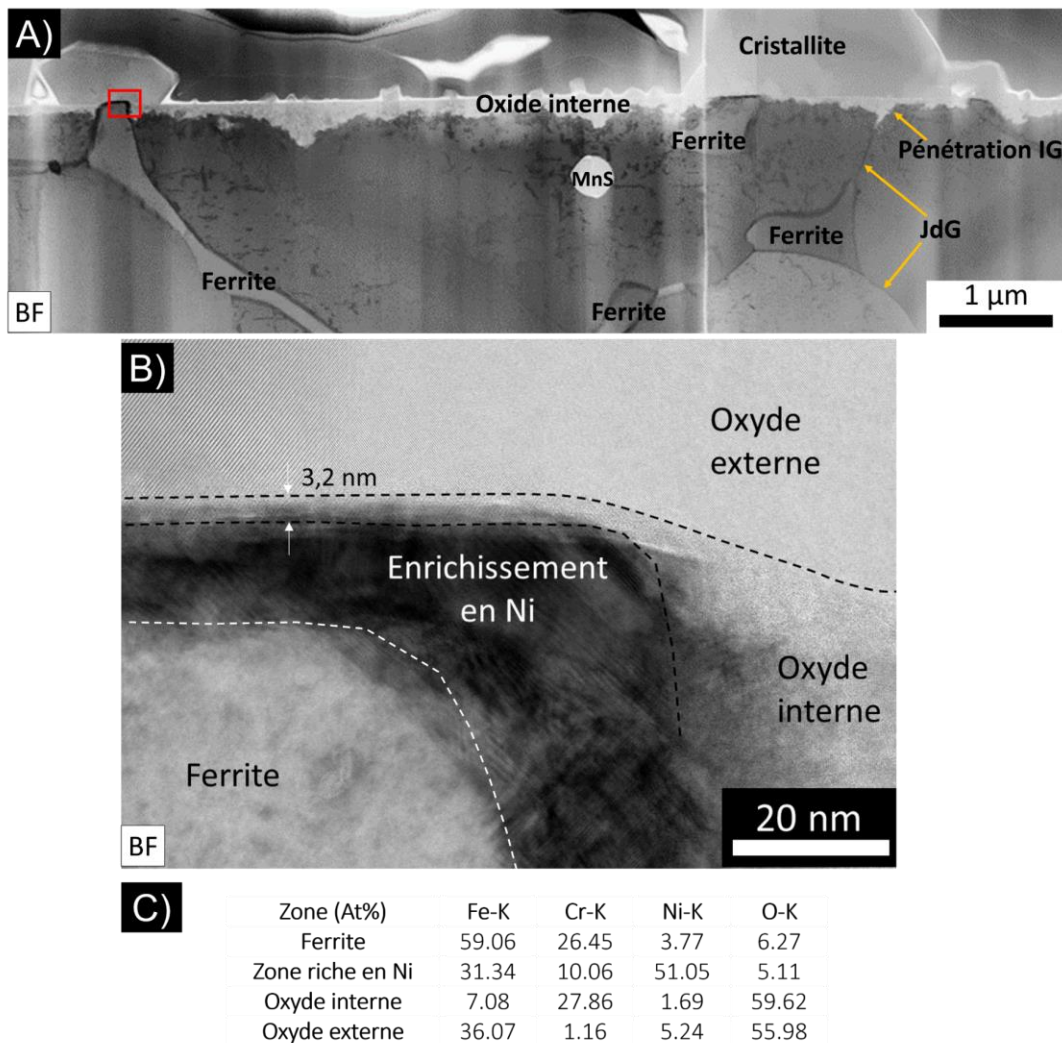


Figure 4.14 : (A) Micrographie MET en fond clair (BF) de la couche d'oxyde formée sur un coupon WLAM-D exposé pendant 1000h à 340 °C. (B) Micrographie BF à plus fort grandissement à l'interface ferrite/oxyde et identification des zones pour analyses EDS. (C) Analyses EDS en at % des éléments Fe, Cr, Ni et O sur les différentes zones identifiées à l'interface.

La couche d'oxyde interne, riche en Cr (Voir Figure 4.14.C), est retrouvée sur la ferrite. La Figure 4.14.B montre que son épaisseur est d'environ 3 nm. Elle est caractérisée sur l'image à haute résolution par un très léger changement de l'arrangement atomique par rapport à la cristallite au-dessus (oxyde externe). Étant donnée la fine épaisseur de cette couche, sa structure cristalline n'a pas pu être déterminée. Toutefois, sur la base d'études antérieures, elle pourrait correspondre à de la chromine [188]. Afin de confirmer sa

composition chimique, un profil EDS a été réalisé. Comme on peut le voir sur la Figure 4.15.B, un pic très fin en Cr coïncide avec cette couche interne très mince. Même si cette couche n'a pas pu être caractérisée par diffraction, elle serait très compacte, ce qui expliquerait le fort enrichissement en Ni en dessous, comme à l'interface oxyde interne/austénite (voir la section Composition chimique des oxydes).

Une zone de contraste très sombre peut être identifiée entre la ferrite et l'oxyde interne. Des analyses EDS (Figure 4.14.C) indique que cette différence de contraste coïncide avec un fort enrichissement en Ni ($\approx 50\%$). Cet enrichissement en Ni pourrait conduire à une déformation du réseau cristallin, ce qui peut expliquer le contraste sombre observé en mode BF dans cette zone. L'enrichissement en Ni à l'interface ferrite/oxyde est plus important qu'à l'interface austénite/oxyde, conformément aux résultats de Pimentel *et al.* [89]. Cet enrichissement en Ni peut être associé à la consommation du Cr et du Fe lors de la formation des oxydes de surface. Le fait qu'il soit plus important à l'aplomb de la ferrite est cohérent avec la formation d'un film plus riche en chrome (voire d'un oxyde de chrome). Il convient de noter que les caractérisations SAT, présentées dans le chapitre 3, ont révélé la présence d'un enrichissement en Ni à l'interface ferrite/austénite avant oxydation, ce qui pourrait aussi expliquer ce fort enrichissement en Ni à l'interface entre la ferrite et l'oxyde interne formé sur l'austénite.

La composition chimique des cristallites externes, telle que déterminée par EDS indique que ces dernières sont principalement composées de Fe ($\approx 36\%$) avec un peu de Ni ($\approx 5\%$). Le rapport O/(Fe,Ni) est de 1,35, ce qui est comparable au rapport O/Fe attendu pour une structure Fe_3O_4 (à savoir 1,33). Ce résultat, couplé à l'indexation des clichés de diffraction nous permet également de confirmer la présence d'une structure cohérente avec le spinelle $NiFe_2O_4$, rapporté dans la littérature pour le 316L conventionnel [22,185].

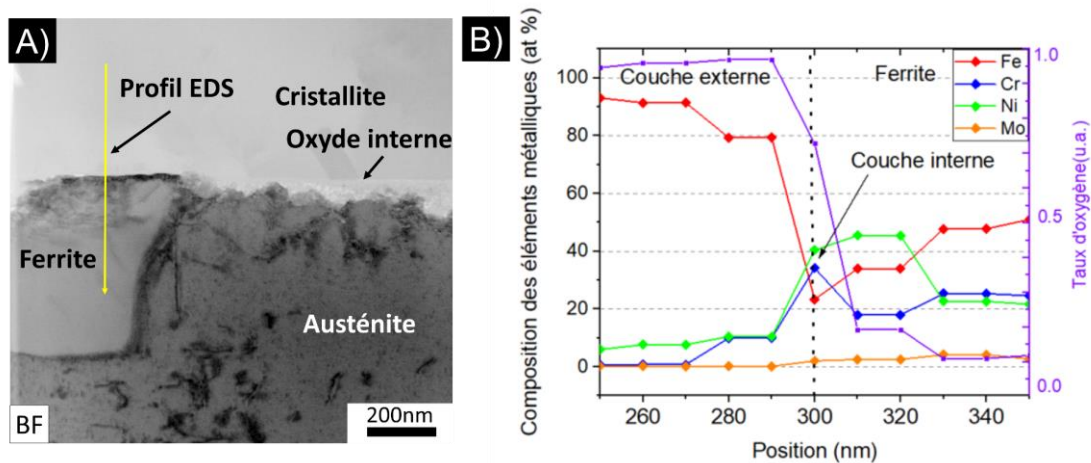


Figure 4.15 : (A) Micrographie MET en fond clair (BF) avec identification du profil EDS dans un échantillon 316L WLAM-D après exposition pendant 1000 h en milieu primaire à 340 °C. (B) Profil EDS des éléments métalliques sur les couches d'oxyde formées en surface de la ferrite.

4.2.3 Caractérisation des oxydes aux joints de grains

L'oxydation intergranulaire est considérée comme un précurseur de la fissuration par corrosion sous contrainte dans les aciers inoxydables austénitiques [20,22,183,189]. Par

conséquent, étudier ce phénomène permettra de mieux comprendre les premières phases d'amorçage des fissures de CSC. D'après De Paula [22,107], il est proposé qu'il existe une corrélation entre la sensibilité à l'oxydation intergranulaire et la sensibilité à la corrosion sous contrainte. Les caractérisations de la composition chimique des oxydes intergranulaires et de celle du joint de grains en avant de l'oxydation sont présentées dans cette partie.

Comme illustré précédemment sur la Figure 4.11.B, les images HAADF du matériau WLAM-H après 1000h d'oxydation révèlent une modification de la composition chimique aux joints des grains en avant de l'oxyde intergranulaire. Des profils EDS perpendiculaires aux joints de grains et à différentes profondeurs ont été réalisés au MET sur les quatre matériaux 316L : WAAM-D, WLAM-D, WAAM-H, et WLAM-H, comme illustré dans la Figure 4.16.A. Les résultats montrent que la composition chimique des oxydes intergranulaires des deux matériaux WAAM et WLAM est similaire. Par conséquent, seuls les résultats concernant l'échantillon WLAM-H seront présentés ici. Les résultats des autres échantillons sont présentés en annexe 5.

Quatre profils ont été réalisés au joint de grains de l'échantillon WLAM-H. Pour tous les profils, le joint de grains est indiqué par une ligne pointillée, et la variation de l'oxygène est représentée en violet dans des unités aléatoires pour identifier la présence de l'oxyde. Le profil 1, désigné par P1 sur la Figure 4.16.A, traverse la pénétration d'oxyde. Comme l'illustre la Figure 4.16.B, l'oxyde intergranulaire présente une composition comparable à celle de l'oxyde interne, qui possède un rapport Cr/Fe supérieur à 1, ainsi qu'un enrichissement en Ni aux interfaces avec la matrice (indiqués par des flèches).

Un deuxième profil (P2) a été réalisé à la pointe de la pénétration. La présence d'un oxyde riche en Cr est également identifiée dans ce profil, ainsi qu'un fort enrichissement en Ni d'environ 35 at. %, celui-ci pourrait correspondre à un spinelle de $(\text{Ni,Cr,Fe})_3\text{O}_4$. Cet enrichissement peut être attribué à l'oxydation préférentielle du chrome comme discuté précédemment [83,87]. Compte tenu des résultats de l'analyse SAT (Voir section 3.2.3), qui ont mis en évidence la ségrégation d'éléments minoritaires dans les joints de grains avant exposition, l'attention a été portée sur les teneurs en Mo, S, Si et Mn dans les profils EDS (Figure 4.16.C). En raison de la faible teneur en phosphore et de la basse énergie des rayons X caractéristiques du carbone et du bore ($\sim 0,277$ keV et 0.183 keV, respectivement), ces éléments n'ont pas pu être quantifiés par EDS.

Au niveau de la pointe de pénétration d'oxyde, un enrichissement avec environ 5,5 at. % en Mo, contre 2 at. % dans la matrice est observé, ainsi qu'un très léger enrichissement en Si de 2 %, contre moins de 1 at. % dans la matrice. Aucune donnée dans la littérature n'a rapporté la variation de ces éléments aux joints de grains oxydés après exposition en milieu primaire. Cependant, cet enrichissement en Mo et Si pourrait être induit par l'appauvrissement en Fe consommé lors de l'oxydation.

Le profil 3, réalisé à une distance de 100 nm de P2 (la pointe de pénétration), montre un enrichissement en Ni associé à un appauvrissement en Fe. Cependant, contrairement à ce qui est observé en pointe de pénétration, aucune variation notable des éléments minoritaires n'est observée. Ce résultat est similaire au comportement du 316L

conventionnel oxydé en milieu primaire, qui présente un enrichissement en Ni en avant de la pénétration d'oxyde intergranulaire [27,87,183].

Enfin, on constate qu'à une distance de 300 nm de P2 (profil 4), la composition chimique est identique à celle de l'alliage.

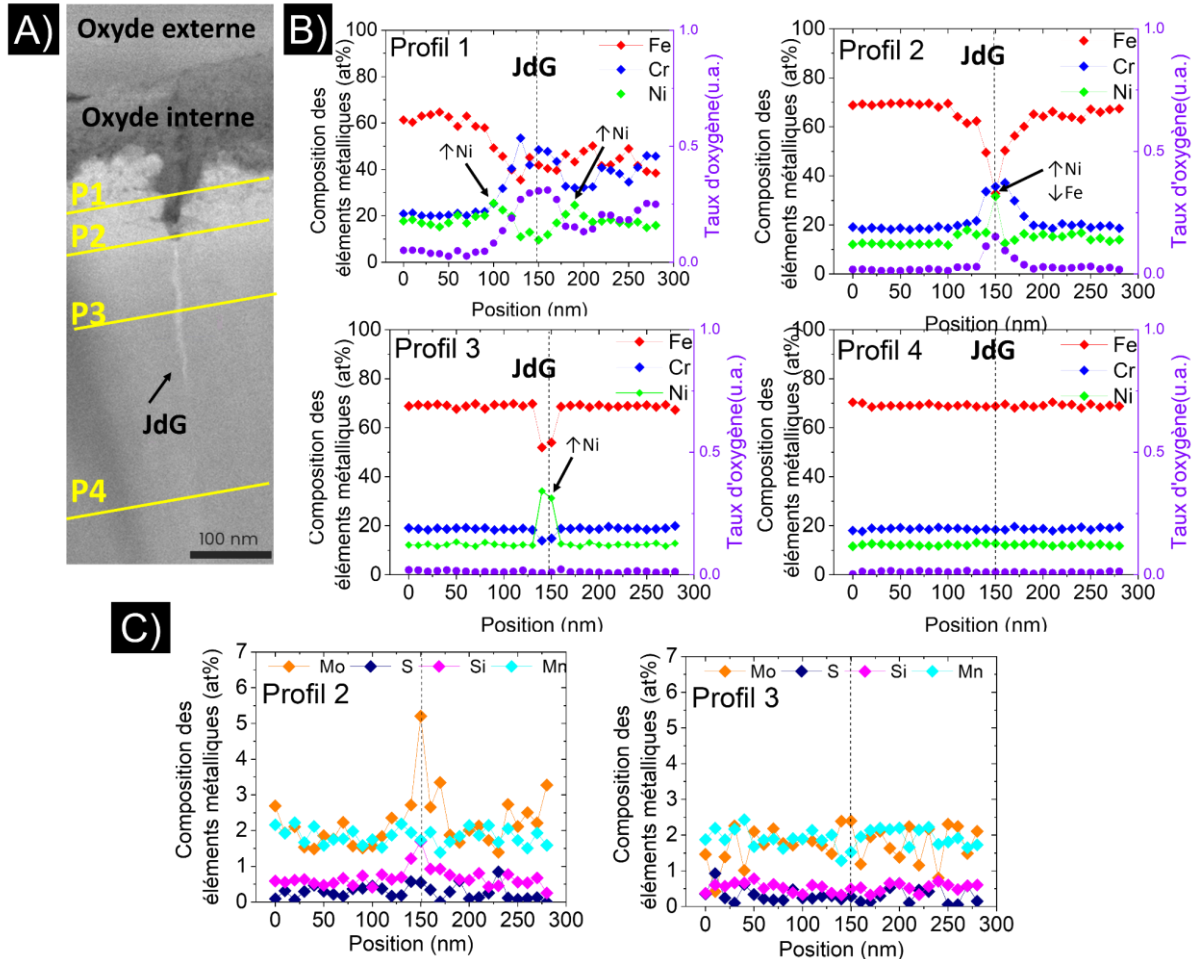


Figure 4.16 : (A) Micrographie MET-HAADF au joint de grains avec repérage des profils EDS dans un échantillon WLAM-H. (B) Profils EDS des éléments métalliques majoritaires (Fe, Cr, Ni) au joint de grains sur une pénétration intergranulaire d'oxyde (droite). Représentation de la teneur en oxygène en unités arbitraires. (C) Profils EDS des éléments métalliques minoritaires (Mo, S, Si et Mn) correspondants aux profils P2 et P3.

Les caractérisations MET mettent en évidence en pointe de la pénétration intergranulaire de l'oxyde un enrichissement en Cr, Ni et Mo dans l'oxyde, associé à un appauvrissement en Fe. Certains auteurs ont étudié la teneur en Mo dans la couche d'oxyde interne de surface. Terachi *et al.* [187] ont reporté l'absence de variation de la teneur en molybdène dans la couche interne de l'oxyde de surface. Bojinov [190] a observé de légères variations de la teneur en molybdène entre la couche interne de l'oxyde de surface et la matrice, sans pouvoir quantifier un enrichissement. Par ailleurs, il n'a pas analysé les joints de grains.

La structure des oxydes formés dans les joints de grains n'a pas été caractérisée par diffraction. Cependant, des études antérieures [88] concluent que l'oxyde intergranulaire

est identique à celui observé dans la couche d'oxyde interne, à savoir du FeCr_2O_4 , qui présente une relation d'épitaixie avec la matrice, ce qui est cohérent avec cette étude.

4.2.4 Synthèse et discussion sur l'oxydation de surface

Les caractérisations des oxydes des quatre matériaux de cette étude ont permis de montrer qu'indépendamment de la méthode de fabrication (WAAM ou WLAM) et du traitement thermique (détensionnement ou hypertrempe), l'acier 316L exposé en milieu primaire à 340 °C présente une couche d'oxyde duplex similaire à celle formée dans l'acier 316L conventionnel.

En raison de la similarité en ce qui concerne l'oxydation pour les deux procédés, seul l'effet du traitement thermique est pris en compte pour les représentations schématiques sur la Figure 4.17. La principale différence vient du fait que les matériaux détensionnés présentent de la ferrite, dont la couche d'oxyde interne est très fine. Des nanopores ont été identifiés dans les couches d'oxyde pour les deux états métallurgiques : détensionnés et hypertrempés.

Les échantillons ont été exposés pour des durées comprises entre 100h et 6000h. Quelle que soit la durée d'oxydation, la couche d'oxyde duplex comprend un oxyde externe formé de Fe_3O_4 et de NiFe_2O_4 , sous forme de cristallites, et une couche d'oxyde interne de structure spinelle riche en Cr avec des traces de Ni, cohérente avec la structure $(\text{Ni}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ [183]. Ces résultats sont en accord avec les diagrammes de Pourbaix du système ternaire fer-chrome-nickel dans l'eau à 300 °C, proposés par Beverskog *et al.* [191]. La Figure 4.18 montre que pour des potentiels équivalents à celui du milieu primaire, à savoir entre -0,5 et -0,7 V (SHE) [93], les oxydes de structure spinelle de type NiFe_2O_4 et/ou FeCr_2O_4 sont thermodynamiquement stables, pour un pH de 7,2 du milieu primaire REP dans la gamme de températures d'intérêt. Enfin, un enrichissement en Ni est identifié à l'interface entre l'oxyde interne et l'alliage.

Meisnar [192] et Shen [83] ont montré que bien que l'oxyde le plus stable thermodynamiquement soit le Cr_2O_3 , sa formation est peu observée dans les aciers inoxydables soumis aux conditions des REP et un oxyde spinelle de FeCr_2O_4 est formé à sa place. Meisnar [192] propose que la teneur en chrome qui est de 16 % massique dans l'alliage est trop faible pour former la chromine dans ce milieu. Ils proposent qu'elle se forme aux premiers stades de l'oxydation, puis qu'elle se transforme en un oxyde de type spinelle. Lozano-Perez [193], qui discute les résultats de Meisnar et Shen, propose que dans l'acier inoxydable 316L de teneur en chrome ~16 % massique, il n'y a pas assez de cations trivalents pour former une chromine stœchiométrique stable en milieu primaire.

Etant donné que la composition et la nature des oxydes formés sur les aciers 316L FA détensionné et hypertrempé sont similaires à celles sur le 316L conventionnel, un mécanisme de croissance analogue peut-être proposé, à savoir une oxydation pilotée par la diffusion à l'état solide [83,84,86]. La couche interne se développe sous la surface initiale de l'échantillon par diffusion anionique de l'oxygène vers l'interface métal-oxyde, où il est consommé pour former l'oxyde. La couche externe, en revanche, se forme au-

dessus de la surface initiale par dissolution et redéposition des cations métalliques de fer et de nickel et/ou par oxydation directe via un mécanisme cationique.

D'après Robertson [86], les différences de composition entre les couches d'oxyde peuvent être expliquées par la diffusion des éléments. Selon le coefficient de diffusion des éléments métalliques dans l'oxyde spinelle Fe_3O_4 ($Mn > Fe > Ca > V > Ni > Cr$), les éléments avec un coefficient de diffusion plus faible comme le Cr et Ni vont rester dans la couche d'oxyde interne et les éléments avec un coefficient de diffusion plus élevé vont former la couche d'oxyde externe. D'après le modèle de lacunes proposé par Martinelli [194], la diffusion du Fe vers l'extérieur va laisser des lacunes dans l'alliage, et la diffusion de l'oxygène moléculaire vers l'intérieur du métal va former un oxyde spinelle Fe,Cr.

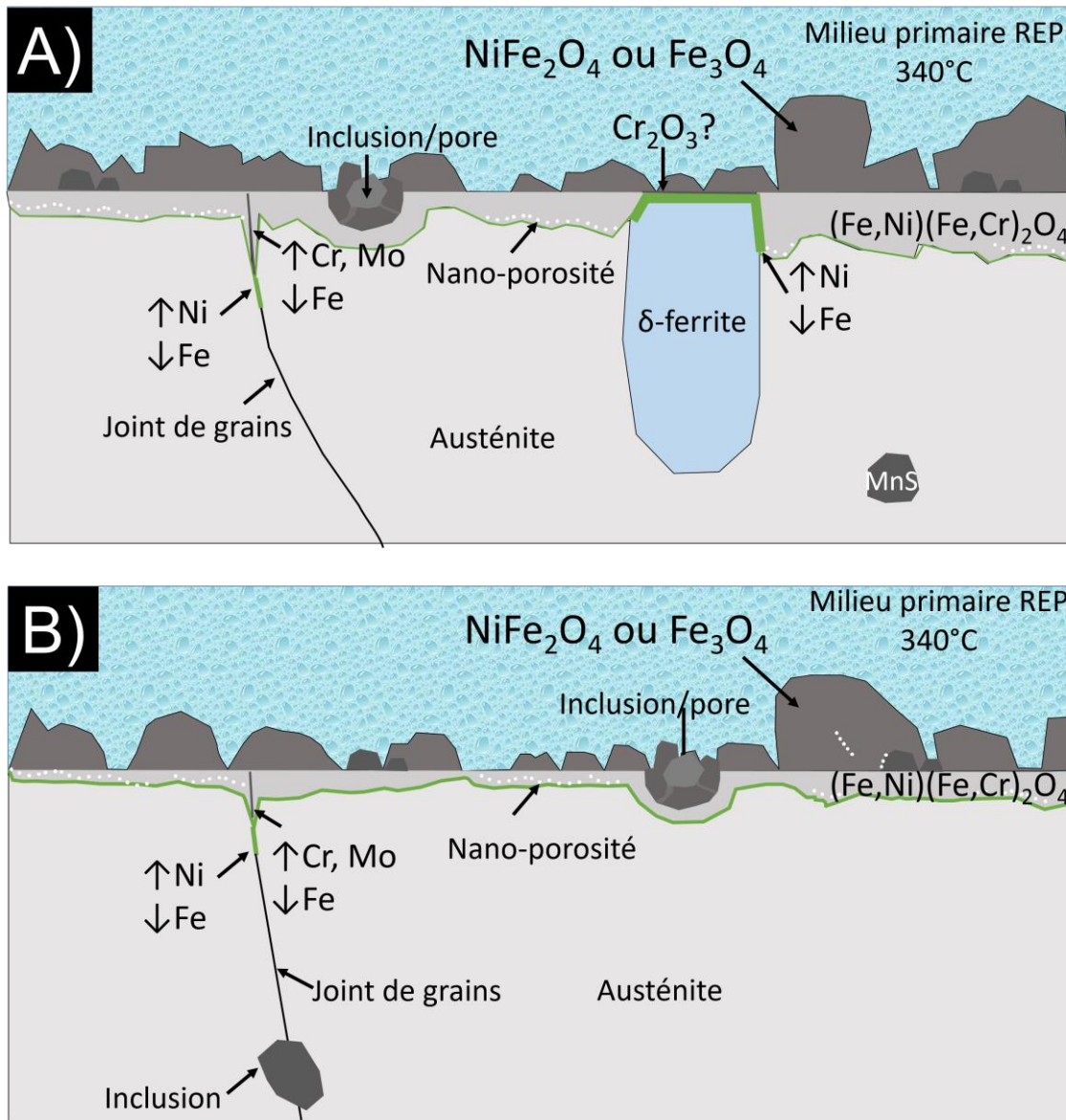


Figure 4.17 : Représentation schématique de l'oxydation en milieu primaire REP dans les échantillons FA-fil à l'état (A) détensionné et (B) hypotempé.

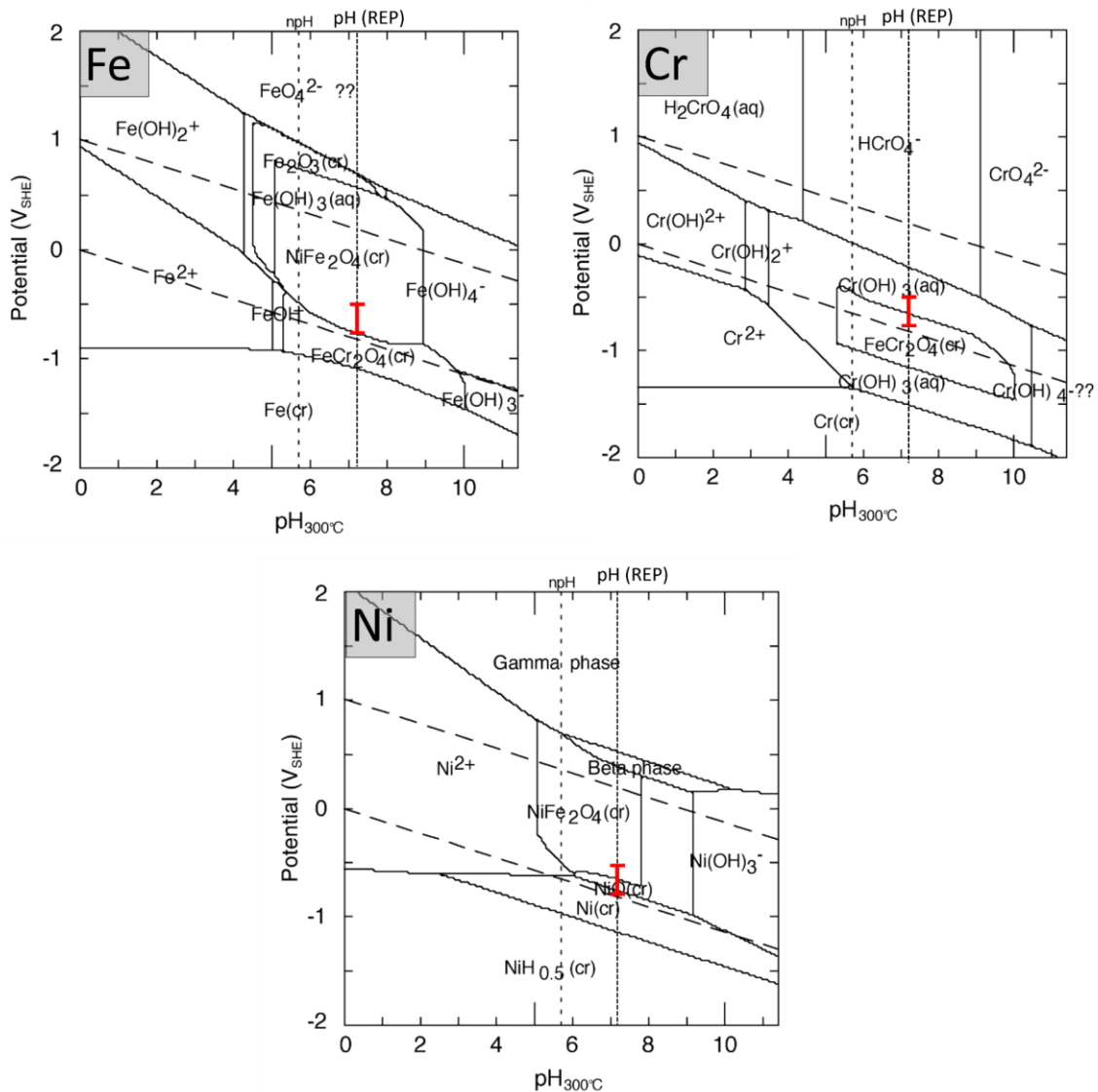


Figure 4.18 : Diagrammes de Pourbaix pour le système Fe-Cr-Ni dans l'eau à 300 °C, avec $[Cr]_{aq} = [Fe]_{aq} = [Ni]_{aq} = 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$, d'après Beverskog [191]. Avec npH = pH de neutralité. Potentiels équivalents du milieu primaire indiqués par le trait rouge.

Comme indiqué sur la Figure 4.17.A, une couche d'oxyde plus fine, ainsi qu'un enrichissement en Ni à l'interface entre la ferrite et l'oxyde interne, sont observés sur la ferrite. Un oxyde spinelle riche en Cr se forme sur l'austénite avec une teneur en Cr de l'ordre de $\sim 18\%$ massique. Dans la littérature, il est reporté qu'il se forme sur la ferrite une couche d'oxyde duplex constituée de Cr_2O_3 et FeCr_2O_4 [188,195]. Par ailleurs, ces résultats sont en accord avec ceux d'Otsuka *et al.* [196], qui indiquent qu'une couche de Cr_2O_3 d'épaisseur uniforme ne peut être formée que lorsque l'alliage contient plus de 25 % massique de Cr, ce qui est le cas de la ferrite.

En outre, d'après [188], le fait que la ferrite soit de structure CC, moins compacte que la structure CFC, facilite la diffusion du Cr vers la surface, ce qui accélère la formation d'une couche d'oxyde de chrome compacte à sa surface, dont les propriétés de barrière à la diffusion ralentit la formation de la couche d'oxyde de spinelle. L'oxyde formé dans la ferrite serait ainsi plus protecteur que celui formé sur l'austénite.

Enfin, aucun effet significatif des inclusions de MnS et de MnSiO sur la corrosion n'a pu être démontré. D'après Lou *et al.* [128], lors des essais de CSC en milieu primaire REB du 316L fabriqué par FLLP, les inclusions de silice le long des joints de grains se dissolvent et semblent accélérer l'oxydation intergranulaire. L'auteur propose qu'une différence de potentiel électrochimique s'établit entre les inclusions et la matrice métallique, ce qui favorise la corrosion localisée au niveau des joints de grains. Que *et al.* [111] proposent que les inclusions puissent entraîner un appauvrissement local, notamment en chrome, de la matrice autour des inclusions et donc réduire la résistance à l'oxydation.

Des pénétrations locales d'oxyde se sont formées aux joints de grains austénitiques. Les caractérisations MET montrent que la composition de ces oxydes est similaire à celle de la couche d'oxyde interne formée sur l'austénite. Les caractérisations du joint de grains en avant de la pénétration intergranulaire de l'oxyde montrent un enrichissement en Ni et Mo, associé à un appauvrissement en Cr et Fe. Cet appauvrissement est attribué à leur consommation lors de la formation des couches d'oxyde. Ce phénomène a également été observé dans le cas du 316L conventionnel [83,88,183]. Il y a peu de littérature sur l'effet du Mo sur la corrosion des aciers inoxydables dans les REP. Cependant, Zhang *et al.* [104] ont proposé que l'enrichissement en Mo dans les joints de grains améliore la résistance à la corrosion intergranulaire du 304L en milieu primaire à 320 °C, en comparant deux alliages avec des teneurs en Mo différentes (0.22 % massique et 0.83 % massique). L'auteur propose que cette amélioration soit attribuée à la capacité du Mo à empêcher la migration des cations [197], et à renforcer la couche d'oxyde passive [198] dans les alliages Fe-Cr-Ni soumis à la corrosion aqueuse.

4.3 Cinétique d'oxydation en milieu primaire du 316L élaboré par FA-fil

Bien que les oxydes formés entre les différents matériaux soient similaires en termes de morphologie, de composition et de structure, l'évolution de l'épaisseur de ces oxydes en surface et aux joints de grains dans le temps a été également étudiée, afin d'identifier si des spécificités liées au procédé d'élaboration pouvaient être observées. Dans cette partie, les résultats pour les échantillons WAAM et WLAM, pour des durées d'exposition en milieu primaire nominal à 340 °C comprises entre 100 et 6000 heures seront présentées.

4.3.1 Evolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde interne

L'épaisseur de la couche d'oxyde interne étant très faible sur la ferrite, elle ne peut être mesurée avec la méthodologie présentée en section 4.1.2. De ce fait, seule l'épaisseur de la couche interne sur l'austénite a été mesurée pour les quatre matériaux. Les résultats sont présentés sur la Figure 4.19. La méthode de mesure utilisée a été présentée dans la section 4.1.2.

Dans le cas des coupons oxydés pendant 100 h et 250 h, les couches d'oxyde sont très minces, ce qui rend difficile leur caractérisation avec la même méthode que celle employée pour les autres temps d'exposition. C'est pourquoi, les échantillons 100 h ont été examinés par faisceau d'ions focalisés (FIB) et les échantillons à 250 h ont été examinés au MEB sur une longueur totale d'échantillon inférieure à 100 µm. Par

conséquent, les statistiques de mesure pour les échantillons testés 100 h et 250 h, et ceux testés entre 500 et 6000 heures ne sont pas similaires. Les résultats sont reportés dans le Tableau 4.2.

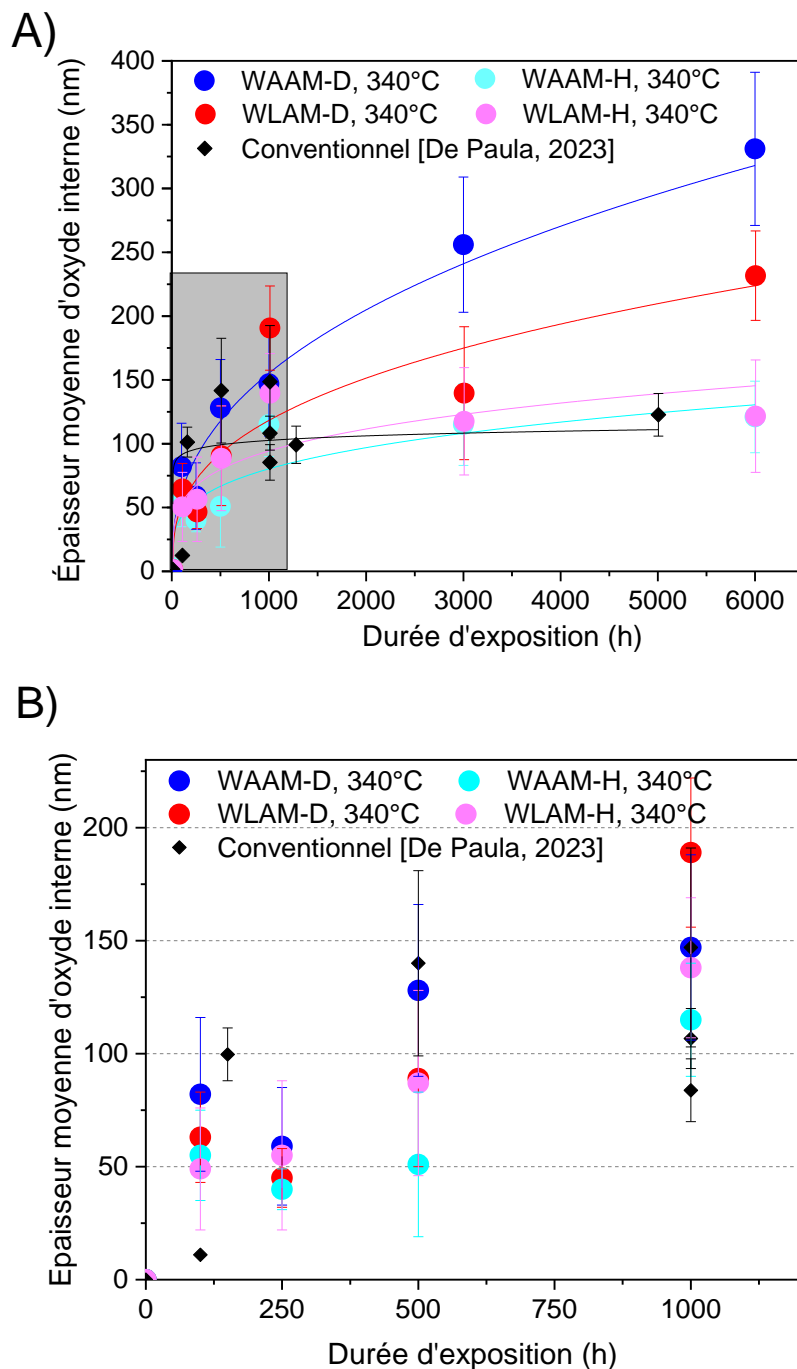


Figure 4.19 : Epaisseur moyenne de la couche d'oxyde formée en surface des coupons WAAM et WLAM à l'état détensionné et hypertrempé, oxydés en milieu primaire à 340 °C. Comparaison avec le 316L conventionnel [22,183] (A) Evolution de l'épaisseur jusqu'à 6000h. (B) Zoom sur les premiers stades d'oxydation, avant 1200 heures d'exposition.

Comme le montre la Figure 4.19.A, pour les quatre matériaux, la croissance de la couche d'oxyde interne est rapide au cours des 1000 premières heures, puis ralentit au-delà. La variation de l'épaisseur d'oxyde en fonction du temps est une méthode approximative pour estimer la cinétique d'oxydation puisqu'elle ne permet pas de déterminer

directement la perte de masse du métal. Cependant, ces mesures permettent d'apprécier le régime de croissance de l'oxyde, s'il est considéré que les phénomènes de dissolution sont négligés. En considérant cette approximation, il est proposé que la croissance soit de type parabolique d'après Hanbury et Terachi [80,94].

Globalement, il apparaît que les échantillons hypereutectés (WAAM-H et WLAM-H) présentent des épaisseurs d'oxyde inférieures à celles des coupons détenteurés. Après 6000h d'exposition, pour le procédé WLAM, le matériau détenteuré présente une couche d'oxyde interne deux fois plus épaisse que celle de l'hypereutecté. De même, la couche d'oxyde interne du matériau WAAM-D est presque trois fois plus épaisse que celle du matériau WAAM-H. En comparaison avec le 316L conventionnel [22], les épaisseurs des échantillons hypereutectés sont du même ordre de grandeur (à savoir environ 120 nm à 5000h).

Un zoom pour les 1200 premières heures d'exposition est reporté sur la Figure 4.19.B pour les quatre matériaux étudiés. Une comparaison est faite avec la croissance de l'oxyde interne du 316L conventionnel étudié par De Paula dans des conditions similaires (milieu primaire nominal à 340 °C) [22]. Il apparaît qu'au cours des 500 premières heures, l'épaisseur de l'oxyde interne de tous les matériaux FA-fil, à l'exception du WAAM-D, vaut moins de 100 nm. Cependant, après 1000 heures, une augmentation significative de l'épaisseur est observée pour les quatre matériaux. Ces résultats mettent en évidence un régime de croissance transitoire, au cours duquel la couche d'oxyde ne serait pas encore homogène, compacte et protectrice. Par conséquent, le régime quasi-stationnaire ne semble pas encore atteint au bout de 1000 heures d'exposition comme proposé par De Paula pour le 316L conventionnel [22].

Tableau 4.2 : Récapitulatif de l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde interne formée sur l'austénite des coupons 316L fabriquées par WAAM et WLAM à l'état détenteuré et hypereutecté.

Durée	Epaisseur moyenne (nm)			
	WAAM-D	WLAM-D	WAAM-H	WLAM-H
100h	82 ± 34	63 ± 20	55 ± 20	49 ± 27
250h	59 ± 26	45 ± 13	40 ± 6	55 ± 33
500h	128 ± 38	89 ± 39	51 ± 32	87 ± 41
1000h	147 ± 41	189 ± 33	115 ± 25	138 ± 31
3000h	256 ± 53	138 ± 52	115 ± 32	116 ± 42
6000h	331 ± 60	230 ± 35	121 ± 28	120 ± 44

Deux périodes de temps peuvent être identifiées. La première comprise entre 100h et 500h, avec des épaisseurs d'oxyde interne inférieures à 100 nm, et la deuxième période, entre 1000h et 6000h, où les épaisseurs varient peu. Comme indiqué précédemment, certains auteurs proposent que cette croissance peut être représentée par un modèle parabolique [80,94] et cette cinétique sera discutée dans la section 4.3.3.

A partir de 1000 heures d'exposition, l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde commence à ralentir pour la majorité des matériaux, sauf pour le WAAM-D, dont la pente reste plus élevée. Les épaisseurs des matériaux WAAM-H et WLAM-H varient dans les limites des incertitudes entre 1000 et 6000h. Le régime quasi-stationnaire semble donc

atteint. En revanche, les matériaux détensionnés présentent une augmentation plus importante de l'épaisseur moyenne dans le même intervalle de temps (environ 40 nm pour le WLAM-D et 200 nm pour le matériau WAAM-D).

Les différences de cinétique de corrosion observées entre les matériaux WAAM-D, WLAM-D, WAAM-H et WLAM-H peuvent être attribuées aux différences observées dans leur microstructure. Comme indiqué dans le Chapitre 3, les matériaux détensionnés présentent des grains colonnaires atteignant jusqu'à 3 mm de long, des phases secondaires (δ et σ) et une forte texture cristallographique. En revanche, les matériaux hypereutectés, qui présentent une cinétique de corrosion plus faible, possèdent une microstructure 100 % austénitique, recristallisée (partiellement dans le WAAM-H) et moins texturée. Comme indiqué dans la littérature, la texture cristallographique, les phases et la taille des grains peuvent influencer la cinétique d'oxydation.

Concernant l'effet de l'orientation cristallographique sur l'oxydation, comme présenté dans le Chapitre 2, des études menées par Soulas [26] et Matthews [27] ont démontré que l'orientation cristallographique des grains a un effet sur la cinétique de corrosion. Cependant, il a été démontré que l'effet de l'orientation cristallographique dépend de la température. Par exemple, à 290 °C, ce sont les surfaces normales à la direction $\langle 100 \rangle$ qui présentent les couches d'oxydes les plus épaisses alors que cela ne se vérifie pas à 320 °C [27].

