



HAL
open science

Etude des effets d'irradiations et de la nanostructuration dans des aciers austénitiques inoxydables

Auriane Etienne

► **To cite this version:**

Auriane Etienne. Etude des effets d'irradiations et de la nanostructuration dans des aciers austénitiques inoxydables. Physique [physics]. Université de Rouen, 2009. Français. NNT: . tel-00452297

HAL Id: tel-00452297

<https://theses.hal.science/tel-00452297>

Submitted on 1 Feb 2010

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.

Université de Rouen
U.F.R. des Sciences et Techniques
Ecole doctorale « SPMII »

THESE

Discipline : Physique
Spécialité : Sciences des Matériaux

Présentée par

Auriane ETIENNE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE ROUEN

Le 3 décembre 2009

**Etude des effets d'irradiations et de la nanostructuration dans des
aciers austénitiques inoxydables**

Directeur de thèse : Philippe PAREIGE

Encadrant : Bertrand RADIGUET

Membres du jury :

M. Yves BRECHET	Professeur à l'INP - Grenoble	Rapporteur
M. Alain BARBU	Ingénieur / Consultant CEA - Saclay	Rapporteur
M. Serge BOUFFARD	Directeur de Recherches CEA - Caen	Président
M. Jean-Paul MASSOUD	Ingénieur EDF - Les Renardières	Examineur
M. Jean-Louis BOUTARD	Ingénieur / Consultant CEA - Saclay	Examineur
M. Philippe PAREIGE	Professeur des Universités - Rouen	
M. Bertrand RADIGUET	Maître de Conférences - Rouen	

Étude des effets d'irradiations et de la nanostructuration dans des aciers austénitiques inoxydables

Résumé - Les structures internes des réacteurs à eau pressurisée, en aciers austénitiques inoxydables 304 et 316, sont soumises à un fort flux de neutrons. Cette irradiation engendre une dégradation des propriétés macroscopiques (durcissement, perte de la résistance à la corrosion...) entraînant la fissuration de certaines vis des structures internes par un phénomène complexe de corrosion sous contrainte assistée par l'irradiation. La modification des propriétés macroscopiques est attribuée à un changement de la microstructure sous irradiation : formation d'amas de défauts ponctuels (boucles de Frank, cavités et/ou bulles de gaz), ségrégation induite aux joints de grains. Cependant, peu d'études traitent de l'effet de l'irradiation neutronique sur la répartition des solutés au sein des grains de ces matériaux.

Le premier objectif de ces travaux est donc d'observer, à l'échelle atomique, la répartition des solutés après irradiation aux neutrons, par sonde atomique tomographique. La présence d'amas Ni-Si est ainsi mise en évidence. Puis, grâce à des irradiations modèles aux ions et avec l'apport de la microscopie électronique en transmission et d'un modèle de dynamique d'amas, des informations sont apportées concernant le mécanisme de formation des amas de solutés. L'hypothèse de la précipitation hétérogène induite semble la plus plausible.

Le second objectif est d'élaborer un acier austénitique à grains ultrafins. L'augmentation de la surface de joints de grains permet alors une plus grande élimination des défauts ponctuels responsables de l'évolution de la microstructure sous irradiation. La microstructure de ce matériau est caractérisée après recuits et irradiation. Les résultats indiquent une limitation du dommage intra-granulaire dans ces matériaux.

Mots clés : acier austénitique - irradiation - défauts ponctuels - sonde atomique - dynamique d'amas - déformation plastique intense - torsion sous pression

Groupe de Physique des Matériaux, Université et INSA de Rouen
Equipe de Recherche en Transformations de phases et Nanostructures (ERTraNs)

GPM UMR CNRS 6634
Avenue de l'Université - BP 12
76 801 Saint Etienne du Rouvray Cedex

Study of irradiation and nanostructuration effects in austenitic stainless steels

Abstract - Internal structures of pressurized water reactors, made of 304 and 316 austenitic stainless steels, undergo a high neutron flux. A degradation of macroscopic properties (hardening, loss of corrosion resistance), caused by this irradiation, involves cracking of bolts of internal structures by irradiation assisted stress corrosion cracking. Modification of macroscopic properties is attributed to an evolution of microstructure under irradiation: formation of point defect clusters (Frank loops, cavities and/or gas bubbles), radiation induced segregation at grain boundaries. However, only few studies concern neutron irradiation effects on solute distribution into grains in these materials.

