



**HAL**  
open science

## Acier inoxydable résistant au vieillissement pour boulonnerie nucléaire

R. Cozar, L. Trepied, Danièle Wagner, Yves Meyzaud

► **To cite this version:**

R. Cozar, L. Trepied, Danièle Wagner, Yves Meyzaud. Acier inoxydable résistant au vieillissement pour boulonnerie nucléaire. Bulletin du cercle d'études des métaux, 1987, 15 (13), pp.71-78. hal-01863613

**HAL Id: hal-01863613**

**<https://hal.parisnanterre.fr/hal-01863613>**

Submitted on 3 Sep 2018

**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.

ACIER INOXYDABLE MARTENSITIQUE RESISTANT AU VIEILLISSEMENT  
POUR BOULONNERIE NUCLEAIRE

R. COZAR\*, L. TREPIED\*, D. WAGNER\*\* et Y. MEYZAUD\*\*

1 - INTRODUCTION

Une première étude prospective (1 à 3) sur le vieillissement d'aciers inoxydables martensitiques à moyenne et haute résistance pour boulonnerie nucléaire, dans le domaine de température 300 à 450 °C, a permis de définir des critères de choix qui conduisent naturellement à proposer l'acier Z3CND 13-08 comme nuance susceptible de conserver une bonne ténacité après des maintiens pouvant atteindre 40 ans à 300 °C environ, au contact de l'eau de refroidissement primaire des centrales PWR.

En effet sa composition (tableau 1) permet d'envisager :

- une basse température de transition de résilience après un revenu à température voisine de 600 °C, optimale pour la résistance à la corrosion sous tension ( $C \approx 0,03 \%$ ,  $Ni \approx 8 \%$  et  $\gamma \approx 15 \%$  à  $20 \%$ )
- une limitation du vieillissement par précipitation de la phase  $\alpha'$  riche en Cr ( $Cr \approx 12,5 \%$ ) et par fragilisation de revenu réversible ( $Mo \approx 2 \%$ )
- un niveau de caractéristiques de traction suffisant pour des applications de boulonnerie nucléaire ( $R_{0,002} \geq 790 \text{ MPa}$  ;  $R_m \geq 960 \text{ MPa}$ ) grâce au durcissement structural provoqué par la précipitation de la phase NiAl au cours du revenu ( $Al \approx 1 \%$ ).

En fait ce matériau, dont nous avons présenté par ailleurs (4) la métallurgie et un certain nombre d'applications aéronautiques, possède des caractéristiques mécaniques surabondantes, même après un revenu à 600 °C qui produit environ 20 % d'austénite de réversion (tableau 2). L'écart de caractéristiques avec l'acier Z3CND 13-04 insuffisamment résistant pour toutes les applications de boulonnerie nucléaire (tableau 2), est principalement imputable au durcissement structural de l'acier Z3CND 13-08.

Afin d'obtenir le meilleur compromis "résistance-ténacité" à l'état initial revenu, il apparaît judicieux de rechercher un niveau de résistance peu supérieur aux valeurs spécifiées afin de bénéficier d'une température de transition de résilience initiale suffisamment basse pour que l'augmentation inévitable de cette température de transition en service n'entraîne pas un niveau de résilience inférieur à  $7,5 \text{ daJ/cm}^2$  dans le domaine des températures de fonctionnement pendant la durée de vie de la centrale. Ceci nous a conduit à étudier des coulées à teneurs en aluminium plus faibles (jusqu'à 0,3 %) que celles spécifiées pour cette nuance ( $0,9 \% < Al < 1,35 \%$ ), pour déterminer l'influence de cet élément sur les caractéristiques déjà citées (traction, résilience, taux d'austénite de réversion à l'état revenu au voisinage de 600 °C ; influence d'un vieillissement à 400 °C) afin de définir une composition optimale pour l'application visée.