Pour confirmer l'effet de l'orientation cristallographique sur l'épaisseur d'oxyde à 340 °C, une cartographie EBSD d'un échantillon WLAM-H a été réalisée. Après 450 heures d'exposition en milieu primaire, une observation de la surface oxydée a été réalisée au MEB et des mesures d'épaisseur ont été effectuées sur des images en coupe obtenues au MEB-FIB (voir Figure 4.20). A partir des observations MEB aux électrons rétrodiffusés de la surface (voir Figure 4.20.B), il est possible de distinguer des grains avec des couches d'oxyde plus épaisses, qui correspondent à des zones de contraste plus sombre [27]. Les Figure 4.20.D et E montrent que le grain 1 d'orientation $\langle 100 \rangle$ selon la normale à la surface, présente une épaisseur moyenne d'environ 200 nm, tandis que le grain 2 d'une orientation différente présente une épaisseur d'environ 60 nm. Ce résultat confirme que l'épaisseur de la couche d'oxyde est liée à l'orientation cristallographique des grains. La croissance de l'oxyde est favorisée lorsque les grains sont orientés selon la direction $\langle 001 \rangle$ normale au plan de la surface exposée, comme l'ont montré Matthews *et al.* [27]. Ici, la différence d'épaisseur de l'oxyde interne entre deux grains peut atteindre 150 nm. Ce résultat pourrait être une des causes de la grande dispersion des mesures d'épaisseur moyenne présentées sur la Figure 4.19.

Grace à ces observations, un effet de l'orientation cristallographique des grains sur l'oxydation a été mis en évidence. Cependant, étant donné qu'une seule zone a été observée, il est difficile de déterminer si ce comportement est représentatif. Ce résultat met tout de même en avant la nécessité de réaliser des mesures d'épaisseur d'oxyde interne sur plusieurs grains afin d'avoir plus de statistique, et de confirmer un possible effet de la texture cristallographique préférentielle $\langle 100 \rangle$ des échantillons détensionnés sur les vitesses de corrosion, qui sont plus élevées que pour les échantillons hypereutectés.

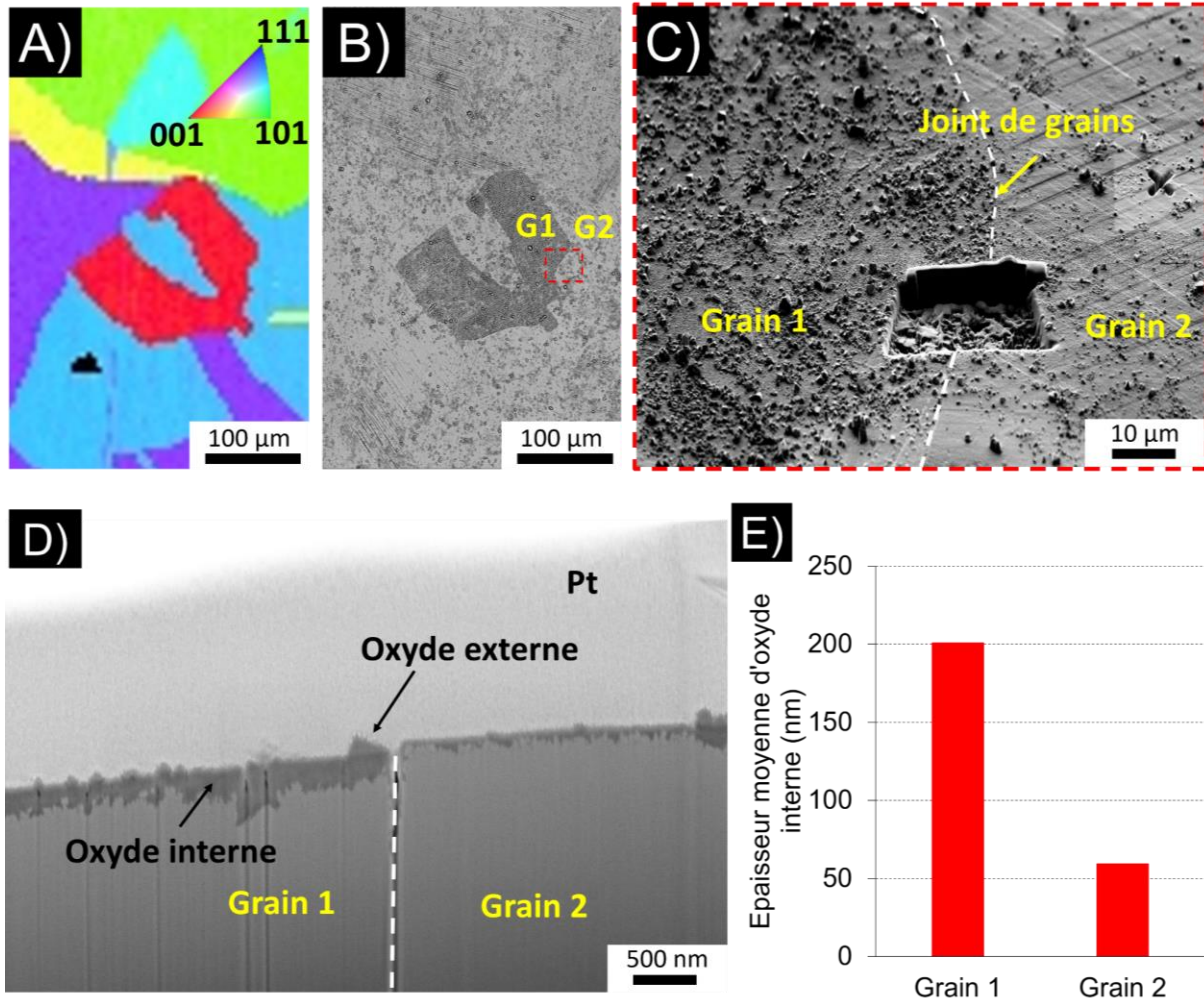


Figure 4.20 : Mise en évidence de l'influence de l'orientation cristallographique du grain sur l'épaisseur de l'oxyde formé sur le 316L WLAM-H après 450h en milieu primaire à 340 °C. (A) Cartographie IPF-EBSD selon la normale à la surface. (B) Micrographie MEB-BSE de la même zone montrant l'oxyde de surface. (C) Même zone observé à plus fort grandissement en électrons secondaires avec le joint de grains délimité par la ligne pointillée blanche et zone usinée par FIB. (D) Micrographie MEB aux électrons secondaires en coupe transverse. (E) Mesure d'épaisseur moyenne d'oxyde interne dans les grains 1 et 2.

4.3.2 Evolution de l'oxydation intergranulaire

Dans le but de réaliser une analyse comparative de la sensibilité à l'oxydation intergranulaire, des mesures de profondeur de pénétration d'oxyde dans les joints de grains des quatre matériaux (WAAM-D, WAAM-H, WLAM-D, et WLAM-H) ont été effectuées. Les mesures ont été faites conformément à la méthodologie décrite dans la section 4.1.2. La Figure 4.21 représente l'évolution de la pénétration intergranulaire moyenne des cinq matériaux dans le temps, avec leurs déviations respectives. La Figure 4.22 présente les profondeurs moyennes de pénétrations intergranulaires après 100, 1000 et 6000 heures d'exposition. Sur ce graphe, chaque mesure (au joint de grains) est représentée par un point (en noir). A titre comparatif, les valeurs de la littérature obtenues pour le 316L conventionnel [22,183] dans le milieu primaire nominal sont

également présentées. Enfin, les valeurs moyennes et maximales sont récapitulées dans le Tableau 4.3 pour chaque matériau.

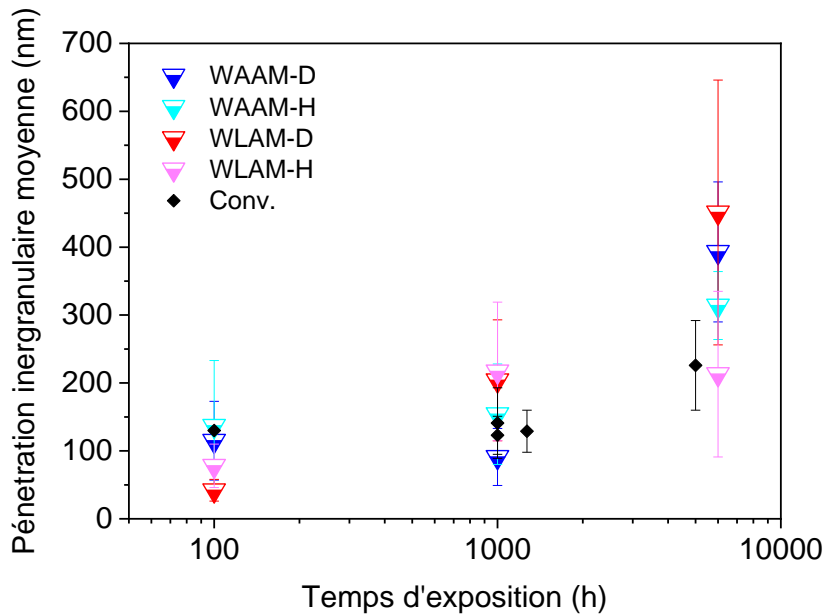


Figure 4.21 : Evolution dans le temps de la pénétration intergranulaire moyenne des échantillons WAAM-D, WAAM-H, WLAM-D et WLAM-H. Comparaison avec le 316L conventionnel de la littérature [22,183]

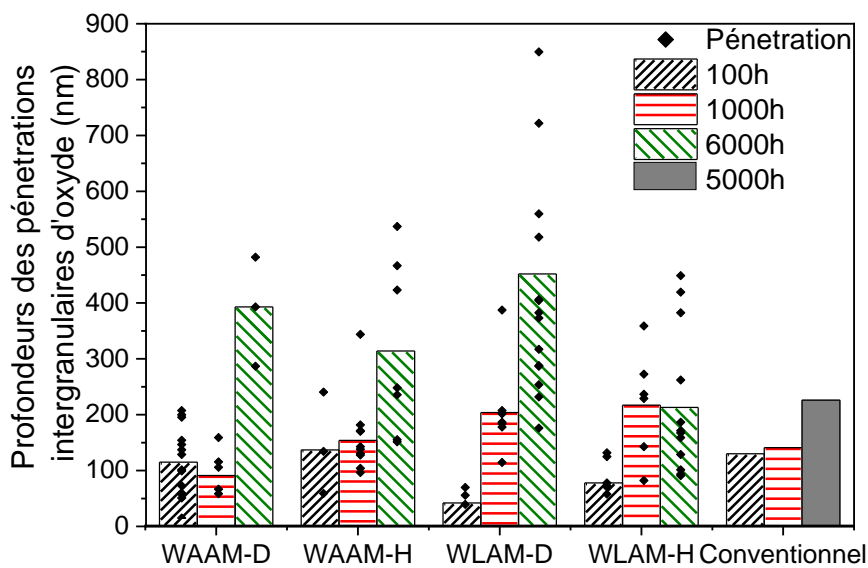


Figure 4.22 : Distribution locale et moyenne de la profondeur des pénétrations d'oxyde intergranulaires à 100h, 1000h et 6000h d'exposition en milieu primaire à 340 °C pour les échantillons WAAM-D, WAAM-H, WLAM-D et WLAM-H. Comparaison avec le 316L conventionnel de la littérature [22,183]

Tableau 4.3 : Récapitulatif des profondeurs moyenne et maximale des pénétrations intergranulaires d'oxyde

Echantillon	Temps (h)	Pénétration d'oxyde (nm)	
		Moyenne	Maximale
WAAM-D	100	115 ± 58	203
	1000	91 ± 42	152
	6000	393 ± 103	493
WAAM-H	100	137 ± 96	238
	1000	154 ± 74	347
	6000	314 ± 50	551
WLAM-D	100	42 ± 16	57
	1000	204 ± 89	393
	6000	451 ± 195	881
WLAM-H	100	78 ± 32	123
	1000	217 ± 102	363
	6000	213 ± 122	458
Conventionnel [22,183]	100 (320 °C)	130 ± 8	136
	1000	141 ± 52	412
	5000	226 ± 67	543

Les résultats montrent tout d'abord que tous les matériaux de l'étude (WAAM et WLAM) sont sensibles à l'oxydation intergranulaire comme les aciers fabriqués par les méthodes conventionnelles.

Comme l'illustre la Figure 4.21, et le Tableau 4.3, la profondeur moyenne des pénétrations intergranulaires d'oxydes augmente avec le temps ainsi que la dispersion des mesures. Ce résultat est cohérent avec la littérature [22,96], et peut être attribué au fait qu'avec l'augmentation du temps d'exposition, de nouvelles pénétrations se forment tandis que celles qui se sont formées aux temps plus courts croissent.

D'après la Figure 4.22, les pénétrations intergranulaires de l'échantillon WLAM-D sont beaucoup plus profondes que pour les autres matériaux de cette étude et celles rapportées pour l'acier 316L conventionnel à 340 °C par De Paula [22]. Par ailleurs, les profondeurs maximales de pénétration (Tableau 4.3) sont du même ordre entre tous les matériaux FA-fil et le matériau conventionnel pour tous les temps d'exposition, sauf pour le matériau WLAM-D qui a présenté une valeur de pénétration maximale de 881 nm, soit 338 nm de plus que la valeur maximale rapportée pour le matériau conventionnel 316L, après 6000h d'exposition. Il faut noter toutefois que Couvant *et al.* [98] ont identifié des pénétrations intergranulaires³ d'environ 1500 nm de profondeur pour 3100 h d'exposition à 290 °C sur le 316L conventionnel. Cependant, les études ont été réalisées à des températures différentes, et il a été montré que cela pouvait expliquer les différences constatées ici (voir Chapitre 2).

Les résultats présentés dans le Tableau 4.3 ne permettent pas de déterminer une tendance de croissance pour chaque matériau. Toutefois, les résultats présentent une

³ Mesure prenant en compte l'épaisseur de la couche d'oxyde interne et la profondeur de la pénétration.

forte dispersion en raison de la difficulté expérimentale à analyser un nombre suffisant de joints de grains. Par conséquent, il peut être conclu que les valeurs moyennes de pénétration sont du même ordre de grandeur aux incertitudes de mesure près pour tous les matériaux. Toutefois, en ce qui concerne les valeurs prises individuellement, le matériau WLAM-D présente des pénétrations plus profondes.

Une difficulté de notre étude est la microstructure anisotrope des matériaux WAAM-D, WLAM-D et WAAM-H, avec des tailles de grains moyennes variant de 90 à 220 μm , et dans certains cas, des grains atteignant jusqu'à 3 mm. En revanche, le matériau WLAM-H présente une microstructure homogène, avec une taille moyenne de grain de 360 μm . Cette variation de la taille des grains rend difficile l'analyse d'un nombre équivalent de grains sur une surface donnée.

Une étude antérieure de De Paula [22] a été réalisée sur un matériau conventionnel de taille de grains d'environ 36 μm , où environ 28 joints de grains par millimètre de l'échantillon ont été identifiés. De même, Couvant [98] a réalisé une étude sur un échantillon contenant environ 40 joints de grains par millimètre. En raison de la taille des grains, les auteurs ont pu déterminer des pourcentages de joints oxydés avec une statistique significative. Ainsi, De Paula conclut pour une longueur analysée de 5 mm (environ 140 joints de grains), que seulement 6 à 14 % des joints de grains sont oxydés après 1000 et 1270 heures d'exposition. Couvant, après avoir analysé une longueur de 9 mm comprenant 360 joints de grains, a observé 6 à 10 % des joints de grains oxydés après une exposition d'environ 5000h à 340 °C.

Dans notre étude, étant donné les dimensions des coupons, nous avons pu analyser 10 mm par matériau. En tenant compte de la taille moyenne des grains, cela représente l'observation d'un total de 55, 111, 45 et 28 joints de grains pour les échantillons WAAM-D, WLAM-D, WAAM-H et WLAM-H, respectivement. Il est donc difficile d'obtenir des valeurs statistiques comparables aux études précédentes [22,98].

La Figure 4.23 présente le pourcentage des joints de grains oxydés des échantillons WAAM-D et WLAM-D exposés en milieu primaire pendant 6000 heures. Pour le WAAM-D, seuls 10 % des joints de grains présentent des pénétrations d'oxydes intergranulaires sur un total de 31 joints de grains austénitiques observés le long de 10 mm d'échantillon. Le WLAM-D, sur les 21 joints de grains observés, présentent 57 % de pénétrations d'oxydes aux joints de grains (5 fois plus que le matériau WAAM-D et que le 316L conventionnel [22,98]), de sorte que la valeur moyenne des profondeurs de pénétrations d'oxyde indiquée dans le Tableau 4.3 est statistiquement plus représentative. Ces résultats permettent de conclure que les échantillons WLAM-D ont une plus grande sensibilité à l'oxydation intergranulaire que les échantillons WAAM-D.

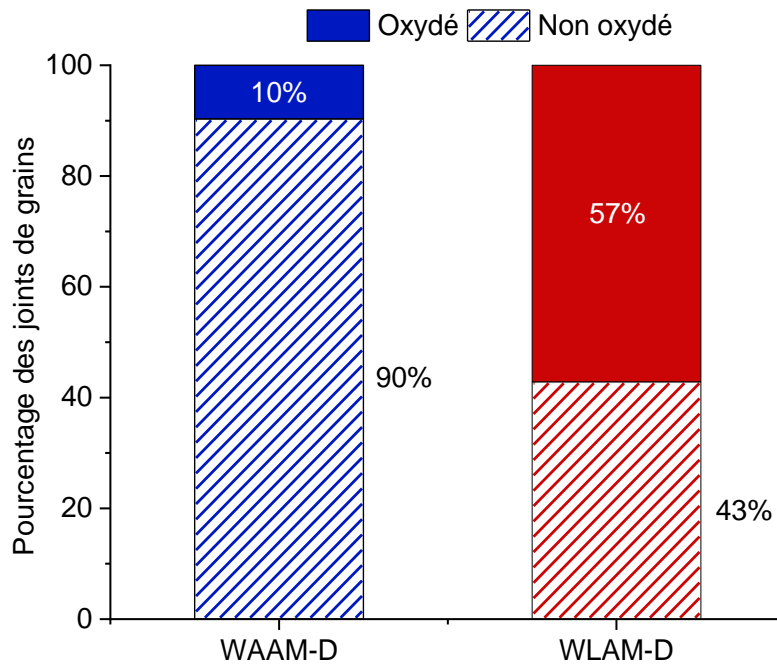


Figure 4.23 : Pourcentage de joints de grains oxydés des échantillons WAAM-D et WLAM-D exposés pendant 6000h en milieu primaire.

Bien que les oxydes formés au niveau des joints de grains soient de même nature, des sensibilités différentes à l'oxydation intergranulaire ont été mises en évidence dans les matériaux fabriqués par les techniques FA-fil. En prenant en compte la difficulté de procéder à une analyse statistiquement représentative, il est toutefois possible de conclure que les échantillons WLAM sont plus sensibles à l'oxydation intergranulaire que les échantillons WAAM. En outre, il semble que l'oxydation intergranulaire soit également plus marquée dans les échantillons détensionnés. Ces comportements peuvent être liés à la taille des grains et à la nature des joints de grains, et seront discutés dans la suite.

4.3.3 Synthèse et discussion sur la cinétique d'oxydation

Discussion sur la cinétique d'oxydation de surface

L'évolution de l'oxydation dans le temps présenté sur la Figure 4.19 a montré que la cinétique d'oxydation ralentit après 1000h d'oxydation pour les quatre matériaux FA-fil. Ce comportement est typique d'un oxyde protecteur [199], et suppose la formation d'une couche barrière entre le milieu (ici le milieu primaire) et le métal (ici l'austénite). La formation d'un oxyde protecteur peut être représentée par deux grandes familles d'étapes élémentaires : (a) les réactions à l'interface métal/oxyde et oxyde/milieu et (b) le transport de matière à travers l'oxyde.

En considérant que la dissolution du matériau est négligeable, la cinétique d'oxydation peut être estimée par l'évolution de l'épaisseur d'oxyde. Hanbury et Was [94] et Terachi *et al.* [80] proposent que le transport des espèces à travers l'oxyde est le mécanisme limitant,

et que la croissance de l'oxyde interne va être contrôlée par une cinétique d'oxydation parabolique de type $x^2 = 2k_p t$.

La Figure 4.24 présente une approximation pour déterminer la constante cinétique d'oxydation k_p afin de comparer les cinétiques d'oxydation des matériaux WAAM et WLAM dans les états détensionnés (Figure A), et hypertrempés avec une comparaison avec le 316L conventionnel [22] (Figure B). Pour toutes les courbes, il a été estimé que l'acier 316L a une couche d'oxyde passive d'environ 1 nm au temps initial (0 heures). Pour la couche d'oxyde interne des échantillons détensionnés, les résultats présentent un bon accord avec une loi parabolique du type $e = A\sqrt{t}$, où e est l'épaisseur de l'oxyde, t le temps, et A une constante qui correspond à $\sqrt{2k_p}$. Le facteur de régression de l'approximation de la courbe en R^2 est de 0,85 et de 0,98 pour les matériaux WLAM-D et WAAM-D, respectivement.

Afin de réaliser une analyse comparative de la cinétique d'oxydation, les valeurs de k_p , représentant une cinétique d'oxydation parabolique pour tous les matériaux, sont présentées dans le Tableau 4.4. Les valeurs de k_p des quatre matériaux étudiés (WAAM-D, WLAM-D, WLAM-H et WAAM-H) sont assez proches. L'évolution de la croissance de l'oxyde interne du 316L conventionnel de De Paula [22] a été utilisée dans cette étude et le choix a été fait d'y appliquer également une loi de type parabolique. La constante parabolique k_p obtenue est proche des résultats de cette étude et de la valeur la plus basse rapportée par Hanbury [94]. Cependant, les valeurs k_p de Hanbury et Terachi [80,94] sont supérieures d'un à deux ordres de grandeur. Cette différence peut être attribuée au fait que les deux auteurs ont effectué des essais d'oxydation à 320 °C et, surtout, pour des durées plus courtes (72 h et 380 h pour Hanbury [94] et Terachi [80], respectivement). Le fait d'étudier des durées d'oxydation plus courtes peut conduire à une surestimation de la valeur du k_p , car il s'agit des premiers stades de l'oxydation où la couche d'oxyde n'est pas encore stabilisée. Ceci entraîne donc une augmentation apparente de la vitesse d'oxydation. En revanche, dans cette étude, la cinétique d'oxydation déterminée à partir d'expérimentations menées jusqu'à 6000 heures a montré une vitesse d'oxydation plus faible.

Tableau 4.4 : Comparaison des valeurs de k_p et des conditions expérimentales des essais d'oxydation en milieu primaire entre les matériaux de cette étude et ceux de la littérature.

Auteur	WAAM D	WLAM D	WAAM H	WLAM H	Conv.[22]	Hanbury[94]	Terachi[80]
k_p (cm ² /s)	7E-16	5E-16	3E-16	4E-16	2E-16	6E-16-1E-15	1E-15-5E-14
Temperature (°C)	340 °C	340 °C	340 °C	340 °C	340 °C	320C°	320 °C
Temps (h)	100 à 6000h	100 à 6000h	100 à 6000h	100 à 6000h	150 à 5000h	24 à 72h	380h

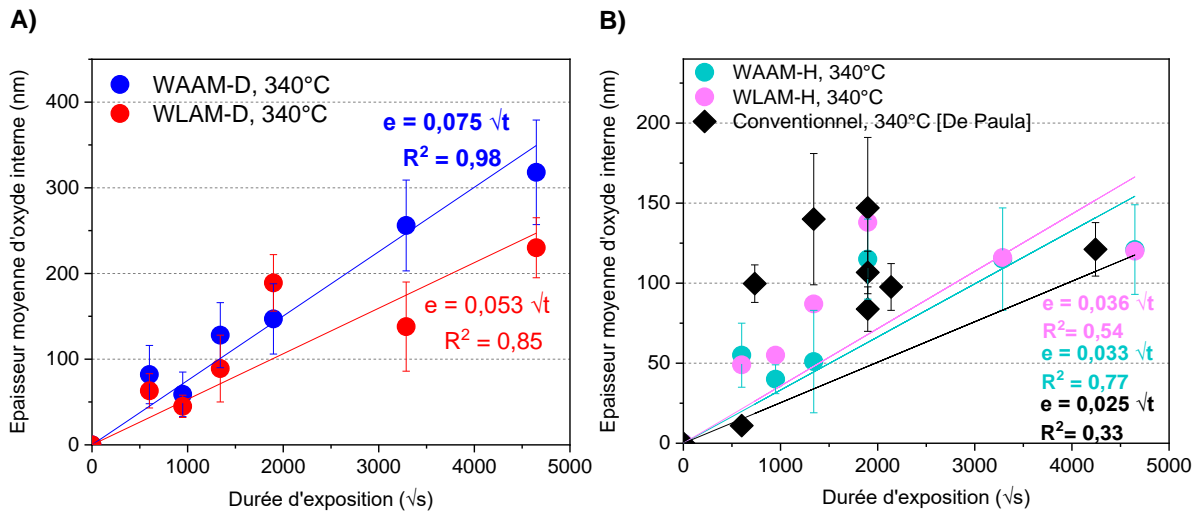


Figure 4.24 : Cinétique de croissance de la couche d'oxyde formée en surface de l'acier 316L en milieu primaire pour des échantillons (A) WAAM-D et WLAM-D et (B) WAAM-H, WLAM-H et conventionnel d'après De Paula [22].

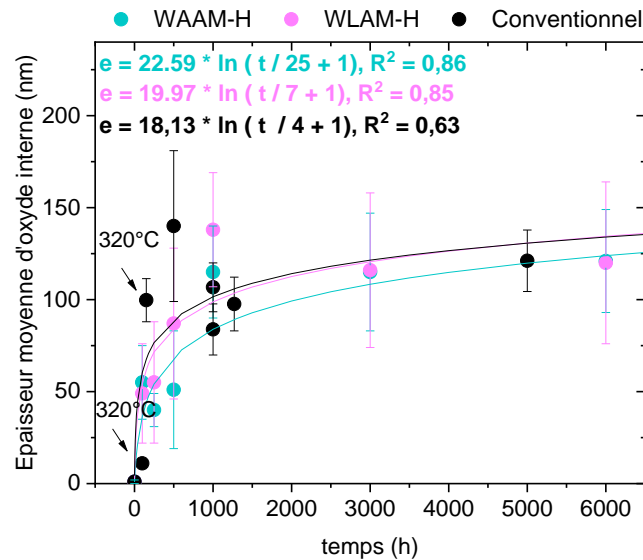


Figure 4.25 : Approximation logarithmique de la cinétique de croissance de l'oxyde interne en milieu primaire REP à 340 °C, formé sur les aciers WAAM-H, WLAM-H et le conventionnel [22,25].

Cependant, la Figure 4.24.B confirme que la croissance de la couche d'oxyde sur les échantillons hypereffortés (WAAM, WLAM et conventionnel [22]) ne semble pas correspondre à une loi parabolique. Les facteurs de régression d'approximation des courbes sont de 0,77, 0,54 et 0,33, respectivement. Il est donc difficile de discuter sur les valeurs de constantes de cinétiques paraboliques obtenues et de déduire que les cinétiques d'oxydation sont similaires pour tous les matériaux.

De Paula [22] propose que, pour le matériau conventionnel, la croissance d'oxyde interne devrait suivre une loi logarithmique de type $e = A + B * \ln(t)$. Étant donné que l'épaisseur d'oxyde interne des trois matériaux hypereffortés se stabilise après 1000 heures d'exposition, il est possible de considérer qu'ils suivent une loi logarithmique. Cette loi est généralement appliquée dans des conditions de basse température, et lorsque

les couches d'oxyde observées sont de très faibles épaisseurs. Les épaisseurs des couches d'oxydes des échantillons hypertrempés et conventionnels sont en effet très faibles (< 140 nm) au bout de 6000 heures d'exposition. Il peut donc être conclu qu'après le traitement d'hypertrempe, les matériaux exposés en milieu primaire présentent une couche d'oxyde protectrice qui se stabilise plus rapidement que pour les matériaux détensionnés. Cela pourrait être dû à la microstructure plus homogène issue de la recristallisation avec l'apparition des grains équiaxes et la dissolution de la ferrite.

La Figure 4.25 confirme cette croissance logarithmique par un approche mathématique de type $y = A * \ln(t/B + 1)$, avec des erreurs de 0,86 et 0,85, pour les matériaux WAAM-H et WLAM-H, respectivement. Le même modèle logarithmique a été appliqué pour le 316L conventionnel reporté par De Paula [22] et Maisonneuve [25]. Comme dit précédemment, les cinétiques de type logarithmique s'utilisent pour de faibles épaisseurs d'oxyde, et à ce jour, il semble difficile de donner un sens physique aux constantes A et B.

Le fait que les quatre matériaux de cette étude présentent des cinétiques d'oxydation différentes suivant le traitement thermique des aciers (détensionnement et hypertrempe) peut-être dû à des aspects microstructuraux différents comme la taille et morphologie des grains, les phases présentes, la texture cristallographique et la teneur en chrome. L'effet de ces différents aspects sont discutés dans la suite.

→ Effet de la taille des grains sur la cinétique d'oxydation

Une comparaison des épaisseurs moyennes d'oxyde interne entre les échantillons détensionnés (WAAM-D et WLAM-D) a montré qu'après 1000h, l'oxyde commence à se stabiliser. Par ailleurs, l'acier 316L WLAM-D présente des épaisseurs plus fines que le WAAM-D pour la même durée d'exposition, ce qui laisse supposer que la vitesse d'oxydation est plus faible. Ce résultat pourrait s'expliquer par la différence de taille des grains entre les deux matériaux (voir Tableau 4.5). Comme présenté dans le Chapitre 3, bien que les deux matériaux présentent des microstructures très hétérogènes avec des grains colonnaires pouvant atteindre 3 mm de long, la taille moyenne des grains de l'acier fabriqué par WLAM-D est deux fois plus petite que celle de l'acier WAAM-D.

En effet, la taille des grains peut fortement influencer la cinétique d'oxydation. Une taille de grains plus petite implique une plus grande densité de joints de grains sur la même surface oxydée. Dans la mesure où les joints de grains agissent comme des courts circuits de diffusion, les joints de grains favorisent la diffusion plus rapide du Cr vers l'extérieur [102,200]. Cela entraîne un flux plus important d'atomes de Cr de l'alliage vers la couche d'oxyde en croissance. Ainsi, la couche d'oxyde protectrice sur l'échantillon WLAM-D va se stabiliser plus rapidement que sur le WAAM-D, et donc la cinétique d'oxydation va diminuer pour le WLAM-D, comme illustré dans la Figure 4.27.

Compte tenu de la microstructure colonnaire des matériaux, il serait intéressant d'évaluer l'effet de la taille des grains sur l'oxydation dans différents plans. En effet, la densité des joints de grains sur la surface exposée sera plus élevée dans les coupons extraits dans un plan perpendiculaire à la direction de fabrication (L-T), par rapport au plan BD-L étudié dans cette thèse. Une densité plus élevée de joints de grains (courts circuits de diffusion) peut modifier la cinétique d'oxydation selon le plan de l'éprouvette.

Les échantillons hypereutectés (WAAM-H et WLAM-H) présentent des épaisseurs d'oxyde interne comparables à celles du 316L conventionnel [22] après exposition en milieu primaire à 340 °C, malgré une taille de grains entre 6 à 10 fois plus grande (Voir Tableau 4.5). Ainsi, le facteur limitant ne doit pas seulement être la diffusion des éléments métalliques (Cr, Fe) via les courts circuits de diffusion, vers la surface pour former l'oxyde interne. D'autres facteurs comme la teneur en chrome dans l'oxyde, la morphologie des grains et les phases présentes peuvent affecter la cinétique d'oxydation.

Tableau 4.5 : Comparaison de la taille de grains moyenne et de l'épaisseur d'oxyde interne des échantillons WAAM-D, WLAM-D, WAAM-H, WLAM-H et Conventionnel.

Matériau	Taille de grain (//BD)	Epaisseur d'oxyde (6000h)
WAAM-D	180 µm	331 ± 60
WLAM-D	90 µm	230 ± 35
WAAM-H	220 µm	121 ± 28
WLAM-H	360 µm	120 ± 44
Conv. [22]	36 µm	121 ± 16 (5000h)

→ Effet de la teneur en chrome sur la cinétique d'oxydation

La teneur en chrome dans l'oxyde peut avoir un effet sur la cinétique d'oxydation de l'acier 316L exposé en milieu primaire. D'après Terachi [80] et Dumerval [92], plus la teneur en chrome de l'alliage est importante, plus la couche interne est riche en Cr. Terachi [80] a fait varier la teneur en Cr de l'alliage entre 5 et 20 % massique et il a observé que plus la teneur en chrome est importante, plus fine est la couche d'oxyde. Il a constaté que la cinétique d'oxydation est ralentie lorsque la concentration de Cr dans l'oxyde augmente. De son côté, Dumerval [92] a montré que le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la couche d'oxyde interne du 316L en milieu primaire à 325 °C varie entre $2.10^{-15} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ et $9.10^{-17} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ pour des teneurs en Cr de 24 % massique et 27 % massique dans l'oxyde, respectivement. Ce résultat montre que plus la couche interne est riche en Cr plus le coefficient de diffusion de l'oxygène dans cette couche est faible.

Dans le but de vérifier s'il existe une différence de concentration en Cr dans les couches d'oxyde interne des quatre matériaux étudiés, des mesures de concentration massique moyenne en Cr dans l'oxyde interne à partir des profils de concentration obtenus par MET ont été effectuées. La Figure 4.26 illustre la corrélation entre la concentration moyenne en Cr de l'oxyde interne pour chaque matériau et l'épaisseur moyenne de l'oxyde interne après 6000 heures d'exposition. Cette durée a été choisie en raison de la variation minimale de l'épaisseur de l'oxyde interne à ce temps (régime quasi-stationnaire).

Les résultats montrent que plus la teneur en chrome est élevée (échantillons WAAM-H et WLAM-H), plus la couche d'oxyde est fine. Ce résultat est donc cohérent avec les observations de Terachi [80] et Dumerval [92]. La formation d'une couche d'oxyde plus riche en Cr dans les échantillons hypereutectés conduirait à une couche plus compacte et plus protectrice, ce qui permet de ralentir les processus de diffusion de l'oxygène comme évoqué par Dumerval [92].

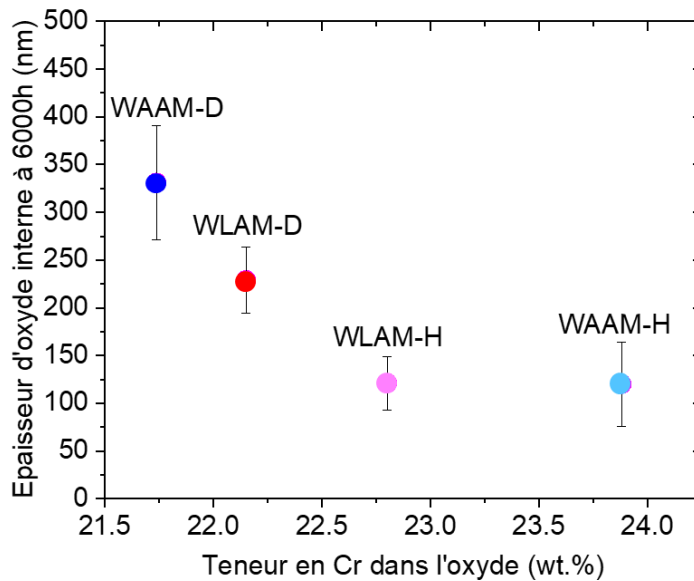


Figure 4.26 : Relation entre la variation de l'épaisseur moyenne d'oxyde interne à 6000 h d'exposition et la concentration massique de Cr dans l'oxyde interne.

Il a également été identifié que la couche d'oxyde formée sur la ferrite (phase avec une teneur en Cr d'environ 26 %) est significativement plus fine que celle observée sur l'austénite. Ceci est attribué au fait que la couche d'oxyde sur la ferrite est plus riche en chrome, ce qui la rend plus protectrice que celle sur l'austénite dans les matériaux détensionnés, comme illustré dans la Figure 4.27.

→ Effet de la texture morphologique sur la cinétique d'oxydation

La morphologie isotrope des grains des microstructures des aciers WAAM-H et WLAM-H pourrait expliquer pourquoi leur comportement en oxydation est similaire à celui du 316L conventionnel. Comme évoqué au Chapitre 3, les matériaux détensionnés présentent une microstructure à grains colonnaires, alors que le WLAM-H possède des grains équiaxes du fait du traitement thermique d'homogénéisation à 1200 °C. Pour le WAAM-H, le traitement thermique n'a permis qu'une recristallisation partielle avec environ 40 % de grains équiaxes. Ceci amène à supposer que la présence de grains équiaxes entraînerait une augmentation de la densité des joints de grains, facilitant ainsi la formation de chemins de diffusion des éléments métalliques vers l'interface métal/oxyde. La couche d'oxyde interne des matériaux hypertrempés serait donc stabilisée dans un laps de temps plus court que celle des matériaux détensionnés.

→ Effet de la texture cristallographique

Il a été démontré que la texture cristallographique joue un rôle important dans la cinétique de l'oxydation. Comme l'a démontré ce travail de thèse, une orientation cristallographique <100> normale à la surface, présente des épaisseurs d'oxyde plus importantes qu'une autre orientation. Ce résultat confirme les observations de Soulas et Matthews [26,27]. Cela suggère que la texture préférentielle <100> de la majorité des grains des échantillons WAAM-D peut influencer la cinétique d'oxydation de ce matériau.

Cette hypothèse pourrait expliquer le fait qu'une cinétique d'oxydation plus rapide a été trouvée dans le WAAM-D comme illustré sur la Figure 4.19 et schématisé sur la Figure 4.27. Toutefois, cette hypothèse doit encore être confirmée par une analyse systématique incluant différents cas de textures préférentielles ou sur des matériaux modèles (monocristaux).

Discussion sur la cinétique d'oxydation intergranulaire

Les résultats des mesures des pénétrations intergranulaires d'oxydes ont indiqué que la profondeur maximale de pénétrations d'oxyde intergranulaire varie avec le temps d'exposition. Après 6000h d'exposition, les échantillons détensionnés présentent une plus grande sensibilité à l'oxydation intergranulaire que les échantillons hypereutectés. Une comparaison avec les résultats de De Paula [22] et Maisonneuve [183] pour le 316L conventionnel a montré que les matériaux FA-fil, principalement le WLAM-D, sont plus sensibles à l'oxydation intergranulaire. Cependant, il faut aussi considérer la quantité des joints de grains oxydés par rapport à la totalité des joints de grains examinés pour juger de la sensibilité à l'oxydation intergranulaire.

Une analyse comparative de la densité des joints de grains présentant une oxydation intergranulaire entre un échantillon WAAM-D et un échantillon WLAM-D a révélé que le matériau 316L WLAM-D est entre cinq à six fois plus sensible à l'oxydation intergranulaire (voir Figure 4.23). Il a été montré que le matériau WLAM-D présente une plus grande proportion de joints de grains HAGB (83 %), contre 78 % pour le WAAM-D. Ce paramètre pourrait expliquer la plus grande sensibilité à l'oxydation intergranulaire du WLAM-D par rapport à l'échantillon WAAM-D. En effet, les joints de grains de forte désorientation (HAGB) sont réputés plus sensibles à l'oxydation intergranulaire [111]. Une illustration de leur effet est résumé sur la Figure 4.27.

Afin de positionner les matériaux WAAM-D et WLAM-D par rapport au 316L conventionnel, une comparaison avec les données de la littérature est réalisée. Couvant [98], après avoir effectué des essais d'exposition en milieu primaire d'une durée de 3000 h et à des températures comprises entre 290 °C et 360 °C, a constaté que le pourcentage de joints de grains oxydés se situe entre 8 et 10 %, tandis que De Paula [22], dans le même milieu à 340 °C, a trouvé un pourcentage de joints de grains oxydés de 12 %. Le WAAM-D présente 10 % de joints de grains oxydés, ce qui indique que sa sensibilité à l'oxydation intergranulaire est du même ordre de grandeur que celle du matériau conventionnel. En revanche, 50 % des joints de grains du WLAM-D présentent des pénétrations d'oxydes intergranulaires. Par conséquent, ce matériau serait beaucoup plus sensible à l'oxydation intergranulaire. L'une des raisons peut être que le matériau conventionnel ne contient que 52 % de HAGB, alors que le matériau WLAM-D en contient 83 %. Une comparaison similaire devrait être effectuée sur les échantillons hypereutectés pour confirmer cette tendance.

Les différences de taille de grains entre les matériaux WAAM-D, WLAM-D, WAAM-H et WLAM-H peuvent également avoir un impact sur leur sensibilité à l'oxydation intergranulaire. Une revue de la littérature ne révèle aucune étude ayant évalué l'effet de la taille des grains sur la sensibilité à l'oxydation intergranulaire dans le milieu primaire

des aciers inoxydables. Cependant, une étude menée sur un alliage Fe-Cr-Ni dans l'acide sulfurique a démontré que l'oxydation intergranulaire se produit plus rapidement dans les aciers ayant des tailles de grains plus grandes [201].

Lorsque la température d'essai (340 °C) est supérieure à la moitié de la température de fusion de l'oxyde formé, il est admis que les joints de grains agissent comme des courts-circuits de diffusion. D'après Smeltzer *et al.* [202], le coefficient de diffusion effectif (D_{eff}) pour décrire le transport des éléments en volume (D_{vol}) et dans les joints de grains (D_{jdg}) à travers la couche d'oxyde peut être représentée par l'Équation 9 ; avec f qui représente la fraction des joints de grains du matériau.

$$D_{eff} = (1 - f)D_{vol} + fD_{jdg} \quad \text{Équation 9}$$

Ainsi, dans les conditions d'essai de cette étude, la diffusion en volume dans l'alliage étant très faible et quasi-négligeable (pour les durées d'exposition inférieures à 6000h), le transport des éléments pour former l'oxyde intergranulaire sera plus conséquent via les joints des grains et le facteur f aura donc un effet plus marqué sur le coefficient de diffusion effectif D_{eff} . De ceci, il peut être conclu que pour des microstructures à grains plus fins avec une fraction f plus grande, la diffusion effective sera plus grande et les pénétrations d'oxyde plus importantes, comme illustrées sur la Figure 4.27.

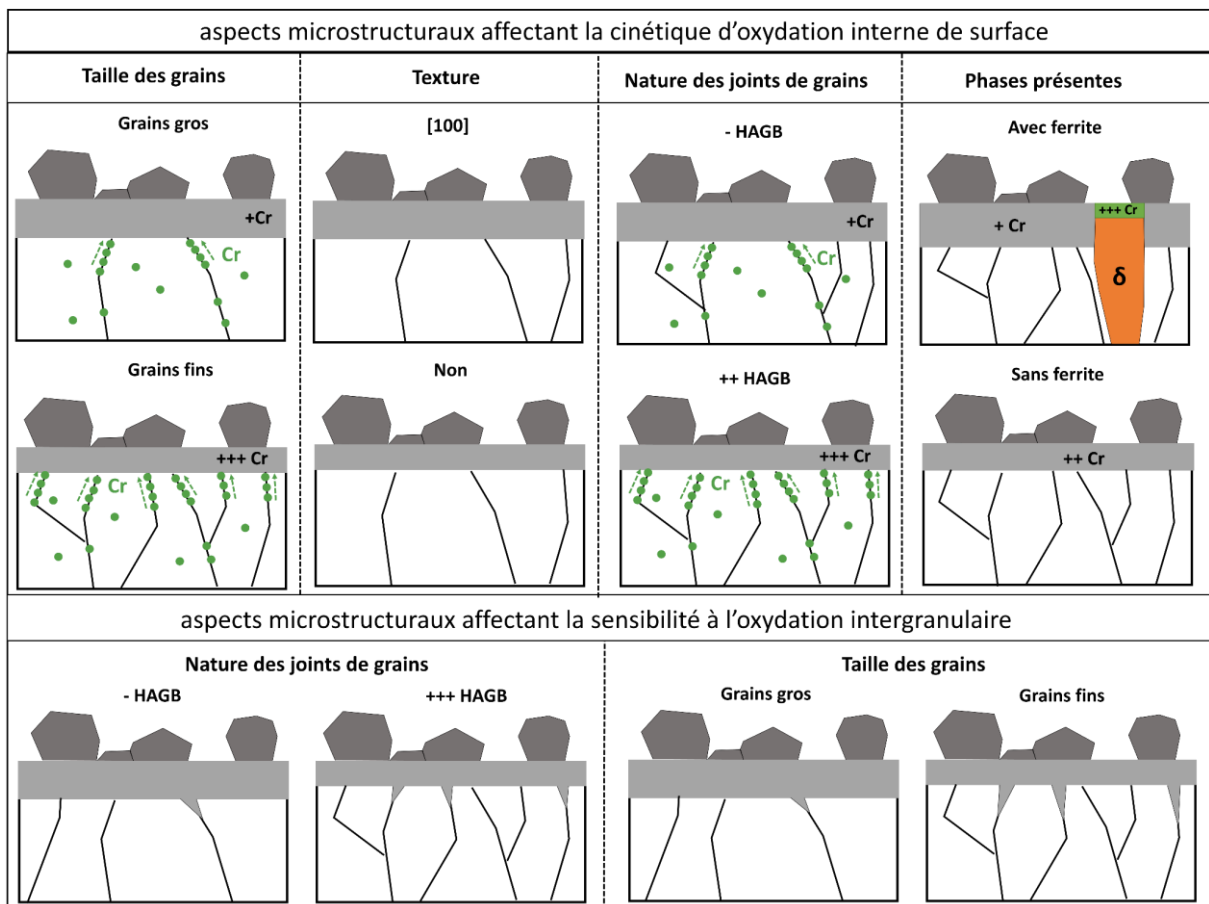


Figure 4.27 : Schéma de synthèse des aspects microstructuraux qui affectent la cinétique d'oxydation de surface et la sensibilité à l'oxydation intergranulaire. Diffusion du Cr représenté en vert.