So, the first aim of this work is to observe, at the atomic scale, solute distribution after neutron irradiation by tomographic atom probe. Ni-Si clusters are thus revealed. Then, thanks to model ion irradiations and with the help of transmission electron microscopy and cluster dynamics modelling, some information about mechanism of solute cluster formation has been provided. Heterogeneous radiation-induced precipitation seems to be the more plausible assumption.

The second aim is to elaborate an ultrafine grained austenitic steel. The larger the grain boundary surface is, the larger the elimination of point defects, responsible of microstructure evolution under irradiation, is. Microstructure of this material has been characterized after thermal ageing and after irradiation. Results show a limitation of intra-granular damage.

Key words: austenitic steel - irradiation - point defects - atom probe - cluster dynamics - severe plastic deformation - high pressure torsion

Groupe de Physique des Matériaux, Université et INSA de Rouen
Equipe de Recherche en Transformations de phases et Nanostructures (ERTraNs)

GPM UMR CNRS 6634
Avenue de l'Université - BP 12
76 801 Saint Etienne du Rouvray Cedex

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Philippe Pareige et Bertrand Radiguet pour leur encadrement tout au long de ces trois années, leur confiance et leur soutien qui ont été indispensables au bon déroulement de cette thèse. Je les remercie également pour toutes leurs compétences scientifiques qu'ils ont su me faire partager. Leur bonne humeur, leurs encouragements et leur disponibilité ont permis de me remotiver lors des périodes difficiles.

Je remercie également M. Didier Blavette, directeur du Groupe de Physique des Matériaux, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je remercie l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail : M. Serge Bouffard, Directeur de Recherche et directeur du CIMAP de Caen, qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence de ce jury ; M. Yves Bréchet, Professeur des Universités à l'INP de Grenoble et directeur du SIMAP et M. Alain Barbu, Consultant au CEA Saclay, pour avoir accepté d'en être les rapporteurs ; M. Jean-Paul Massoud, Ingénieur EDF aux Renardières et M. Jean-Louis Boutard, Consultant au CEA Saclay pour avoir accepté d'examiner ce travail et pour leur présence dans ce jury.

Une grande partie de ce travail n'aurait pu voir le jour sans l'aide de Michel Drouet du PHYMAT de Poitiers et Odile Kaitasov du CSNSM d'Orsay. Je les remercie chaleureusement d'avoir effectué des irradiations sur leur implantateur (JANO et IRMA) ainsi que pour leur accueil et leur disponibilité.

Je remercie également M. Jean-Marie Le Breton pour les études de spectrométrie Mössbauer,

Je suis très reconnaissante envers Mercedes Mayoral Hernandez du CIEMAT de Madrid et Cécile Genevois de m'avoir initiée à la microscopie électronique en transmission ainsi que pour leur disponibilité, leur aide, leurs conseils et leur sympathie. Je tiens à remercier également Alexandra Renault du CEA SRMA Saclay pour son aide et ses précieux conseils de microscopie électronique. Mes remerciements vont également à Denis Pelloquin du CRISMAT de Caen pour nous avoir offert la possibilité d'utiliser les microscopes du CRISMAT.

Je remercie Cédric Pokor et Jean-Paul Massoud, ingénieurs EDF aux Renardières, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, pour leur aide ainsi que pour nous avoir permis d'utiliser leurs matériaux.

Les matériaux à grains ultrafins étudiés lors de ces travaux ont été élaborés par Pr. Ruslan Valiev, directeur de l'Institute of Physics of Advanced Materials de Ufa en Russie. Qu'il soit ici vivement remercié.

Je remercie également Jérôme Garnier du CEA SRMA de Saclay pour sa patience, son aide et ses conseils à propos de la modélisation en dynamique d'amas.