2 - MATERIAUX ET METHODES D'ETUDE

Nous avons étudié 4 coulées élaborées sous vide dans un four de la-

\* IMPHY S.A. - Centre de Recherches - 58160 IMPHY

\*\* FRAMATOME - Département Matériaux - Tour Fiat - Cédex 16

92084 PARIS-la-DEFENSE

boratoire de 50 kg et transformées par forgeage puis laminage à chaud en barres de diamètre 15 mm. Les teneurs en aluminium de ces 4 coulées sont comprises entre 0,30 % (repère 5 - tableau 3) et 0,93 % (repère 2). Les caractéristiques de ces produits ont été comparées à celles déterminées pour une coulée industrielle classique ( $Al = 1,03 \%$  - repère 1 au tab. 3) élaborée et refondue sous vide (VIM + VAR) et transformée également par forgeage puis laminage à chaud en barres de diamètre 30 mm. Les barres de ces 5 coulées ont subi un même traitement initial d'austénitisation à 930 °C pendant 1 heure, suivi d'une trempe huile, puis aussitôt d'un passage à l'eau froide ( $\theta < 15 \text{ }^\circ\text{C}$ ) pour limiter la teneur en austénite résiduelle ( $\gamma < 5 \%$  ;  $138 \text{ }^\circ\text{C} \leq M_s \leq 160 \text{ }^\circ\text{C}$ ). La taille du grain austénitique est comprise entre 7 et 8,5 (norme AFNOR) après ce traitement.

Les analyses chimiques complètes de ces 5 coulées déterminées sur demi-produits forgés sont données au tableau 3.

Cette étude se divise en 2 parties :

- 1ère partie : influence de la température de revenu (maintien 4 heures) entre 560 °C et 640 °C sur les propriétés de traction, de résilience (courbe de transition) et le taux d'austénite de réversion afin de déterminer, pour chaque composition, un traitement de revenu optimal compte-tenu de l'application envisagée.
- 2ème partie : influence d'un vieillissement à 400 °C\* sur l'évolution de la dureté (jusqu'à 10 000 heures de maintien) et sur les caractéristiques de traction et de résilience (pour 5000 heures de maintien).

Dans cette communication nous présentons les résultats obtenus à ce jour : l'étude du revenu (1ère partie) pour les aciers 1 à 4 (tableau 3) et le suivi du vieillissement à 400 °C par mesures de dureté (2ème partie) pour l'acier 1.

3 - ETUDE DU REVENU ENTRE 560 °C et 640 °C

3.1. Caractéristiques de traction (figure 1)

Pour toutes les compositions  $R_m$  et  $R_{0,002}$  décroissent quand la température de revenu passe de 560 °C à 620 °C alors que l'évolution de ces valeurs est faible entre 620 °C et 640 °C. L'écart entre  $R_m$  et  $R_{0,002}$ , inférieur à 50 MPa pour les revenus à 560 °C et 580 °C, augmente pour  $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$  (80 à 170 MPa) et surtout pour  $T = 620$  et  $640 \text{ }^\circ\text{C}$  (320 à 430 MPa). On remarquera que pour toutes les températures de revenu, ces caractéristiques sont logiquement d'autant plus faibles que la teneur en aluminium est basse.

3.2. Courbes de transition de résilience KCV

Pour chaque composition et chaque température de revenu, nous avons tracé des courbes de transition de résilience comparables à celles reportées

\* Nous avons montré par ailleurs (2) que l'équivalence "temps-température" pour le vieillissement des aciers inoxydables martensitiques permet de prédire le comportement de ces aciers à 300 °C pendant la durée de vie d'une centrale d'après les résultats obtenus sur échantillons vieillis à 400 °C pendant 5000 à 10 000 heures.

aux figures 2 et 3 pour les aciers à 0,53 % et 1,03 % d'aluminium. On note que la teneur en Al a peu d'influence sur le palier supérieur de résilience, alors que la température de transition ( $\theta_T$ ) mesurée au demi-niveau ductile est nettement plus basse pour l'acier 4 à Al = 0,53 % (écart voisin de 110 °C pour T = 600 °C). La figure 4 montre, pour chaque acier, la décroissance de  $\theta_T$  quand la température de revenu augmente et que la teneur en aluminium diminue.

### 3.3. Austénite de réversion

Dans le domaine de températures de revenu exploré, en plus de la précipitation de la phase NiAl dans la martensite, de l'austénite de réversion se forme aux joints des lattes de martensite (4). La figure 5 montre que, pour un même acier, le taux d'austénite passe par un maximum au voisinage de T = 620 °C et que  $\gamma$  est généralement d'autant plus élevé pour un même revenu que la teneur en Al est faible. Les mesures à la température ambiante mettent donc en évidence que l'austénite enrichie en Ni, formée au cours du traitement, reste stable après le refroidissement jusqu'à T ≈ 610 °C. Au-delà une partie de cette austénite se transforme en martensite au refroidissement.