4.4 Synthèse générale sur l'oxydation en milieu primaire

Les procédés de fabrication et les traitements thermiques ont une influence significative sur la microstructure des matériaux, ce qui, comme il a été montré affecte également leur comportement à la corrosion dans des environnements d'eau à haute température.

Dans ce chapitre il a été montré qu'indépendamment du procédé de fabrication additive (WAAM ou WLAM), et du traitement thermique (détensionnement ou hypertrempe), l'acier 316L exposé en milieu primaire présente une couche d'oxyde duplex similaire à celle formée sur l'acier 316L conventionnel.

La couche d'oxyde externe est composée de cristallites pyramidales et facettées de tailles variables, pouvant atteindre 6 μm de diamètre. L'analyse MET a permis de confirmer que les cristallites sont composées d'un oxyde spinelle riche en fer et nickel de type NiFe_2O_4 . Les cristallites les plus grandes qui mesurent quelques microns ont présenté un certain degré de porosité.

La couche d'oxyde interne est continue et présente une interface lisse avec la couche d'oxyde externe et une interface rugueuse avec l'alliage. Ce résultat pourrait expliquer l'hypothèse d'une croissance de cet oxyde de la surface vers l'intérieur de la matrice. La composition de la couche interne et son épaisseur varient en fonction de la phase (austénite ou ferrite) sur laquelle elle se forme.

Lors de la caractérisation des échantillons détensionnés (Figure 4.17.a), il a été observé que la couche d'oxyde interne sur la ferrite est particulièrement fine, d'environ 10 nm d'épaisseur, contre une couche qui varie entre 100 et 200 nm sur l'austénite, pour la même durée d'exposition. Cette constatation est conforme à la littérature, qui indique par ailleurs que cette couche pourrait être de la chromine, un oxyde riche en chrome. A l'interface avec la ferrite, un enrichissement en Ni est observé, potentiellement dû à la fine couche d'oxyde riche en Cr sur la ferrite, qui empêche le Ni d'être consommé pendant l'oxydation.

Sur la phase austénitique, la composition et la morphologie de la couche d'oxyde interne sont similaires dans les échantillons détensionnés et hypertrempés. La couche d'oxyde interne est composée d'un oxyde spinelle avec un rapport $\text{Cr/Fe} > 1$, et des traces de Ni, ce qui est cohérent avec une structure $(\text{Fe,Ni})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$. Elle est constituée de nano grains en relation d'épitaxie avec l'austénite, et présente des pores nanométriques à l'interface avec la matrice.

La présence d'inclusions dans le matériau ne semble pas avoir d'effet significatif sur le comportement à l'oxydation des alliages étudiés. Comme cela a été mis en évidence, l'inclusion ou la porosité de la surface est entourée par l'oxyde interne, sans modification apparente de la composition chimique ou de l'épaisseur de l'oxyde interne.

Les mesures d'épaisseur d'oxyde interne réalisées en milieu primaire à 340 °C révèlent une sensibilité à l'oxydation de surface comparable entre les échantillons WAAM et WLAM hypertrempés, et identique à celle du 316L conventionnel, pour toutes les durées

d'essai d'oxydation. Cependant, il semble que la cinétique d'oxydation des échantillons détensionnés soit plus importante, car des couches d'oxyde plus épaisses ont été identifiées à 3000 h et 6000 h d'exposition.

Comme indiqué dans la section Discussion de ce chapitre, ce résultat peut être dû à la texture cristallographique des échantillons, à la nature des joints de grains, à la taille et la morphologie des grains, à la présence de la ferrite et/ou à la teneur en chrome dans l'oxyde.

Les échantillons détensionnés présentent une cinétique d'oxydation plus importante que les échantillons hypertrempés. L'hypothèse de l'effet d'une texture cristallographique, avec une orientation préférentielle des grains selon la direction [100] normale à la surface oxydée, peut être considérée. De plus, il a été montré que la couche d'oxyde interne présente des teneurs en Cr plus faibles dans les matériaux détensionnés ce qui s'accordent avec l'observation des cinétiques d'oxydation plus rapides. Parmi les échantillons détensionnés, les échantillons WLAM présentent une meilleure résistance à l'oxydation de surface, probablement en raison de la taille de grains plus petite et de la densité des joints de grains de type HAGB plus élevée.

A la différence des échantillons détensionnés, l'épaisseur de la couche d'oxyde d'interne semble se stabiliser entre 1000h et 6000h d'exposition dans les échantillons hypertrempés. Ce résultat est comparable au comportement en oxydation observé pour le 316L conventionnel. En effet, le traitement d'hypertrempe entraîne une microstructure plus homogène (100 % d'austénite), avec la présence des grains équiaxes, ainsi qu'une teneur en Cr dans la couche d'oxyde plus élevée. La couche d'oxyde interne sur les échantillons hypertrempés serait donc plus compacte et plus protectrice que celle formée sur les échantillons détensionnés.

Concernant l'oxydation intergranulaire, les résultats montrent que les échantillons détensionnés présentent des pénétrations d'oxyde plus profondes que les échantillons hypertrempés, pour des longues durées d'exposition (6000h). De plus, les échantillons WLAM-D présentent une plus grande densité de joints de grains oxydés que les échantillons WAAM-D, ce qui peut être de même dû au pourcentage plus élevé de HAGB. Pour l'oxydation de surface, il a été montré que les grains fins (notamment pour le WLAM-D) pourraient apporter une meilleure résistance à l'oxydation. Par contre, dans le cas de l'oxydation intergranulaire, la nature des joints de grains (HAGB), leur morphologie (avec des grains allongés), et une plus grande fraction de joints (servant de courts-circuits de diffusion), pourraient procurer une oxydation intergranulaire plus marquée dans le WLAM-D.

Le chapitre suivant permettra de définir si l'oxydation intergranulaire en milieu primaire de REP pourrait être un précurseur à l'amorçage de fissures de corrosion sous contrainte.

Chapitre 5 : Sensibilité à l'amorçage des fissures par corrosion sous contrainte

Ce chapitre porte sur l'étude de la corrosion sous contrainte en milieu primaire du 316L fabriqué par WAAM et WLAM. L'accent sera mis sur l'effet des différentes microstructures sur la sensibilité à l'amorçage de fissures de corrosion sous contrainte. Cette étude a été réalisée uniquement sur des échantillons détensionnés et hypertrempés, partant de l'hypothèse que les matériaux ne seraient utilisés qu'après, a minima, un traitement thermique de détensionnement. L'objectif de ce chapitre est de comparer la sensibilité à la CSC des quatre matériaux WAAM-D, WAAM-H, WLAM-D et WLAM-H à celle du 316L conventionnel.

Comme démontré dans le chapitre précédent, les différentes caractéristiques microstructurales de ces matériaux influencent le comportement en corrosion. Il a été observé que les matériaux détensionnés présentent une sensibilité accrue à la corrosion et à la corrosion intergranulaire. Le matériau WLAM-D présente la plus grande sensibilité à la corrosion intergranulaire, qui est considérée comme un précurseur primaire de la fissuration par CSC selon les modèles existants. Ainsi, les différentes vitesses de corrosion et sensibilités à la corrosion intergranulaire des quatre matériaux peuvent influencer sur leur résistance à la fissuration par CSC. Pour étudier cette sensibilité, deux types d'essais sont réalisés : des essais à déformation imposée et des essais à vitesse de déformation imposée, également appelés essais de traction lente.

Sommaire

Chapitre 5 : Sensibilité à l'amorçage des fissures par corrosion sous contrainte.....	175
5.1 Démarche expérimentale des essais de CSC	176
5.1.1 Essais de CSC à déformation imposée : U-bend	176
5.1.2 Essais de traction lente : SSRT	180
5.2 Résultats des essais sur les éprouvettes U-bend	184
5.3 Résultats des essais de traction lente.....	191
5.3.1 Réseau surfacique des fissures : WLAM-D et WAAM-D	193
5.3.2 Réseau surfacique des fissures : WAAM-H et WLAM-H.....	196
5.4 Discussion.....	208
5.5 Synthèse générale sur la sensibilité à la CSC	212

5.1 Démarche expérimentale des essais de CSC

Les deux types d'essais utilisés dans cette étude pour évaluer la sensibilité à l'amorçage de fissures par CSC sont présentés dans cette partie. Tous les échantillons utilisés pour les essais de CSC ont été prélevés par électroérosion au cœur des blocs dans la direction L, comme schématisé sur la Figure 5.1. Cette direction a été choisie car il a été montré que les joints de grains les plus favorables à l'ouverture en mode I (ouverture selon la normale au plan de la fissure) sont les joints de grains perpendiculaires à l'axe de sollicitation [99,114].

Des échantillons rectangulaires de 50 x 9 mm² et 1,7 mm d'épaisseur avec un perçage à chaque extrémité ont été usinés dans la direction longitudinale pour, a posteriori, réaliser le matriçage et la mise en forme des éprouvettes U-bends. Les éprouvettes plates de traction ont été usinées avec une zone utile de 30 x 4 mm et une épaisseur de 3 mm (Figure 5.1).

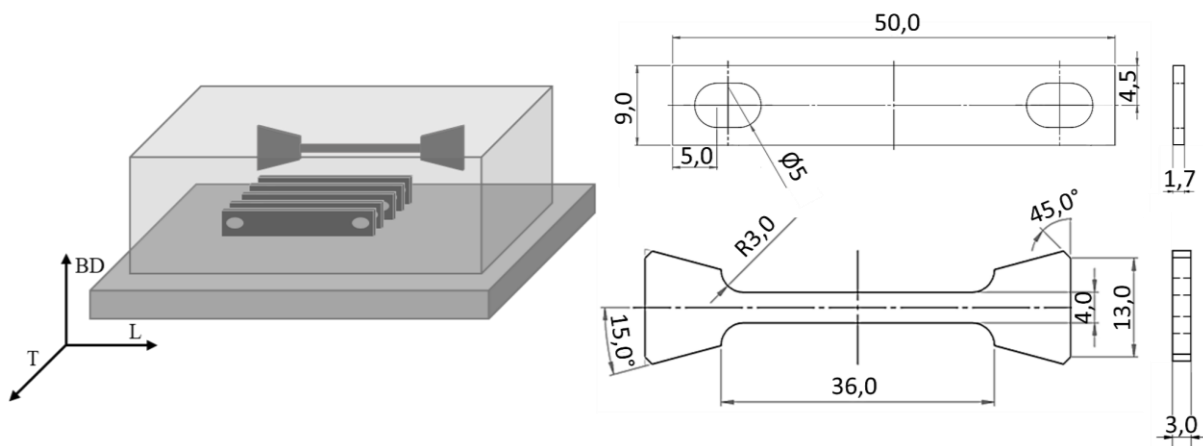


Figure 5.1 : Schéma de prélèvement et plans des éprouvettes destinées aux essais de CSC.

Afin d'éliminer la rugosité de surface produite lors de l'usinage, et d'assurer la reproductibilité de l'état de surface, les flancs des éprouvettes ont été polis au papier SiC de grade 800, et les faces ont été polies selon la méthode décrite dans le chapitre précédent pour la préparation des coupons d'oxydation.

5.1.1 Essais de CSC à déformation imposée : U-bend

Des campagnes d'essais à déformation imposée sur des éprouvettes de type U-bend ont été réalisées en milieu primaire à différents temps d'exposition. Pour estimer le temps à l'amorçage, ces essais ont été interrompus après 3000h et 6000h d'exposition.

Les essais ont été réalisés selon le même protocole que celui adopté dans des travaux précédents au S2CM/LECA [22,114]. Au cours de l'essai, la température et la pression sont mesurées à l'aide de thermocouples et de manomètres. Deux sondes Pd-Ag sont utilisées pour la mesure et le contrôle de la pression partielle d'hydrogène. Au total, 25 éprouvettes U-bend, soutenues par un porte-échantillon en acier inoxydable, sont introduites dans un

autoclave de grande contenance (23 litres), également en acier inoxydable (Figure 5.2.A et B).

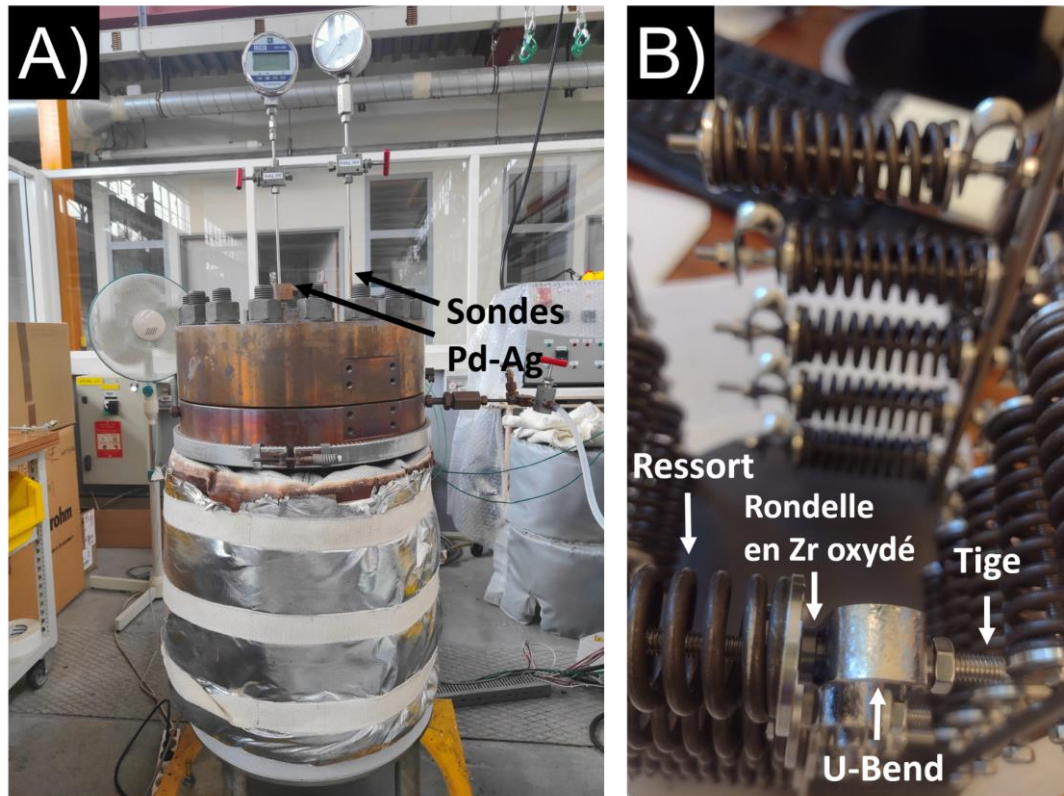


Figure 5.2 : (A) Autoclave de 23 litres en acier inoxydable destiné à la réalisation des essais de CSC sur les éprouvettes de type U-bend. (B) Montage des éprouvettes sur le porte-échantillon.

La mise en forme des éprouvettes a été réalisée en deux étapes avec une inversion du sens de pliage. Le trajet de chargement complexe induit par ce pliage en deux étapes est réputé favoriser l'amorçage des fissures de CSC [203]. Le pourcentage de déformation à l'apex (ε), la zone la plus déformée, peut être estimé par l'Équation 10. Cette déformation dépend à la fois de l'épaisseur de l'éprouvette (e) et du rayon de courbure de la matrice (R). Dans un premier temps, une déformation en compression de 2 % a été appliquée à l'apex, suivie d'une déformation en traction de 12 % dans la même zone. Les pourcentages de déformation ont été choisis de manière à être cohérents avec les taux d'écrouissage des composants en service et les pourcentages évalués dans des travaux précédents pour le 316L conventionnel [22].

$$\varepsilon = \frac{e}{e+2R} \text{ avec } e \ll R \quad \text{Équation 10}$$

Finally, the specimens were mounted on a 4 mm diameter threaded rod of stainless steel with ZrO₂ insulating washers to avoid a possible galvanic coupling during the oxidation tests. To limit relaxation, a spring of Inconel X750 with a stiffness of 16,27 N/mm was added to maintain the applied force constant throughout the test (Figure 5.3A). Table 5.1 presents the number of specimens and the exposure durations tested in this study.

Tableau 5.1 : Récapitulatif des éprouvettes U-bend avec 12 % de déformation macroscopique à l'apex et des durées totales des expositions en milieu primaire à 340 °C.

Référence d'échantillon	Procédé	Etat métallurgique	Temps d'exposition	
			3000h	6000h
A30-3-D	WAAM	Détensionné	✓	✓
A31-3-D			✓	✓
A32-3-D			✓	✓
A33-3-D			✓	✓
A31-4-D			✓	✓
A35-3-H		Hypertrempé	✓	✓
A37-3-H			✓	✓
A38-3-H			✓	✓
A35-4-H			✓	✓
A36-4-H			✓	✓
L14-3-D	WLAM	Détensionné	✓	✓
L15-3-D			✓	✓
L16-3-D			✓	✓
L13-4-D			✓	✓
L14-4-D			✓	✓
L18-3-H		Hypertrempé	✓	✓
L19-3-H			✓	✓
L20-3-H			✓	✓
L18-4-H			✓	✓
L19-4-H			✓	✓
1,5-31	Conventionnel	Hypertrempé	✓	-
1,5-32			✓	-
1,5-33			✓	-
1,5-34			✓	-
1,5-35			✓	-

Toutes les éprouvettes U-bend ont été observées avant et après exposition au microscope électronique à balayage (FEG), à une tension d'accélération de 15 keV. Les surfaces observées sont d'environ 180 mm², localisées autour de l'apex, zone la plus déformée de l'U-bend (Figure 5.3.A). La Figure 5.3.B présente une vue d'ensemble de la zone d'apex (délimitée par l'aire en jaune) d'un échantillon WLAM-D observée à la loupe binoculaire. La méthodologie d'observation consiste en un balayage préliminaire du centre de l'apex à un grossissement X100 et X500, avec d'éventuels grossissements à X3000, au cas où des défauts de surface sont identifiés. La même stratégie de balayage (Figure 5.3.C.) divisée en trois zones (centre de l'apex, bas de l'apex et haut de l'apex) a été adoptée à chaque observation.

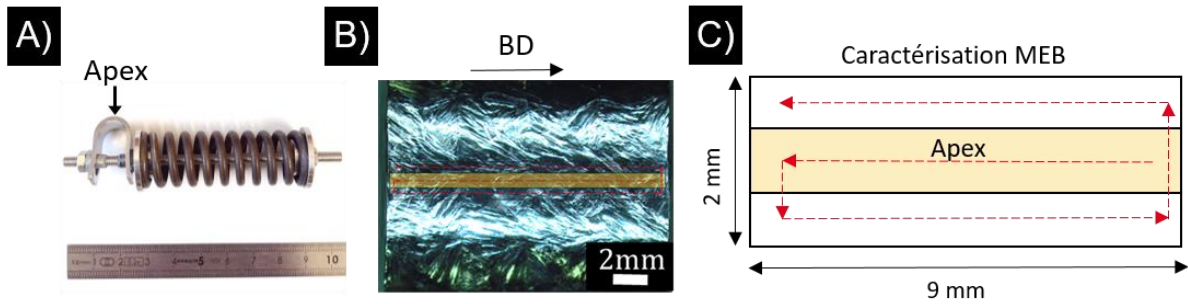


Figure 5.3 : (A) Identification de l'apex dans un U-bend. (B) Image à la loupe binoculaire de l'apex (aire en jaune) d'un échantillon WLAM-D. (C) Stratégie de balayage de l'apex pour les observations MEB.

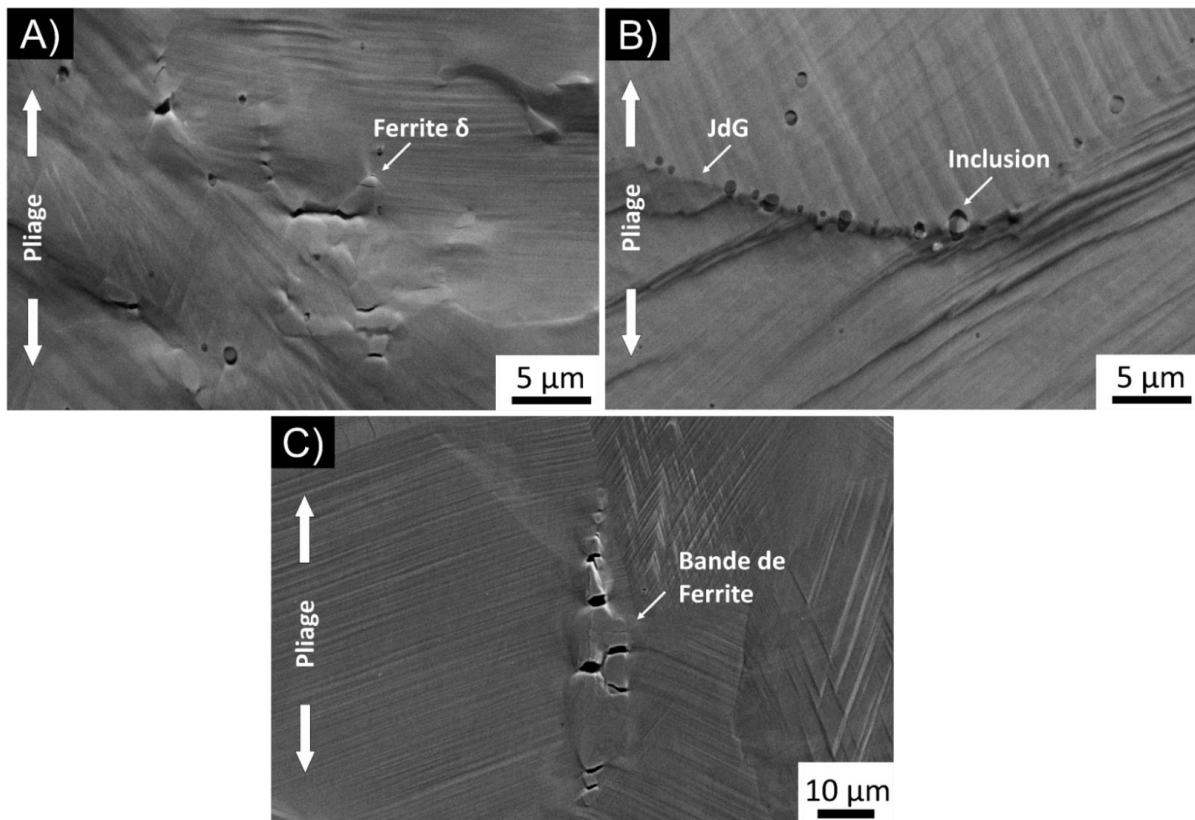


Figure 5.4 : Micrographies MEB de la zone d'apex des éprouvettes U-bend après 12 % de déformation, et avant exposition en milieu primaire. Identification des défauts liés au pliage tels que la ferrite fissurée, les bandes de glissement et la décohésion/rupture des inclusions dans les échantillons 316L (A) WAAM-D, (B) WAAM-H et (C) conventionnel.

La Figure 5.4 présente les micrographies MEB des éprouvettes U-bend avant exposition en milieu primaire. Comme illustré, le matriçage des éprouvettes entraîne l'apparition de défauts perpendiculaires à la direction de pliage. Ces défauts correspondent principalement à la rupture dans les grains de ferrite δ ou de la phase σ , et sont généralement observés dans les échantillons détensionnés et le 316L conventionnel (les échantillons hypereutectés étant 100 % austénitiques). Certains de ces défauts proviennent également de la décohésion des inclusions (observés dans tous les échantillons). Plusieurs bandes de glissement, qui apparaissent suite au matriçage, sont également identifiées sur les images MEB. Les défauts provenant de la rupture dans les

grains de ferrite ont également été identifiés dans des études précédentes sur le 316L conventionnel, avec le même pourcentage de déformation à l'apex [22]. Ces observations permettent d'identifier les défauts associés au pliage, afin de les dissocier des amorces de fissures de CSC. En outre, les identifier au préalable permet d'évaluer leur évolution ultérieure en termes de taille et de forme après exposition à 340 °C en milieu primaire REP.

5.1.2 Essais de traction lente : SSRT

Des essais de traction lente en milieu primaire à 340 °C ont été réalisés sur des éprouvettes plates dont la géométrie est décrite sur la Figure 5.1. Avant l'essai, toutes les éprouvettes ont été pré-déformées lors d'un essai de traction sur une machine de traction CORMET® à l'air, à température ambiante, à une vitesse de déformation de $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, jusqu'à environ 5 % de déformation plastique (voir Figure 5.5.A). Cette pré-déformation avant essai de CSC a été réalisée afin de rendre le matériau plus sensible à l'amorçage des fissures par écrouissage du matériau [98]. Les essais de traction à l'air étant contrôlés en déplacement de la traverse sans extensomètre pour la mesure de la déformation, le pourcentage de déformation finale a été estimé en comparant la longueur de la zone utile avant et après essai, au microscope optique. La déformation plastique totale est calculée (ε) suivant l'Équation 11, à partir des longueurs initiale (l_0) et finale (l_f) de la zone utile.

$$\varepsilon (\%) = \frac{l_f - l_0}{l_0} \times 100 \quad \text{Équation 11}$$

Après la pré-déformation et avant l'essai de traction lente, toutes les surfaces des éprouvettes ont été polies miroir jusqu'à l'OPS afin d'assurer une surface plane et faciliter l'identification des amorces de fissures après l'essai de CSC en milieu primaire.

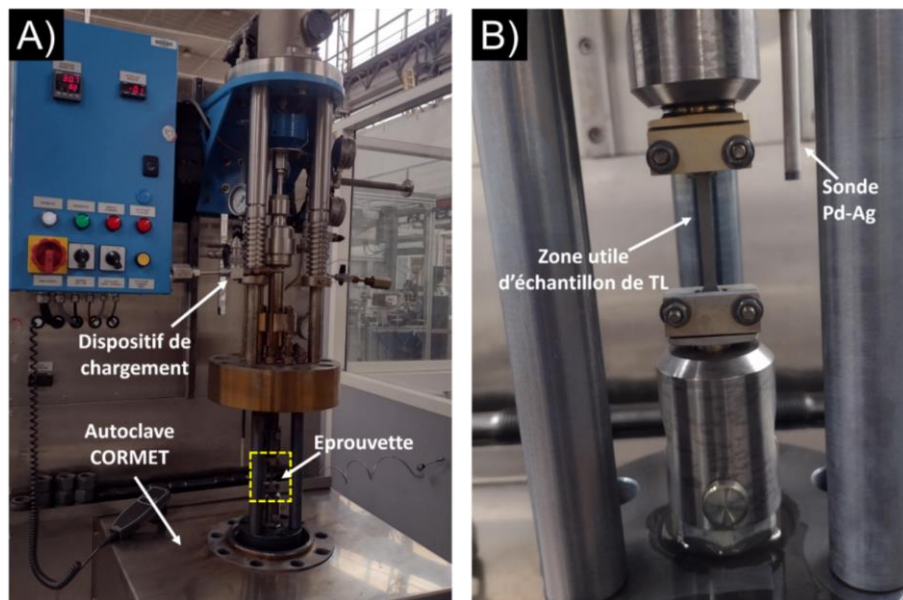


Figure 5.5 : (A) Autoclave CORMET avec le dispositif de chargement utilisé pour la pré-déformation et pour l'essai de CSC de traction lente en milieu primaire. (B) Eprouvette de traction lente montée dans l'autoclave.

Après montage des éprouvettes dans l'autoclave, une pré-charge de 300N a été appliquée avant le début de la chauffe. Les essais de traction lente en milieu primaire ont ensuite été réalisés en deux étapes : une étape de pré-oxydation sans chargement mécanique pendant 150h, suivie de l'essai de traction lente à part entière pendant 450h.

La première étape de pré-oxydation a été réalisée afin de favoriser l'oxydation intergranulaire des matériaux, mise en évidence dans le chapitre précédent. Après cette étape, un chargement mécanique est appliqué sur l'éprouvette à une vitesse de déformation lente de $5 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ pendant 450h. Puis l'essai est interrompu à une déformation plastique finale d'environ 5 à 6 % en traction lente. Cette vitesse de déformation a été choisie pour favoriser la fissuration intergranulaire. Couvant [203] a en effet observé que lorsque le matériau suit un chemin de déformation simple en traction lente monotone, la fissuration est purement transgranulaire à des vitesses de déformation plus élevées.

Au total 8 essais de traction lente ont été réalisés, dont 2 sur des éprouvettes non pré-déformées⁴ et un essai sous atmosphère d'argon (Tableau 5.2). Ce dernier essai a été réalisé à une pression de 154 bars d'argon à 340 °C (pureté de 99,9980 %). L'objectif était de valider les paramètres retenus pour les essais de traction lente et aussi, d'évaluer l'impact du milieu primaire sur la sensibilité à la fissuration par CSC. Comme pour les essais en milieu primaire, l'échantillon a également été soumis à une pré-déformation de 5 %, suivie d'une traction lente à une vitesse de déformation de $5 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ pendant 450 heures, ce qui a entraîné une déformation plastique finale d'environ 5 %.

Des essais de traction lente ont également été réalisés sur deux éprouvettes non pré-déformées qui serviront de référence pour évaluer l'effet d'un pré-écrouissage sur la sensibilité à la CSC des matériaux obtenus par FA. Avant l'essai de traction lente, une cartographie EBSD a été réalisée sur ces deux échantillons. Des cartographies IPF (figures de pôles inverses) et KAM (Kernel average misorientation) ont été réalisées dans le but de relier les paramètres microstructuraux aux différents sites d'amorçage de fissures en milieu primaire. Il s'agira notamment d'identifier les joints de grains les plus sensibles et de vérifier si la désorientation intragranulaire a une influence sur la localisation des amorces de fissures. Les cartographies EBSD ont été réalisées sur une zone de 10 mm^2 ($2 \times 5 \text{ mm}$), située au centre de la zone utile de l'éprouvette, à une tension d'accélération de 15 keV et un pas de $2 \mu\text{m}$.

Pour quantifier le réseau de fissures en surface après l'essai de traction lente, la même zone a été observée en électrons rétrodiffusés au MEB. La surface examinée permet d'analyser au moins 100 grains dans un échantillon WLAM-H. Une même surface de 10 mm^2 a été analysée sur toutes les éprouvettes afin de procéder à la comparaison des résultats par unité de surface.

Afin d'obtenir une résolution d'imagerie optimale pour la cartographie MEB aux électrons rétrodiffusés, la surface de 10 mm^2 a été examinée à un grossissement de X500 et une résolution de 2048×1536 pixels par image. Chaque image MEB couvre une surface de $227 \times 170 \mu\text{m}^2$. Pour reconstruire la totalité de la zone, un pourcentage de recouvrement

⁴ Pour évaluer la sensibilité des matériaux fabriqués par FA sans pré-déformation.

de 10 % a été utilisé entre chaque image. Au total, chaque cartographie MEB de la zone superposée compte environ 530 images individuelles.

Tableau 5.2 : Tableau récapitulatif des essais de traction lente (TL) réalisés en milieu primaire (MP) et en environnement sous argon (Ar) à 340 °C.

Référence d'échantillon	Procédé	Etat métallurgique	Pré-déformation (5 %)	Pré-oxydation 150h	Milieu d'essai de TL	
					MP	Ar
A17-3-D	WAAM	Détensionné	✓	✓	✓	-
A18-1-H		Hypertrempé	-	✓	✓	-
A18-3-H			✓	✓	✓	-
L3-2-D	WLAM	Détensionné	✓	-	-	✓
L3-3-D			✓	✓	✓	-
L4-1-H		Hypertrempé	-	✓	✓	-
L4-3-H			✓	✓	✓	-
C1	Conventionnel	Hypertrempé	✓	✓	✓	-

Etude de la fissuration par CSC en traction lente :

Cas des fissures intergranulaires

Après observation au microscope électronique à balayage (MEB), une reconstruction de la zone analysée de 10 mm² a été réalisée pour quantifier le réseau des fissures et déterminer quel matériau est le plus sensible à la fissuration intergranulaire par corrosion sous contrainte (IGSCC). Dans un premier temps, l'ensemble de la zone a été balayé au même grossissement. Un numéro a été attribué à chaque fissure identifiée. Ensuite, seules les fissures dont la largeur d'ouverture dépasse 250 nm ont été prises en compte dans la quantification du réseau de fissures, conformément au critère utilisé dans les études antérieures sur la CSC de l'acier conventionnel 316L [22,25].

Une fois les fissures identifiées, la longueur de chaque fissure a été mesurée, en suivant les changements de direction éventuels, comme illustré sur la Figure 5.6.A. La ligne pointillée orange correspond à la mesure de la longueur de la fissure et la ligne rouge correspond à sa largeur.

La profondeur des défauts de CSC a été déterminée par des observations transversales effectuées au FIB. La profondeur du défaut correspond à la longueur du joint de grains fissuré depuis la surface de l'échantillon jusqu'à l'intérieur du matériau. La Figure 5.6.B montre la méthode de mesure d'une fissure intergranulaire identifiée dans le matériau WAAM-H. Elle montre également que la fissure est contournée par l'oxyde interne et une pénétration d'oxyde est visible en avant de la pointe de la fissure. Dans la plupart des cas de fissures intergranulaires, une différence de hauteur de surface entre un grain et l'autre

a été identifiée, par conséquent, pour mesurer la profondeur de la fissure, la hauteur intermédiaire entre les deux grains a été prise en compte.

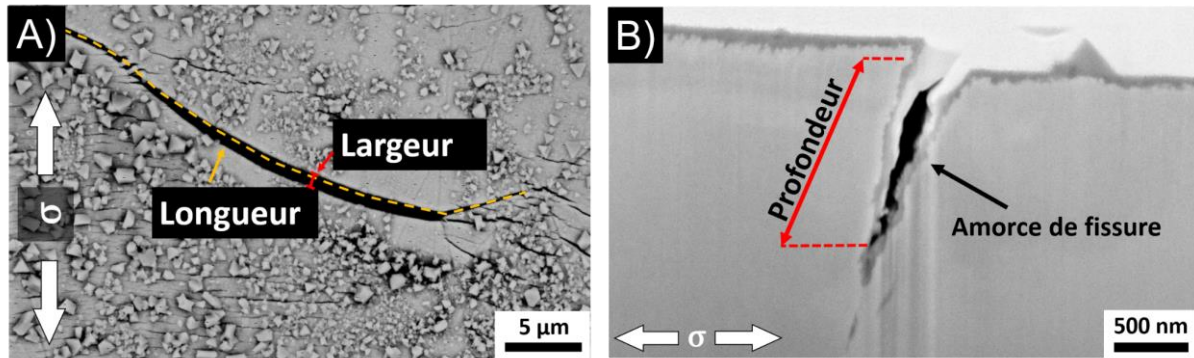


Figure 5.6 : Méthode de mesure d'une fissure intergranulaire (IG) après essai de traction lente. (A) Identification de sa largeur (rouge) et de sa longueur (orange). (B) Mesure d'une profondeur de fissure avec une pénétration d'oxyde intergranulaire à la pointe.

Pour s'affranchir de l'influence de la taille de grains, la fraction linéique des joints de grains fissurés (Équation 12) a été calculée. Cette équation correspond à la somme des longueurs des portions du joint de grains qui ont fissuré ($\sum l_{fissures}$) sur la somme de toutes les longueurs des joints de grains calculée pour une surface de 10 mm² ($\sum l_{JdG}$).

$$f_{linéique} (\%) = \frac{\sum l_{fissures}}{\sum l_{JdG}} \times 100 \quad \text{Équation 12}$$

En raison de la grande taille des grains des échantillons WAAM et WLAM, certains joints comportent plusieurs segments fissurés. Par conséquent, la longueur totale des segments d'un joint de grains fissuré doit être prise en compte afin d'évaluer la sensibilité à la CSC. Ces deux valeurs sont respectivement calculées comme suit :

$$\sum l_{fissures} = l_{fissure 1} + l_{fissure 2} + \dots + l_{fissure n} \quad \text{Équation 13}$$

$$\sum l_{JdG} = \delta_{JdG} \times 10mm^2 \quad \text{Équation 14}$$

La longueur totale des joints de grains ($\sum l_{JdG}$) est estimée à partir de la densité des joints de grains par surface (δ_{JdG}). Cette densité est calculée à partir des surfaces équivalentes basée sur la longueur totale des joints de grains par surface de la cartographie EBSD.

Des observations en coupe au FIB ont été réalisées sur les éprouvettes WAAM-H et WLAM-H pour observer la profondeur des fissures. La profondeur d'une fissure de CSC est définie par la longueur du joint de grains fissuré, depuis la surface jusqu'à la pointe de la fissure. Sa profondeur est généralement mesurée sur des images prises au MEB sur des coupes transverses (voir Figure 5.6.B). Conformément aux critères établis par Maisonneuve [25] et De Paula [22] et retenus également pour cette étude, seuls les défauts dépassant une profondeur d'au moins 2 μm sont considérés comme des fissures. Une amorce est une fissure de profondeur deux fois supérieure à l'épaisseur de la couche d'oxyde et inférieure à 2 μm. Toutes les mesures de profondeurs et de longueurs de fissures ont été faites sur le logiciel ImageJ.

Cas des fissures transgranulaires

Lorsque des fissures transgranulaires (TG) sont observées à la surface des échantillons (Figure 5.7), seul un calcul de la densité de fissures par unité de surface est réalisé. Pour cela, 10 cartographies ont été sélectionnés aléatoirement sur les 10 mm² de surface observée. Le nombre de fissures TG est donc déterminé sur une surface de 42449 μm². Comme pour les fissures IG, la longueur et la largeur de chaque fissure sont mesurées. Seules les fissures d'une largeur d'ouverture supérieure à 250 nm et d'une longueur supérieure à 5 μm sont prises en compte. Ceci dans le but de considérer uniquement les fissures amorcées sur la matrice austénitique, et de ne pas prendre en compte les fissures amorcées dans la ferrite. Sur la Figure 5.7, les défauts considérés comme des fissures sont indiqués par des flèches rouges. La densité de fissures transgranulaires ($\delta_{Fissures\ TG}$) est calculée d'après l'Équation 15. Les fissures dont une partie sort du champ de caractérisation ont été prises en compte dans le calcul avec un facteur de correction de 0,5.

$$\delta_{Fissures\ TG} = \frac{\Sigma\ fissures\ TG}{Surface} \text{ (Fissures. mm}^{-2}\text{)} \quad \text{Équation 15}$$

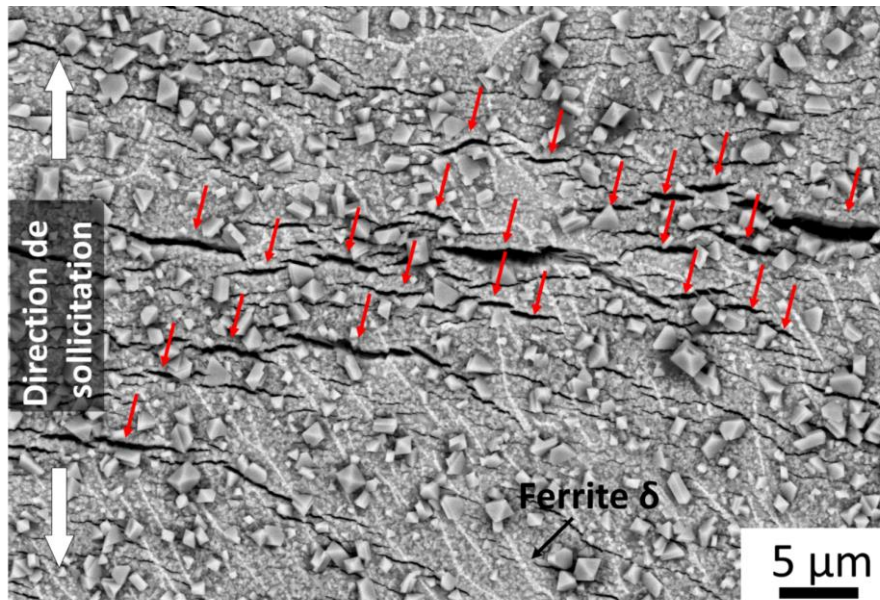


Figure 5.7 : Identification des fissures transgranulaires (TG) par des flèches rouges dans un échantillon WLAM-D après un essai de traction lente

5.2 Résultats des essais sur les éprouvettes U-bend

Comme indiqué précédemment, les essais de CSC sur les éprouvettes U-bend visent à appliquer une déformation plastique macroscopique d'environ 12 % à la zone d'apex par pliage des échantillons et maintien de la force grâce à un ressort, puis à les exposer en milieu primaire à différentes durées pour étudier l'amorçage des fissures de CSC.

Cinq U-bends par condition (WAAM-D, WLAM-D, WAAM-H, WLAM-H et conventionnel) ont été exposées pendant 3000 heures et 6000 heures. La Figure 5.8 montre, qu'après 3000 heures d'exposition, les défauts préexistants n'ont pas évolué en termes de taille ou

de forme. Seule la formation de cristallites à l'intérieur du défaut est observée. Le même phénomène est observé pour les inclusions de la Figure 5.8.B. A titre d'exemple, un joint de grains austénitique a été repéré dans un échantillon WAAM-H en raison de sa forte densité d'inclusions intergranulaires (avec des décohésions avec la matrice). Après 3000 heures d'exposition, aucune fissure n'est observée sur ce joint. De plus, les zones de décohésion semblent être des sites préférentiels pour la germination des cristallites. En conclusion, aucune amorce de fissure de CSC n'a été observée après exposition de 3000 heures des échantillons WAAM-D et WAAM-H.