Il n'est pas possible de remercier individuellement chaque membre du GPM, j'adresse donc un remerciement général à tous ses membres et en particulier à :

Charly Vaudolon et Béatrice Foulon pour la préparation des échantillons, leurs conseils et leur sympathie,

François Vurpillot, Alain Bostel, Gérald Da Costa, Antoine Normand pour leur précieuse et indispensable aide concernant la sonde atomique,

Agnès Dalle et Caroline Jorry pour leur grande efficacité et leur bonne humeur.

Je n'oublie pas ceux qui ont contribué à faire de ces années de thèse un excellent souvenir : Cristelle pour sa bonne humeur, son aide pédagogique et son délicieux sorbet aux framboises, Rodrigue également pour sa bonne humeur et son indéniable pouvoir de faire rire, Etienne pour ses précieuses compétences en informatique et les épisodes de NCIS, Xavier Q., Adeline, Nico, Amélie, Damien et Jonathan...

Je remercie ceux qui ont suivi cette thèse de bien plus loin mais qui ont indirectement participé à sa réussite : Elise, Lise, Elodie, tous les membres du Taekwondo Elite 76 (en autres Lisette, Manu, Hynd, Marion, Alexis et bien sûr Allan) et du club de danse.

Pour finir, j'adresse mes remerciements à toute ma famille, notamment mes parents pour tout le soutien qu'ils ont pu m'apporter et à Dorine sur qui je peux compter malgré la distance...Merci.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
Bibliographie de l'introduction.....	6
CHAPITRE 1 : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES	7
I. Introduction : généralités sur l'irradiation	7
II. L'irradiation aux neutrons dans les aciers austénitiques inoxydables ...	12
1. Formation d'amas de défauts ponctuels.....	14
2. Evolution du réseau de dislocations.....	22
3. Ségrégation induite aux joints de grains.....	22
4. Formation de nouvelles phases.....	29
5. Utilisation de particules incidentes autres que les neutrons.....	32
III. La simulation des effets d'irradiation dans les aciers austénitiques	35
IV. Conclusion	38
Bibliographie du chapitre 1.....	40
CHAPITRE 2 : MATERIAUX ETUDIES - TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET DE SIMULATION	47
I. Introduction	47
II. Matériaux étudiés et conditions d'irradiation	48
1. Matériaux étudiés.....	48
a. L'acier austénitique inoxydable 304.....	50
b. L'acier austénitique inoxydable 316.....	52
2. Conditions d'irradiation.....	54
a. Irradiations aux neutrons en REP.....	55
b. Irradiations aux ions.....	56
III. Techniques expérimentales	61
1. La sonde atomique tomographique.....	61
a. Principe général.....	61
b. L'évaporation assistée par Laser.....	64
c. Analyse des aciers austénitiques inoxydables.....	67
i) Dispositif expérimental.....	67
ii) Conditions d'analyse.....	68
iii) Difficultés rencontrées.....	70
2. La microscopie électronique en transmission.....	76
a. Imagerie des boucles de dislocation.....	77
b. Conditions expérimentales.....	81
IV. Modélisation en dynamique d'amas	82
1. Principe de la dynamique d'amas.....	82
2. Paramètres et version utilisés.....	88