### 3.4. Discussion des résultats

L'augmentation importante de l'écart entre  $R_m$  et  $R_{0,002}$  pour T ≥ 600 °C (figure 1) est une conséquence de la présence d'une quantité importante d'austénite de réversion non durcie qui abaisse fortement la limite d'élasticité. Pour T = 640 °C, la formation de martensite fraîche au refroidissement a tendance à stabiliser  $R_m$  et  $R_{0,002}$  par rapport à T = 620 °C.

Par ailleurs la diminution de la teneur en Al entraîne, pour un même traitement de revenu, une fraction volumique de phase NiAl précipitée plus faible, donc une teneur en Ni en solution solide plus élevée. Ceci provoque un abaissement de la température AC1 (transformation  $\alpha \rightarrow \gamma$  au chauffage) et explique ainsi l'augmentation du taux d'austénite de réversion quand la teneur en Al diminue (figure 5).

L'abaissement de la température de transition de résilience quand Al diminue et T augmente (figure 4) est une conséquence de l'évolution de la microstructure qui agit sur l'aptitude à la déformation plastique (diminution du durcissement de la martensite par Ni Al et adoucissement de l'acier par augmentation du taux d'austénite). La figure 7 montre que, dans l'espace " $R_{0,002}/\theta_T$ ", les points correspondant à chaque composition sont quasiment situés sur un segment de droite dont les extrémités se déplacent vers des valeurs de  $R_{0,002}$  et  $\theta_T$  d'autant plus faibles que Al diminue. On notera cependant que, pour un même niveau de limite d'élasticité, le gain en  $\theta_T$  devient important pour l'acier 4 à teneur en Al la plus basse (0,53 %).

### 3.5. Choix du traitement de revenu optimal pour chaque acier

Ce choix tient compte des spécifications sur  $R_m$  et  $R_{0,002}$  et d'une limitation du taux d'austénite de réversion que nous avons arbitrairement fixée à 20 %. En ce qui concerne les contraintes sur  $R_m$  et  $R_{0,002}$ , nous avons choisi une température de revenu T permettant de satisfaire aux spécifications en tenant compte de la dispersion industrielle inévitable sur la teneur en Al ( $\pm 0,1$  %) et sur T ( $\pm 5$  °C). Le tableau 4, où nous avons résumé l'ensemble des caractéristiques mesurées pour les valeurs de T choisies dans chaque cas, montre qu'en fait c'est la limitation de la teneur en aus-

ténite qui fixe la température de revenu pour les aciers 1 à 3. Seule la température de l'acier 4 (Al = 0,53 %) est limitée par  $R_m$ .

On notera dans le tableau 4 que, pour des caractéristiques de traction comparables, le gain en  $\theta_T$  est de 45 °C quand on passe de 1,03 % à 0,53 % d'aluminium et également que la variation de  $\theta_T$  ( $\Delta\theta_T$ ) résultant d'une éventuelle dispersion de la température de revenu ( $\pm 5$  °C) n'est que de 10 °C pour Al = 0,53 % contre 35 °C pour Al = 1,03 %.

### 4 - CINÉTIQUE DE VIEILLISSEMENT A 400 °C POUR Al = 1,03 %

Comme cela avait déjà été observé à 450 °C pour cette même nuance et pour l'acier Z4CNU 15-04 à durcissement structural, la dureté augmente dès les premières heures de maintien (figure 6) contrairement aux autres aciers martensitiques étudiés où l'augmentation n'est perceptible qu'après 50 ou 100 heures de vieillissement (1,2). La forme de la courbe de la figure 6 laisse supposer un double mécanisme de vieillissement, le premier actif jusqu'à environ 1000 heures de maintien qui est attribué au complément de précipitation de la phase NiAl à 400 °C, l'autre surtout efficace entre 1000 et 5000 heures de maintien étant dû à la précipitation de la phase  $\alpha'$  riche en Cr.

### 5 - CONCLUSIONS ET POURSUITE DE L'ETUDE

Pour le niveau de caractéristiques de traction exigé en boulonnerie nucléaire cette étude montre que, par rapport à l'acier Z3CND4 13-08 classique (Al ≈ 1 %), la diminution jusqu'à 0,5 % environ de la teneur en aluminium entraîne un abaissement voisin de 50 °C de la température de transition  $\theta_T$  à l'état revenu et également une diminution importante de la dispersion sur  $\theta_T$  produite par un éventuel écart sur la température de revenu.