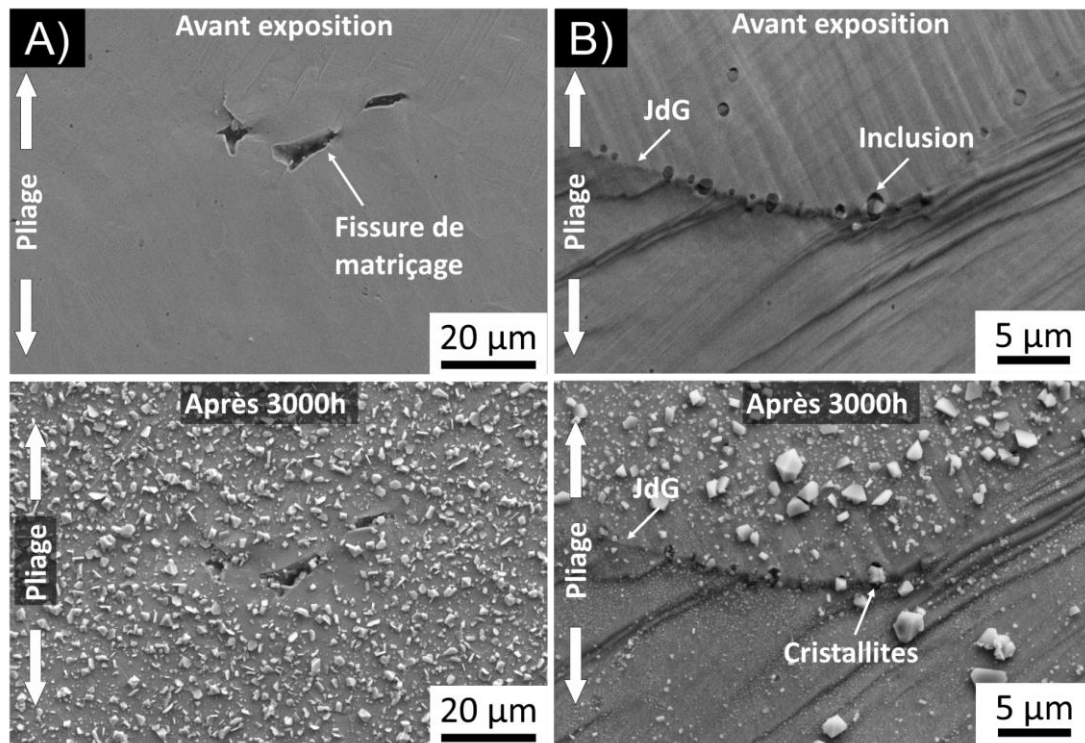


Figure 5.8 : Micrographies MEB d'une même zone à l'apex d'une éprouvette (A) WAAM-D et (B) WAAM-H avant et après 3000h d'exposition en milieu primaire à 340 °C.

La Figure 5.9 présente des microfissures perpendiculaires à l'axe de traction et spécifiquement localisées dans les grains de ferrite. Ces fissures présentes avant exposition en milieu primaire proviennent du matriçage des éprouvettes U-bend et ne semblent pas avoir évolué au cours des 3000 heures d'exposition. Elles ne sont pas toutes observables après essai, en raison de la petite taille des ferrites ($< 2 \mu\text{m}$), et du fait qu'elles sont souvent recouvertes de cristallites de quelques micromètres après exposition. Même si des fissures sont identifiées dans la ferrite, les joints de grains ferrite/austénite ne semblent pas être des sites privilégiés pour l'amorçage des fissures de CSC. Ce résultat est en accord avec les observations faites par De Paula sur le 316L conventionnel [22].

Après 6000 heures d'exposition, les microfissures formées lors du matriçage des éprouvettes ne se sont pas étendues. Elles restent toujours confinées dans les grains de ferrite et ne vont pas au-delà du joint ferrite/austénite. Toutefois, il serait nécessaire de poursuivre les essais à des durées plus longues pour confirmer cette hypothèse.

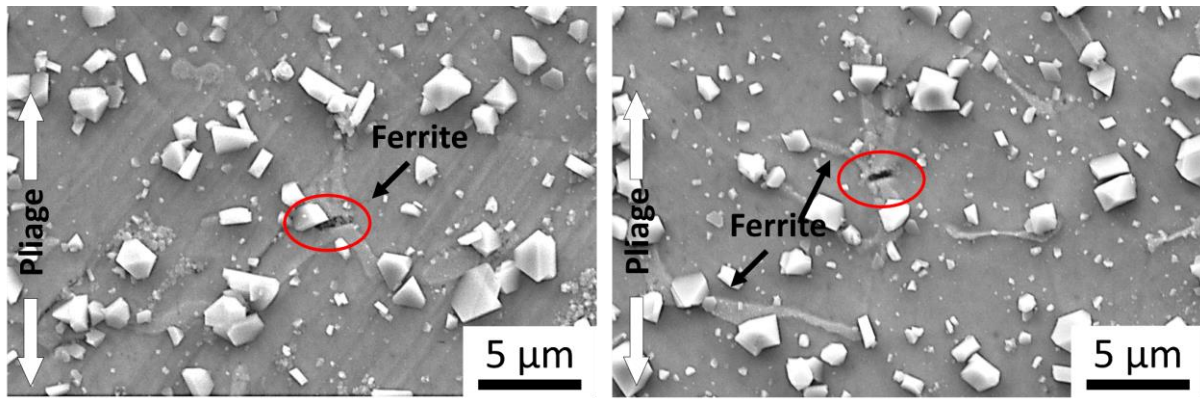


Figure 5.9 : Micrographies MEB d'une éprouvette U-bend WAAM-D qui présente des ferrites fissurées après 3000h d'exposition en milieu primaire à 340 °C.

Les résultats des essais de CSC sur les éprouvettes U-bend sont présentés dans le Tableau 5.3. Seuls les échantillons hypereffortés (WAAM-H et WLAM-H) présentent des amorces de fissures intergranulaires après 3000 et 6000 heures d'exposition (Voir Figure 5.10 et Figure 5.11). Après 3000 heures, une éprouvette WAAM-H sur cinq présente une fissure intergranulaire et trois éprouvettes WLAM-H sur cinq présentent des fissures intergranulaires. Par contre, aucune amorce de fissure n'a été observée dans les échantillons détensionnés (WAAM-D et WLAM-D). Ce résultat permet déjà de dire que ces matériaux seraient plus résistants à la fissuration intergranulaire par CSC.

5 U-bends en acier 316L conventionnel ont également été préparés dans les conditions similaires et exposés dans le même autoclave pour une durée de 3000 heures. Aucune amorce de fissure n'a été mise en évidence. Il serait intéressant, pour confirmer la différence de comportement entre les différents matériaux, de poursuivre les essais sur ces éprouvettes.

De Paula [22] et Couvant [141] ont montré que les essais de CSC sur les U-bends sont moins sévères pour les aciers inoxydables en milieu primaire en comparaison des essais de traction lente. Le fait que des amorces de fissures aient été observées sur les éprouvettes WAAM-H et WLAM-H après seulement 3000 h d'exposition en milieu primaire à 340 °C montre la grande sensibilité de ces matériaux FA vis-à-vis du 316L [22] et du 304L [141] conventionnels. En effet, ces auteurs montrent qu'aucune fissure de CSC n'est observée après 10000 heures à 340 °C et 29000 heures à 360 °C, respectivement.

Tableau 5.3 : Résultats des essais de CSC sur des U-bends en milieu primaire à 340 °C.

Echantillon	Nombre de U-bends fissurés / nombre de U-bends testés		
	0h	3000h	6000h
WAAM-D	0/5	0/5	0/5
WLAM-D	0/5	0/5	0/5
WAAM-H	0/5	1/5	1/5
WLAM-H	0/5	3/5	3/5
Conventionnel	0/5	0/5	-

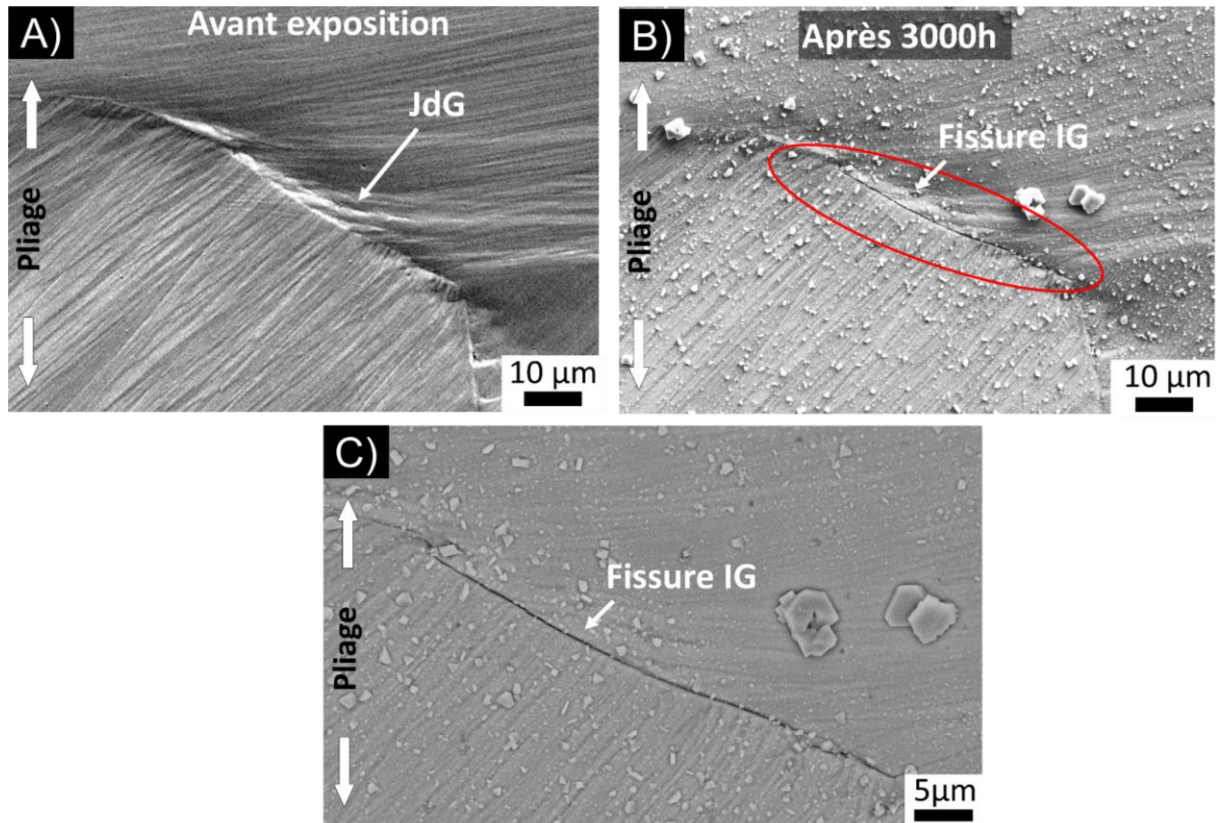


Figure 5.10 : Micrographies MEB aux électrons secondaires de l'éprouvette U-bend L21-3-H (WLAM-H) (A) avant exposition et (B) Après 3000h d'oxydation. Identification d'une fissure IG après exposition (zone en rouge). (C) Micrographie de la fissure en mode InLens et à plus fort grandissement.

Des examens à plus fort grandissement ont été réalisés afin de voir si les amorces sont situées sur des éléments microstructuraux particuliers. Les Figure 5.10.A et B montrent le même joint de grains d'une éprouvette U-bend WLAM-H avant et après 3000 heures d'exposition. Une fissure intergranulaire est identifiée après l'essai de CSC. D'après la Figure 5.10.C, sa longueur est de $48,5 \pm 0,5 \mu\text{m}$ et son ouverture de 127 nm. De nombreuses traces de bandes de glissement sont visibles dans les grains de l'austénite de part et d'autre du joint fissuré. Selon les systèmes de glissement activés et la désorientation du joint de grains, des incompatibilités de transmission de la déformation plastique peuvent avoir lieu d'un grain à l'autre, ce qui conditionne la contrainte normale au joint de grains. Ainsi, si le joint de grains est suffisamment oxydé, cette contrainte permet d'atteindre le critère d'amorçage d'une fissure intergranulaire tel que défini par Wehbi [99] et Couvant [108]. Pour rappel ce critère est défini par le couple $(P_{IG}, \sigma_{local}) > (P_{IG}, \sigma_{local})_{critique}$, où P_{IG} correspond à la profondeur de la pénétration d'oxyde intergranulaire et σ_{local} est la composante normale de la contrainte locale au joint de grains.

Après 6000 heures, le même joint de grains a été encore observé et la longueur moyenne de la fissure est de $48,9 \pm 0,7 \mu\text{m}$. L'écart-type a été calculé à partir de 10 mesures de la même fissure, réalisées sur ImageJ. La croissance observée de la fissure d'environ 0,4 µm en 3000 h est donc négligeable.

Après 6000 heures d'exposition, le même échantillon WLAM-H a présenté une nouvelle fissure dans un autre joint de grains qui n'était pas fissuré à 3000 heures. La Figure 5.11 présente les images de ce joint après 3000h et 6000h. Cette fissure d'une longueur de 20,1 μm est très fine, avec une ouverture de 95 nm. Elle aurait donc amorcé entre 3000 h et 6000 h. En faisant l'hypothèse que la contrainte appliquée au joint n'a pas été modifiée, c'est probablement l'augmentation de la profondeur d'oxyde intergranulaire qui a permis de réunir les conditions du critère d'amorçage proposé par Wehbi [99] et Couvant *et al.* [108]. Il serait intéressant de réaliser des coupes par FIB dans les joints fissurés pour estimer les profondeurs de ces fissures.

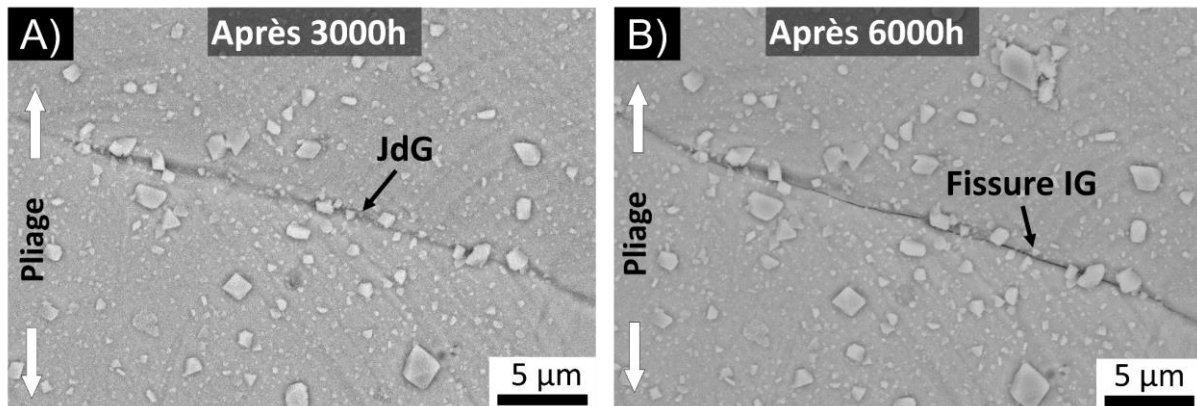


Figure 5.11 : Micrographies MEB en mode InLens du même joint de grains (A) après 3000h d'exposition, (B) et après 6000h d'exposition où une fissure intergranulaire est détectée.

Le Tableau 5.4 présente un récapitulatif de la longueur des fissures identifiées après 3000 heures et 6000 heures cumulées d'exposition. Comme constaté, les échantillons WLAM-H présentent deux fissures dans l'éprouvette L21-3, et une fissure dans les éprouvettes L18-4 et L19-4. Enfin, un seul échantillon WAAM-H (A36-3) a présenté deux fissures intergranulaires.

Il est important de noter qu'aucune ouverture de fissure ne dépasse 200 nm. Considérant cela et le faible nombre de fissures observées, il peut être établi qu'il s'agit des premiers stades de l'amorçage de la fissure. Une légère augmentation de la longueur des fissures avec le temps a été identifiée. A titre d'exemple, la fissure de l'échantillon L21-3, déjà existante à 3000h, a présenté une extension de 0,4 μm soit une vitesse d'avancée de 1,17 μm par an, en faisant l'hypothèse que la croissance est linéaire et continue. En revanche, l'échantillon L18-4 a présenté une extension de 1,1 μm , soit environ 3 μm par an. Ces vitesses d'avancée sont de trois ordres de grandeur plus faibles que la vitesse moyenne retenue pour le stade de propagation rapide, à savoir environ 1 mm/an [132]. Les résultats confirment que les essais sur éprouvettes de type U-bend nécessitent des temps d'exposition bien supérieurs à quelques milliers d'heures pour observer des fissures plus longues. Cela justifie le besoin de réaliser des essais mécaniquement plus sévères pour les études de laboratoire.

Les échantillons L18-4 et L19-4 présentent un joint de grains fissuré après 3000 heures d'exposition, alors qu'aucune amorce n'a été mise en évidence avant l'essai en milieu primaire. Ceci permet de confirmer qu'il s'agit bien d'amorces de fissures de CSC. Là

encore étant donné leurs dimensions, ces amorces semblent être aux premiers stades de fissuration.

Tableau 5.4 : Récapitulatif de la longueur des fissures intergranulaires retrouvées sur les éprouvettes U-bends après 3000h et 6000h d'exposition en milieu primaire.

Procédé	Echantillon	Longueur de fissure (µm)	
		3000h	6000h
WLAM-H	L21-3	48,5	48,9
	L21-3	0	20,1
	L18-4	20,5	21,6
	L19-4	6,1	8,6
WAAM-H	A36-3	24,3	43,6
	A36-3	0	16,0

Les résultats des essais sur les éprouvettes U-bend montrent que les échantillons hypertrempés sont significativement plus sensibles à la fissuration de CSC, en particulier le matériau WLAM-H.

Cette sensibilité pourrait provenir du fait que les matériaux n'ont pas les mêmes propriétés mécaniques en termes de limite d'élasticité, d'écrouissage et d'allongement à la rupture (voir Figure 5.12). Les essais réalisés sont des essais à déformation imposée et dans tous les cas, une déformation plastique macroscopique de l'ordre de 12 % est imposée à l'apex pour tous les matériaux. La Figure 5.12 montre qu'à cette déformation, la contrainte macroscopique est plus importante pour les échantillons détensionnés. Ainsi, les éprouvettes U-bends détensionnées sont en moyenne plus chargées et devraient donc être plus sensibles à l'amorçage des fissures de CSC.

Cependant, ce sont seulement les éprouvettes U-bends hypertrempés qui présentent des amorces après 3000 heures et 6000 heures d'exposition (Tableau 5.4). Ce résultat montre donc que la contrainte macroscopique ne présume pas de la façon dont sont réparties les contraintes locales aux joints de grains. Il convient de prendre en compte les effets de la microstructure comme la taille des grains, leur nature et leur chimie, qui peuvent influencer la résistance du joint. En effet, les matériaux hypertrempés notamment le WLAM-H a une taille de grains plus importante (environ 360 µm contre 90 µm et 180 µm selon la BD pour le WLAM-D et le WAAM-D, respectivement). La Figure 5.13 montre que plus les grains sont gros, plus il est possible d'activer plusieurs systèmes de glissements planaires dans les grains. Cependant il peut être observé l'émergence des différents plans de glissement activées dans le matériau WLAM-H, ce qui peut conduire à une répartition de la déformation hétérogène au joint entre deux grains adjacents. Wright [204] montre dans ces travaux qu'une hétérogénéité de déformation forte entre deux grains adjacents peut rendre une microstructure plus sensible à la fissuration intergranulaire de CSC. La présence de bandes de déformation d'un seul côté du joint pourrait donc favoriser l'amorçage de fissures. Zhang *et al.* [104] ont également étudié l'effet de la microstructure sur le glissement des dislocations et la formation des bandes de glissement planaire dans les aciers 304L (FLLP et conventionnel). Ils montrent que l'acier 304L-FLLP est plus résistant à l'amorçage de fissures de CSC que l'acier 304L-forgé. Il montre également que le matériau FLLP de taille de grains 3 fois plus faible, est celui qui a une proportion plus

faible de glissement planaire à la surface. Il conclut que le glissement planaire est une forme typique de déformation localisée qui entraîne une sensibilité plus élevée à la fissuration intergranulaire de CSC [104]. Ainsi, la localisation de la déformation sous la forme de bandes de glissement peut aussi contribuer à la fissuration des joints de grains.

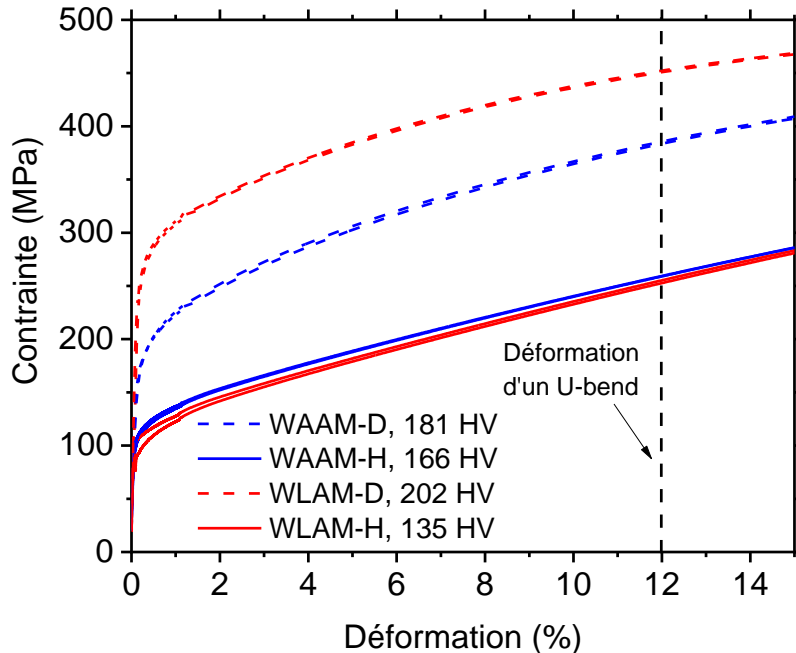


Figure 5.12 : Courbe de traction des échantillons WAAM-D, WAAM-H, WLAM-D et WLAM-H à 340 °C avec leur dureté moyenne avant pliage et indication de 12 % de déformation plastique.

L'effet de la taille de grains sur la proportion de bandes de glissement est mis en évidence dans les travaux de Ma *et al.* [205]. Les résultats montrent que la quantité des bandes, ainsi que la concentration des contraintes, augmentent avec la taille de grains. Plus les grains sont gros (avec de fortes incompatibilités de déformation), plus il est possible d'empiler des dislocations aux joints de grains. Ceci peut entraîner une contrainte locale plus importante sur certains joints de grains même si la contrainte macroscopique est plus faible. Ainsi, en lien avec nos résultats, il est possible de conclure qu'une taille de grains élevée peut favoriser la concentration de contraintes dans le WLAM-H plus particulièrement, mais également dans une moindre mesure dans le WAAM-H. Des analyses GROD (Grain relative orientation deviation) en EBSD pendant des essais de traction interrompus pourraient confirmer nos observations sur l'accumulation de bandes de déformation.

Par ailleurs, le WLAM-H présente des amorces dès 3000h alors que l'acier 316L conventionnel, qui a également une microstructure à grains équiaxes, ne présente aucune amorce après 29000h [141]. Ce résultat est aussi cohérent avec l'effet de la taille de grains sur les contraintes locales appliquées aux joints de grains.

D'autres paramètres peuvent également influencer la résistance du joint de grains à la CSC comme la chimie du joint. Les résultats présentés au chapitre 3 montrent que le matériau détensionné contient plus d'impuretés aux joints de grains, bien qu'il soit plus résistant à

l'amorçage de fissures de CSC. La chimie du joint apparaît ne pas être du premier ordre sur la résistance du joint dans les conditions spécifiques de nos essais.

Pour aller plus loin, il serait intéressant de caractériser la profondeur des fissures en coupe transversale par FIB sur ces U-bends. Cependant, cette analyse est un examen destructif qui n'est pas incompatible avec la prolongation des essais envisagée ici. De plus, la géométrie courbée des échantillons ne permet pas d'effectuer facilement ce type de caractérisation au FIB.

La section suivante présentera les résultats des essais de CSC sous chargement dynamique en traction lente.

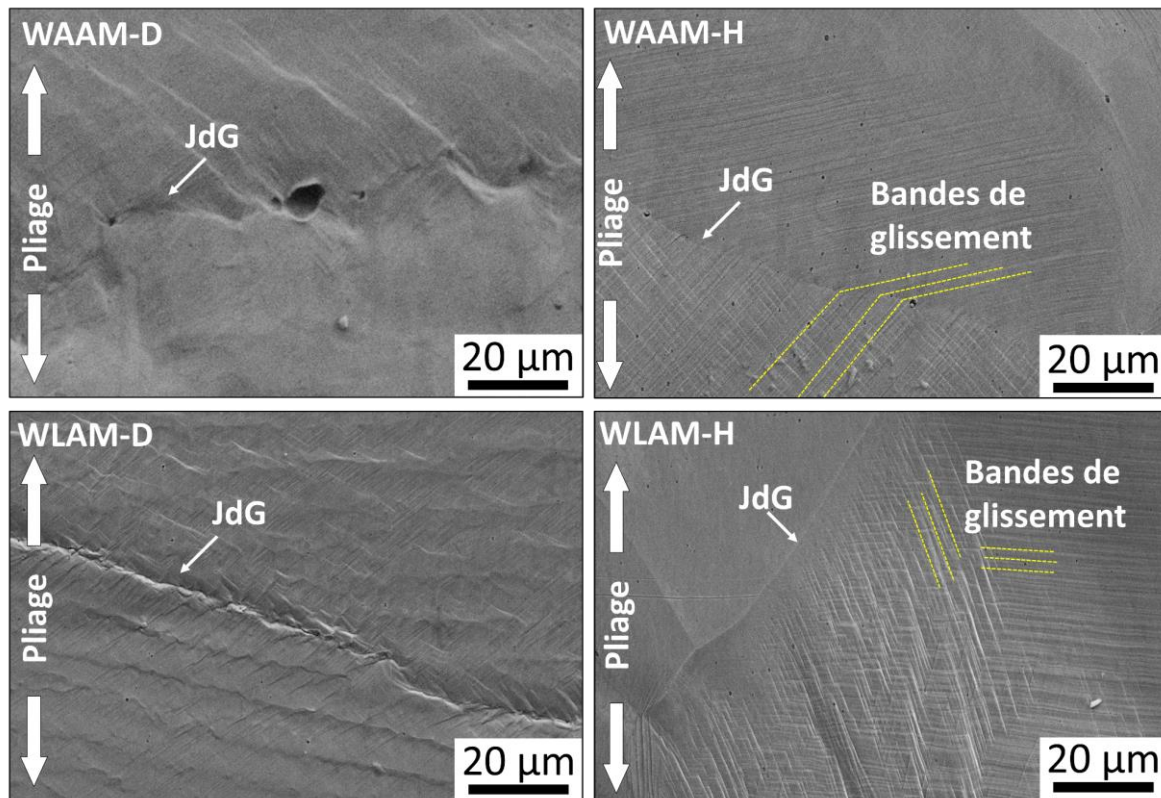


Figure 5.13 : Micrographies MEB à l'apex des U-bends après pliage, avant exposition en milieu primaire. Identification des joints de grains (JdG) et des bandes de glissement avec tiret jaunes.

5.3 Résultats des essais de traction lente

Les essais sur les éprouvettes U-bends sont peu sévères et génèrent, après des durées d'essais de plusieurs milliers d'heures, très peu de fissures observables. De ce fait, il a été décidé de procéder à des essais réputés plus sévères, mais de durées compatibles avec une étude de laboratoire, bien qu'ils soient considérés moins représentatifs des sollicitations en service [206].

Cinq essais de traction lente ont été réalisés sur des échantillons préalablement pré-déformés par traction sous air à 5 %. Afin de mettre en évidence l'effet de l'environnement sur la fissuration par CSC, un essai mécaniquement équivalent a été réalisé sous argon à 340 °C sur un échantillon WLAM-D.

La Figure 5.14 montre les courbes contrainte/déformation des six essais de traction lente. Pour faciliter la compréhension des résultats, le code couleur utilisé lors des chapitres précédents est maintenu. La courbe correspondante à l'éprouvette WLAM-D, testée sous argon, est représentée en vert.

Tableau 5.5 : Matrice des essais de traction lente avec les durées des essais et les valeurs de déformation plastique après essai.

Référence d'échantillon	Procédé	Etat métallurgique	Déformation plastique finale	
			Durée h	%
A17-3-D	WAAM	Détensionné	448	4,7
A18-1-H		Hypertrempé	469	5,2
A18-3-H			456	5,5
L3-2-D	WLAM	Détensionné	423	5,0
L3-3-D			464	5,5
L4-1-H		Hypertrempé	440	5,3
L4-3-H			447	5,7
C1		Conventionnel	Hypertrempé	450

En raison de la durée des essais et du nombre important de matériaux étudiés, un seul essai a été réalisé par matériau. Toutefois, des tendances se dégagent, à savoir que les essais réalisés sur le matériau WLAM-D en milieu primaire et sous argon présentent des courbes de traction d'allure quasi-similaire. Il est à noter que la partie de la courbe correspondant au chargement de l'éprouvette (domaine élastique) ne décrit pas le comportement du matériau car il n'a pas été possible d'utiliser un extensomètre pour la mesure de la déformation en milieu primaire à haute température et sous pression. De ce fait, la déformation plastique finale a été calculée après les essais, interrompus à des durées assez proches, par la mesure de l'allongement de la section utile de l'éprouvette. Les valeurs de déformation plastique obtenues et la durée de chaque essai de traction lente sont reportées dans le Tableau 5.5. Il convient de préciser que ces valeurs de déformation ne prennent pas en compte la déformation initiale de l'éprouvette après l'essai de pré-déformation sous air ($\approx 5\%$).

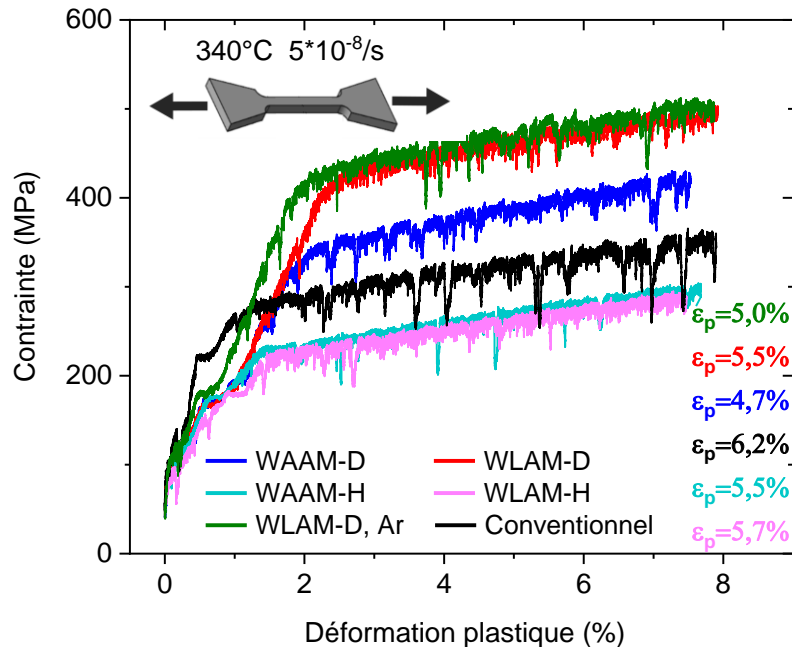


Figure 5.14 : Courbes contrainte-déformation des essais de traction lente réalisés en milieu primaire à 340 °C, et sous argon à 340 °C, et valeurs de la déformation plastique après essai.

5.3.1 Réseau surfacique des fissures : WLAM-D et WAAM-D

Le réseau de fissures à la surface des éprouvettes de traction lente en milieu primaire est observé pour les deux échantillons détensionnés WAAM-D et WLAM-D. Tout d'abord, des fissures transgranulaires et perpendiculaires à la direction de sollicitation sont observées sur les deux échantillons, comme illustré sur la Figure 5.15.A. En raison du nombre limité de zones présentant des fissures transgranulaires, seules deux observations locales au FIB en coupe ont été réalisées afin de mesurer la profondeur de ces fissures. La fissure TG observée sur la Figure 5.15.B présente une largeur d'ouverture de 327 nm et une profondeur de 892 nm. Une autre fissure transgranulaire observée en coupe sur le même échantillon présente une largeur de 847 nm et une profondeur de 1,32 µm. Les résultats montrent que les fissures transgranulaires sont réparties en groupes de plusieurs fissures dont l'ouverture est supérieure à 250 nm et la profondeur inférieure à 2 µm. A partir de ces observations en coupe et des mesures effectuées, il est possible de conclure, selon les critères de la littérature, qu'elles peuvent être considérées comme des amorces de fissures de CSC [22].

Ces fissures transgranulaires sont caractérisées par une ouverture comprise entre 190 nm et 890 nm et une longueur en surface de l'ordre de 10 µm. Il est à noter que les deux matériaux FA détensionnés présentent une microstructure composée de grains colonnaires d'austénite et d'un réseau dendritique de ferrite. Cette microstructure hétérogène pourrait expliquer le fait que des fissures transgranulaires soient observées dans ces matériaux. En effet, les joints de grains ferrite/austénite sont des sites d'incompatibilité de déformation qui pourraient conduire à une accumulation de dislocations et de contraintes autour de la ferrite lors des essais de traction lente et donc, faciliter la fissuration à proximité de cette phase. Par ailleurs, il a été montré dans le

Chapitre 3 que ces deux matériaux présentent les résistances mécaniques et les duretés les plus élevées, ce qui pourrait favoriser un mode de fissuration transgranulaire (TGSCC). Alors que les aciers 316L conventionnels ne présentent généralement que des fissures intergranulaires [22,25], certains auteurs ont montré que sous irradiation [127], ainsi que dans les soudures [207], la fissuration transgranulaire peut se produire ce qui est cohérent avec des matériaux présentant un plus fort écrouissage.

La Figure 5.15.A montre également la présence de fissures plus fines avec une largeur d'ouverture inférieure à 100 nm. Leur profondeur ne dépassant pas la couche d'oxyde interne, il a été conclu que ces microfissures correspondent plutôt à des ruptures d'oxyde sous l'effet de la sollicitation mécanique (Figure 5.15.B).

Une mesure de la densité des fissures transgranulaires a été effectuée afin de déterminer quel matériau (WLAM-D ou WAAM-D) est le plus sensible à la fissuration transgranulaire. Compte tenu de la répartition hétérogène des fissures sur les 10 mm² de la zone examinée, une analyse comparative a été réalisée sur 10 clichés, choisis aléatoirement, d'une aire totale de 227 x 170 μm². Le nombre de fissures est quantifié sur plusieurs images identiques à celle de la Figure 5.7. Les critères suivants ont été appliqués pour la quantification du réseau de fissures TG : une ouverture supérieure à 250nm et une longueur supérieure à 5 μm, ce qui exclut les fissures dans la ferrite (Figure 5.4). La densité des fissures TG par unité de surface est présentée sur la Figure 5.16.

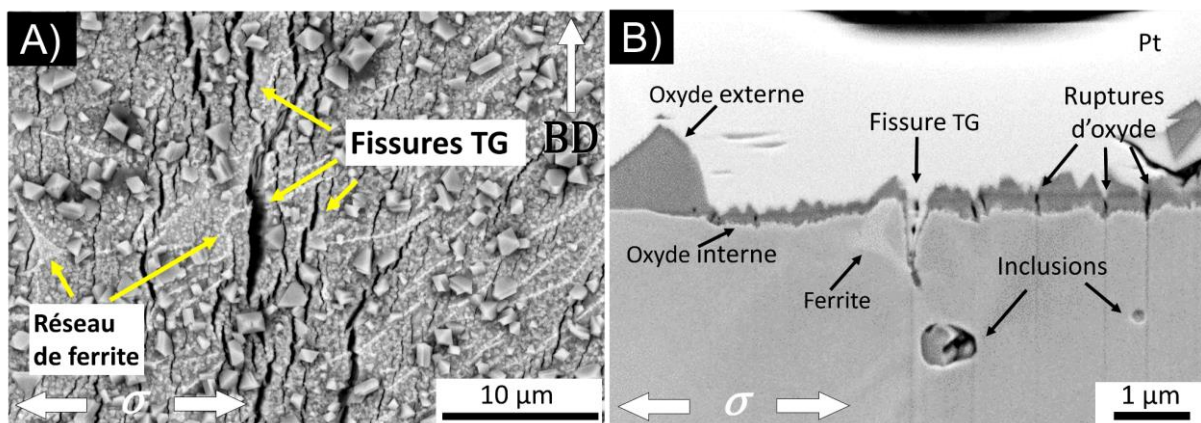


Figure 5.15 : Micrographies MEB aux électrons rétrodiffusés d'un échantillon WLAM-D fissuré après essai de traction lente. (A) Identification des fissures TG depuis la surface. (B) Observation en coupe transverse d'une fissure TG localisée au voisinage de la ferrite.

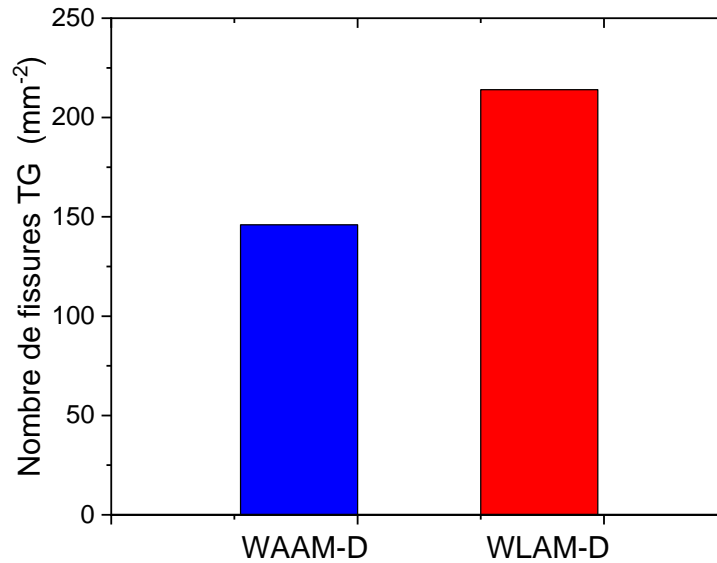


Figure 5.16 : Distribution du nombre de fissures transgranulaires par mm²

La surface totale de $4,2 \times 10^5 \mu\text{m}^2$ contient 62 fissures transgranulaires dans le matériau WAAM-D, et 91 fissures TG dans le matériau WLAM-D. Par conséquent, la densité de fissures par mm² est plus importante dans le matériau WLAM-D, qui contient plus de ferrite (7 %) que le matériau WAAM-D (4 %). Par ailleurs, les essais de traction ne sont pas strictement mécaniquement équivalents puisque les deux matériaux présentent des limites d'élasticité à 340 °C différentes (188 MPa pour le WAAM-D et 276 MPa pour le WLAM-D, sans pré-déformation, Chapitre 3). La Figure 5.14 montre également que la contrainte mécanique macroscopique subie par le matériau WLAM-D durant l'essai est plus élevée. De plus, comme le montre le Tableau 5.5, la déformation plastique finale est supérieure d'environ 0,8 % pour le matériau WLAM-D (L3-3-D) que pour le matériau WAAM-D (A17-3-D). Le fait que la déformation plastique finale et la contrainte soient supérieures dans le matériau WLAM-D serait cohérent avec une plus forte densité de fissures TG. Il convient de noter que l'éprouvette WLAM-D présente une dureté d'environ 270 HV_{0.1} au centre de la zone utile après l'essai de CSC. Cette valeur dépasse le seuil de dureté de 240HV établi par Couvant pour l'amorçage des fissures [203].

Afin de confirmer que les fissures observées sont bien liées à un mécanisme de corrosion sous contrainte plutôt qu'à des ruptures purement mécaniques, un essai supplémentaire a été réalisé sur une éprouvette WLAM-D dans un environnement sous argon. La courbe de traction présentée sur la Figure 5.14 montre que les essais en milieu primaire et sous argon sont mécaniquement équivalents, à savoir une éprouvette sollicitée en traction lente pendant 450 heures à 340 °C jusqu'à une déformation plastique d'environ 5 %. Après examen d'une zone de 10 mm² à la fin de l'essai, aucune fissure n'a été trouvée sur l'éprouvette testée sous argon (Figure 5.17.A). Seule une fine couche d'oxyde est observée à la surface, attribuée à la présence d'humidité résiduelle dans l'autoclave qui n'a pas pu être entièrement éliminée avant l'introduction de l'argon.

Ce résultat confirme que les fissures observées dans les échantillons exposés en milieu primaire et illustrées à nouveau sur la Figure 5.17.B sont bien causées par le phénomène de corrosion sous contrainte.

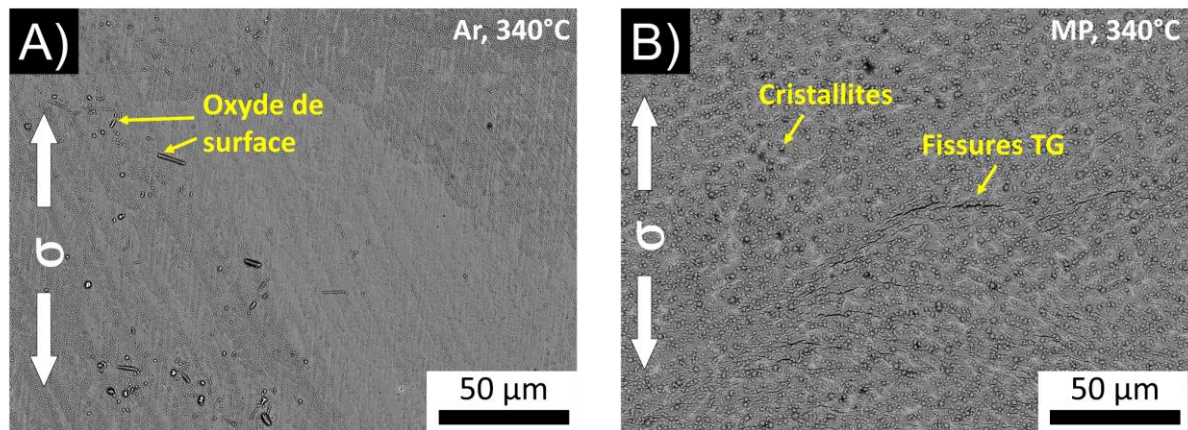


Figure 5.17 : Micrographies MEB aux électrons rétrodiffusés des échantillons WLAM-D après des essais de traction lente à 340 °C, (A) sous atmosphère d'argon et (B) en milieu primaire. Identification des fissures transgranulaires uniquement après exposition en milieu primaire.

5.3.2 Réseau surfacique des fissures : WAAM-H et WLAM-H

Echantillons sans pré-déformation

Afin d'étudier la sensibilité à la CSC des échantillons hypereutectés en milieu primaire REP, deux essais de traction lente ont été menés sur des échantillons non pré-déformés WAAM-H (A18 1-H) et WLAM-H (L4-1-H). Pour mémoire, ils n'ont pas été pré-déformés puisque leur surface avait été cartographiée par EBSD avant essai. Le polissage nécessaire après la pré-déformation n'aurait pas permis de conserver la même surface. Les cartographies EBSD ont été réalisées sur une surface d'environ 10 mm², située au centre de la zone utile. Après l'essai de traction lente interrompu à une déformation plastique finale d'environ 5 %, les deux échantillons ont présenté des fissures intergranulaires.

La Figure 5.18 montre deux fissures intergranulaires situées dans le même joint de grains du matériau WAAM-H non pré-déformé, après l'essai de traction lente en milieu primaire. D'après Wehbi [99] pour des alliages base nickel, la pré-déformation n'est pas une condition nécessaire à l'apparition de fissures de CSC. Toutefois, Maisonneuve [25], Couvant [203] et Raquet *et al.* [23] concluent que la pré-déformation favorise la sensibilité à la CSC dans les aciers inoxydables car elle augmente la concentration de dislocations aux joints de grains. Ces derniers deviennent alors des zones de forte incompatibilité de déformation. D'après Raquet *et al.* [23], la pré-déformation augmente la vitesse de propagation des fissures de CSC. D'autre part, Chang *et al.* [208] n'ont pas observé d'amorçage de fissures de CSC dans des éprouvettes non pré-déformées soumises à des essais de traction lente à 300 °C.