V. Conclusion.....	90
Bibliographie du chapitre 2.....	91
CHAPITRE 3 : DOMMAGE INTRA-GRANULAIRE : RESULTATS EXPERIMENTAUX	95
I. Introduction.....	95
II. Irradiation aux neutrons.....	98
1. Résultats obtenus en sonde atomique.....	98
2. Discussion : hypothèse de la ségrégation induite sur les boucles de Frank.....	106
III. Irradiations aux ions.....	112
1. Résultats de sonde atomique.....	112
a. Acier 316E.....	112
b. Acier 304H.....	129
2. Résultats de microscopie électronique en transmission.....	126
IV. Discussion.....	139
V. Conclusion.....	143
Bibliographie du chapitre 3.....	145
CHAPITRE 4 : SIMULATION EN DYNAMIQUE D'AMAS DU DOMMAGE INTRA-GRANULAIRE	147
I. Introduction.....	147
II. Paramètres utilisés.....	148
1. Irradiations aux neutrons.....	149
2. Irradiations aux ions.....	155
a. Paramètres initiaux.....	155
b. Ajustement des paramètres.....	156
c. Discussion concernant les paramètres.....	160
d. Conclusion.....	160
III. Interprétation des résultats.....	161
1. Mécanisme homogène ou hétérogène ?.....	162
2. Mécanisme accéléré ou induit ?.....	163
a. Coefficients de diffusion sous irradiation.....	163
b. Effet de température et de flux d'irradiation.....	167
c. Nombre de défauts ponctuels éliminés sur les puits.....	169
IV. Conclusion.....	171
Bibliographie du chapitre 4.....	173
CHAPITRE 5 : LES ACIERS AUSTENITIQUES A GRAINS ULTRAFINS	175
I. Introduction.....	175

II. Elaboration d'un acier austénitique à grains ultrafins.....	176
1. Introduction.....	176
2. La torsion sous pression (HPT).....	177
a. Principe.....	177
b. Exemples de microstructures obtenues après déformation.....	178
c. Conditions d'élaboration.....	180
3. Conclusion partielle.....	181
III. Microstructure des aciers austénitiques à grains ultrafins.....	181
1. Acier 316-HPT.....	182
2. Acier 304-HPT.....	189
3. Conclusion partielle.....	193
IV. Stabilité de la microstructure sous recuit.....	193
1. Conditions de recuit et techniques de caractérisation.....	194
2. Microstructure après recuit.....	194
a. Stabilité à 350 °C.....	194
i) Acier 316-HPT.....	194
ii) Acier 304-HPT.....	198
iii) Conclusion.....	200
b. Etude de la recristallisation de l'acier 316-HPT entre 500 et 900 °C.....	201
3. Conclusion partielle.....	210
V. Effets d'irradiation.....	211
1. Conditions d'irradiation.....	211
2. Microstructure après irradiation.....	212
a. Microscopie électronique en transmission.....	212
b. Sonde atomique tomographique.....	215
3. Modélisation en dynamique d'amas.....	221
a. Ségrégation aux joints de grains.....	221
b. Amas de défauts ponctuels.....	223
4. Conclusion partielle.....	226
VI. Conclusion.....	226
Bibliographie du chapitre 5.....	228
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	231
ANNEXE 1 : PREPARATION DES ECHANTILLONS.....	235
ANNEXE 2 : EFFET DE GRANDISSEMENT LOCAL.....	239
ANNEXE 3 : TRAITEMENT DES DONNEES DE SONDE ATOMIQUE.....	247
ANNEXE 4 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	253
ANNEXE 5 : TRANSFORMATION MARTENSITIQUE.....	263

Introduction

Dans le contexte environnemental actuel de lutte contre le réchauffement climatique, l'énergie nucléaire est l'une des solutions permettant de limiter les rejets de gaz à effet de serre. En effet, le nucléaire est l'une des sources d'énergie qui émet le moins de dioxyde de carbone (CO₂) [1]. Ainsi, la France, avec son parc de centrales nucléaires, a l'un des plus bas taux de rejet de CO₂ dû à la consommation d'énergie des pays de l'OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Economique) [2].

Cependant, l'âge moyen du parc français, composé de 58 réacteurs à eau pressurisée (REP), a déjà atteint une vingtaine d'années, la plus vieille tranche, Fessenheim, ayant démarré en 1978. Ainsi, au début des années 90, EDF (Electricité de France) en collaboration avec le CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique) et Areva a engagé un programme de recherche et de développement visant à examiner la faisabilité du prolongement des réacteurs au delà de 40 ans. L'objectif aujourd'hui est de prolonger la durée de vie des réacteurs à 60 ans.

Une partie des programmes de recherche s'intéresse à la durée de vie des structures internes des cuves des REP. Les structures internes, situées au centre du réacteur (figure 1(a)), maintiennent les assemblages de combustibles et les barres de contrôle. Elles constituent également un rempart neutronique pour la cuve.