Dans la suite de l'étude nous allons explorer la possibilité d'utiliser des teneurs encore plus basses en Al (c.f. acier 5 à Al = 0,3 %) et/ou des traitements de revenu comprenant un palier à des températures plus élevées que celles fixées au paragraphe 3.5., suivi d'un refroidissement lent à 400 °C ou 300 °C pour compléter la précipitation de Ni Al : ceci devrait permettre d'une part de respecter facilement les spécifications en  $R_m$  et  $R_{0,002}$  à l'état revenu et d'autre part d'éviter, en totalité ou partie, le vieillissement dû à la précipitation de NiAl en service. Enfin, comme pour l'application aéronautique (4), nous testerons l'effet d'un double traitement d'austénitisation (930 °C 1h RA + 820 °C 1h RA par exemple) qui, en affinant la taille du grain austénitique et/ou la taille des lattes de martensite devrait également abaisser la température de transition pour un même niveau de résistance.

### REFERENCES

- 1- Y. MEYZAUD, H. SCHAFF, R. COZAR, J.L. CASTAGNE - "Influence de la composition sur l'évolution structurale à 450 °C d'aciers inoxydables martensitiques". Communication aux 21èmes Journées des Aciers Spéciaux Saint-Etienne 27/28 Avril 1982
- 2- Y. MEYZAUD, R. COZAR - "Design of aging-resistant martensitic stainless steels for pressurized water reactors" - Communication présentée à "Ferritic Alloys for use in Nuclear Energy Technologies". Snowbird, Utah, U.S.A. Juin 1983
- 3 - D. WAGNER, J.P. CHAVAILLARD, Y. MEYZAUD, M. BONNINGUE, R. COZAR, G. BAUDRY, "Toughness and Fatigue Properties of Martensitic Stainless Steels for Nuclear Applications". Journal of Materials for Energy Systems. Vol. 6, n° 4, p. 263/272, Mars 1985
- 4- M. DELARBOULAS, R. COZAR. "Caractéristiques et possibilités d'applications aérospatiales de l'acier EZ3CND4 13-08". Communication présentée au SALON du BOURGET le 6 Juin 1985 - Aciers Spéciaux - n° 70 - p. 12/19 - Mai 1985

|      | Ni  | Cr    | Mo  | Al   | Si   | Mn   | S     | P     | C    | N    | Fe   |
|------|-----|-------|-----|------|------|------|-------|-------|------|------|------|
| mini | 7,5 | 12,25 | 2,0 | 0,9  | -    | -    | -     | -     | -    | -    | Bal. |
| maxi | 8,5 | 13,25 | 2,5 | 1,35 | 0,10 | 0,10 | 0,008 | 0,010 | 0,05 | 0,01 | "    |

TABLEAU 1 : Composition chimique de l'acier Z3CNDA 13-08 suivant norme AMS 5629 B.

| NUANCE                                     | TRAI-<br>TEMENT<br>DE<br>REVENU | CARACTERISTIQUES A L'ETAT REVENU |                         |          |          |                               |          | REFERENCES                   |
|--|---------------------------------|----------------------------------|-------------------------|----------|----------|-------------------------------|----------|------------------------------|
|  |                                 | R <sub>0,002</sub><br>(MPa)      | R <sub>m</sub><br>(MPa) | A<br>(%) | E<br>(%) | KCV<br>(daJ/cm <sup>2</sup> ) | γ<br>(%) |                              |
| Z3CNDA13-08                                | 560°C 4h                        | 1 344                            | 1 367                   | 14,2     | 71,9     | 9,8 (à 20°C)                  | <5       | (4)<br>Cette étude           |
|  | 600°C 4h                        | 1 105                            | 1 190                   | 18,0     | 78,0     | 24 (à 0°C)                    | 20       |                              |
| Z3CND13-04                                 | 600°C 4h                        | 647                              | 768                     | 22,4     | 73       | 36 (à 20°C)                   | 12       | (2)                          |
| Spécifications bou-<br>llonnerie nucléaire |                                 | > 790                            | > 960                   | -        | -        | > 7,5 (à 0°C)                 | -        | Code RCCM<br>Edition<br>1985 |