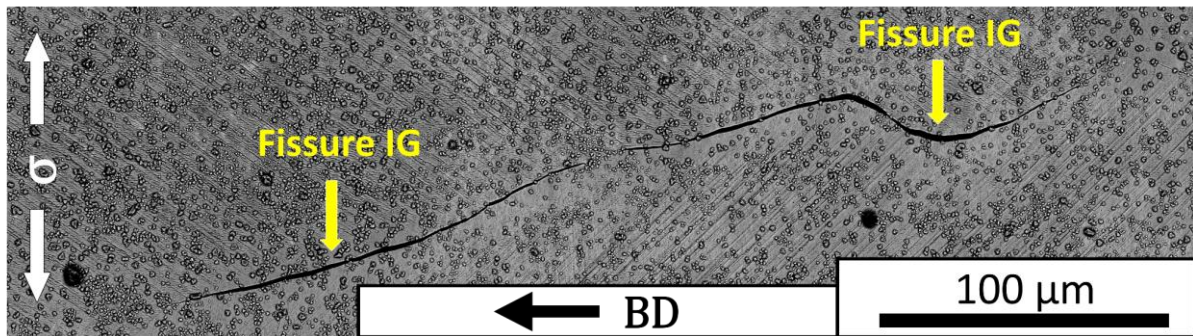


Figure 5.18 : Micrographie MEB-AsB. Identification des fissures intergranulaires dans un joint de grains de l'acier 316L WAAM-H non pré-déformé après un essai de traction lente.

Les Figure 5.19.A et B présentent les cartographies IPF des matériaux WAAM-H et WLAM-H, respectivement, réalisées avant l'essai de traction lente. Les fissures intergranulaires formées lors de l'essai de traction lente y sont représentées par les croix noires. Comme l'illustre la Figure 5.20.A, l'échantillon WAAM-H présente une densité de fissures plus faible que l'échantillon WLAM-H. Dans la zone analysée de 10 mm², seulement 12 fissures intergranulaires ont été détectées dans l'échantillon WAAM-H, contre 25 fissures identifiées dans l'échantillon WLAM-H.

Comme l'illustre la Figure 5.19.A, un joint de grains de 1,13 mm de long (dans l'échantillon WAAM-H) contient de multiples fissures ce qui fait un total de 3 joints de grains fissurés. Pour mémoire, ce matériau n'a pas été complètement recristallisé et contient environ 60 % de grains colonnaires, dont le joint de grains de 1,13 mm de long. Ce joint présente plusieurs fissures qui apparaissent déconnectées les unes des autres à l'échelle d'observation. Les fissures ont une longueur comprise entre 26 et 160 µm, avec une longueur moyenne de 53 ± 39 µm. La fraction linéique de fissures est de 0,004.

L'échantillon WLAM-H (totalement recristallisé) présente un total de 25 fissures et un seul joint de grains présentant plusieurs fissures (3). La longueur moyenne des fissures est de 49 ± 24 µm avec une fraction linéique des joints de grains fissurés de 0,01.

Par ailleurs, les échantillons n'étant pas pré-déformés, les résultats confirment que la pré-déformation n'est pas une condition nécessaire pour amorcer des fissures lors d'un essai de traction lente et ceci même pour des essais interrompus (450 h, déformation plastique finale de 5 %). Par ailleurs, ces résultats montrent que certains joints de grains sont particulièrement sensibles alors que, pour les mêmes conditions d'essai, d'autres joints de grains pourtant eux aussi fortement désorientés et perpendiculaires à l'axe de sollicitation ne présentent pas de fissure. Le fait que les matériaux présentent des microstructures significativement différentes rend difficile une comparaison quantitative. Toutefois, ces premiers résultats montrent que la sensibilité est du même ordre de grandeur. Les joints de grains colonnaires (non recristallisés) comme les recristallisés sont sensibles à la fissuration.

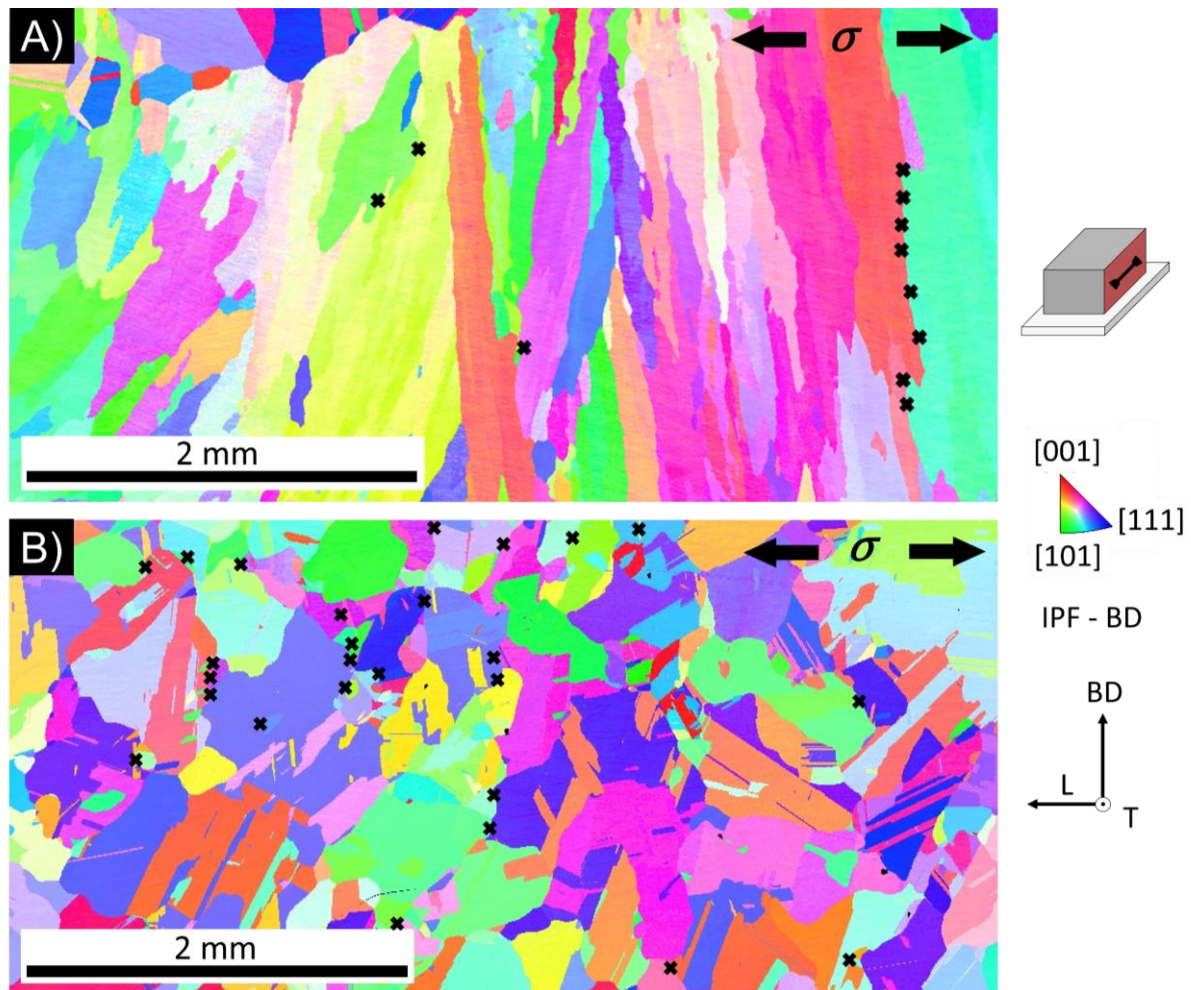


Figure 5.19 : Cartographies d'orientation des plans $\{hkl\}$ de la phase austénitique suivant la direction BD des échantillons (A) WAAM-H et (B) WLAM-H, non pré-déformés, avant essai de traction lente. Identification des fissures post-essais par les croix en noir.

Les résultats confirment également que les matériaux hypereutectés présentent une fissuration intergranulaire aux joints de forte désorientation. L'influence des types de joints de grains sur la fissuration par CSC a été peu étudiée. Toutefois, West *et al.* [119] et Le Millier *et al.* [209] ont démontré que les joints de grains à faible désorientation (entre 10° et 15°) et les joints de type $\Sigma 3$, y compris les macles, sont moins sensibles à l'IGSCC dans l'eau supercritique désaérée à 500°C et en milieu primaire REP, respectivement. Maisonneuve [25] a observé que les joints de grains généraux à forte désorientation (supérieure à 15°) présentent une sensibilité accrue à l'IGSCC par rapport aux LAGB, aux joints de grains spéciaux et aux joints de type $\Sigma 3$. Afin de confirmer si ce comportement est similaire pour les aciers WAAM et WLAM hypereutectés, une analyse des cartographies EBSD a été réalisée.

Les 12 fissures identifiées dans le matériau WAAM-H sont distribuées dans quatre joints de grains fortement désorientés (plus de 15°), tandis que dans le WLAM-H, 23 joints de grains présentent des fissures. La Figure 5.20.B illustre la répartition des fissures intergranulaires en fonction du type de joint de grains. « HAGB » correspond aux joints de grains présentant une désorientation supérieure à 15° ; « macles » correspond aux joints de grains spéciaux de type $\Sigma 3$; et « LAGB » correspond aux joints de grains dont la

désorientation est comprise entre 5° et 15° . Comme l'ont observé West [119] et Maisonneuve [25], le plus grand nombre de fissures (26) a été trouvé dans les joints HAGB, alors que seulement trois fissures ont amorcées dans les joints de type $\Sigma 3$. Cela confirme que les joints HAGB sont plus sensibles à l'IGSCC dans les deux matériaux hypereutectiques. Cependant, il n'a pas été possible d'effectuer une analyse similaire sur les matériaux détensionnés, car seules des fissures transgranulaires ont été identifiées dans ces derniers.

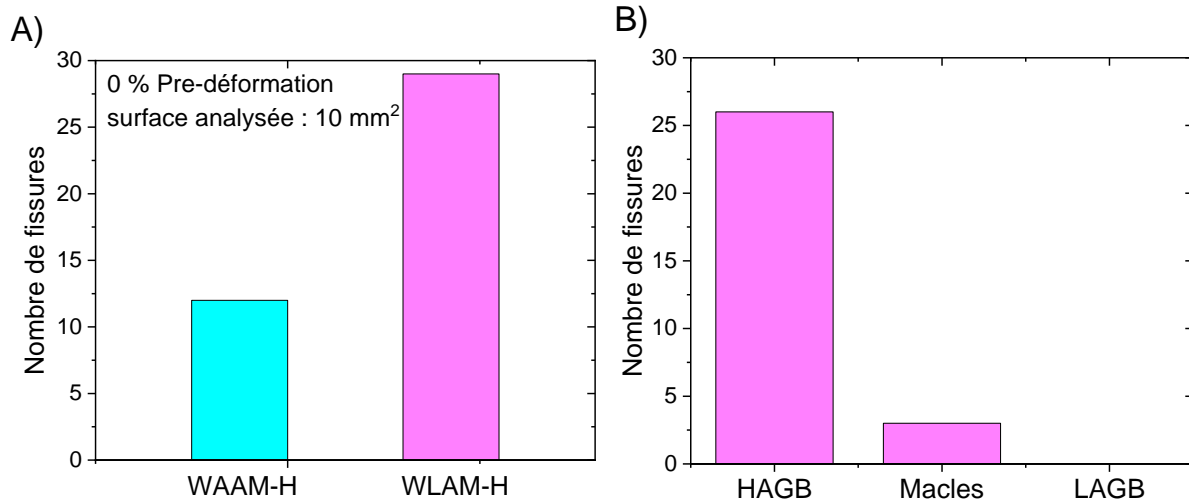


Figure 5.20 : (A) Nombre de fissures IG dans les échantillons WAAM-H_{0%} et WLAM-H_{0%}, après les essais de traction lente à $\dot{\epsilon} = 5 \times 10^{-8} s^{-1}$. (B) Distribution des fissures IG en fonction de la nature du joint de grains dans l'échantillon WLAM-H.

La Figure 5.21 présente les cartographies KAM issues de la même zone avec une échelle de désorientation de 0 à 5° . Il s'agit de la mesure de la désorientation entre trois pixels et ses voisins. La désorientation est alors considérée comme une indication de la déformation plastique locale [210]. Les fissures intergranulaires sont indiquées par des croix rouges. Dans l'échantillon WAAM-H, les grains présentant une plus forte déformation (échelle jaune) ne sont pas au voisinage de joints de grains fissurés. Ce résultat indique qu'une relation directe entre la désorientation et les fissures IG ne peut être établie comme cela a été discuté auparavant dans l'état de l'art au Chapitre 2. Cependant, pour l'échantillon WLAM-H qui présentent une plus grande densité de fissures, la plupart des fissures IG sont situées majoritairement près des zones de plus forte déformation.

Afin de vérifier s'il existe une corrélation entre la déformation et la densité des fissures dans l'échantillon WLAM-H, la cartographie présentée à la Figure 5.21.B a été divisée en 18 zones égales, chacune mesurant $864 \times 822 \mu m^2$. Pour chaque zone, la valeur moyenne de KAM a été calculée et ensuite corrélée avec le nombre de fissures. Comme l'illustre la Figure 5.22, plus la valeur de KAM est élevée, plus la densité des fissures augmente. Cependant, il existe des exceptions pour lesquels des valeurs de KAM de 1 (la valeur la plus élevée), correspondent à une absence de fissures intergranulaires. Cette valeur élevée de KAM dans certaines zones, pourrait être due à la présence des rayures dans la surface, qui peuvent incrémenter la valeur moyenne.

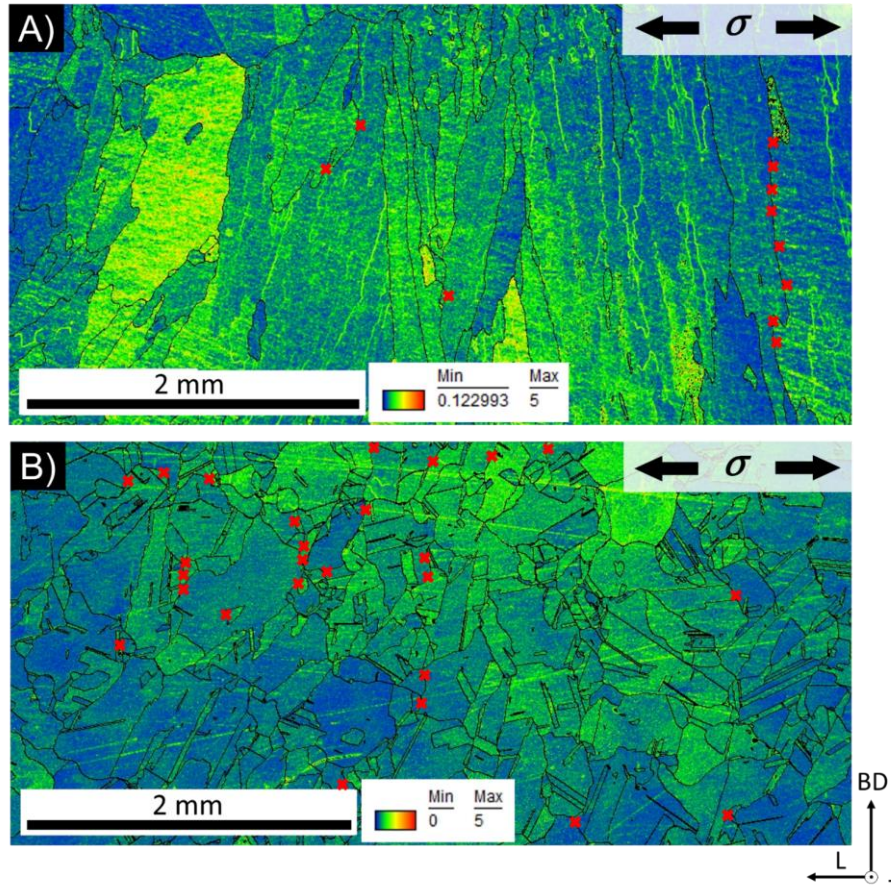


Figure 5.21 : Cartographie KAM (Kernel Average Misorientation) des échantillons (A) WAAM-H₀% et (B) WLAM-H₀%, avant essai de traction lente à $\dot{\epsilon} = 5 \times 10^{-8} s^{-1}$. Identification des fissures post essai avec du marquage rouge.

Il convient de noter que les valeurs de KAM présentées ici sont obtenues avant l'essai de CSC. Elles ne permettent donc pas de décrire la distribution de la déformation a posteriori de la sollicitation mécanique. Afin de compléter le lien entre la déformation et la localisation des fissures, il serait donc intéressant de mesurer les déformations de part et d'autre du joint fissuré et, idéalement, de déterminer les champs de déformation et de calculs éléments finis pour le champ de contrainte, ce qui nécessite la mise en œuvre de techniques spécifiques de corrélation d'images numériques, comme réalisé dans le travail de thèse Maisonneuve [25].

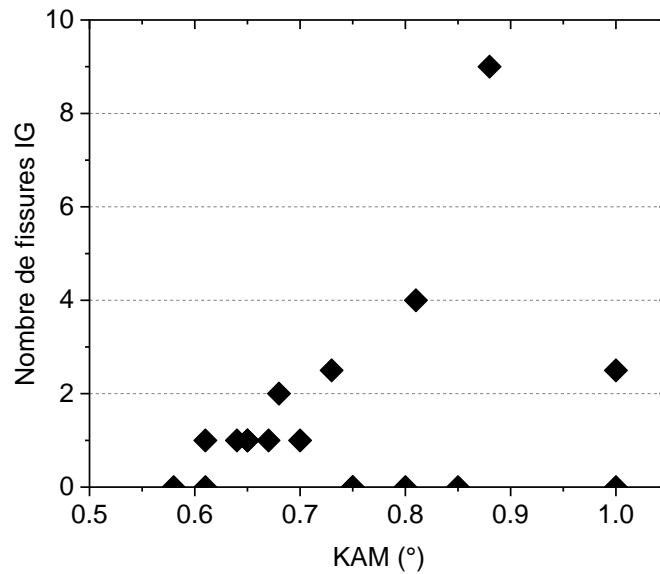


Figure 5.22 : Distribution des fissures intergranulaires en fonction du KAM (Kernel Average Misorientation) dans différentes zones d'une éprouvette WLAM-H non pré-déformée avant essai de traction lente à $\dot{\epsilon} = 5 \times 10^{-8} s^{-1}$ jusqu'à une déformation plastique finale de 5 %.

Echantillons avec 5 % de pré-déformation plastique

Comme indiqué précédemment, des essais de traction lente ont également été menés sur des échantillons pré-déformés plastiquement à 5 %, sur les matériaux 316L conventionnel, WAAM-H, et WLAM-H. Ces essais permettront de déterminer l'influence d'une pré-déformation par comparaison avec les essais présentés précédemment. En plus, les effets du procédé de fabrication et du traitement thermique à 1200 °C sur la sensibilité à la CSC seront également abordés.

Les trois matériaux ont présenté des fissures intergranulaires comme pour les échantillons non pré-déformés. La Figure 5.23 montre deux fissures intergranulaires avec des observations en surface (A, B) et en coupe (C, D), dans l'échantillon WLAM-H_{5 %}. Malgré une profondeur et une ouverture différente, les deux fissures traversent la couche d'oxyde interne. La fissure sur la Figure 5.23. (A, C) a une largeur de 550 nm et une profondeur de 2,3 µm. La fissure de la Figure 5.23. (B, D) est beaucoup plus fine (250 nm d'ouverture), avec une profondeur de 1,1 µm. Conformément aux critères adoptés dans cette thèse, le défaut sur la Figure 5.23. (A,C) peut être considérée comme une fissure de CSC, tandis que le défaut sur la Figure 5.23. (B, D) correspond à une amorce de CSC.

La Figure 5.24 illustre la profondeur des fissures intergranulaires en fonction de l'ouverture des fissures pour les matériaux WAAM-H et WLAM-H, à la fois sans pré-déformation et avec une pré-déformation de 5 %. Les critères d'amorçage des fissures déterminés par De Paula [107] y sont également présentés. Ce résultat montre que les fissures dont l'ouverture est inférieure à 500 nm peuvent correspondre à des amorces de fissures (profondeur < 2 µm). D'après les observations en surface, l'ouverture moyenne des fissures de l'échantillon WLAM-H_{5 %} est de 508 nm, ce qui suggère que la majorité des défauts dans cet échantillon peuvent être considérées comme fissures. En revanche, l'ouverture moyenne des fissures de l'échantillon WAAM-H_{5 %} est de 306 nm, ce qui

indiquerait que la majorité d'entre elles peuvent être classées comme des amorces. Pour confirmer cette hypothèse, une observation systématique en coupe de plusieurs joints de grains fissurés est nécessaire pour obtenir plus de statistique.

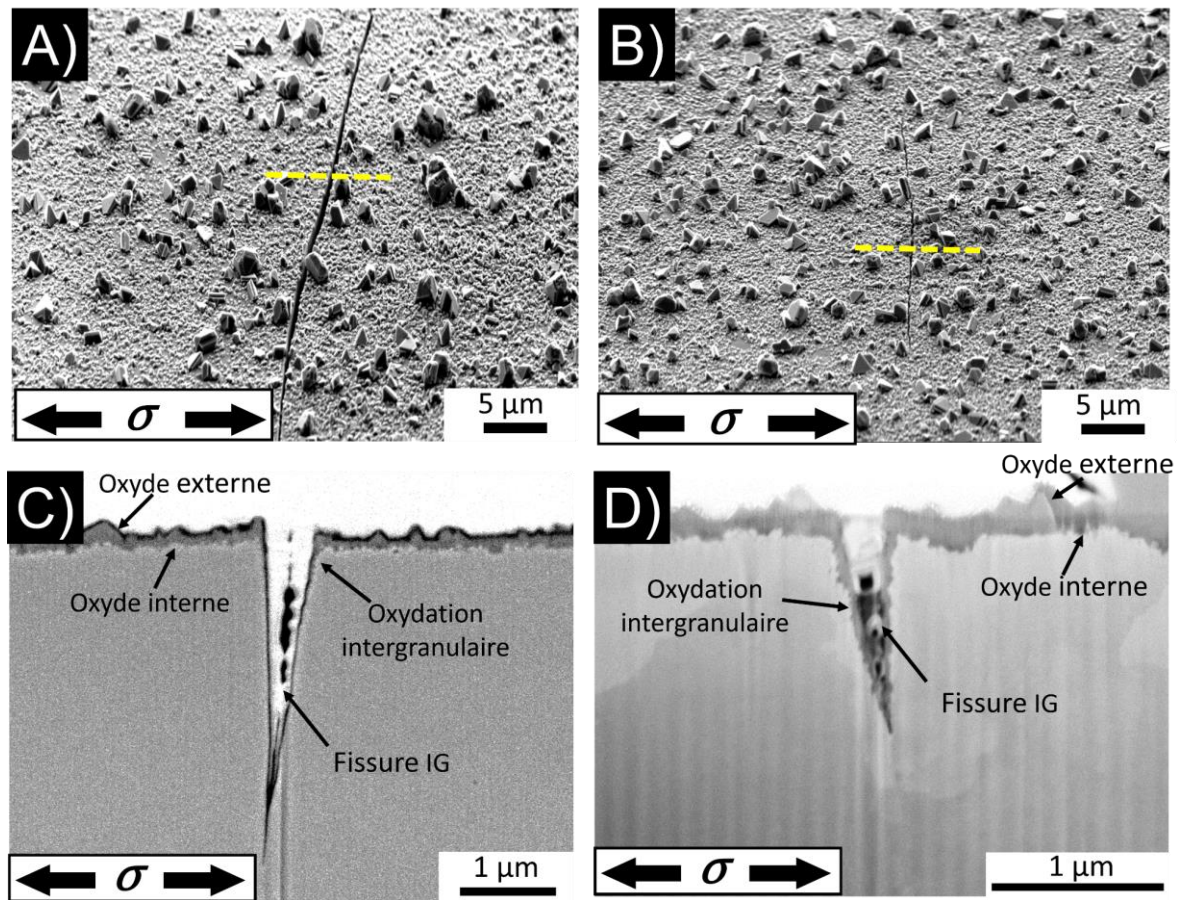


Figure 5.23 : Micrographies MEB (A, B) en surface et (C, D) en coupe des fissures intergranulaires identifiées dans une éprouvette WLAM-H_{5%} après l'essai de traction lente à 340 °C en milieu primaire.

La Figure 5.25 regroupe les profondeurs de fissures identifiées dans les matériaux WLAM-H et WAAM-H avec différents degrés de pré-déformation, ainsi que la profondeur moyenne des fissures. Les premières observations montrent que 6 fissures intergranulaires (4 dans le WAAM-H_{0%} et 2 dans le WLAM-H_{5%}) dépassent le critère de profondeur de 2 μm et ne sont plus dans la catégorie des amorces. Le fait que le matériau WAAM-H_{0%} présente plus de fissures supérieures à 2 μm peut être dû à l'anisotropie microstructurale. Toutes les fissures de plus de 2 μm ont été identifiées dans le joint de grains de 1 mm de long (voir Figure 5.19). Comme expliqué au Chapitre 2, une microstructure colonnaire peut faciliter la propagation des fissures CSC [114,115,117].

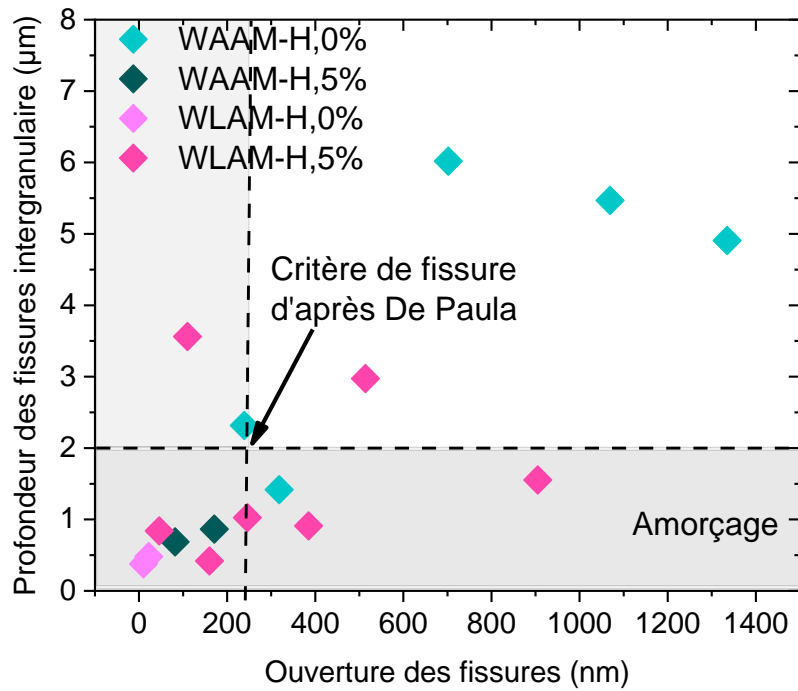


Figure 5.24 : Profondeur des amorces et des fissures intergranulaires en fonction de leur ouverture pour les matériaux WLAM-H et WAAM-H après essais de traction lente à 340 °C.

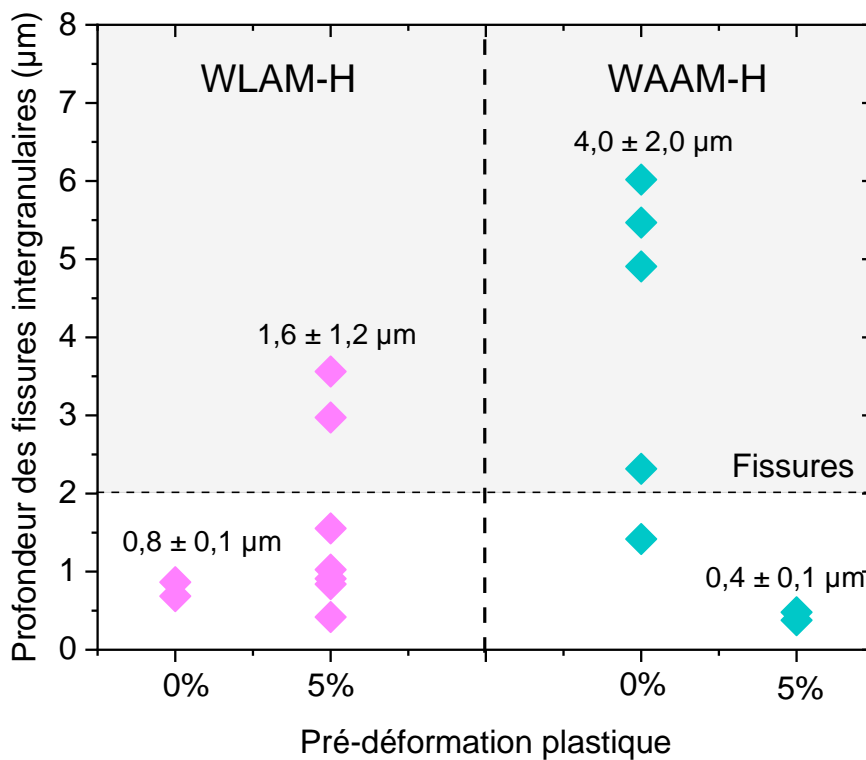


Figure 5.25 : Profondeurs des fissures intergranulaires mesurées sur les éprouvettes de traction lente en milieu primaire à 340 °C en fonction du pourcentage de pré-déformation. La profondeur moyenne de fissure pour chaque matériau est également indiquée.

Une analyse comparative du nombre de joints de grains fissurés a été réalisé dans les échantillons WLAM-H et WAAM-H à 0 % et à 5 % de pré-déformation. Sur les 4 échantillons, une surface totale de 10 mm² a été caractérisée. La Figure 5.26 montre qu'il

n'y a pas d'augmentation significative du nombre des joints de grains fissurés en fonction de la pré-déformation pour les échantillons WAAM hypertrempés. En revanche, pour les échantillons WLAM, le nombre de joints fissurés augmente avec la pré-déformation. Les résultats suggèrent que les échantillons WLAM-H sont plus sensibles à l'effet de la pré-déformation sur la CSC, comme reporté par Raquet pour le 316L conventionnel [23]. L'absence de la même tendance dans l'acier WAAM-H peut être dû au fait que la microstructure est duale et donc très hétérogène. Malgré une zone d'analyse de 10 mm², il est difficile de caractériser une surface représentative. Les résultats peuvent donc être différents selon la zone observée.

Alors qu'une zone analysée de 10 mm² permet d'évaluer environ 100 grains dans le matériau WLAM-H, le nombre de grains dans le matériau WAAM-H est difficile à déterminer en raison de la grande hétérogénéité microstructurale. La présence de gros grains (jusqu'à 2 mm de long) peut influencer la distribution locale de la contrainte pendant l'essai de traction, ce qui peut entraîner des variations sur la sensibilité des joints de grains à la fissuration dans les différentes zones analysées.

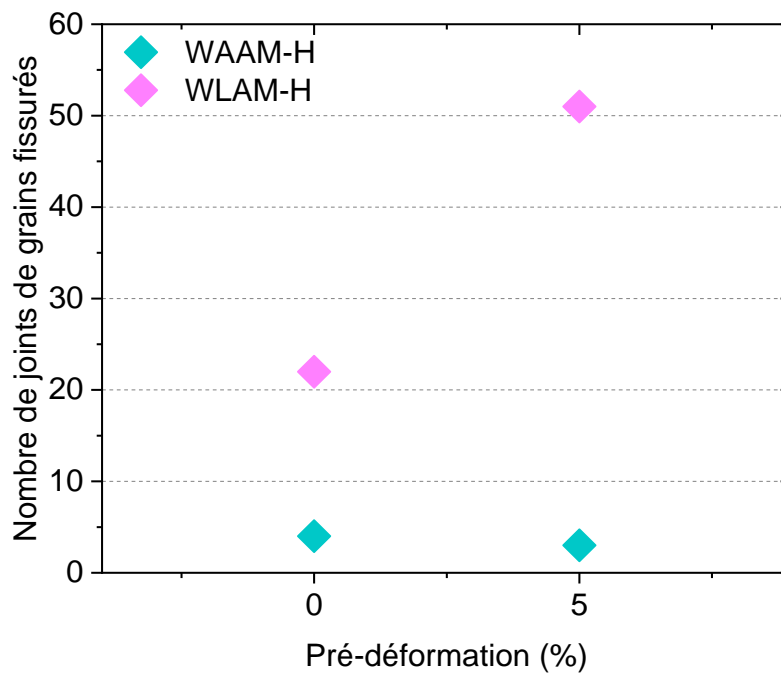


Figure 5.26 : Nombre de joints de grains fissurés par échantillon selon le pourcentage de pré-déformation.

Les résultats de la quantification de la longueur moyenne ($L_{Moyenne}$), la largeur moyenne ($l_{Moyenne}$), la densité surfacique ($\delta_{Fissures\ IG}$) et la fraction linéique des joints de grains fissurés ($F_{linéique}$) sont récapitulés dans le Tableau 5.6.

Sans pré-déformation, la densité surfacique de fissures est plus faible pour les échantillons WAAM-H₀ % que pour les échantillons WLAM-H₀ %. Cette différence peut s'expliquer par le fait que les deux matériaux n'ont pas le même nombre de joints de grains par unité de surface. Par conséquent, afin de s'affranchir de la différence de taille des grains, les fractions linéiques des grains fissurés sont calculées. Les résultats

permettent de confirmer la tendance, à savoir que le matériau WAAM-H₀ % est moins sensible que le matériau WLAM-H₀ %.

Avec une pré-déformation de 5 %, la même tendance est observée. Le matériau WAAM-H_{5%}, présente une moindre sensibilité à la fissuration par rapport au WLAM-H_{5 %}. La pré-déformation a un effet aggravant uniquement pour le matériau WLAM-H. Pour ce matériau, la densité de fissures est multipliée par 2,5 et la fraction linéique des joints de grains fissurés augmente de 80 %. En revanche, le matériau WAAM-H_{5 %} présente moins de fissures que le WAAM-H₀ %, et la fraction linéique est un ordre de grandeur inférieure. La fraction linéaire plus élevée observée dans le matériau sans pré-déformation peut être attribuée à la densité de fissures plus importante et des fissures plus longues que celles identifiées dans le matériau pré-déformé.

Tableau 5.6 : Récapitulatif de la longueur et largeur moyenne, ainsi que la densité surfacique et la fraction linéique des fissures intergranulaires des échantillons hypereux

	0 % Pré-déformation		5 % Pré-déformation	
	WAAM-H	WLAM-H	WAAM-H	WLAM-H
$\delta_{\text{Fissures IG}}$ (mm ⁻²)	0,9	2,4	0,4	6,2
L_{Moyenne} (μm)	53 ± 36	43 ± 17	42 ± 13	30 ± 17
l_{Moyenne} (nm)	770 ± 390	370 ± 100	310 ± 210	510 ± 230
$F_{\text{linéique}}$ (%)	0,28	0,41	0,09	0,74

La distribution des longueurs des fissures intergranulaires est présentée sur la Figure 5.27. Le nombre de fissures mesurées est précisé sur le graphe pour chaque échantillon. Quel que soit l'échantillon, la longueur de la fissure est inférieure à la taille du grain. Ce résultat est cohérent avec les observations de Maisonneuve sur le 316L conventionnel testé également en traction lente dans des conditions similaires [25]. En étudiant l'effet de la pré-déformation, les résultats montrent que les éprouvettes avec une pré-déformation de 5 % ont une longueur de fissure moyenne plus faible dans les deux matériaux WAAM-H et WLAM-H (Tableau 5.6). La microstructure hétérogène et localement millimétrique des matériaux WAAM rend l'approche statistique délicate. Une étude couplée des champs de déformation et de la microstructure permettrait de mieux comprendre l'effet de la microstructure sur la sensibilité à la fissuration des échantillons WAAM-H.

Par ailleurs, le résultat montre ici que certains joints de grains du WAAM peuvent présenter une sensibilité significativement plus importante et constituer des zones favorables à un amorçage précoce et à une propagation rapide d'une fissure. Il est à noter que la présence de zones très favorables à l'amorçage et/ou la propagation rapide d'une fissure de CSC avait déjà été observé dans les matériaux soudés présentant également des joints de grains colonnaires [99,114,117].

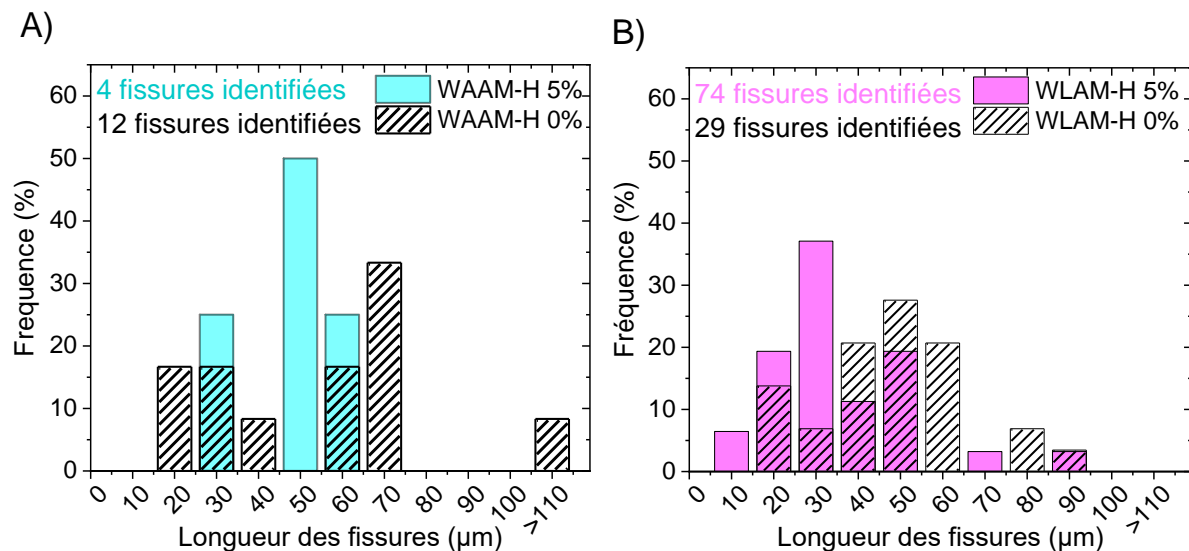


Figure 5.27 : Distribution des longueurs des fissures IG de CSC des échantillons (A) WAAM-H et (B) WLAM-H, sans pré-déformation et avec 5 % de pré-déformation.

Comparaison de la sensibilité à la CSC des matériaux FA-fil avec le 316L conventionnel

Afin de positionner les matériaux fabriqués par FA-fil par rapport au 316L conventionnel, un essai de traction lente mécaniquement équivalent a été réalisé sur une éprouvette provenant de la même tôle de 316L conventionnel hyperefflué que celle utilisée pour les travaux de Maisonneuve [25] et De Paula [22]. L'éprouvette en 316L conventionnel a été sollicitée selon la direction perpendiculaire au sens de laminage et a été soumise à une pré-déformation de 5 % suivie d'une pré-oxydation pendant 150 heures avant l'essai de traction lente de 450 heures.

Après l'essai, un total de 14 fissures intergranulaires et perpendiculaires à l'axe de sollicitation ont été identifiées. Ce résultat équivaut à une densité de 1,4 fissures par mm². La longueur moyenne de ces fissures est de 24 ± 8 µm et la largeur d'ouverture moyenne de 438 ± 136 nm. Cette quantification du réseau de fissures serait en accord avec les résultats reportés par Maisonneuve [25,211]. Il trouve une longueur moyenne de fissures de 38 µm et une densité de 185 fissures par mm² après une pré-déformation de 11 % et un essai de traction lente d'une durée supérieure, à savoir 905 h. En raison de l'effet attendu de la durée de l'essai, il est cohérent que la densité des fissures de notre étude soit inférieure. Par ailleurs, la fraction linéique de joints de grains fissurés du 316L conventionnel de notre étude est de 0,03 %.

La Figure 5.28.A présente une comparaison du nombre de fissures par unité de surface des trois matériaux, et la Figure 5.28.B donne la distribution de la longueur des fissures entre les échantillons pré-déformés WAAM-H₅ %, WLAM-H₅ % et conventionnel₅ %. Les résultats de la Figure 5.28.A montrent que le matériau WLAM-H₅ % est plus sensible à la fissuration intergranulaire que le matériau conventionnel. La fraction linéique de joints de grains fissurés dans le WLAM-H₅ % est d'environ 0,74 %, ce qui est un ordre de grandeur plus élevé que celle observée dans le matériau conventionnel. Par ailleurs, bien

que le matériau conventionnel présente une densité de fissures plus élevée que le WAAM-H_{5%}, leur fraction linéique est du même ordre de grandeur (0,03 % contre 0,09 % pour le WAAM_{5%}). Toutefois, ces résultats permettent dans un premier temps de conclure que le matériau WLAM-H_{5%} est plus sensible à la CSC.

La Figure 5.28.B montre que la longueur moyenne des fissures du matériau conventionnel est légèrement inférieure à celle des matériaux FA-fil. Ce résultat est cohérent avec le fait qu'une taille de grains plus petite entraînerait une longueur moyenne de fissure plus courte. Il est important de relever que les longueurs de fissures des trois matériaux sont systématiquement inférieures à la taille moyenne des grains qui est de 360 μm , 220 μm et 36 μm pour les matériaux WLAM-H, WAAM-H et conventionnel, respectivement.

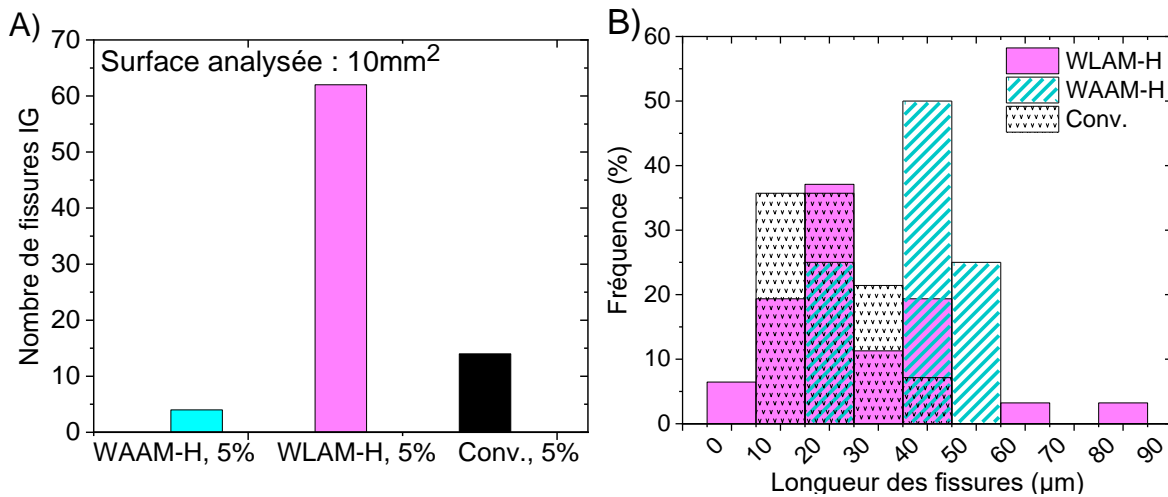


Figure 5.28 : (A) Comparaison du nombre des fissures par surface analysée et (B) Distribution de longueur des fissures entre les échantillons WAAM-H_{5%}, WLAM-H_{5%} et Conventionnel_{5%}.