Elles sont constituées de cloisons verticales maintenues par huit étages de renforts horizontaux grâce à 960 vis (figure 1(b)). Le tout baigne dans l'eau primaire du réacteur. Les cloisons et les renforts sont en acier austénitique inoxydable 304 hypertrempé alors que les vis sont en acier austénitique inoxydable 316 écroui.

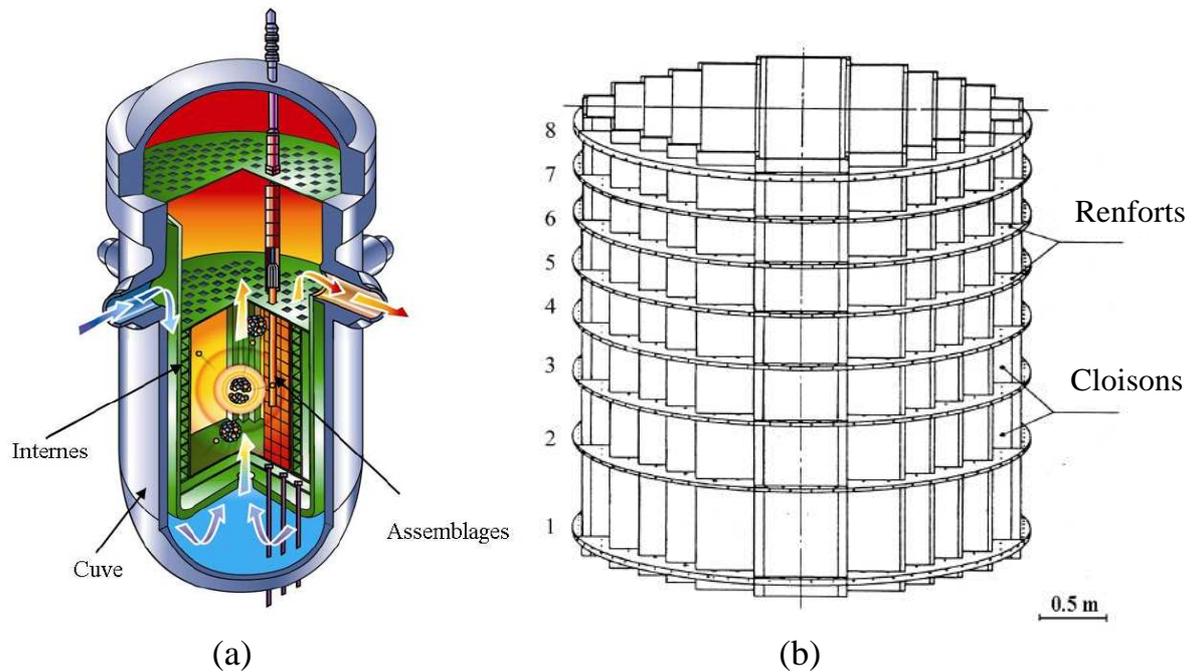


Figure 1 : (a) Schéma d'un réacteur à eau pressurisée et (b) schéma représentant les cloisons et les renforts des structures internes.

La température moyenne à laquelle sont soumises les structures internes est d'environ 330 °C. Elles subissent une forte irradiation neutronique du fait de leur proximité avec le cœur du réacteur. Les doses peuvent atteindre 80 dpa¹ après 40 ans de service. Les conditions d'irradiation des différents composants sont données dans le tableau 1.

Composant	Matériau	Température (°C)	Dose maximale après 40 ans (dpa)
Vis	316 écroui	300 à 365	60
Cloisons	304 hypertrempé	300 à 380	80
Renforts	304 hypertrempé	300 à 380	60

Tableau 1 : Conditions d'irradiation des composants des structures internes d'un REP.

L'irradiation induit dans ces matériaux une modification des propriétés macroscopiques : durcissement (figure 2), perte de la résistance à la corrosion, gonflement sous irradiation, fluage sous irradiation....