TABLEAU 2 : Caractéristiques typiques de l'acier Z3CNDA 13-08 revenu à 560 °C et 600 °C comparativement aux valeurs spécifiées pour la boulonnerie nucléaire et aux caractéristiques de l'acier Z3CND 13-04 qui ne présente pas de durcissement structural au revenu.

| Repère | C     | Si   | S      | P     | Mn   | Ni   | Cr    | Mo   | Al   | N<br>(ppm) | Fe   |
|--------|-------|------|--------|-------|------|------|-------|------|------|------------|------|
| 1      | 0,033 | 0,01 | 0,001  | 0,005 | 0,04 | 8,35 | 12,59 | 2,06 | 1,03 | 24         | Bal. |
| 2      | 0,020 | 0,05 | 0,0014 | 0,005 | 0,05 | 8,27 | 12,41 | 2,07 | 0,92 | 29         | "    |
| 3      | 0,008 | 0,05 | 0,0015 | 0,005 | 0,06 | 8,31 | 12,50 | 2,08 | 0,73 | 31         | "    |
| 4      | 0,008 | 0,06 | 0,0018 | 0,005 | 0,06 | 8,35 | 12,48 | 2,07 | 0,53 | 33         | "    |
| 5      | 0,011 | 0,01 | 0,0020 | 0,002 | 0,06 | 8,10 | 11,86 | 2,01 | 0,30 | 48         | "    |

TABLEAU 3 : Analyses chimiques des coulées étudiées (% poids).

| REPÈRE | Al<br>(%) | T <sub>optimal</sub><br>(°C) | R <sub>0,002</sub><br>(MPa) | R <sub>m</sub><br>(MPa) | θ <sub>T</sub><br>(°C) | Δθ <sub>T</sub> pour<br>ΔT = ± 5°C | γ<br>(%) | Critère<br>limitant<br>T |
|--------|-----------|------------------------------|-----------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------------------|----------|--------------------------|
| 1      | 1,03      | 600                          | 1 010                       | 1 125                   | - 55                   | 35                                 | 20       | γ                        |
| 2      | 0,92      | 595                          | 1 020                       | 1 100                   | - 70                   | 32                                 | 20       | γ                        |
| 3      | 0,73      | 585                          | 1 035                       | 1 070                   | - 70                   | 22                                 | 20       | γ                        |
| 4      | 0,53      | 575                          | 1 030                       | 1 060                   | -100                   | 10                                 | 16       | R <sub>m</sub>           |

TABLEAU 4 : Choix de la température de revenu optimale pour les 4 compositions et caractéristiques correspondantes déduites des figures 1, 4 et 5.

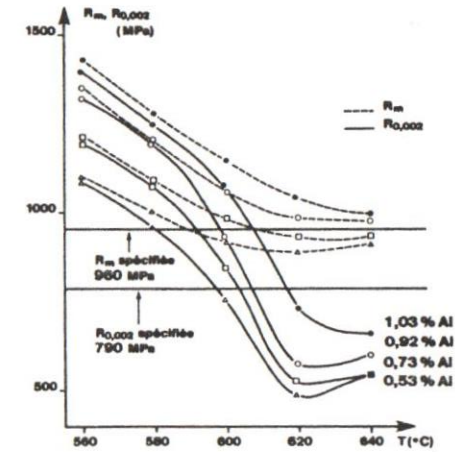


Figure 1 : Variations des caractéristiques de traction R<sub>m</sub> et R<sub>0,002</sub> avec la température de revenu T (4h de maintien) et la teneur en aluminium

Variations of tensile strength and yield strength with tempering temperature T (4 hours holding) and aluminium content.

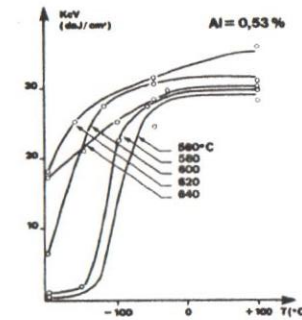


Figure 2 : Acier 4, Al = 0,53%  
Steel 4

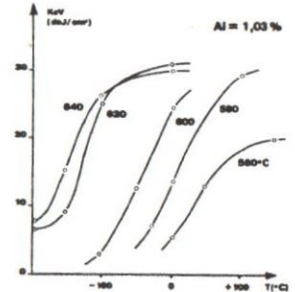


Figure 3 : Acier 1, Al = 1,03%  
Steel 1

Courbes de transition de résilience KCV pour les 5 températures de revenu testées.