Étant donné le faible nombre de fissures observées sur la surface examinée, il est difficile d'effectuer des analyses statistiques en coupe de la profondeur des fissures. Par conséquent, les comparaisons entre les trois matériaux ont été effectuées uniquement sur la quantification du réseau de fissures en surface. En considérant que l'hypothèse que plus la fissure est longue en surface, plus la profondeur de fissure est importante, la sensibilité de la fissuration peut être estimée en comparant les longueurs de fissures. Les matériaux n'ayant pas les mêmes microstructures et propriétés mécaniques, le choix a été fait d'associer à cette comparaison la contrainte maximale à la fin de chaque essai de traction lente. Les résultats sont présentés sur la Figure 5.29.

La Figure 5.29 permet encore une fois de constater que les essais ne sont pas mécaniquement équivalents. En effet, le critère d'arrêt de l'essai est un critère en déformation plastique, ce qui donne des valeurs de contraintes maximales en fin d'essai différentes selon les matériaux de microstructures différentes. Le matériau conventionnel qui présente une contrainte en fin d'essai plus élevée (350 MPa), possède des fissures plus courtes, ce qui, comme évoqué plus haut, est certainement lié à la plus faible taille des grains (36 μm). En revanche, les matériaux WAAM-H et WLAM-H ont été soumis à des contraintes maximales plus faibles de 300 MPa et 250 MPa, respectivement. Pourtant ce sont eux qui présentent des fissures plus longues. En gardant l'hypothèse que la longueur de fissure évolue linéairement avec leur profondeur, ces résultats confirment que le matériau WLAM-H est moins résistant à la fissuration par corrosion sous contrainte.

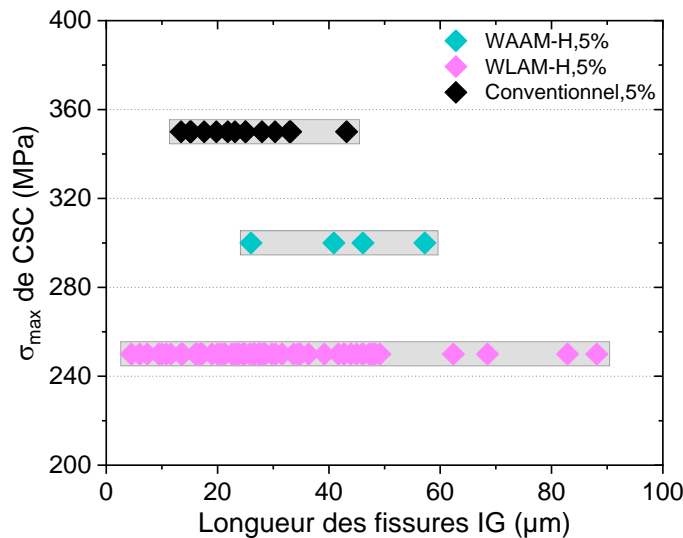


Figure 5.29 : Comparaison sur la sensibilité à la fissuration par CSC des matériaux FA-fil hypertrempés avec l'acier 316L conventionnel hypertrempé. La contrainte maximale de chaque matériau en fin d'essai de CSC (traction lente) est indiquée en fonction du nombre et de la longueur des fissures détectées.

Par ailleurs, bien que la densité linéique des fissures des matériaux WAAM-H et conventionnels soit du même ordre de grandeur, la Figure 5.29 montre que le matériau conventionnel qui a été moins chargé, est plus résistant à la fissuration par CSC. Ces différents résultats mettent plus en avant l'effet du premier ordre de la microstructure sur la sensibilité à la fissuration par CSC.

5.4 Discussion

Les résultats des essais CSC en traction lente ont montré que les matériaux WAAM et WLAM présentent un comportement différent face à la fissuration par corrosion sous contrainte. Cette sensibilité dépend à la fois du traitement thermique (matériaux détensionnés et hypertrempés), et du degré de pré-déformation. Les matériaux détensionnés, WAAM-D et WLAM-D, présentent une fissuration transgranulaire qui peut être associée à la présence des phases secondaires comme la ferrite.

Les matériaux hypertrempés, WAAM-H et WLAM-H, présentent une fissuration intergranulaire. Cependant, la sensibilité à la fissuration varie en fonction du matériau et du degré de pré-déformation. La sensibilité à l'amorçage des fissures peut donc être affectée par différents aspects microstructuraux comme la taille et la morphologie des grains. De plus, la présence d'inclusions de taille plus importante dans les matériaux hypertrempés, qui sont localisées dans les joints de grains, pourrait également diminuer la résistance du joint de grains à l'amorçage des fissures intergranulaires.

Effet de la ferrite sur la fissuration transgranulaire

Après les essais de traction lente sur les échantillons détensionnés (WAAM-D et WLAM-D), seules des fissures transgranulaires ont été identifiées dans la zone où la densité de ferrite est élevée. Yang et al [127] ont observé des microfissures similaires

uniquement dans des zones avec des îlots de ferrite dans l'acier inoxydable 316L élaboré par FA. Ce résultat suggère que la ferrite pourrait être l'une des premières causes à l'origine de la présence de ces fissures transgranulaires, au détriment de la fissuration intergranulaire.

Cependant, aucune amorce de fissures intergranulaires aux joints austénite-ferrite n'a été mis en évidence dans ces échantillons. Ce résultat est donc en accord les observations de Maisonneuve [25] et De Paula [22].

La ferrite étant plus dure que l'austénite, elle pourrait influencer sur la localisation des déformations ou des contraintes dans le matériau. De plus, il a été montré qu'elle favorise le glissement multiple dans les grains d'austénite qui l'entourent [203]. La ferrite peut donc constituer une source d'hétérogénéités et d'incompatibilités de déformation facilitant l'amorçage de fissures de CSC [203]. D'après Couvant, les fissures transgranulaires amorcent dans des grains où le glissement est planaire, alors que les fissures intergranulaires apparaissent aux interfaces des grains peu déformés et ayant localement de multiples systèmes de glissement activés [203].

Afin de vérifier si la ferrite a un impact sur la distribution des déformations, une observation en coupe d'un échantillon WLAM-D a été réalisée après un essai de traction lente pour lequel des fissures transgranulaires ont été observées. La Figure 5.30 présente une micrographie MEB prise à proximité des grains de ferrite, d'une fissure transgranulaire et des ruptures d'oxyde et la cartographie KAM de la même zone. Un pas de 0,02 μm a été utilisé pour obtenir une analyse à haute résolution.

Les résultats montrent une augmentation du gradient de la désorientation, associé à la déformation plastique, à proximité de la ferrite. Près d'une zone à forte désorientation, une fissure TG est observée. Ce résultat est conforme à l'hypothèse selon laquelle des îlots de ferrite pourraient influencer la répartition de la déformation dans les grains d'austénite, et par voie de conséquence créer des zones de concentration de contraintes où les fissures TG peuvent amorcer. Cette hypothèse pourrait être confirmée par des mesures de nanoindentation, afin de mettre en évidence l'interaction entre la ferrite δ et la localisation de la déformation.

Il convient de noter aussi que les joints LAGB, pourraient favoriser la formation de sous-structures de dislocations dans le matériau [212]. Ce type de joints de grains étant très nombreux dans les échantillons détensionnés, la localisation des contraintes et la nucléation des microfissures dans ces échantillons seraient donc plus importantes.

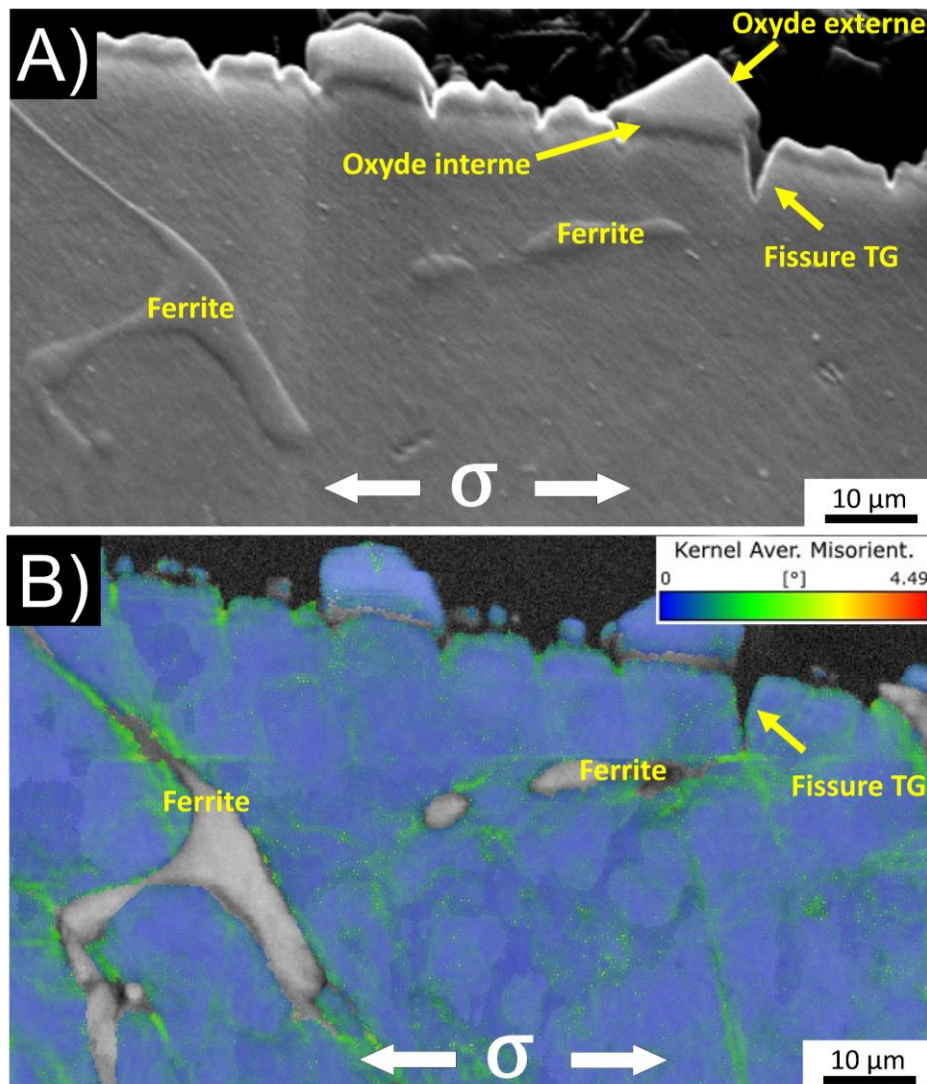


Figure 5.30 : Cartographies en coupe de l'éprouvette WLAM-D après essai de traction lente à 340 °C en milieu primaire (A) MEB-SE et (B) KAM (Kernel Average Misorientation).

Effet de l'hypertrempe sur la fissuration intergranulaire

Une augmentation de la taille des inclusions, ainsi qu'une majorité d'inclusions alignées sur les joints de grains des échantillons hypertrempés à 1200 °C pourraient avoir un effet néfaste sur la sensibilité à la CSC. Il a été observé que plusieurs joints de grains présentaient des défauts très fins (avec une ouverture inférieure à 250 nm), lesquels n'ont pas été pris en compte en raison des critères retenus pour estimer qu'il s'agit d'une amorce, et a fortiori, d'une fissure de CSC. Cependant, il a été observé que les joints de grains ayant ces défauts pourraient avoir des inclusions intergranulaires, comme illustré Figure 5.31.

Zhang *et al.*[104] proposent que les inclusions sont des obstacles présents au mouvement des dislocations lors des essais de traction lente en milieu primaire REP à 320 °C d'un acier 304L fabriqué par FLLP. Il a été observé qu'après l'hypertrempe, une plus grande densité d'inclusions était présente dans les joints de grains. Cela pourrait potentiellement conduire à une accumulation de dislocations et faciliter l'amorçage

ultérieure de fissures pendant les essais de traction lente dans les échantillons WAAM-H et WLAM-H.

Le traitement d'hypertrempe a favorisé la croissance des inclusions riches en Mn, Si et S. Que *et al.* [111] montrent qu'il existerait un lien entre la taille des inclusions et leur effet sur la CSC. Ainsi plus la taille des inclusions est importante, plus l'amorçage et la propagation des fissures seraient accélérés. Par conséquent, l'auteur conclut que le traitement d'hypertrempe à 1200 °C qui provoque un grossissement des inclusions serait à l'origine de l'augmentation de la sensibilité à la CSC.

D'autre part, Lou *et al.* [128] a montré que certaines inclusions riches en Si sont dissoutes après exposition dans l'eau hydrogénée à 288 °C. Il est donc possible de suggérer que les inclusions peuvent également jouer un rôle en fragilisant le joint de grains, qui deviendrait alors plus sensible à l'amorçage aux fissures de CSC. Dans les joints où la densité des inclusions est plus importante, elles pourraient faciliter la formation d'une fissure intergranulaire. D'après Lou *et al.* [128], les inclusions d'oxyde de Si, lors de l'oxydation dans l'eau à haute température, se dissolvent préférentiellement, facilitant ainsi la propagation des fissures le long des joints de grains.

Bien que dans ce travail il n'ait pas été possible de démontrer l'effet des inclusions sur la cinétique d'oxydation, l'hypothèse que ces inclusions affectent la composition et la cinétique de croissance des oxydes n'est pas exclue. Au-delà du fait que les inclusions peuvent se dissoudre en milieu primaire, il serait intéressant de voir si leur présence modifie la chimie du joint de grains. Des examens localisés en coupe au FIB seraient nécessaires pour conclure sur ce point. Une analyse pourra ainsi être faite pour voir si des modifications de la chimie du joint ont lieu, ce qui pourrait affecter la cinétique d'oxydation et/ou diminuer la résistance mécanique du joint de grains.

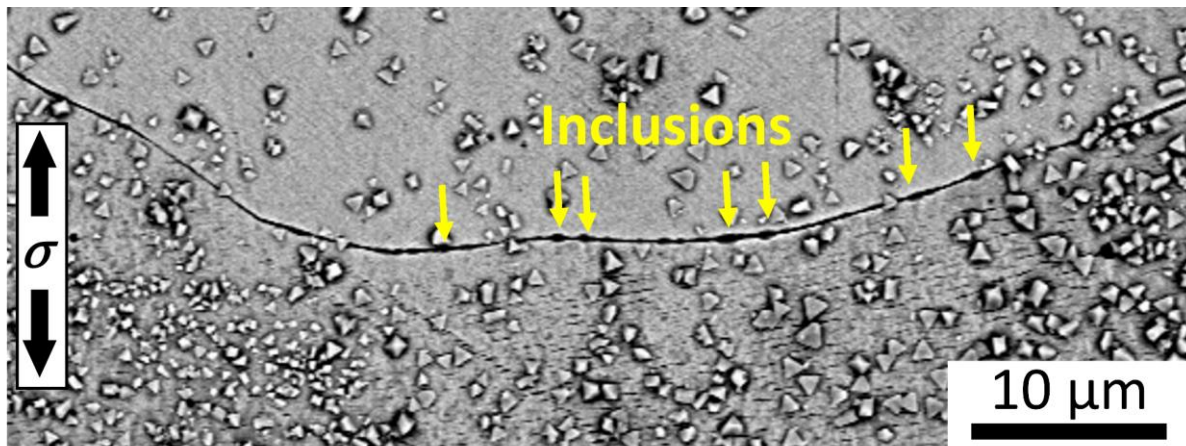


Figure 5.31 : Micrographie MEB-AsB d'une fissure intergranulaire dans un échantillon WLAM-H après un essai de traction lente en milieu primaire. Mise en évidence des inclusions intergranulaires dans une fissure IG.

Profondeur des fissures intergranulaires

Selon le procédé de fabrication et le traitement thermique, la taille des grains varie de quelques centaines de micromètres à quelques millimètres. Il en résulte une faible

quantité de joints de grains présents dans les éprouvettes de traction lente. Pour une longueur de 10 mm, environ 28 joints de grains ont été identifiés sur une coupe transverse du WLAM-H par exemple. Il est donc difficile de faire une étude statistiquement représentative des profondeurs de fissures. Par conséquent, des observations locales par FIB ont seulement été effectuées sur quelques fissures transgranulaires et intergranulaires. Le nombre limité de fissures observées ne permet pas de déterminer une profondeur d'amorce critique, comme proposé par De Paula [22,107] (Chapitre 2). Toutefois, les observations présentées sur la Figure 5.24 ont montré que peu de fissures intergranulaires dépassent le critère de 2 μm de profondeur établi pour le 316L conventionnel [22,25,107].

Les essais ont plutôt permis d'étudier les premiers stades de l'amorçage. Ceci est cohérent avec la durée des essais de CSC de traction lente, où la durée totale d'exposition en milieu primaire est de 600 h (donc 450 heures sous chargement). De Paula [107] montre après des essais d'une durée de 905 heures sur des éprouvettes pré-déformées à 11 % que la majorité de ces fissures est encore au stage d'amorçage. Par comparaison, ses résultats confirment que le phénomène de CSC étudié dans ce travail de thèse correspond à l'étape d'amorçage des fissures [106].

5.5 Synthèse générale sur la sensibilité à la CSC

Dans ce chapitre, la sensibilité à l'amorçage des fissures de CSC a été étudiée pour les matériaux WAAM et WLAM à l'état détensionné et hypertrempé. Une comparaison a été effectuée avec le 316L conventionnel.

Les essais à déplacement imposée (U-bend) ont montré une sensibilité à l'IGSCC pour les échantillons WLAM-H et WAAM-H après 3000 heures d'exposition. Des fissures IG sont observées sur 3/5 échantillons WLAM-H et 1/5 échantillon WAAM-H. Après 6000 heures d'exposition, une nouvelle fissure est apparue sur un échantillon WLAM-H qui était déjà fissuré, ainsi que sur un échantillon WAAM-H. Aucune fissure n'a été identifiée dans les matériaux détensionnés, ni dans le 316L conventionnel. Ce résultat permet de conclure que l'hypertrempe à 1200 °C serait néfaste et conduirait à des microstructures plus sensibles à la fissuration par CSC des échantillons 316L fabriqués par FA-fil.

Les essais de traction lente ont révélé une sensibilité à la fissuration par corrosion sous contrainte en milieu primaire dans les quatre matériaux de cette étude (WAAM-D, WLAM-D, WAAM-H et WLAM-H). Différents modes de fissuration (transgranulaire et intergranulaire) ont été identifiés en fonction des microstructures. Dans les échantillons détensionnés, des fissures transgranulaires ont été observées, tandis que les échantillons hypertrempés présentent des fissures intergranulaires et similaires à celles de l'acier 316L conventionnel.

La présence des îlots de ferrite pourrait entraîner une concentration des dislocations et une augmentation de la contrainte locale dans le grain austénite, conduisant à l'amorçage des microfissures transgranulaires au voisinage de la ferrite.

Le modèle d'oxydation locale permet d'expliquer la fissuration intergranulaire de CSC. La présence d'une oxydation localisée aux joints de grains, en plus d'une contrainte locale aux joints, peut conduire à un amorçage de fissure IG, dès que le couple (profondeur d'oxyde IG – contrainte au joint) atteint une valeur critique.

Les analyses EBSD sur des échantillons non pré-déformés ont montré que seuls les joints de grains fortement désorientés sont sensibles à la fissuration intergranulaire. En outre, les analyses KAM ont révélé que les échantillons hypertrempés (WLAM-H) présentent une sensibilité à la fissuration dans les régions où les valeurs KAM sont élevées. Des analyses KAM après l'essai de CSC seraient intéressants pour déterminer les joints de grains qui présentent une concentration des contraintes supérieure après sollicitation.

En mesurant la profondeur des fissures dans les matériaux WAAM-H et WLAM-H, sans et avec une pré-déformation de 5 %, il a été constaté que, dans la majorité des cas, les fissures ne dépassent pas 2 μm de profondeur. Par conséquent, le phénomène de CSC observé dans cette étude peut être classé dans la phase d'amorçage.

L'effet néfaste de la pré-déformation sur la sensibilité de la CSC n'a été mis en évidence que dans les échantillons WLAM-H, qui présentent une microstructure à grains équiaxes. Une densité de fissures deux fois plus importante pour l'échantillon pré-déformé à 5 % est trouvée. La microstructure hétérogène du matériau WAAM-H (60 % de grains colonnaires) pourrait expliquer que l'effet de la pré-déformation soit moins observé sur ce matériau. Les résultats montrent en effet que le matériau WAAM-H₀ % présente une densité plus élevée de fissures, qui sont également plus profondes que celle du matériau pré-déformé. Ce comportement peut être attribué à la présence de fissures multiples au sein d'un même joint de grains colonnaires. Pour mieux comprendre l'effet de la pré-déformation sur la sensibilité à la CSC du matériau WAAM-H, des essais supplémentaires sont nécessaires pour obtenir plus de statistiques.

Cette étude a permis de mettre en évidence le rôle crucial des traitements thermiques post-fabrication sur le comportement en CSC des pièces fabriquées par les procédés FA-fil : WAAM et WLAM. L'étude révèle que les matériaux WLAM-H et WAAM-H sont plus sensibles à la CSC que le 316L conventionnel. Bien que la densité linéique des joints de grains fissurés est du même ordre entre le WAAM-H et le conventionnel, le matériau conventionnel présente une résistance à l'amorçage des fissures de CSC supérieure, car à des contraintes plus élevées, le 316L conventionnel présente des fissures plus courtes et probablement moins profondes. Des études systématiques supplémentaires sur la profondeur des fissures sont nécessaires pour appuyer les conclusions faites sur ces résultats.

Chapitre 6 : Conclusion et Perspectives

L'objectif de cette thèse était d'évaluer le comportement en corrosion et corrosion sous contrainte dans le milieu primaire REP d'un acier 316L fabriqué par des techniques de fabrication additive fil WAAM et WLAM. A cette fin, un programme expérimental d'essais d'oxydation et de CSC dans le milieu primaire simulé a été mené. L'effet de différents traitements thermiques (détensionnement à 400°C/2h et homogénéisation à 1200°C/3h) sur la microstructure, les propriétés mécaniques et le comportement en oxydation et en CSC a été évalué. Les conclusions suivantes peuvent être retenues.

Microstructure et comportement mécanique

La principale spécificité des procédés WAAM et WLAM réside dans l'utilisation de sources d'énergie différentes : l'arc électrique et le laser, respectivement. Les matériaux élaborés présentent une microstructure dendritique composée de grains colonnaires et de grains de dendrites de ferrite δ orientés dans la direction de solidification. Le procédé WLAM, qui présente une énergie linéique plus faible et des vitesses de refroidissement plus élevées, génère une microstructure plus fine et moins texturée que le procédé WAAM. En outre, la fabrication des pièces WLAM dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon contrôlée entraîne moins d'inclusions de MnS et d'oxydes de Si. Ces caractéristiques microstructurales contribuent à ce que le matériau élaboré par WLAM présente une résistance à la traction plus élevée que le matériau élaboré par WAAM.

L'application d'un traitement de détensionnement à 400°C n'a pas d'effet notable sur la microstructure et les propriétés mécaniques en traction des matériaux. Le matériau WLAM-D conserve une microstructure plus fine et une résistance mécanique supérieure à celle du matériau WAAM-D. Cependant, les résultats des essais de fatigue montrent que la limite d'endurance du matériau WLAM-D peut être réduite en raison de la présence de défauts microstructuraux comme les pores. Ceci peut s'expliquer par le fait que ce matériau présente une microstructure plus fine avec une taille moyenne de grains de 90 μm dans la direction BD (contre 180 μm pour le WAAM-D). En effet, des pores d'un diamètre compris entre 100 et 200 μm ont été identifiés dans ce matériau. De plus, les analyses par tomographie ont révélé que les échantillons WLAM possèdent une plus grande densité de pores que les échantillons WAAM. Après observation des faciès de rupture, des pores débouchant en surface ont été retrouvés dans la zone d'amorçage des fissures de la majorité des éprouvettes de fatigue WLAM.

Un traitement d'hypertrempe à 1200°C pendant trois heures entraîne l'austénitisation complète de la microstructure des matériaux WAAM et WLAM. Le matériau WLAM-H présente une recristallisation complète, qui entraîne un grossissement important des grains dont la taille moyenne est de 360 μm . En revanche, le matériau WAAM-H présente une recristallisation partielle, qui entraîne une microstructure duale comprenant à la fois des grains équiaxes et des grains colonnaires. La taille moyenne des grains dans la direction BD est de 220 μm , avec la présence de grains colonnaires atteignant 3 mm de long. Ce traitement à 1200°C conduit à une réduction de la résistance mécanique en

traction et en fatigue. Le matériau WLAM-H présente la baisse la plus marquée de la résistance mécanique, tout en affichant l'allongement à la rupture le plus élevé.

Comportement en oxydation

Les essais d'oxydation réalisés en milieu primaire REP ont montré que les matériaux WAAM et WLAM, quel que soit le traitement thermique, présentent un oxyde duplex à la surface, comprenant un oxyde externe riche en Fe et un oxyde interne riche en Cr. En outre, les quatre matériaux montrent des pénétrations intergranulaires d'oxyde.

Les différences microstructurales associées aux traitements thermiques semblent influencer la croissance de la couche d'oxyde interne. Les matériaux détensionnés présentent des épaisseurs de couche d'oxyde interne plus importantes que les matériaux hypertrempés. Dans les matériaux détensionnés, la croissance de l'oxyde interne peut être décrite par une loi parabolique à partir de laquelle une constante d'oxydation peut être approximée. Cependant, cette loi ne semble pas adaptée pour décrire le comportement en oxydation des matériaux hypertrempés. Une approximation logarithmique a donc été utilisée. Cela confirme la formation d'une couche d'oxyde protectrice compacte, dont la diffusion des espèces à travers la couche d'oxyde est l'étape limitante. L'épaisseur de la couche d'oxyde interne des échantillons hypertrempés WAAM-H et WLAM-H est similaire à celle du matériau 316L conventionnel pour des durées d'oxydation allant jusqu'à 6000 heures. Il peut être supposé que cette couche d'oxyde est plus protectrice que dans les matériaux détensionnés et confère donc une meilleure résistance à l'oxydation aux matériaux hypertrempés et conventionnels, contrairement aux matériaux détensionnés. Pour aller plus loin dans la compréhension du comportement en oxydation de tous les matériaux FA-fil, il serait nécessaire d'effectuer des mesures de prise de masse et d'analyser un plus grand nombre d'échantillons, notamment aux premières heures d'oxydation. Ces analyses permettront de valider et d'améliorer la précision des modèles d'oxydation proposés.

Après comparaison des pénétrations d'oxydes intergranulaires, il semblerait que le matériau WLAM-D soit plus sensible à l'oxydation des joints de grains. Les résultats montrent pour ce matériau un taux de joints de grains oxydés et des profondeurs maximales d'oxyde intergranulaire plus importantes. En raison de la grande taille des grains et de la faible densité des joints de grains oxydés, il est difficile d'obtenir une statistique fiable pour formuler des conclusions définitives. Toutefois, il apparaît qu'une densité plus élevée de joints de grains de type HAGB pourrait rendre le matériau WLAM plus sensible à l'oxydation intergranulaire. Par conséquent, il est essentiel de poursuivre les analyses pour valider les tendances identifiées en oxydation intergranulaire.

Comportement en CSC

Pour étudier la sensibilité à la fissuration par corrosion sous contrainte des échantillons WAAM-D, WLAM-D, WAAM-H et WLAM-H, une série d'essais à déformation imposée sur des éprouvettes de type U-bend, ainsi que des essais de traction lente, ont été réalisés. Les éprouvettes U-bends des matériaux hypertrempés ont présenté des fissures

intergranulaires après 3000 heures et 6000 heures d'exposition. Les éprouvettes détensionnées ainsi que le 316L conventionnel n'ont présenté aucune fissure de CSC quelle que soit la durée d'exposition. Ce résultat montre que le traitement d'hypertrempe à 1200°C rend les matériaux WAAM et WLAM sensibles à l'amorçage de fissures de CSC. Cette sensibilité pourrait provenir de la grande taille de grains de ces matériaux, qui influencerait les mécanismes de déformation. Il serait intéressant, pour la suite, de caractériser en coupe les fissures identifiées dans les échantillons WAAM-H et WLAM-H. Pour déterminer le temps d'amorçage des fissures dans les matériaux détensionnés, il est proposé de poursuivre l'exposition des U-bends.

Les essais de traction lente ont montré que les éprouvettes détensionnées présentent des fissurations transgranulaires. Pourtant, ces matériaux ont présenté des pénétrations intergranulaires d'oxyde légèrement plus profondes par rapport aux matériaux hypertrempés. Le mode de fissuration transgranulaire pourrait être attribué à la présence de dendrites de ferrite, qui entraînerait une augmentation de la contrainte locale à l'interface ferrite/austénite. A différence des échantillons détensionnés, les échantillons hypertrempés présentent uniquement des fissures intergranulaires. Les résultats des essais réalisés sur des éprouvettes non prédéformées et sur celles ayant été prédéformées à 5 % montrent que le matériau WLAM-H présente un nombre plus élevée d'amorces de fissures que les matériaux WAAM-H et 316L conventionnels. L'effet de la pré-déformation est bien visible sur les échantillons WLAM-H écrouis à 5% de pré-déformation. Une augmentation de la sensibilité à la fissuration est observée avec la pré-déformation, ce résultat est en accord avec les observations de la littérature. Toutefois, aucun effet de la pré-déformation n'a été observé sur l'échantillon WAAM-H, certainement en raison de l'hétérogénéité microstructurale. Des analyses sur une surface plus importante pour augmenter la représentativité statistique seront nécessaires pour évaluer l'effet de la pré-déformation sur les échantillons WAAM-H.

En comparant les profondeurs de défauts dans tous les matériaux de cette thèse, il a été observé que dans la plupart des cas, les profondeurs sont inférieures à 2 μm . Ce résultat amène à supposer que le stade de fissuration par CSC étudié dans cette thèse correspond à l'étape d'amorçage pour tous les échantillons.

Cette étude a permis de mettre en évidence le rôle crucial des traitements thermiques post-fabrication sur le comportement en corrosion sous contrainte des pièces fabriquées par les procédés FA-fil : WAAM et WLAM. Après comparaison avec l'acier conventionnel, les résultats ont montré que le traitement thermique d'hypertrempe à 1200°C conduit à des microstructures spécifiques qui rendent les matériaux plus sensibles à la fissuration par CSC. Cependant, des études supplémentaires visant à améliorer les conditions de ces traitements thermiques afin d'améliorer la résistance à la CSC des matériaux sont envisagées.

Perspectives

Etant donné que le traitement d'homogénéisation à 1200°/3h diminue les propriétés mécaniques des pièces WAAM et WLAM, qui deviennent inférieures aux spécifications du

code RCC-M pour le matériau 316LM à 340°C, il est nécessaire d'effectuer un autre traitement d'homogénéisation.

Le matériau WLAM a subi une recristallisation complète suite au traitement thermique. Cependant, la taille des grains, 10 fois supérieure à celle du 316L conventionnel, entraîne une baisse significative des performances du matériau lors des essais de traction et de CSC. Par conséquent, une alternative pourrait consister à réduire la durée du traitement d'homogénéisation afin de recristalliser le matériau tout en limitant le grossissement des grains.

Le matériau WAAM a subi une recristallisation partielle à 1200°C pendant trois heures. Il serait nécessaire d'ajuster le temps de traitement thermique afin d'obtenir une recristallisation complète sans une réduction significative de la résistance mécanique. Cependant, De Sonis [29] a montré que le 316L WAAM recristallise complètement après 30 minutes à 1200°C. Toutefois, comme il ne s'agit pas de matériaux provenant du même lot de fabrication, des différences microstructurales dans le matériau brut de fabrication peuvent également influencer le temps à la recristallisation, et donc la taille des grains.

Un traitement thermique intermédiaire entre 1100°C et 1200°C pourrait être réalisé pour recristalliser le matériau WAAM et assurer le maintien d'une bonne résistance mécanique. Sur la base des résultats de cette étude, et d'après la littérature, un traitement thermique d'homogénéisation de 1150°C pourrait améliorer le comportement du matériau pour les applications dans les environnements REP [111]. A cette température, la microstructure anisotrope du matériau brut de fabrication serait probablement éliminée, et se rapprocherait de celle du 316L conventionnel. Dans ce cas, la résistance à la fissuration par corrosion sous contrainte de ce matériau pourrait être améliorée. Cette hypothèse pourrait être étudiée lors de futurs travaux.

Une option supplémentaire pour favoriser la recristallisation du matériau est d'éviter la précipitation de la phase σ . En effet, les phases secondaires (σ et δ) retardent la recristallisation. Une solution potentielle consisterait à réduire la température inter-couche choisie lors de la fabrication des pièces. Cela permettrait de réduire le temps passé à des températures propices à la précipitation de la phase σ . Dans le cas des pièces WAAM, la température inter-couches était de 250°C. Une réduction de cette température à 150°C, comme cela a été fixé pour le WLAM, pourrait être une potentielle solution. Cependant, cela nécessiterait la réalisation d'une nouvelle étude paramétrique d'optimisation du procédé de fabrication.

Les résultats des études d'oxydation sur des coupons non déformés indiquent que le matériau WLAM-D présente une oxydation intergranulaire plus profonde que le WAAM-D, WAAM-H, WLAM-H et l'acier conventionnel. Cependant, en raison de la taille importante des grains, ce résultat a besoin de plus de statistiques pour être confirmé. Il n'a pas été possible de déterminer si les profondeurs et nombres des pénétrations d'oxydes intergranulaires seraient plus importantes sous l'effet d'un chargement mécanique. Cela pourrait être fait en comparant les profondeurs de pénétration d'oxydes des éprouvettes après les essais de traction lente avec celles issues des coupons non pré-déformés. Par conséquent, des études supplémentaires sont nécessaires pour tirer des conclusions.

La présence d'inclusions de MnS et des oxydes de Si et Mn dans les joints de grains a été identifiée. Ces inclusions pourraient accélérer le phénomène d'oxydation localisée aux joints de grains et donc faciliter la fissuration lors des essais de CSC [104]. Afin de confirmer ces hypothèses, des caractérisations locales au FIB et MET pourraient être effectuées. Une analyse chimique des pénétrations d'oxyde en présence d'inclusions intergranulaires pourrait permettre de déterminer si les inclusions exercent une influence sur la composition des oxydes.

Les résultats de cette étude démontrent que les matériaux élaborés par les procédés FA-fil, puis hypertrempés, présentent une sensibilité accrue à l'amorçage de fissures de CSC par rapport aux matériaux conventionnels. Une hypothèse est que ce phénomène peut être attribué à une distribution hétérogène des champs mécaniques, certains grains subissant des contraintes plus importantes que d'autres. Ce phénomène pourrait être attribué à la taille des grains de centaines de micromètres des matériaux FA-fil. Une étude approfondie des champs de déformation et de contrainte lors des essais de traction lente permettrait de corroborer cette hypothèse.

Références

- [1] T. DebRoy, H.L. Wei, J.S. Zuback, T. Mukherjee, J.W. Elmer, J.O. Milewski, A.M. Beese, A. Wilson-Heid, A. De, W. Zhang, Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties, *Progress in Materials Science* (2018) 92:112-224.
- [2] 3D natives, Vallourec utilise la technologie WAAM pour les centrales EDF, (2023). <https://www.3dnatives.com/vallourec-waam-centrales-edf-29092022/#!> (accessed September 8, 2024).
- [3] C. Ye, G. Lu, X. Peng, S. Hou, J. Zhou, L. Ni, Microstructure and mechanical properties of the 316 stainless steel nuclear grade experimental component made by wire and arc additive manufacturing, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science* 234 (2020) 4258–4267. <https://doi.org/10.1177/0954406220920692>.
- [4] Y. Zhong, Z. Zheng, J. Li, C. Wang, Fabrication of 316L nuclear nozzles on the main pipeline with large curvature by CMT wire arc additive manufacturing and self-developed slicing algorithm, *Materials Science and Engineering: A* 820 (2021) 141539. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141539>.
- [5] H. Li, X. Fu, L. Zhang, Y. Zhang, L. Jiang, Z. Pu, A Review of the Latest Developments in the Field of Additive Manufacturing Techniques for Nuclear Reactors, *Crystals* 12 (2022) 918. <https://doi.org/10.3390/cryst12070918>.
- [6] C. Gao, X. Chen, C. Su, X. Chen, Location dependence of microstructure and mechanical properties on wire arc additively manufactured nuclear grade steel, *Vacuum* 168 (2019) 108818. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.108818>.
- [7] A. Racot, Sensibilité à la corrosion par piqûres de l'acier inoxydable AISI 316L élaboré par fusion sur lit de poudre et dépôt de fil, *Mécanique*, Université de Bordeaux, 2022.
- [8] J. Haley, K. Faraone, B. Gibson, J. Simpson, R. Dehoff, Review of advanced manufacturing techniques and qualification processes for light water reactors: laser-directed energy deposition additive manufacturing, *Materials Science and Technology Division* (2021).
- [9] NUclear COmponents Based on Additive Manufacturing, (2024). <https://cordis.europa.eu/project/id/945313/fr> (accessed September 9, 2024).
- [10] C. Petesch, T. Lebarbé, Démarche de qualification de la FA pour les référentiels nucléaires. Présentation au Séminaire : Fabrication Additive au CEA, (2024).
- [11] Framatome, Framatome accelerates the industrial implementation of Advanced Additive Manufacturing, (2024). <https://www.framatome.com/en/expertise/advanced-additive-manufacturing/> (accessed September 9, 2024).
- [12] G. Sander, J. Tan, P. Balan, O. Gharbi, D.R. Feenstra, L. Singer, S. Thomas, R.G. Kelly, J.R. Scully, N. Birbilis, Corrosion of Additively Manufactured Alloys: A Review, *Corrosion* 74 (2018) 1318–1350.
- [13] EDF, Le nucléaire en chiffres, *Le Nucléaire En Chiffres* (2024). <https://www.edf.fr/groupe-edf/comprendre/production/nucleaire/nucleaire-en-chiffres> (accessed September 22, 2024).
- [14] ASN, La sûreté des centrales nucléaires, *La Sûreté Des Centrales Nucléaires* (2024). <https://www.asn.fr/l-asn-informe/dossiers-pedagogiques/la-surete-des-centrales-nucleaires#le-parc-francais-des-centrales-nucleaires>.

- [15] Beurtney Corinne, L'énergie nucléaire en 14 questions, (2023). <https://www.cea.fr/comprendre/Pages/energies/nucleaire/faq-nucleaire.aspx> (accessed April 3, 2023).
- [16] F. Nordmann, G. Pinard Legry, Chimie de l'eau et corrosion dans les réacteurs à eau sous pression (REP), Techniques de l'ingénieur (2013).
- [17] P.M. Scott, P. Combrade, General corrosion and stress corrosion cracking of Alloy 600 in light water reactor primary coolants, *Journal of Nuclear Materials* 524 (2019) 340–375. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.04.023>.
- [18] G.O. Ilevbare, F. Cattant, N.K. Peat, SCC of Stainless steels under PWR service conditions, in: *International Symposium Fontevraud 7*, Avignon, France, 2010.
- [19] U. Ehrnstén, Corrosion and Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels, in: *Comprehensive Nuclear Materials*, Elsevier, 2012: pp. 93–104. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00080-X>.
- [20] U. Ehrnstén, P.L. Andresen, Z. Que, A review of stress corrosion cracking of austenitic stainless steels in PWR primary water, *Journal of Nuclear Materials* 588 (2024) 154815.
- [21] P.M. Scott, M. Le Calvar, Some possible mechanisms of intergranular stress corrosion cracking of alloy 600 in PWR primary water, in: *6th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, TMS, San Diego, California, USA, 1993: pp. 657–665.
- [22] T. De Paula, Oxydation et corrosion sous contrainte d'un acier inoxydable écroui en milieu primaire des REP : effet des transitoires oxygénés, Université PSL, 2023.
- [23] O. Raquet, E. Herms, F. Vaillant, T. Couvant, J.-M. Boursier, SCC of cold-worked austenitic stainless steels in PWR conditions, in: *12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System – Water Reactors*, Salt Lake City, Utah, USA, 2005: pp. 1049–1059.
- [24] T. Couvant, P. Moulart, L. Legras, P. Bordes, J. Capelle, Y. Rouillon, T. Balon, PWSCC of austenitic stainless steels of heaters of pressurizers, in: *International Conference Fontevraud 6*, Avignon, France, 2006.
- [25] M. Maisonneuve, 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, *Matériaux*, Université Paris sciences et lettres, 2020.
- [26] R. Soulas, Effet de la cristallographie sur les premiers stades de l'oxydation des aciers austénitiques 316 L, Université Grenoble-Alpes, 2012.
- [27] R.P. Matthews, Oxidation Kinetics of 316L Stainless Steel in the Pressurized Water Reactor Environment, Thèse University of Cape Town, 2019.
- [28] L. Monier, Process-microstructure-tensile properties relationships in the 316L austenitic stainless steel produced by additive manufacturing, *Material chemistry*, Université Grenoble Alpes, 2024.
- [29] É. De Sonis, Evolution microstructurale de l'acier 316L élaboré par fabrication additive (LPBF et WAAM) et influence sur son comportement à rupture., *Sciences et Génie des Matériaux*, Université PSL, 2024.
- [30] RCC-M : Règles de conception et de construction des matériels mécaniques des îlots nucléaires REP, Tome II, no. M3301, 119-120, (2022).
- [31] J.-P. Cunat, Aciers inoxydables - Critères de choix et structure, *Techniques de l'ingénieur* (2000).
- [32] J.W. Elmer, S.M. Allen, T.W. Eagar, Microstructural development during solidification of stainless steel alloys, *MTA* 20 (1989) 2117–2131. <https://doi.org/10.1007/BF02650298>.

- [33] J.C. Lippold, D.J. Kotecki, *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels*, Wiley, 2005.
- [34] S.H. Lee, CMT-Based Wire Arc Additive Manufacturing Using 316L Stainless Steel: Effect of Heat Accumulation on the Multi-Layer Deposits, *Metals* 10 (2020) 278.
- [35] K. Chan, S. Tjong, Effect of Secondary Phase Precipitation on the Corrosion Behavior of Duplex Stainless Steels, *Materials* 7 (2014) 5268–5304. <https://doi.org/10.3390/ma7075268>.
- [36] D. Arvola, Grain refinement of high alloy stainless steels in sand and directionally solidified castings, 2018. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.20559.74400>.
- [37] C.-C. Hsieh, W. Wu, Overview of Intermetallic Sigma (σ) Phase Precipitation in Stainless Steels, *ISRN Metallurgy* 2012 (2012) 1–16. <https://doi.org/10.5402/2012/732471>.
- [38] S. Kou, *Welding metallurgy*, 2nd ed, Wiley-Interscience, Hoboken, N.J, 2003.
- [39] Norme ASTM, *Terminology for Additive Manufacturing Technologies*, ASTM International, n.d. <https://doi.org/10.1520/F2792-12>.
- [40] D. Ding, Z. Pan, D. Cuiuri, H. Li, Wire-feed additive manufacturing of metal components: technologies, developments and future interests, *Int J Adv Manuf Technol* 81 (2015) 465–481. <https://doi.org/10.1007/s00170-015-7077-3>.
- [41] P.M.S. Almeida, S. Williams, Innovative process model of Ti–6Al–4V additive layer manufacturing using cold metal transfer (CMT), in: 2010.
- [42] A. Diourte, *Génération et optimisation de trajectoire dans la fabrication additive par soudage à l'arc*, Toulouse, Paul Sabatier, 2021.
- [43] K. Treutler, V. Wesling, The Current State of Research of Wire Arc Additive Manufacturing (WAAM): A Review, *Applied Sciences* 11 (2021) 8619. <https://doi.org/10.3390/app11188619>.
- [44] R.F.V. Sampaio, J.P.M. Pragana, I.M.F. Bragança, C.M.A. Silva, C.V. Nielsen, P.A.F. Martins, Modelling of wire-arc additive manufacturing – A review, *Advances in Industrial and Manufacturing Engineering* 6 (2023) 17.
- [45] J.P. Davim, K. Gupta, eds., *Addictive Manufacturing*, Elsevier, Amersterdam, Netherlands, 2021.
- [46] S. Jhavar, Wire arc additive manufacturing: approaches and future prospects, in: *Additive Manufacturing*, Elsevier, 2021: pp. 183–208. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822056-6.00004-7>.
- [47] T. Mukherjee, T. DebRoy, Printability of 316 stainless steel, *Science and Technology of Welding and Joining* 24 (2019) 412–419.
- [48] T. Mukherjee, A digital twin for rapid qualification of 3D printed metallic components, *Applied Materials Today* (2019) 7.
- [49] J.A. Dantzig, M. Rappaz, Ch.8: Dendritic growth, in: *Solidification*, EPFL Press, Lausanne, 2009: pp. 287–338.
- [50] S. Katayama, A. Matsunawa, Solidification microstructure of laser welded stainless steels, in: *International Congress on Applications of Lasers & Electro-Optics*, Laser Institute of America, Boston, Massachusetts, USA, 1984: pp. 60–67. <https://doi.org/10.2351/1.5057623>.
- [51] J.W. Elmer, J. Vaja, J.S. Carpenter, D.R. Coughlin, M.J. Dvornak, P. Hochanadel, P. Gurung, A. Johnson, G. Gibbs, Wire-Based Additive Manufacturing of Stainless Steel Components, *Welding Journal* 99 (2020) 8s–24s. <https://doi.org/10.29391/2020.99.002>.
- [52] H. Yin, S.D. Felicelli, Dendrite growth simulation during solidification in the LENS process, *Acta Materialia* 58 (2010) 1455–1465.