¹ dpa : déplacement par atome

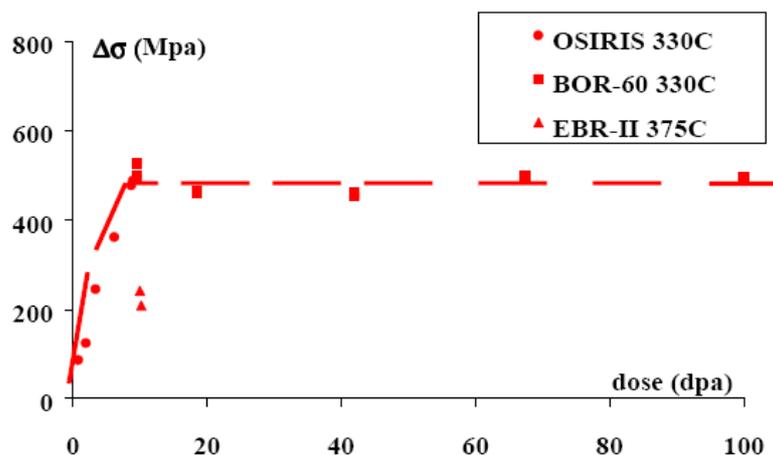


Figure 2 : Durcissement (différence de limite d'élasticité entre l'échantillon irradié et l'échantillon non irradié) en fonction de la dose dans un acier 316 écroui irradié aux neutrons [3].

Des inspections menées par EDF, sur les premières tranches installées, ont montrés la présence de fissures sur les vis des structures internes [4,5]. Ces fissures, visibles sur la figure 3(a), sont localisées au niveau du raccordement tête-fut. Elles sont généralement intergranulaires (figure 3(b)) et leur formation est liée à un mécanisme de corrosion sous contrainte assistée par l'irradiation (IASCC²).

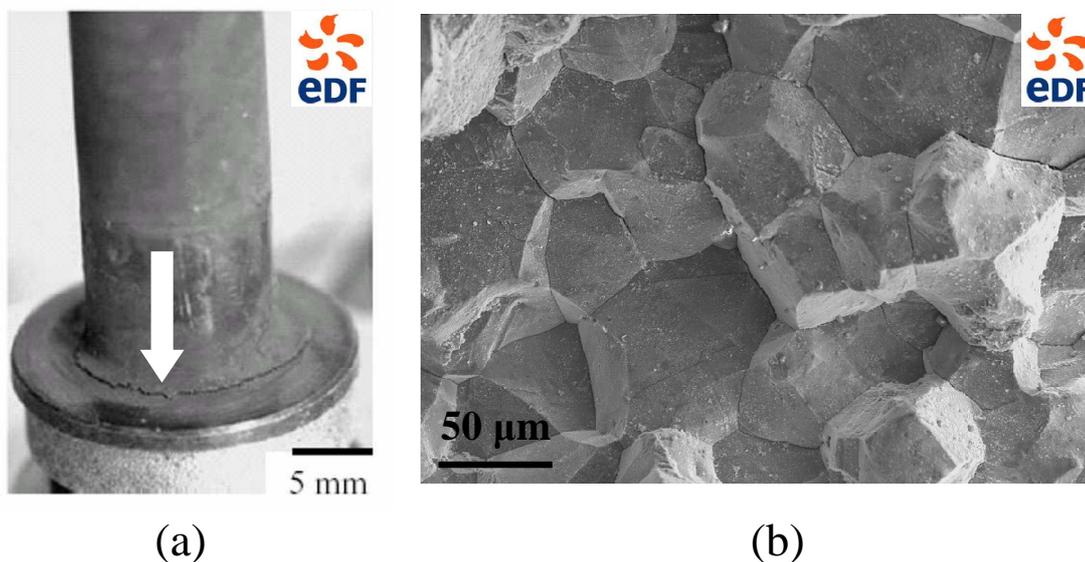


Figure 3 : (a) Exemple de fissuration au niveau du raccordement tête-fut d'une vis de structures internes. (b) Image en microscopie électronique à balayage montrant le caractère intergranulaire de la fissure [6].