Charpy V-Notch impact energy transition curves for the five tempering temperatures.

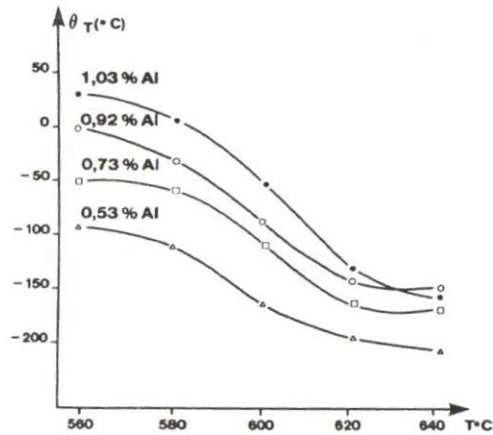


Figure 4 : Variations de la température de transition ( $\theta_T$ ) de résilience avec la température de revenu T et la teneur en aluminium

Variations of the Charpy V-Notch transition temperature ( $\theta_T$ ) with tempering temperature T and aluminium content.

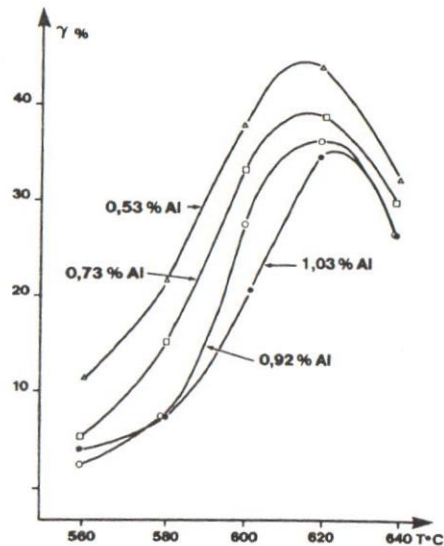


Figure 5 : Variations du taux d'austénite de réversion avec la température de revenu T et la teneur en aluminium.

Variations of reversion austenite content with tempering temperature T and aluminium content.

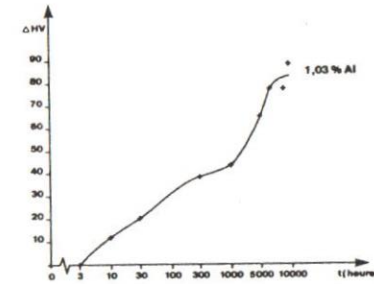


Figure 6 : Accroissement de la dureté ( $\Delta HV$ ) pour l'acier 1 (Al=1,03%) revenu à 600°C au cours d'un maintien jusqu'à 10 000 heures à 400°C.

Hardening rate ( $\Delta HV$ ) for steel 1 (Al = 1,03%) during aging up to 10000 h at 400°C.

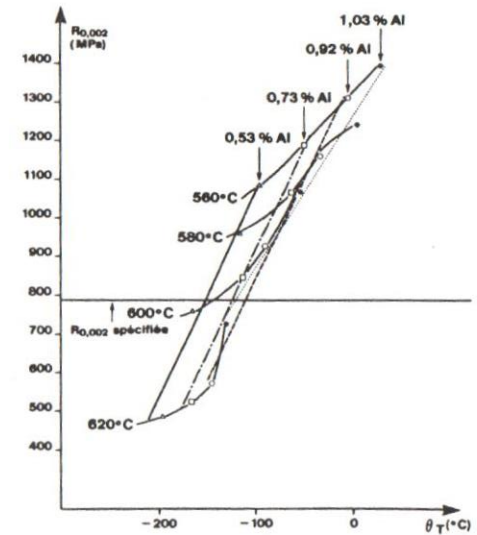


Figure 7 : Influence de la teneur en aluminium et de la température de revenu sur la relation entre la température de transition ( $\theta_T$ ) et la limite d'élasticité ( $R_{0,002}$ )

Influence of the aluminium content and of the tempering temperature on the relationship between the transition temperature ( $\theta_T$ ) and the yield stress ( $R_{0,002}$ ).