- [53] L. Wang, J. Xue, Q. Wang, Correlation between arc mode, microstructure, and mechanical properties during wire arc additive manufacturing of 316L stainless steel, *Materials Science and Engineering: A* 751 (2019) 183–190. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.02.078>.
- [54] C. Wang, P. Zhu, F. Wang, Y.H. Lu, T. Shoji, Anisotropy of microstructure and corrosion resistance of 316L stainless steel fabricated by wire and arc additive manufacturing, *Corrosion Science* 206 (2022) 110549. <https://doi.org/10.1016/j.corosci.2022.110549>.
- [55] X. Xu, G. Mi, Y. Luo, P. Jiang, X. Shao, C. Wang, Morphologies, microstructures, and mechanical properties of samples produced using laser metal deposition with 316 L stainless steel wire, *Optics and Lasers in Engineering* 94 (2017) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2017.02.008>.
- [56] C. Bernauer, Effects of the thermal history on the microstructural and the mechanical properties of stainless steel 316L parts produced by wire-based laser metal deposition, *Materials Science* (2024).
- [57] N. Brubaker, H. Ali, S. Dhakal, N. van Rooyen, M.L. Jaster, I. Charit, B. Jaques, M.R. Maughan, Investigating Microstructure and Properties of 316L Stainless Steel Produced by Wire-Fed Laser Metal Deposition, *J. of Materi Eng and Perform* 31 (2022) 3508–3519. <https://doi.org/10.1007/s11665-021-06477-7>.
- [58] S. Saha, M. Mukherjee, T.K. Pal, Microstructure, Texture, and Mechanical Property Analysis of Gas Metal Arc Welded AISI 304 Austenitic Stainless Steel, *Journal of Materials Engineering and Performance* 24 (2014) 1125–1139.
- [59] X. Chen, Effect of heat treatment on microstructure, mechanical and corrosion properties of austenitic stainless steel 316L using arc additive manufacturing, *Materials Science and Engineering A* (2018) 307–314.
- [60] X. Chen, J. Li, X. Cheng, B. He, H. Wang, Z. Huang, Microstructure and mechanical properties of the austenitic stainless steel 316L fabricated by gas metal arc additive manufacturing, *Materials Science and Engineering: A* 703 (2017) 567–577. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.05.024>.
- [61] G.P. Dinda, A.K. Dasgupta, J. Mazumder, Evolution of microstructure in laser deposited Al–11.28%Si alloy, *Coatings Technology* (2012).
- [62] L.P. Belotti, J.A.W. Van Dommelen, M.G.D. Geers, C. Goulas, Microstructural characterisation of thick-walled wire arc additively manufactured stainless steel, *Journal of Materials Processing Technology* 299 (2022) 117373.
- [63] L.P. Belotti, J.A.W. Van Dommelen, M.G.D. Geers, W. Ya, J.P.M. Hoefnagels, Influence of the printing strategy on the microstructure and mechanical properties of thick-walled wire arc additive manufactured stainless steels, *Journal of Materials Processing Technology* 324 (2024) 118275.
- [64] C. Wang, P. Zhu, Y.H. Lu, T. Shoji, Effect of heat treatment temperature on microstructure and tensile properties of austenitic stainless 316L using wire and arc additive manufacturing, *Materials Science & Engineering A* 832 (2022) 142446.
- [65] I. Tabernero, A. Paskual, P. Álvarez, A. Suárez, Study on Arc Welding Processes for High Deposition Rate Additive Manufacturing, *Procedia CIRP* (2018).
- [66] L. Terrenoir, J. Lartigau, A. Arjunan, L.L. Salvado, C. Merlo, Influence of Wire Feed Speed and Torch Speed on the Mechanical Properties of Wire Arc Additively Manufactured Stainless Steel, *Journal of Manufacturing Science and Engineering* 145 (2023) 14.

- [67] B. Xie, J. Xue, X. Ren, W. Wu, Z. Lin, A Comparative Study of the CMT+P Process on 316L Stainless Steel Additive Manufacturing, *Applied Sciences* 10 (2020) 3284. <https://doi.org/10.3390/app10093284>.
- [68] D. Artieres, Microstructure de l'acier 316L élaborée par deux procédés de fabrication additive par dépôt de fil : WAAM et WLAM, présentation de Séminaire : Formation et évolution eds microstructures, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, (2023).
- [69] F. Yan, Y. Luo, C. Wang, A study of multi-layer multi-pass laser depositing with 316L stainless steel wire, *J Mech Sci Technol* 35 (2021) 1681–1687. <https://doi.org/10.1007/s12206-021-0331-8>.
- [70] T.A. Rodrigues, J.D. Escobar, J. Shen, V.R. Duarte, G.G. Ribamar, J.A. Avila, E. Maawad, N. Schell, T.G. Santos, J.P. Oliveira, Effect of heat treatments on 316 stainless steel parts fabricated by wire and arc additive manufacturing: Microstructure and synchrotron X-ray diffraction analysis, *Additive Manufacturing* 48 (2021) 102428. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102428>.
- [71] Y. He, Effect of heat treatment on the microstructure and corrosion resistance of 316L stainless steel fabricated by hybrid in-situ rolled wire-arc additive manufacturing, *Materials Letters* (2023).
- [72] T. Wyjadlowski, Etudes des sulfures dans les alliages de fer de haute pureté, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1973.
- [73] B. Blinn, P. Lion, O. Jordan, S. Meiniger, S. Mischliwski, C. Tepper, C. Gläßner, J.C. Aurich, M. Weigold, T. Beck, Process-influenced fatigue behavior of AISI 316L manufactured by powder- and wire-based Laser Direct Energy Deposition, *Materials Science and Engineering: A* 818 (2021) 141383. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141383>.
- [74] M. Bassis, A. Kotliar, R. Koltiar, T. Ron, A. Leon, A. Shirizly, E. Aghion, The Effect of a Slow Strain Rate on the Stress Corrosion Resistance of Austenitic Stainless Steel Produced by the Wire Laser Additive Manufacturing Process, *Metals* 11 (2021) 1930. <https://doi.org/10.3390/met11121930>.
- [75] M. Bassis, T. Ron, A. Leon, A. Kotliar, R. Kotliar, A. Shirizly, E. Aghion, The Influence of Intralayer Porosity and Phase Transition on Corrosion Fatigue of Additively Manufactured 316L Stainless Steel Obtained by Direct Energy Deposition Process, *Materials* 15 (2022) 5481. <https://doi.org/10.3390/ma15165481>.
- [76] Y. Nadot, C. Nadot-Martin, A. Dragon, M. Vincent, Competition between surface defect and grain size under fatigue loading - ARMCO iron, *Procedia Structural Integrity* 7 (2017) 530–535. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2017.11.122>.
- [77] Y. Murakami, M. Endo, Effects of defects, inclusions and inhomogeneities on fatigue strength, *Fatigue* 16 (1994) 163–182.
- [78] P. Mérot, Effets des défauts de fabrication et de corrosion sur le comportement en fatigue d'un acier 316L obtenu par fabrication additive, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2021.
- [79] O. Andreau, Nocivité en fatigue et contrôle de défauts produits par fabrication additive, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers, 2019. HAL Id: tel-02466522 <https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-02466522>.
- [80] T. Terachi, T. Yamada, T. Miyamoto, K. Arioka, K. Fukuya, Corrosion Behavior of Stainless Steels in Simulated PWR Primary Water—Effect of Chromium Content in Alloys and Dissolved Hydrogen, *Journal of Nuclear Science and Technology* 45 (2008) 975–984.

- [81] A.-C. Bach, Etude du piégeage de l'hydrogène dans un acier inoxydable austénitique dans le cadre de la corrosion sous contrainte assistée par l'irradiation, Thèse Université PSL, 2018.
- [82] R. Soulas, M. Cheynet, E. Rauch, T. Neisius, L. Legras, C. Domain, Y. Brechet, TEM investigations of the oxide layers formed on a 316L alloy in simulated PWR environment, *Journal of Materials Science* 48 (2013) 2861–2871.
- [83] Z. Shen, D. Du, L. Zhang, S. Lozano-Perez, An insight into PWR primary water SCC mechanisms by comparing surface and crack oxidation, *Corrosion Science* 148 (2019) 213–227.
- [84] B. Stellwag, The mechanism of oxide film formation on austenitic stainless steels in high temperature water.pdf, *Corrosion Science* 40 (1998) 337–370.
- [85] K. Mukahiwa, G. Bertali, M.G. Burke, J. Duff, F. Scenini, The beneficial effect of surface carbon coating on stress corrosion cracking of type 304 austenitic stainless steels in high temperature water, *Scripta Materialia* 158 (2019) 77–82.
- [86] J. Robertson, The Mechanism of High Temperature Aqueous Corrosion of Steel, *Corrosion Science* 29 (1989) 1275–1291.
- [87] K. Kruska, S. Lozano-Perez, D.W. Saxey, T. Terachi, T. Yamada, G.D.W. Smith, Nanoscale characterisation of grain boundary oxidation in cold-worked stainless steels, *Corrosion Science* 63 (2012) 225–233. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.06.030>.
- [88] S. Lozano-Perez, T. Yamada, T. Terachi, M. Schröder, C.A. English, G.D.W. Smith, C.R.M. Grovenor, B.L. Eyre, Multi-scale characterization of stress corrosion cracking of cold-worked stainless steels and the influence of Cr content, *Acta Materialia* 57 (2009) 5361–5381.
- [89] G. Pimentel, D.R. Tice, V. Addepalli, K.J. Mottershead, M.G. Burke, F. Scenini, J. Lindsay, Y.L. Wang, S. Lozano-Perez, High-Resolution Characterisation of Austenitic Stainless Steel in PWR Environments: Effect of Strain and Surface Finish on Crack Initiation and Propagation, in: *Proceedings of the 18th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, Springer International Publishing, Cham, 2019: pp. 829–847. https://doi.org/10.1007/978-3-030-04639-2_53.
- [90] J. Robertson, The Mechanism of High Temperature Aqueous Corrosion of Stainless Steels, *Corrosion Science* 32 (1991) 443–465.
- [91] S. Perrin, L. Marchetti, C. Duhamel, M. Sennour, F. Jomard, Influence of Irradiation on the Oxide Film Formed on 316 L Stainless Steel in PWR Primary Water, *Oxidation of Metals* 80 (2013) 623–633.
- [92] M. Dumerval, Effet des défauts d'implantation sur la corrosion des aciers inoxydables austénitiques en milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée, Thèse Université de Grenoble, 2014.
- [93] J. Chen, Q. Xiao, Z. Lu, X. Ru, H. Peng, Q. Xiong, H. Li, Characterization of interfacial reactions and oxide films on 316L stainless steel in various simulated PWR primary water environments, *Journal of Nuclear Materials* 489 (2017) 137–139.
- [94] R.D. Hanbury, G.S. Was, Corrosion of 316L stainless steel in high temperature water and steam: Mechanisms of corrosion, *Journal of Nuclear Materials* 599 (2024).
- [95] C. Wagner, The Electrochemistry of Ionic Crystals, *Journal of The Electrochemical Society* 99 (1952) 346–354.
- [96] R.P. Matthews, R.D. Knusten, J.E. Westraadt, T. Couvant, Intergranular oxidation of 316L stainless steel in the PWR primary water environment, *Corrosion Science* 125 (2017) 175–183. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.06.023>.

- [97] S. Lozano-Perez, K. Kruska, I. Iyengar, T. Terachi, T. Yamada, The role of cold work and applied stress on surface oxidation of 304 stainless steel, *Corrosion Science* 56 (2012) 78–85.
- [98] T. Couvant, R. Badyka, C. Rainasse, M. Mison, E. Lemaire, IGSCC initiation and crack growth models for cold worked stainless steels in PWR primary water, in: 21st International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, St. John’s, Newfoundland, Canada, 2023.
- [99] M. Wehbi, Modélisation de l’amorçage de la corrosion sous contrainte dans les alliages base nickel 182 et 82 en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2015.
- [100] X. Lin, Q. Peng, Y. Han, E.-H. Han, W. Ke, Effect of thermal ageing and dissolved gas on corrosion of 308L stainless steel weld metal in simulated PWR primary water, *Journal of Materials Science & Technology* 96 (2022) 308–324. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.05.026>.
- [101] M.A. Melia, H.-D.A. Nguyen, J.M. Rodelas, E.J. Schindelholz, Corrosion properties of 304L stainless steel made by directed energy deposition additive manufacturing, *Corrosion Science* 152 (2019) 20–30. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.02.029>.
- [102] X. Wang, J.A. Szpunar, Effects of grain sizes on the oxidation behavior of Ni-based alloy 230 and N, *Journal of Alloys and Compounds* 752 (2018) 40–52.
- [103] G.F. Li, Y. Kaneshima, T. Shoji, Effects of Impurities on Environmentally Assisted Crack Growth of Solution-Annealed Austenitic Steels in Primary Water at 325°C, *CORROSION* 56 (2000) 460–469. <https://doi.org/10.5006/1.3280550>.
- [104] S. Zhang, S. Wang, X. Feng, Insights into the stress corrosion cracking resistance of a selective laser melted 304L stainless steel in high-temperature hydrogenated water, *Acta Materialia* 244 (2023) 118561.
- [105] S. Lozano-Perez, J. Dohr, M. Meisnar, K. Kruska, SCC in PWRs: Learning from a Bottom-Up Approach, *Metallurgical and Materials Transactions E* 1 (2014) 194–210. <https://doi.org/10.1007/s40553-014-0020-y>.
- [106] D. Féron, R.W. Staehle, eds., *Stress Corrosion Cracking of Nickel-based Alloys in Water-cooled Nuclear Reactors*, Woodhead Publishing, 2016.
- [107] T. De Paula, M. Maisonneuve, C. Guerre, C. Duhamel, J. Crepin, I. de Curières, Effect of aerated transients on stress corrosion cracking of 316L SS in high temperature water, in: 21st International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, St. John’s, 2023: p. 13.
- [108] T. Couvant, M. Wehbi, C. Duhamel, J. Crépin, R. Munier, Development of a “local” model to predict IGSCC: preliminary calibration of parameters for nickel alloys exposed to primary water, in: 17th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Ottawa, Ontario, Canada, 2015.
- [109] Y. Kaneshima, N. Totsuka, T. Yamada, N. Nakajima, H. Mitsuda, K. Negishi, A. Ottomo, Influence of deformation and ferrite content on susceptibility to SCC of austenitic stainless steel in simulated PWR primary water, in: Lake Tahoe, Nevada, 2001.
- [110] S. Fujimoto, K. Nishida, H. Tsuchiya, Microstructural characterization on initial stage of IGSCC and TGSCC of Type316L stainless steel in PWR primary water environment, in: 21st International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, St. John’s, 2023.
- [111] Z. Que, T. Riipinen, S. Goel, A. Revuelta, T. Saario, K. Sipilä, A. Toivonen, SCC behaviour of laser powder bed fused 316L stainless steel in high-temperature water

- at 288 °C, Corrosion Science 214 (2023) 111022. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111022>.
- [112] M. Wehbi, C. Duhamel, T. Couvant, J. Crépin, Grain boundary oxidation of nickel base welds 182/82 in simulated PWR primary water, in: 17th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Ottawa, Ontario, Canada, 2015.
- [113] Z. Que, L. Volpe, A. Toivonen, M.G. Burke, F. Scenini, U. Ehrnsten, Effects of surface treatments on environmentally-assisted cracking susceptibility of Alloy 182 in BWR environment, Corrosion Science (2021) 109555.
- [114] E. Chaumon, Corrosion sous contrainte de l'Alliage 82 en vapeur d'eau hydrogénée à 400°C : influence de la microstructure et du comportement mécanique sur l'amorçage, Thèse Université PSL, 2016.
- [115] W.J. Mills, C.M. Brown, Stress Corrosion Crack Growth Rates for Alloy 82H Welds in High Temperature Water, in: 11th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System – Water Reactors, 2003: pp. 1240–1254.
- [116] P. Scott, M. Foucault, B. Brugier, J. Hickling, A. McIlree, Examination of stress corrosion cracks in Alloy 182 weld metal after exposure to primary water, in: 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, T.R. Allen, P.J. King et al., TMS, 2005: pp. 497–507.
- [117] C. Guerre, C. Duhamel, M. Sennour, J. Crepin, M. Le Calvar, SCC Crack Growth Rate of Alloy 82 in PWR Primary Water Conditions - Effect of a Thermal Treatment, in: 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), 2011: pp. 1127–1139.
- [118] X. Lou, M. Song, P.W. Emigh, M.A. Othon, P.L. Andresen, On the stress corrosion crack growth behaviour in high temperature water of 316L stainless steel made by laser powder bed fusion additive manufacturing, Corrosion Science 128 (2017) 140–153. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.09.017>.
- [119] E.A. West, G.S. Was, IGSCC of grain boundary engineered 316L and 690 in supercritical water, Journal of Nuclear Materials 392 (2009) 264–271.
- [120] L. Tribouilloy, F. Vaillant, J.-M. Olive, M. Puiggali, L. Legras, T. Couvant, J.-M. Boursier, Y. Rouillon, C. Amzallag, Stress Corrosion Cracking on cold-worked austenitic stainless steels in PWR environment, in: 13th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Whistler, British Columbia, Canada, 2007: pp. 937–952.
- [121] J. Wang, T. Zhu, Y. Han, J. Mei, F. Xue, K. Chen, D. Du, P.L. Andresen, L. Zhang, M. Zhang, Environment assisted cracking of 308L weld metal in high temperature water, Journal of Nuclear Materials 557 (2021).
- [122] J. Wang, H. Su, K. Chen, D. Du, L. Zhang, Z. Shen, Effect of δ -ferrite on the stress corrosion cracking behavior of 321 stainless steel, Corrosion Science 158 (2019).
- [123] T. Cui, X. Xu, D. Pan, Z. Lu, J. Ma, S. Yang, H. Zheng, Z. Zhong, T. Shoji, Correlating oxidation resistance to stress corrosion cracking of 309L and 308L stainless steel claddings in simulated PWR primary water, Journal of Nuclear Materials 561 (2022) 153509. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2022.153509>.
- [124] D. Du, J. Wang, K. Chen, L. Zhang, P.L. Andresen, Environmentally assisted cracking of forged 316LN stainless steel and its weld in high temperature water, Corrosion Science 147 (2019) 69–80. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.10.032>.

- [125] H. Abe, Y. Watanabe, Role of δ -ferrite in stress corrosion cracking retardation near fusion boundary of 316NG welds, *Journal of Nuclear Materials* 424 (2012) 57–61. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.02.006>.
- [126] Y. Wu, J. Wang, C. Shao, J. Zhang, J. Xiao, L. Zhang, X. Guo, Insights into the effects of δ -ferrite on crack tip stress/strain and stress corrosion cracking propagation behavior of austenite weld metal: A numerical and experimental study, *International Journal of Pressure Vessels and Piping* 205 (2023).
- [127] J. Yang, L. Hawkins, L. He, S. Mahmood, M. Song, K. Schulze, X. Lou, Intragranular irradiation-assisted stress corrosion cracking (IASCC) of 316L stainless steel made by laser direct energy deposition additive manufacturing: Delta ferrite-dislocation channel interaction, *Journal of Nuclear Materials* 577 (2023) 154305. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2023.154305>.
- [128] X. Lou, P.L. Andresen, R.B. Rebak, Oxide inclusions in laser additive manufactured stainless steel and their effects on impact toughness and stress corrosion cracking behavior, *Journal of Nuclear Materials* 499 (2018) 182–190. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.11.036>.
- [129] E.A. West, C. Tackes, G. Newsome, N. Lewis, Influence of sulfur and ferrite on SCC and corrosion fatigue behavior of model heats of stainless steel, in: 17th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Ottawa, Canada, 2015.
- [130] T. Terachi, T. Yamada, T. Miyamoto, K. Arioka, SCC growth behaviors of austenitic stainless steels in simulated PWR primary water, *Journal of Nuclear Materials* 426 (2012) 59–70.
- [131] C. Guerre, O. Raquet, E. Herms, M. Le Calvar, G. Turluer, SCC growth behavior of austenitic stainless steels in PWR primary water conditions, in: 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System – Water Reactors, Salt Lake City, Utah, USA, 2005.
- [132] C. Guerre, O. Raquet, E. Herms, S. Marie, M. Le Calvar, SCC crack growth rate of cold-worked austenitic stainless steels in PWR primary water conditions, in: 13th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Whistler, British Columbia, Canada, 2007.
- [133] P.L. Andresen, M.M. Morra, IGSCC of non-sensitized stainless steels in high temperature water, *Journal of Nuclear Materials* 383 (2008) 97–111. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.08.005>.
- [134] T. Moss, D. Morton, J. Hasterberg, D. Paraventi, Non-arrhenius stress corrosion crack growth behavior of 304 stainless steel in deaerated water, in: Colorado, 2022.
- [135] M. Meisnar, A. Vilalta-Clemente, M. Moody, K. Arioka, S. Lozano-Perez, A mechanistic study of the temperature dependence of the stress corrosion crack growth rate in SUS316 stainless steels exposed to PWR primary water, *Acta Materialia* 114 (2016) 15–24.
- [136] K. Arioka, Y. Kaneshima, T. Yamada, T. Terachi, Influence of Boric Acid, Hydrogen Concentration and Grain Boundary Carbide on IGSCC Behaviors of SUS 316 under PWR Primary Water, in: 11th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System – Water Reactors, Stevenson, Washington, USA, 2003.
- [137] M. Le Millier, O. Calonne, J. Crépin, C. Duhamel, F. Gaslain, E. Héripéré, O. Toader, Y. Vidalenc, Irradiation assisted stress corrosion cracking of stainless steels in a PWR environment (A combined approach), in: 15th International Conference on

Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Colorado Springs, Colorado, USA, 2011.

- [138] L. Chang, M.G. Burke, F. Scenini, Stress corrosion crack initiation in machined type 316L austenitic stainless steel in simulated pressurized water reactor primary water, *Corrosion Science* 138 (2018) 54–65. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.04.003>.
- [139] T. Couvant, L. Legras, A. Herbelin, A. Musienko, G. Ilevbare, D. Delafosse, G. Cailletaud, J. Hickling, Development of understanding of the interaction between localized deformation and SCC of austenitic stainless steels exposed to primary PWR environment, in: 14th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Virginia Beach, Virginia, USA, 2009.
- [140] M. Herbst, R. Kilian, O. Calonne, N. Huin, SCC of Austenitic Stainless Steels Under Off-Normal Water Chemistry and Surface Conditions - Part II : Off Normal Chemistry - Long Term Oxygen Conditions and Oxygen Transients, in: 18th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Portland, Oregon, USA, 2017: pp. 865–880.
- [141] T. Couvant, D. Haboussa, S. Meunier, G. Nicolas, E. Julian, K. Sato, F. Delabrouille, A Simulation of IGSCC of Austenitic Stainless Steels Exposed to Primary Water, in: 17th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Ottawa, Ontario, Canada, 2015.
- [142] N. Huin, O. Calonne, S. Berger, B. Devrient, R. Kilian, L. Fournier, A. Marion, Stress Corrosion Cracking of stainless steels tested by dynamic loading in oxidizing and reducing PWR primary environment, in: 17th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Ottawa, Ontario, Canada, 2015.
- [143] T. Magnin, A. Chambreuil, B. Bayle, The corrosion-enhanced plasticity model for stress corrosion cracking in ductile fcc alloys, *Acta Materialia* 44 (1996) 1457–1470.
- [144] H.L. Logan, Film-rupture mechanism of stress corrosion, *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 48 (1952) 99–105.
- [145] F.P. Ford, Current understanding of the mechanisms of stress corrosion and stress fatigue, in: S.W. Dean, E.N. Pugh, G.M. Ugiansky (Eds.), *Environment Sensitive Fracture: Evaluation and Comparison of Tests Methods*, ASTM international, 1984: pp. 32–51.
- [146] R.W. Staehle, Stress corrosion cracking of the Fe-Cr-Ni alloy system, in: J.C. Scully (Ed.), *The Theory of the Stress Corrosion Cracking*, 1971: pp. 222–288.
- [147] P. Laghoutaris, Corrosion sous contrainte de l’alliage 600 en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression : apport à la compréhension des mécanismes, Thèse Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2009.
- [148] C. Perez, Effet de la présence d’inclusions d’oxyde sur la prevision de l’amorçage de la corrosion sous contrainte de l’alliage 600 en milieu REP, *Matériaux*, Université Paris sciences et lettres, 2022.
- [149] Q. Huang, Analyse expérimentale et numérique de l’amorçage de fissures de corrosion sous contrainte dans les aciers inoxydables pré-écrouis, Thèse Université PSL et Université Paris-13, 2020.
- [150] M. Demesy, Démarche adoptée par le CEA/DAM pour la qualification de produits élaborés par fabrication additive : Application au TA6V et au 316L, in: 2 ème Journée Innovations Métallurgiques pour l’Industrie de la Défense, Paris, 2019.
- [151] J.J.C. Cervantes, G. Armando Sanchez, E.V.M. Talavera, A.P. Barbara, J.L.R. Espinoza, Parámetros para un proceso de manufactura aditiva de acero ER70S-6 y propiedades

- y características de las piezas obtenidas, in: XXVIII Congreso Internacional Anual de la SOMIM, Mexico, 2022.
- [152] W. DeLong, Ferrite in austenitic stainless steel weld metal, (1974) 273–286.
- [153] A.L. Schaeffler, Constitution diagram for stainless steel weld metal, *Metal Progress* 56 (1949) 680.
- [154] X. Chen, J. Li, X. Cheng, H. Wang, Z. Huang, Effect of heat treatment on microstructure, mechanical and corrosion properties of austenitic stainless steel 316L using arc additive manufacturing, *Materials Science and Engineering: A* 715 (2018) 307–314. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.10.002>.
- [155] T. Hauser, R.T. Reisch, P.P. Breese, B.S. Lutz, M. Pantano, Y. Nalam, K. Bela, T. Kamps, J. Volpp, A.F.H. Kaplan, Porosity in wire arc additive manufacturing of aluminium alloys, *Additive Manufacturing* 41 (2021) 101993. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.101993>.
- [156] L. Bercelli, Étude des propriétés en fatigue polycyclique des matériaux et des structures obtenus par le procédé de fabrication additive arc-fil, ENSTA Bretagne - École nationale supérieure de techniques avancées, 2021. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03649347>.
- [157] J. Vora, H. Palmar, R. Chaudhari, Experimental investigations on mechanical properties of multi-layered structure fabricated by GMAW-based WAAM of SS316L, *Journal of Materials Research and Technology* 20 (2022) 2748–2757.
- [158] M. Akbari, R. Kovacevic, An investigation on mechanical and microstructural properties of 316LSi parts fabricated by a robotized laser/wire direct metal deposition system, *Additive Manufacturing* 23 (2018) 487–497. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.08.031>.
- [159] C. Penot, C. Wharton, J. Addison, Heat treatment effects on the corrosion performance of wire arc additively manufactured ER316LSi stainless steel, *Npj Materials Degradation* 7 (2023) 48. <https://doi.org/10.1038/s41529-023-00359-0>.
- [160] C. Wang, T.G. Liu, P. Zhu, Y.H. Lu, T. Shoji, Study on microstructure and tensile properties of 316L stainless steel fabricated by CMT wire and arc additive manufacturing, *Materials Science and Engineering: A* 796 (2020) 140006. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140006>.
- [161] J.X. Zhang, M. Ma, W.C. Liu, Effect of initial grain size on the recrystallization and recrystallization texture of cold-rolled AA 5182 aluminum alloy, *Materials Science and Engineering: A* 690 (2017) 233–243. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.03.015>.
- [162] F. Han, X. Luo, K. Marthinsen, G. Wu, Z. Hou, X. Huang, Effect of initial grain size on the recrystallization behavior and recrystallization texture of a Mg-3Gd alloy, *Journal of Materials Science & Technology* 188 (2024) 169–182.
- [163] Q. Chao, S. Thomas, N. Birbilis, P. Cizek, P.D. Hodgson, D. Fabijanic, The effect of post-processing heat treatment on the microstructure, residual stress and mechanical properties of selective laser melted 316L stainless steel, *Materials Science and Engineering A* 821 (2021) 141611.
- [164] J.L.G. Argumedo, M. Mahmoudiniya, T.E. Reinton, L.A.I. Kestens, M. Hermans, V.A. Popovich, Functional grading of low alloy steel to 316 L by wire arc additive manufacturing – Microstructural and mechanical characterization of bi-metal interface, *Journal of Materials Processing Technology* 325 (2024) 118305. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2024.118305>.

- [165] A. Fouchereau, Influence des paramètres des procédés de fabrication additive métallique sur le comportement en corrosion de l'acier inoxydable 316L, Thèse, Sorbonne Université, 2023.
- [166] A.J. Cooper, Tensile Fracture Behavior of 316L Austenitic Stainless Steel Manufactured by Hot Isostatic Pressing, *Metallurgical and Materials Transactions A* 49A (2018) 1579–1591.
- [167] P. Deng, M. Song, J. Yang, Q. Pan, S. McAllister, B.C. Prorok, X. Lou, On the thermal coarsening and transformation of nanoscale oxide inclusions in 316L stainless steel manufactured by laser powder bed fusion and its influence on impact toughness, *Materials Science and Engineering A* 835 (2022) 142690. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.142690>.
- [168] P. Deng, The origin and formation of oxygen inclusions in austenitic stainless steels manufactured by laser powder bed fusion, *Additive Manufacturing* 35 (2020) 101334.
- [169] Y. Hou, Atomic-scale mechanism of effect of co-separation of elements at interface of ferrite and austenite on Cr-depleted zone of duplex stainless steel, *Journal of Iron and Steel Research International* 31 (2024) 710–718.
- [170] K. Fujii, T. Yamada, K. Yabuuchi, K. Fukuya, Corrosion Behavior in Simulated PWR Primary Water and Microstructural Changes of SS Welds after thermal aging and ion irradiation, in: *21st International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, St. John's, Newfoundland, Canada, 2023: p. 18.
- [171] T. Takei, M. Yabe, A. Ooi, E. Tada, A. Nishikata, Effect of Boron Distribution on the Intergranular Corrosion Resistance of UNS S32506 Duplex Stainless Steels, *Journal of The Electrochemical Society* 166 (2019) 375–381.
- [172] L.P. Belotti, T.F.W. van Nuland, M.G.D. Geers, J.P.M. Hoefnagels, J.A.W. Van Dommelen, On the anisotropy of thick-walled wire arc additively manufactured stainless steel parts, *Materials Science and Engineering : A* 863 (2023) 144538.
- [173] D.C. Maxwell, T. Nicholas, A rapid method for generation of a Haigh diagram for high cycle fatigue, in: *Fatigue and Fracture Mechanics: 29th Volume*, ASTM International, ASTM International, West Conshohocken, PA, 1999.
- [174] M. Hietala, T. Rautio, J. Mäkikangas, Static Properties and Fatigue Strength of Wire Arc Additive Manufactured 316L, in: *IEEE, 7th National Scientific Conference on Applying New Technology in Green Buildings (ATiGB)*, 2022: pp. 1–5. <https://doi.org/10.1109/ATiGB56486.2022.9984075>.
- [175] B. Blinn, F. Krebs, M. Ley, R. Teutsch, T. Beck, Determination of the influence of a stress-relief heat treatment and additively manufactured surface on the fatigue behavior of selectively laser melted AISI 316L by using efficient short-time procedures, *International Journal of Fatigue* 131 (2020) 105301. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2019.105301>.
- [176] M. Zhang, High cycle fatigue and ratcheting interaction of laser powder bed fusion stainless steel 316L_ Fracture behaviour and stress-based modelling, *International Journal of Fatigue* (2019).
- [177] C. Elangeswaran, A. Cutolo, G.K. Muralidharan, C. de Formanoir, F. Berto, K. Vanmeensel, B.V. Hooreweder, Effect of post-treatments on the fatigue behaviour of 316L stainless steel manufactured by laser powder bed fusion, *International Journal of Fatigue* (2019) 31–39.

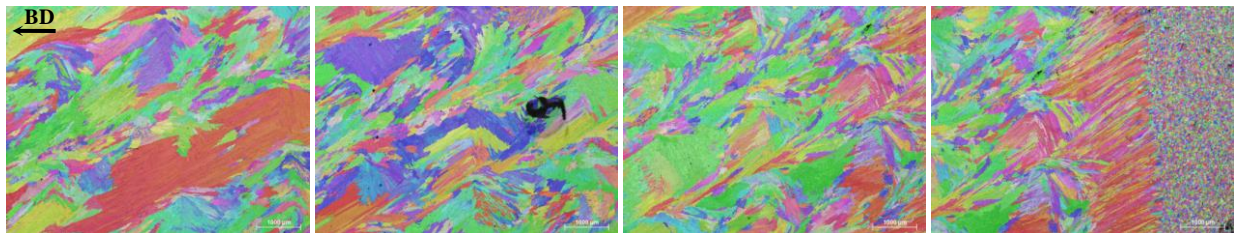
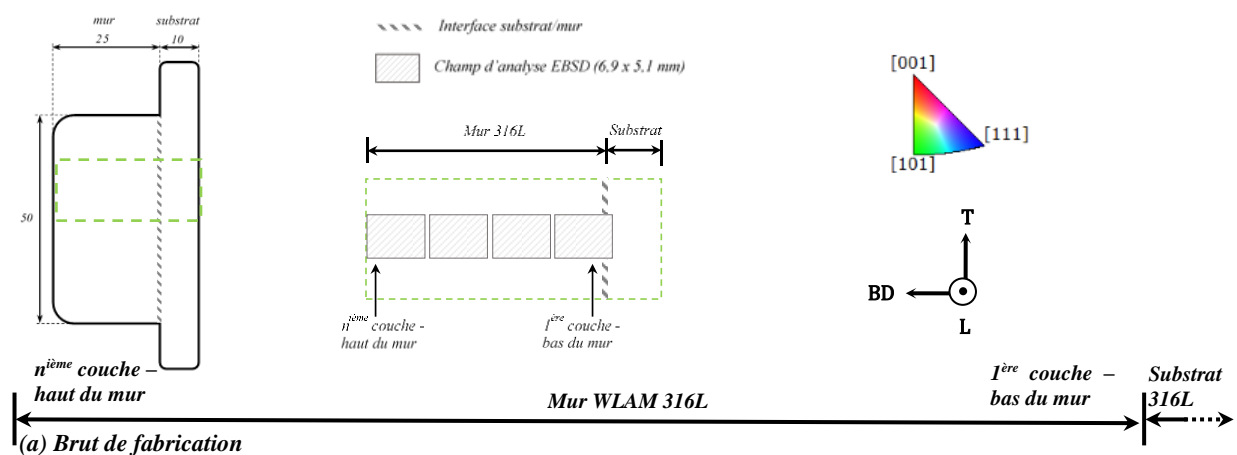
- [178] S.S. Manson, M.H. Hirschberg, The role of ductility, tensile strength and fracture toughness in fatigue, *Journal of the Franklin Institute* 290 (1970) 539–548. [https://doi.org/10.1016/0016-0032\(70\)90236-X](https://doi.org/10.1016/0016-0032(70)90236-X).
- [179] E. Pessard, Comportement anisotrope en fatigue des composants mécaniques forgés, *Sciences pour l'Ingénieur*, Université d'Angers, 2009.
- [180] Y. Murakami, S. Beretta, Small Defects and Inhomogeneities in Fatigue Strength: Experiments, Models and Statistical Implications, *Extremes* 2 (1999) 123–147. <https://doi.org/10.1023/A:1009976418553>.
- [181] R. Guerchais, Influence d'accidents géométriques et du mode de chargement sur le comportement en fatigue à grand nombre de cycles d'un acier inoxydable austénitique 316L, Thèse Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2014.
- [182] H. Kitagawa, Applicability of fracture mechanics to very small cracks or the cracks in the early stage, in: *Proc. 2nd Int. Conf. on Mechanical Behaviour of Materials*, 1976: pp. 627–631.
- [183] M. Maisonneuve, 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, Thèse Université PSL, 2020.
- [184] K. Kruska, Understanding the Mechanisms of Stress Corrosion Cracking, Thèse University of Oxford, 2012.
- [185] J. Chen, H. Bergqvist, D. Jadernas, G. Granath, High resolution electron microscopy study of the thin oxide films formed on type 316L stainless steel exposed under simulated BWR water chemistry conditions, in: *14th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System – Water Reactors*, Virginia Beach, Virginia, USA, 2009: pp. 604–613.
- [186] S.E. Ziemniak, M. Hanson, P.C. Sander, Electropolishing effects on corrosion behavior of 304 stainless steel in high temperature, hydrogenated water, *Corrosion Science* 50 (2008) 2465–2477.
- [187] T. Terachi, K. Fujii, K. Arioka, Microstructural Characterization of SCC Crack Tip and Oxide Film for SUS 316 Stainless Steel in Simulated PWR Primary Water at 320°C, *Journal of Nuclear Science and Technology* 42 (2005) 225–232.
- [188] C. Ma, Effect of polishing process on corrosion behavior of 308L stainless steel in high temperature water, *Applied Surface Science* 442 (2018) 423–436.
- [189] U. Ehrnstén, Chapter 2. Environmentally-assisted cracking of stainless steels in light water reactors, in: *Nuclear Corrosion*, 2020.
- [190] M. Bojinov, L. Chang, T. Saario, Z. Que, Corrosion of 316L stainless steel produced by laser powder bed fusion and powder metallurgy in pressurized water reactor primary coolant, *Materialia* 34 (2024) 102055.
- [191] B. Beverskog, I. Puigdomenech, Pourbaix Diagrams for the Ternary System of Iron-Chromium-Nickel, *Corrosion* 55 (1999) 1077–1087.
- [192] M. Meisnar, High-resolution Characterisation of Stress Corrosion Cracking, University of Oxford, 2015.
- [193] S. Lozano-Perez, E. Roberts, P. Karamched, Z. Shen, Quantification of SCC mechanisms in austenitic alloys under PWR primary water conditions, *Corrosion Reviews* (2024).
- [194] L. Martinelli, C. Desgranges, F. Rouillard, K. Ginestar, M. Tabarant, K. Rousseau, Comparative oxidation behaviour of Fe-9Cr steel in CO₂ and H₂O at 550 °C: Detailed analysis of the inner oxide layer, *Corrosion Science* 100 (2015) 253–266. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.07.032>.

- [195] Q. Xiao, J. Changheui, K. Chaewon, K. Hyunmyung, C. Junjie, B.L. Hyeon, Corrosion behavior of stainless steels in simulated PWR primary water: The effect of composition and matrix phases, *Corrosion Science* 177 (2020) 108991. <https://doi.org/doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108991>.
- [196] N. Otsuka, Y. Shida, H. Fujikawa, Internal-external transition for the oxidation of Fe-Cr-Ni austenitic stainless steels in steam, *Oxidation of Metals* 32 (1989) 13–45. <https://doi.org/10.1007/BF00665267>.
- [197] X.X. Yu, A. Gulec, C.M. Andolina, In Situ Observations of Early Stage Oxidation of Ni-Cr and Ni-Cr-Mo Alloys, *Corrosion Science* 74 (n.d.) 939–946.
- [198] K. Lutton Cwalina, C.R. Demarest, A.Y. Gerard, J.R. Scully, Revisiting the effects of molybdenum and tungsten alloying on corrosion behavior of nickel-chromium alloys in aqueous corrosion, *Solid State and Materials Science* 23 (2019) 129–141. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2019.03.002>.
- [199] L.L. Shreir, R.A. Jarman, G.T. Burstein, 1. Principles of Corrosion and Oxidation, in: *Corrosion*, 3rd ed., 1994: pp. 254–267.
- [200] V. Trindade, U. Krupp, Grain-Size Effects on the High-Temperature Oxidation Behaviour of Chromium Steels, *Oxidation of Metals* 73 (2010) 551–563.
- [201] H.D. Newell, Influence of Grain Size on the Properties and Corrosion Resistance of the 18-8 Iron-Chromium-Nickel Alloy for Elevated Temperature Service, *Trans. Am. Soc. Steel Treating* 19 (1932) 673–732.
- [202] W.W. Smeltzers, R.R. Haering, J.S. Kirkaldy, Oxidation of metals by short circuit and lattice diffusion of oxygen, *Acta Metallurgica* 9 (1961) 880–885.
- [203] T. Couvant, Corrosion sous contrainte en milieu primaire REP de l'acier inoxydable austénitique écroui 304L, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et Institut National Polytechnique de Grenoble, 2003.
- [204] D.M. Wright, The Effect of Cold Rolling on the Susceptibility of Austenitic Stainless Steel to Stress Corrosion Cracking in Primary Circuit Pressurised Water Reactor Environment, University of Manchester, Faculty of Engineering and Physical Sciences, 2012.
- [205] W. Ma, X. Li, Q. Wang, X. Jiang, Theoretical analysis of the effects of grain size and orientation on rail damage, *Engineering Fracture Mechanics* 259 (2022).
- [206] P. Combrade, 1-Environmentally Assisted Cracking: Some Critical Aspects, in: *Mechanis-Microstructure-Corrosion Coupling : Concepts, Experiments, Modeling and Cases*, Blanc C., Aubert I., Elsevier, Oxford, 2019: pp. 1–22.
- [207] Y. Fan, F. Wang, Y. Lu, T. Liu, T. Shoji, Effect of inhomogeneous microstructure on the stress corrosion cracking behavior of 316LN stainless steel weld joint under high-temperature and high-pressure water small punch test, *Corrosion Science* 229 (2024) 15.
- [208] L. Chang, J. Duff, M.G. Burke, F. Scenini, SCC Initiation in the Machined Austenitic Stainless Steel in 316L in Simulated PWR Primary Water, in: *18th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*. Portland, Oregon, USA, 2017: pp. 811–828.
- [209] M. Le Millier, O. Calonne, J. Crépin, C. Duhamel, L. Fournier, F. Gaslain, E. Hérissé, O. Toader, Y. Vidalenc, G.S. Was, Influence of strain localization on IASCC of proton-irradiated 304L stainless steel in simulated PWR primary water, in: *16th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, Asheville, North Carolina, USA, 2013.

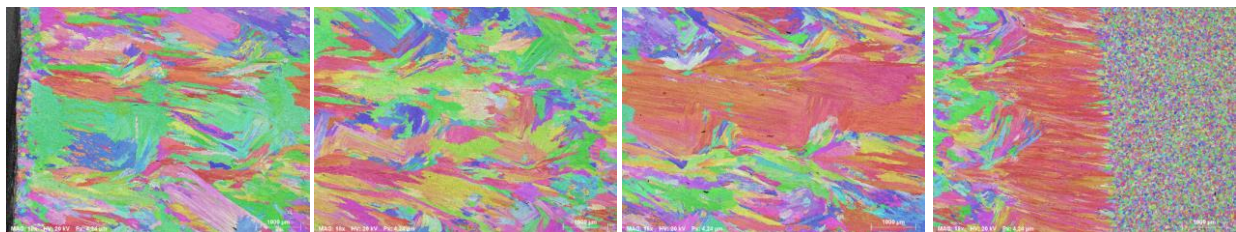
- [210] Y. Takayama, J.A. Szpunar, Stored Energy and Taylor Factor Relation in an Al-Mg-Mn Alloy Sheet Worked by Continuous Cyclic Bending, *Materials Transactions* 45 (2004) 2316–2325.
- [211] M. Maisonneuve, C. Duhamel, C. Guerre, J. Crépin, I. de Curières, Effect of Aerated Transients on Oxidation and SCC of Stainless Steels in PWR Primary Water, in: *19th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, Boston, Massachusetts, USA, 2019: pp. 986–999.
- [212] F. Abdi, A. Eftekharian, D. Huang, R.B. Rebak, M. Rahmane, V. Sundararaghavan, A. Kanyuck, S.K. Gupta, S. Arul, V. Jain, Y. Hu, K. Nikbin, Grain boundary engineering of new additive manufactured polycrystalline alloys, *Forces in Mechanics* 4 (2021) 100033. <https://doi.org/10.1016/j.finmec.2021.100033>.

Annexes

Annexe 1 : EBSD le long de la direction de fabrication (BD) des échantillons WLAM et WAAM à l'état brut, détensionné et hypertrempé.

316L WLAM

(b) Détensionné



(c) Détensionné + Hypertrempé

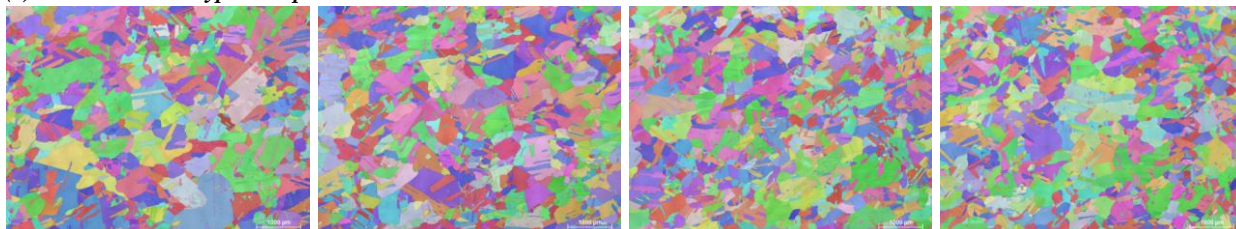


Figure 1 : Evolution de l'orientation locale le long du mur en acier 316L élaboré par WLAM - Cartographies d'orientation des plans $\{hkl\}$ de la phase austénitique γ suivant la direction de fabrication BD (a) Brut de fabrication WLAM, (b) Détensionné 400°C-2h et (c) D+ hypertrempé, 1200°C-3h.

316L WAAM

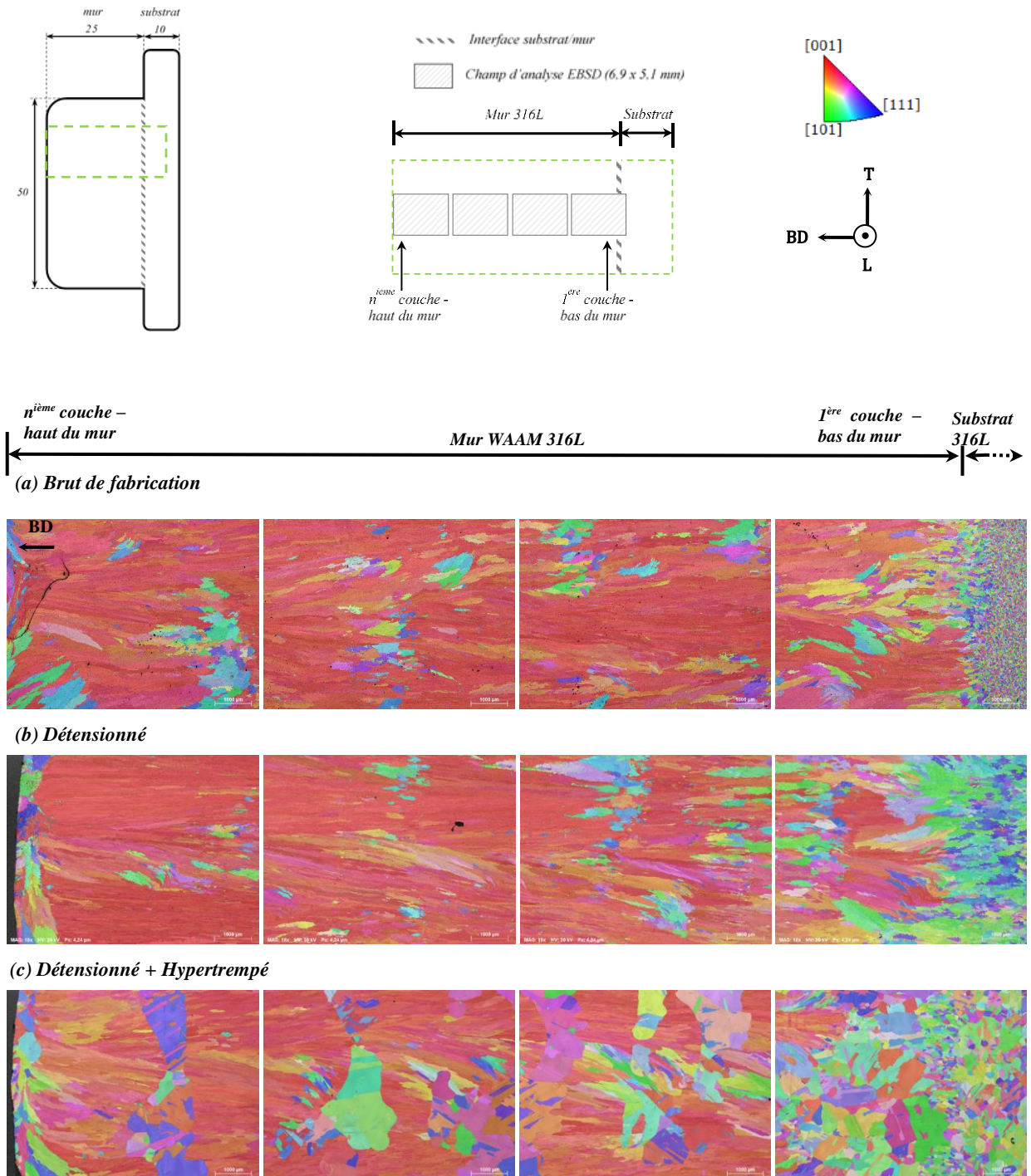
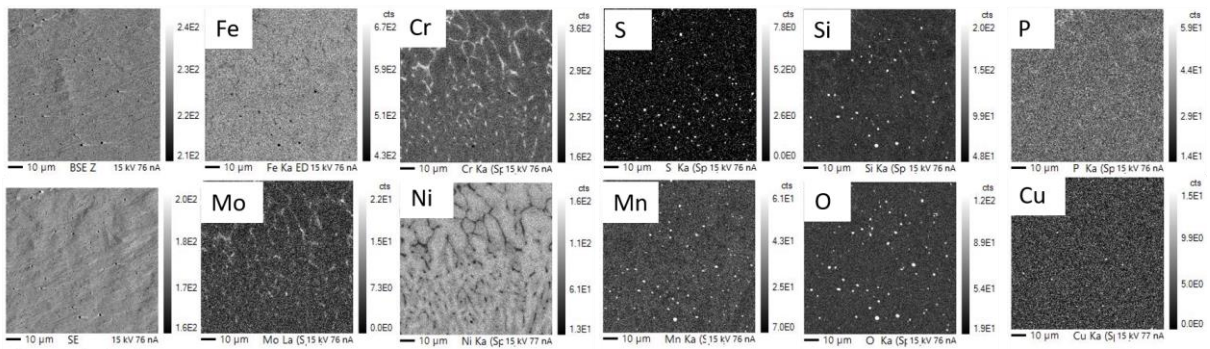


Figure 2 : Evolution de l'orientation locale le long du mur en acier 316L élaboré par WAAM - Cartographies d'orientation des plans $\{hkl\}$ de la phase austénitique γ suivant la direction de fabrication BD (a) Brut de fabrication WAAM, (b) Détensionné 400°C-2h et (c) D+ hypertrempé, 1200°C-3h.

Annexe 2 : Analyses en microsonde de Castaing des échantillons WAAM-D, WAAM-H, WLAM-D et WLAM-H.

Bas du bain de fusion



Cœur du bain

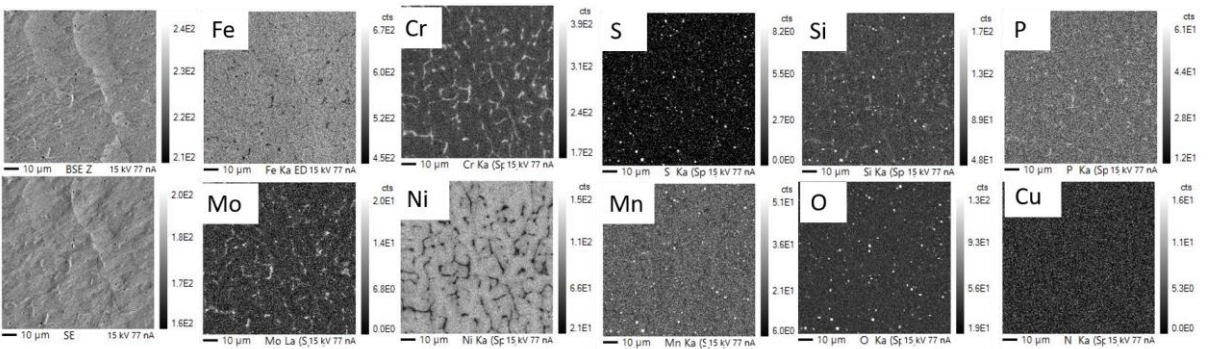
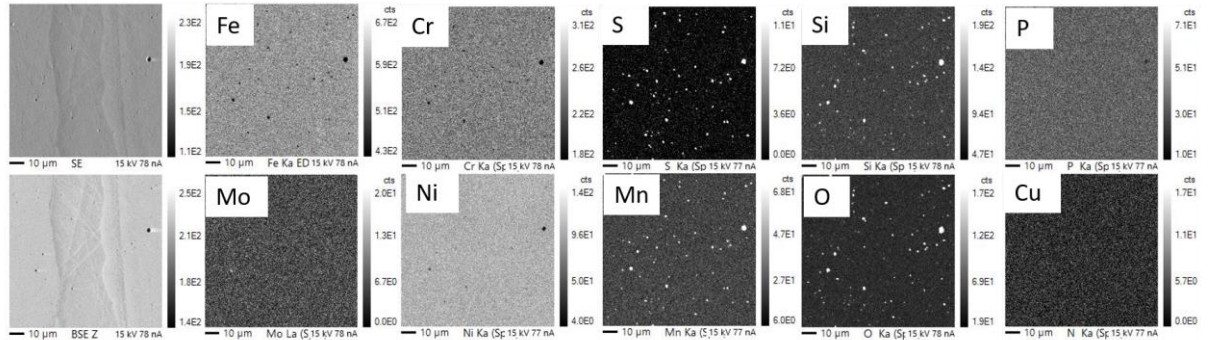


Figure 3 : Cartographies des éléments Fe, Cr, S, Si, P, Mo, Ni, Mn, O et Cu acquises par WDS sur un échantillon WAAM-D au bas et au cœur du bain de fusion.

Bas du bain de fusion



Cœur du bain

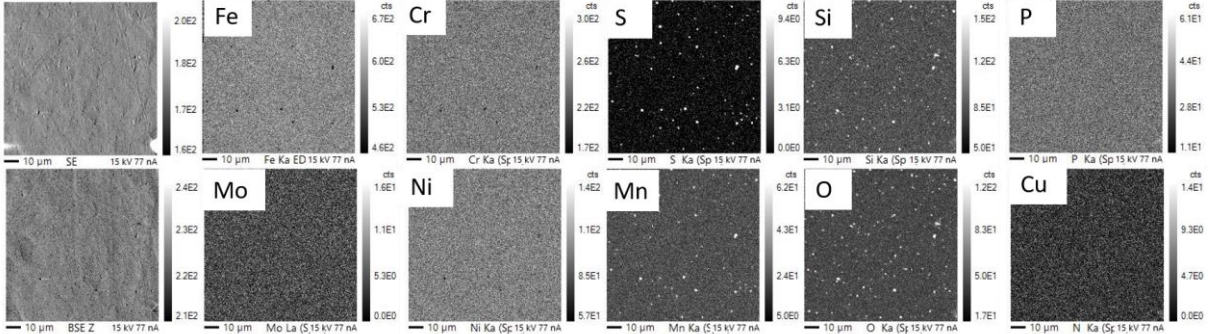
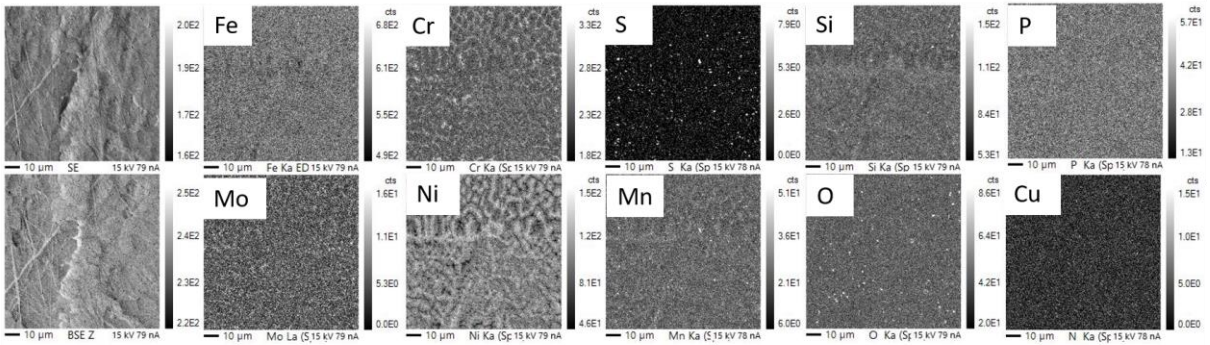


Figure 4 : Cartographies des éléments Fe, Cr, S, Si, P, Mo, Ni, Mn, O et Cu acquises par WDS sur un échantillon WAAM-H au bas et au cœur du bain de fusion.

Bas du bain de fusion



Cœur du bain

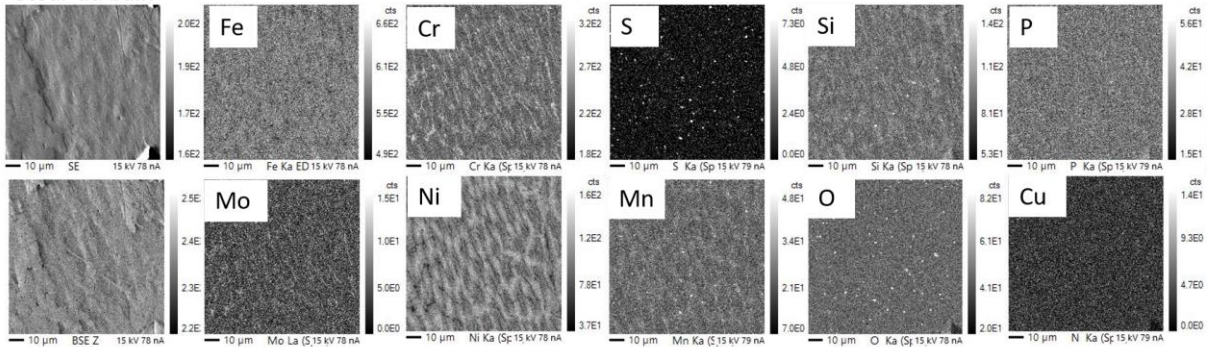
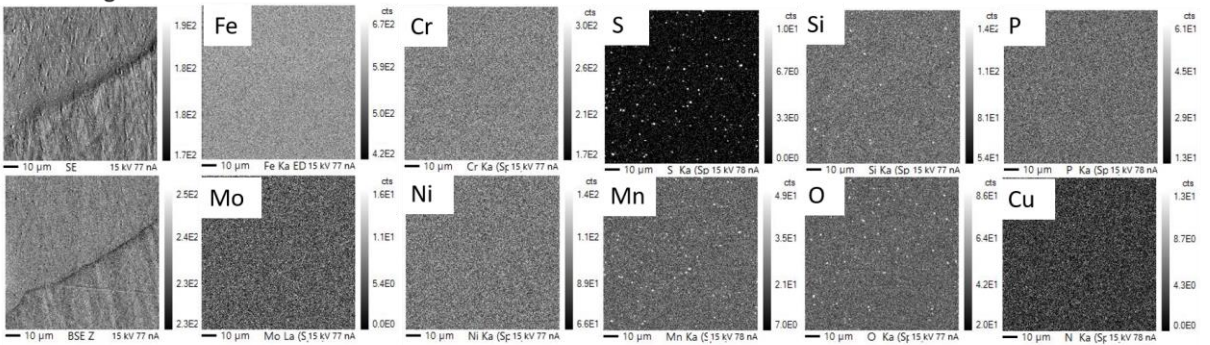


Figure 5 : Cartographies des éléments Fe, Cr, S, Si, P, Mo, Ni, Mn, O et Cu acquises par WDS sur un échantillon WLAM-D au bas et au cœur du bain de fusion.

Joint de grain



Cœur du grain

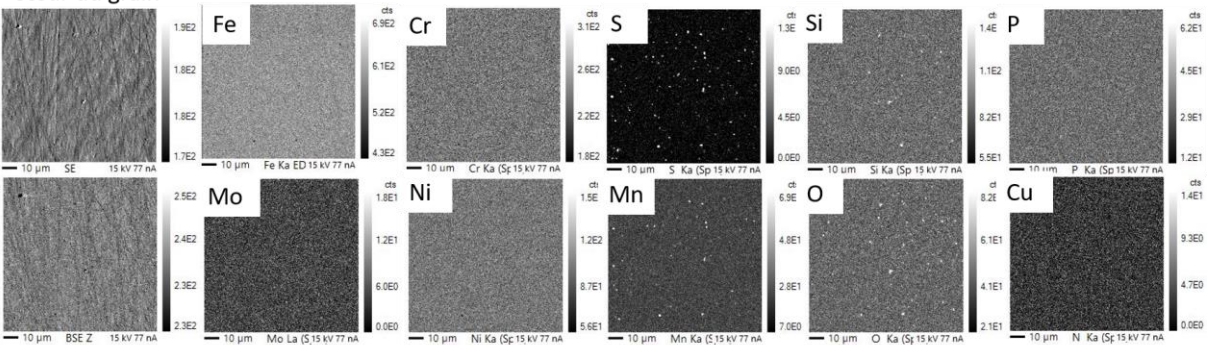


Figure 6 : Cartographies des éléments Fe, Cr, S, Si, P, Mo, Ni, Mn, O et Cu acquises par WDS sur un échantillon WLAM-H au bas et au cœur du bain de fusion.

Annexe 3 : Cartographies SAT des éléments P, Mo, C et B au joint de grain austénitique d'échantillons 316L WLAM-H.

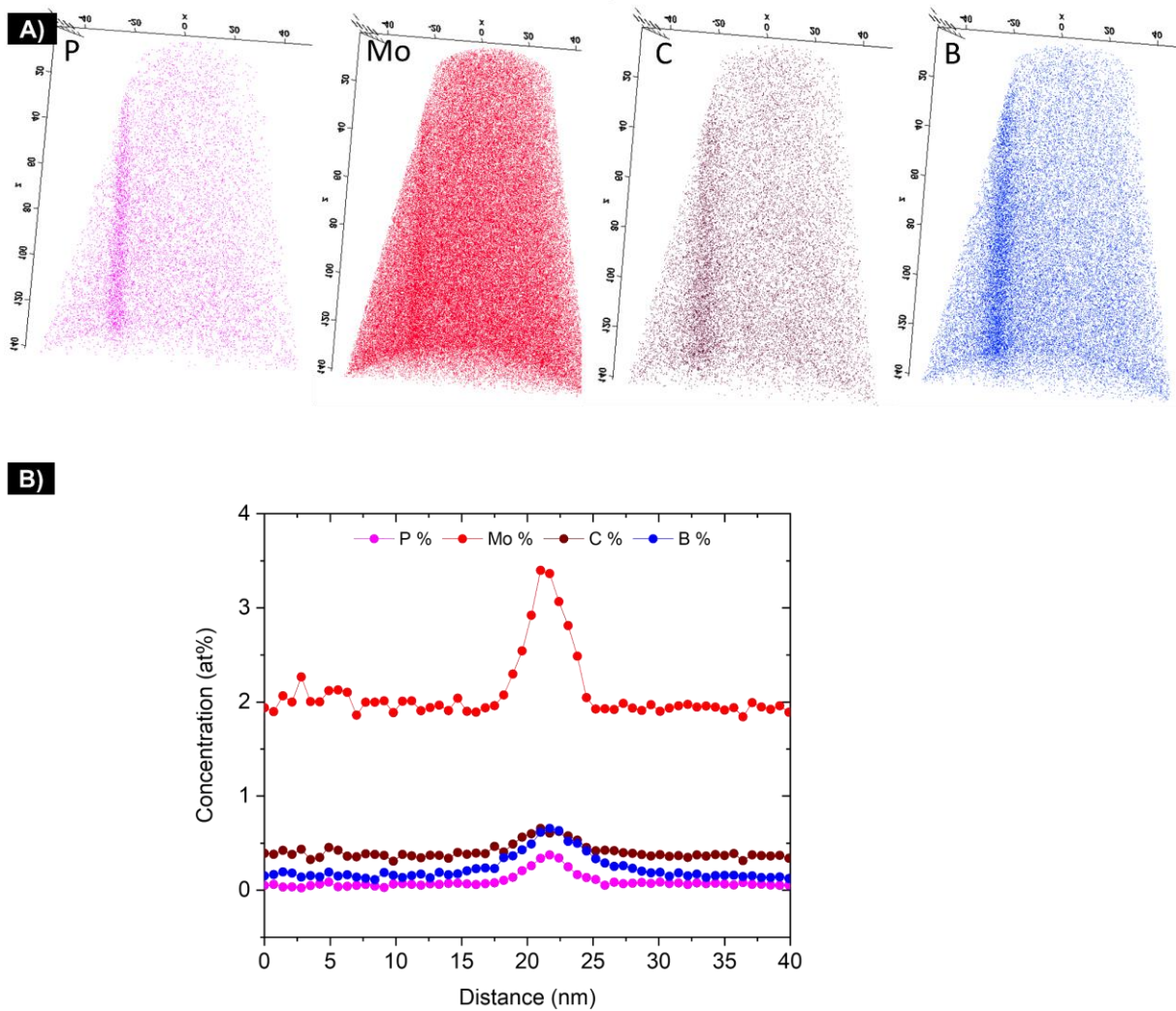
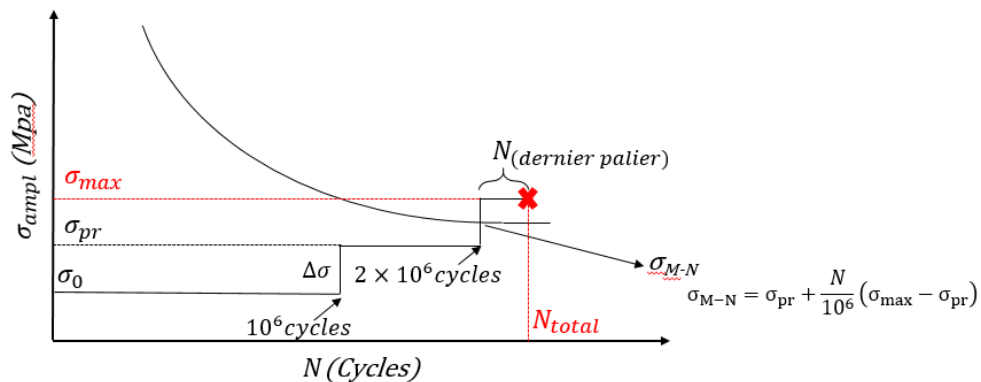


Figure 7 : (a) Cartographies chimiques obtenues par SAT à partir de l'analyse d'une pointe du 316L WLAM-H au joint de grains . (b) Profil de composition chimique (at %) des éléments P, Mo, C et B au joint de grains.

Annexe 4 : Résultats des essais de fatigue à grand nombre des cycles

Condition	σ_0 (MPa)	Step	σ_{max} (MPa)	N(cycles)	$\sigma_{max,M-N}$ (MPa)	N_{total} (Cycles)	$\sqrt{\text{area}}$ (μm)
WLAM-D	320	6	420	243515	405	6,24E+06	87
	340	4	400	385237	388	4,39E+06	81
	320	6	420	999551	420	7,00E+06	101
	200	8	340	103384	322	8,10E+06	198
	280	7	400	556183	391	7,56E+06	0
	320	6	420	921477	418	6,92E+06	57
WAAM-D	340	3	380	332803	367	3,33E+06	19
	200	8	360	484878	350	8,48E+06	0
	340	3	380	702898	374	3,70E+06	0
	320	4	380	78581	362	4,08E+06	0
	340	2	360	14073	340	2,01E+06	0
	320	4	380	470364	369	4,47E+06	0
WLAM-H	220	3	260	299952	246	3,30E+06	210
	220	3	260	519705	250	3,52E+06	160
	240	4	300	160956	283	4,16E+06	37
	220	3	260	701001	254	3,70E+06	104
	220	3	260	952976	259	3,95E+06	118
	220	4	280	922813	278	4,92E+06	150
WAAM-H	220	5	300	470221	289	5,47E+06	0
	260	4	320	263696	305	4,26E+06	0
	260	3	300	723146	294	3,72E+06	0
	280	1	280	733228	275	1,73E+05	0
	280	2	300	519929	290	2,52E+06	0
	280	2	300	299878	286	2,30E+06	79



Annexe 5 : Profils EDS en avant des pénétrations intergranulaires d'oxyde.

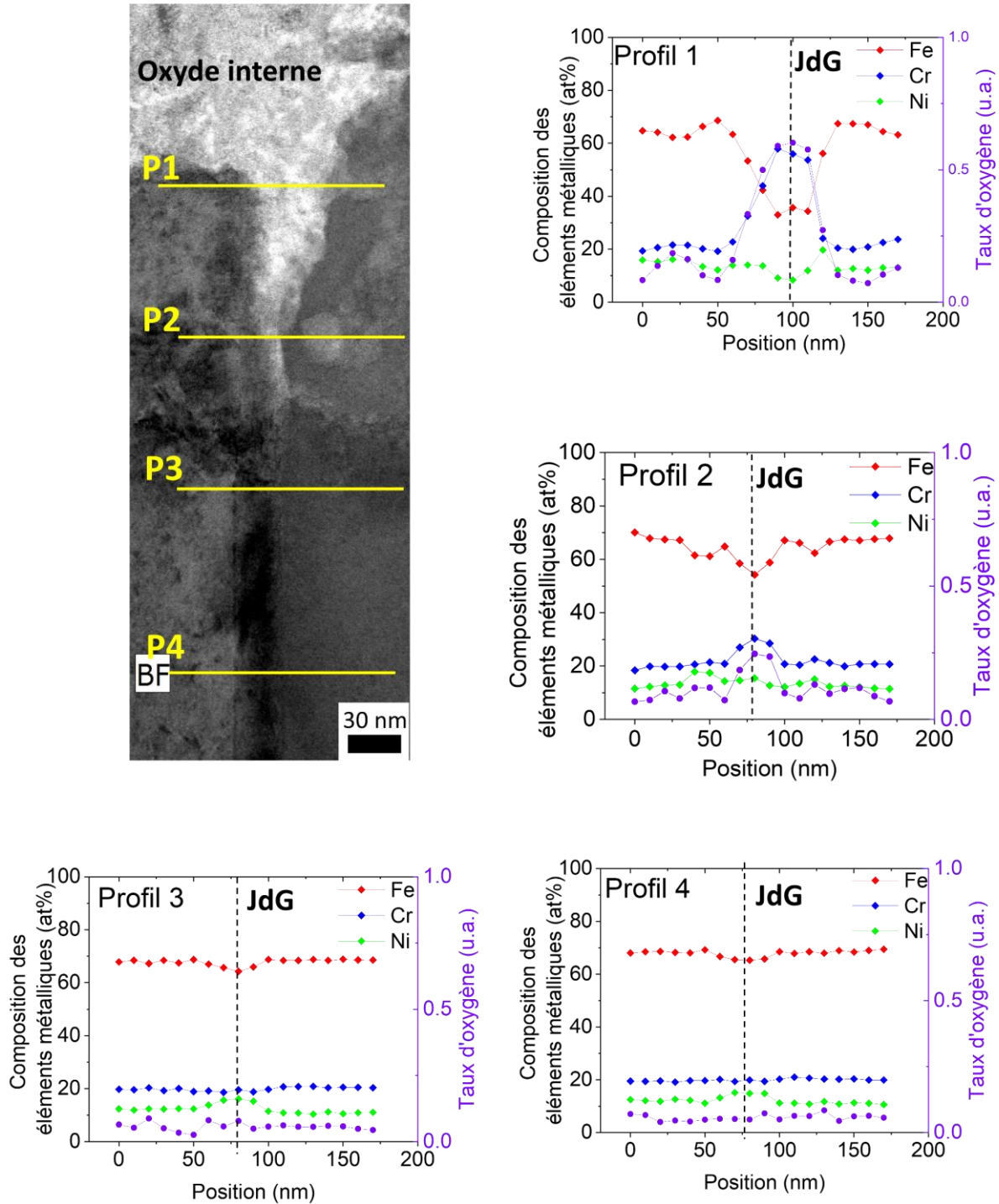


Figure 8 : Micrographie MET-BF au joint de grains avec repérage des profils EDS dans un échantillon WLAM-D. Profils EDS des éléments métalliques majoritaires (Fe, Cr, Ni) au joint de grain sur une pénétration intergranulaire d'oxyde (droite). Représentation de la teneur en unités arbitraires.

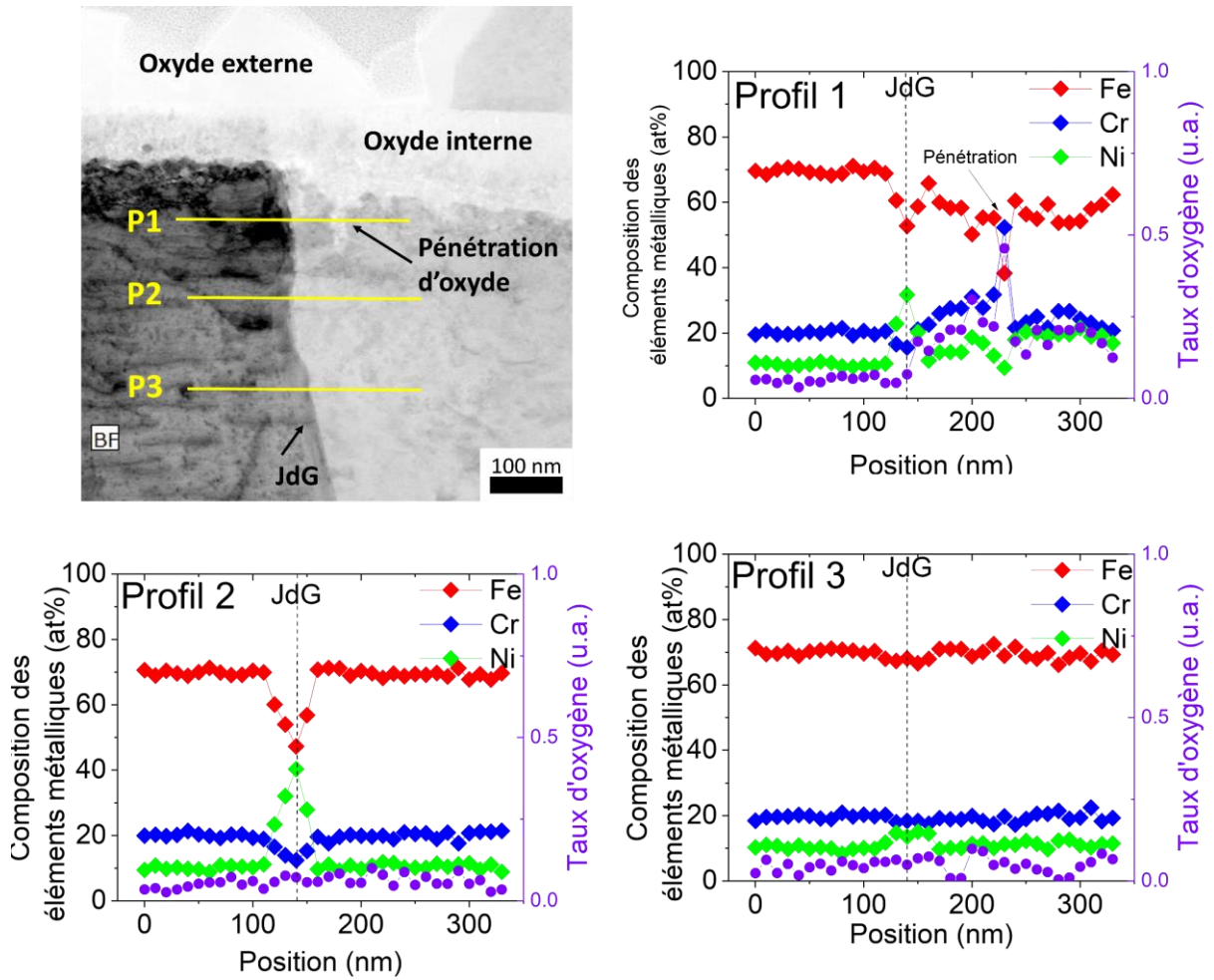


Figure 9 : Micrographie MET-BF au joint de grains avec repérage des profils EDS dans un échantillon WAAM-D. Profils EDS des éléments métalliques majoritaires (Fe, Cr, Ni) au joint de grain sur une pénétration intergranulaire d'oxyde. Représentation de la teneur en oxygène en unités arbitraires.

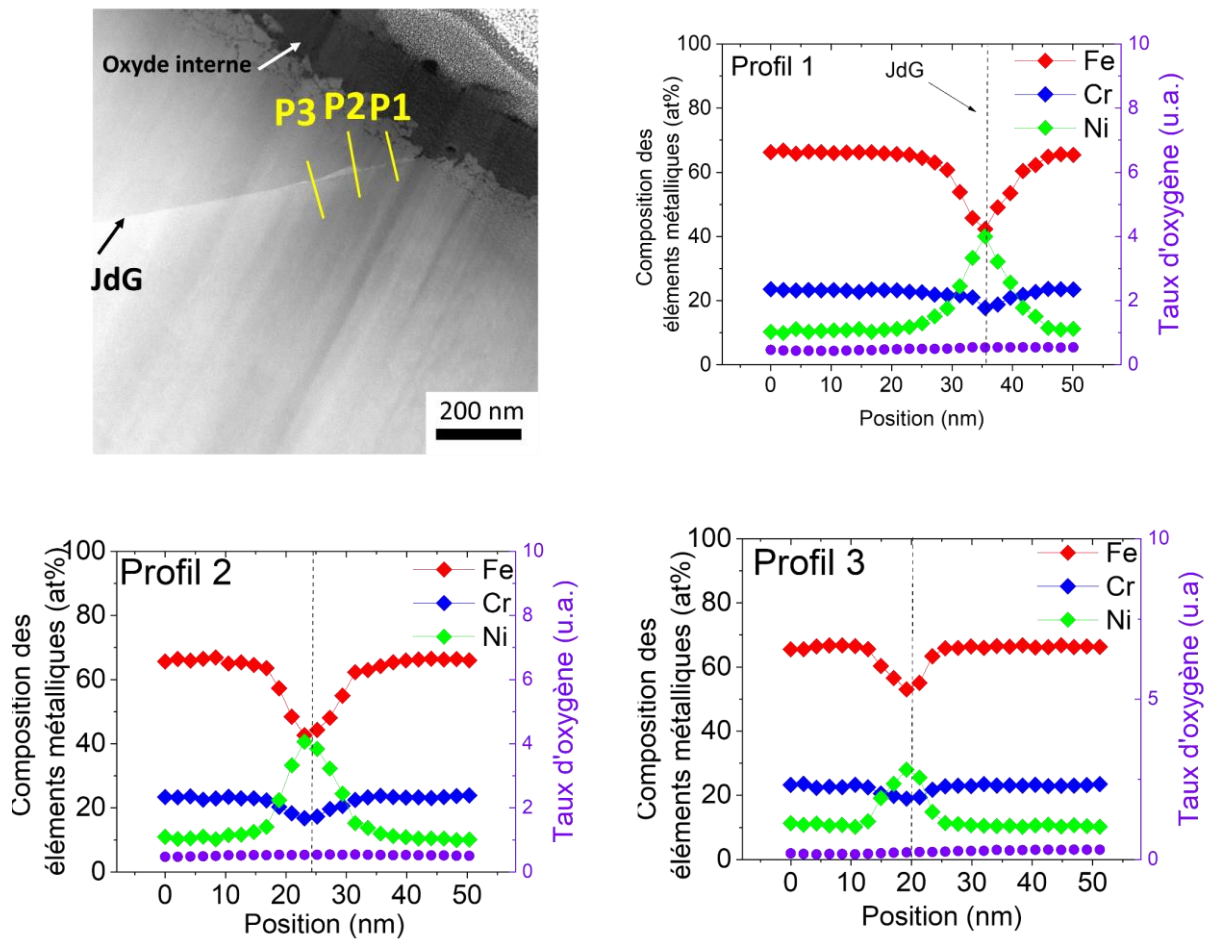


Figure 10 : Micrographie MET-HAADF au joint de grains avec repérage des profils EDS dans un échantillon WAAM-H. Profils EDS des éléments métalliques majoritaires (Fe, Cr, Ni) au joint de grain sur une pénétration intergranulaire d'oxyde. Représentation du taux d'oxygène.

Résumé :

La fabrication additive (FA) est un procédé de fabrication prometteur, notamment parce qu'il permet de minimiser l'utilisation des ressources pour l'élaboration de pièces métalliques complexes, l'ajout de fonctionnalités et la réparation des composants. Les techniques de FA par dépôt fil tels que l'arc-fil (WAAM) et le laser-fil (WLAM) sont envisagées pour la fabrication de composants de réacteurs à eau sous pression (REP). Cependant, un important travail de qualification reste nécessaire pour leur utilisation.

Les aciers inoxydables présentent un bon comportement en corrosion généralisée dans l'eau à haute température mais il existe des conditions pour lesquelles ils sont sensibles à la fissuration par corrosion sous contrainte (CSC) dans le circuit primaire des REP. À ce jour, peu d'études ont été réalisées sur le comportement des aciers inoxydables élaborés par FA dans l'environnement nucléaire et notamment dans le milieu primaire REP. Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est d'établir une relation entre la microstructure et la sensibilité à la CSC de l'acier inoxydable 316L élaboré par les procédés de fabrication additive WAAM et WLAM.

L'influence des traitements thermiques de détensionnement et d'hypertrempe sur la microstructure et les propriétés mécaniques des matériaux FA a été évaluée. Les propriétés microstructurales et mécaniques en traction et en fatigue des aciers WAAM et WLAM ont été comparées à celles d'un acier inoxydable 316L conventionnel. Les essais d'exposition en milieu primaire REP simulé ont révélé un comportement en corrosion similaire à celui de l'acier inoxydable conventionnel, avec notamment la formation d'une couche d'oxyde de surface duplex et protectrice, et la présence de pénétrations d'oxyde intergranulaires. Des essais de CSC ont montré que le traitement hypertrempe à 1200°C pendant 3 heures diminue la résistance à la fissuration intergranulaire (IGSCC) des matériaux WAAM et WLAM lors d'essais à déplacement imposé (U-bends). Parallèlement, des essais de traction lente ont permis d'étudier les premiers stades de l'amorçage des fissures de CSC. Des amorces de fissures intergranulaires ont été identifiées dans les matériaux FA hypertrempés, alors que des amorces transgranulaires ont été observées dans les matériaux détensionnés. Il semblerait que la ferrite δ , uniquement présente dans les matériaux FA détensionnés, puisse favoriser une fissuration transgranulaire.

Bien que ce travail apporte de premiers résultats sur l'oxydation et le comportement en CSC de l'acier 316L obtenu par les procédés WAAM et WLAM en milieu primaire REP, des travaux complémentaires restent essentiels pour qualifier et optimiser les procédés de fabrication et les traitements thermiques, afin d'assurer la fiabilité de ces matériaux pour un usage en environnement REP.

Mots clés : Fabrication additive, Corrosion sous contrainte, Acier inoxydable, Oxydation, Réacteurs à eau sous pression, WAAM/WLAM

Abstract:

Additive Manufacturing (AM) is a promising manufacturing process, as it minimizes the use of resources for the production of complex parts, the addition of functionalities and the repair of components. Wire feed AM techniques such as Wire Arc Additive Manufacturing (WAAM) and Wire Laser Additive Manufacturing (WLAM) are being investigated for the manufacture of Pressurized Water Reactor (PWR) components. However, considerable qualification work is still required.

Stainless steels exhibit a good corrosion behavior in high-temperature water, but cases of stress corrosion cracking (SCC) have been observed in the primary circuit of PWRs. To date, few studies have been carried out on AM stainless steels behavior in the nuclear environment, particularly in the PWR primary water. In this context, the thesis aims to establish a relationship between the microstructure and the susceptibility to SCC of 316L stainless steel produced by the WAAM and WLAM processes.

The influence of stress-relieving and solution annealing heat treatments on the microstructure and mechanical properties of AM materials has been assessed. The microstructural, tensile and fatigue properties of the WAAM and WLAM specimens have been compared to those of a conventional manufactured 316L stainless steel. Oxidation tests revealed similar corrosion behavior between WAAM, WLAM and conventional stainless steels. SCC tests on U-bend specimens showed that solution annealing at 1200°C for 3 hours reduced the resistance to intergranular SCC (IGSCC) of WAAM and WLAM materials. In parallel, slow strain rate tensile tests were used to study the early stages of crack initiation. IGSCC-type crack initiations were identified in the solution annealed materials and transgranular crack initiation (TGSCC) in the stress-relieved materials. It is believed that the dendrites of δ ferrite, only found in AM stress-relieved materials, may affect the cracking mode, thereby leading to transgranular cracks.

Although this work provides an overview of the oxidation and SCC initiation stage of 316L stainless steel produced by the WAAM and WLAM processes in PWR primary water, further work remains essential to qualify and optimize the manufacturing processes and heat treatments to ensure the reliability of these materials in the PWR environment.

Keywords : Additive Manufacturing, Stress Corrosion Cracking, Stainless Steel, Oxidation, Pressurized Water Reactors, WAAM/WLAM