² En anglais : IASCC : Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking

Afin de prédire la durée de vie de ces composants, il est indispensable de comprendre les mécanismes à l'origine de la fissuration de ces vis. Ainsi, les travaux de thèse menés par C. Pokor [3] se sont intéressés à la compréhension et à la modélisation des mécanismes de durcissement induit par la formation de boucles de dislocation sous irradiation. Dans le prolongement, les travaux de J. Garnier [7] ont porté sur l'étude des mécanismes de déformation par fluage sous irradiation. Ces travaux apportent des éléments de réponse quant à la dégradation des matériaux des structures internes sous irradiation mais ne prennent pas en compte les effets de l'irradiation sur l'évolution de la répartition des espèces chimiques.

Ainsi, le premier objectif de ce travail est de caractériser l'évolution de la répartition des solutés sous irradiation dans un matériau irradié dans des conditions réelles de fonctionnement d'un REP. L'objectif est ensuite, grâce à des irradiations modèles aux ions et à un modèle de dynamique d'amas, d'identifier et de comprendre les mécanismes mis en jeu pendant l'irradiation sur la répartition des solutés. En parallèle au problème de l'allongement de la durée de vie des composants, le remplacement des vis fissurées engendre un coût de maintenance élevé et la production de déchets radioactifs, coûteux à détruire ou à stocker. L'élaboration d'un nouveau matériau plus résistant à l'irradiation permettrait la réduction des coûts et surtout des déchets radioactifs. Le second objectif de ce travail est donc d'élaborer un nouveau matériau dont les propriétés améliorent la résistance à l'irradiation. L'idée est de fabriquer un matériau dont la densité de puits de défauts est plus élevée que dans un matériau classique afin d'accentuer l'élimination des défauts créés par l'irradiation. Un matériau à grains ultrafins a ainsi été élaboré.

Le travail réalisé et répondant à ces deux objectifs est reporté ici selon cinq chapitres.

Le premier est un chapitre bibliographique sur les effets d'irradiation, et plus particulièrement, sur les effets de l'irradiation neutronique dans les aciers austénitiques inoxydables.

Les matériaux étudiés, les conditions d'irradiation et les techniques expérimentales et de simulation utilisées lors de ce travail sont présentées dans le chapitre 2.

Le chapitre 3 décrit les résultats expérimentaux obtenus.

Le chapitre 4 s'intéresse aux résultats de simulation. Dans ce chapitre, le lien entre expérience et simulation permet une discussion sur les mécanismes mis en jeu dans la répartition des solutés sous irradiation.

Enfin, le dernier chapitre est consacré à l'élaboration et l'étude du matériau à grains ultrafins.

D'une manière générale, l'approche expérimentale (sonde atomique et microscopie électronique en transmission) couplée à de la modélisation (cinétique chimique homogène) est une première sur ce type de matériaux. Seuls quelques travaux morcelés sont produits aux Etats-Unis [8]. Le travail réalisé sur les aciers à grains ultrafins est, quant à lui, totalement novateur.

Bibliographie de l'introduction

- [1] *L'énergie nucléaire et le protocole de Kyoto*, Rapport de l'Agence pour l'énergie nucléaire, Les éditions de l'OCDE (2002)
- [2] *Les avantages du nucléaire en France*, www.industrie.gouv.fr
- [3] C. Pokor, *Caractérisation microstructurale et modélisation du durcissement des aciers austénitiques irradiés des structures internes des réacteurs à eau pressurisée*, thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble (2002)
- [4] R. Cauvin, O. Goltrant, Y. Rouillon, E. Verzaux, A. Cazus, P. Dubuisson, P. Poitrenaud and S. Bellet, Proc. International Symposium Fontevraud III, Société Française d'Energie Nucléaire (1994) 54
- [5] G. Pironet, A. Heuzé, O. Goltrant and R. Cauvin, Proc. International Symposium Fontevraud IV, Société Française d'Energie Nucléaire (1998) 195
- [6] J.P. Massoud, *Internals : Industrial Issues*, International School on Experimental Quantification of Irradiation Damage - ISQUID (2006)
- [7] J. Garnier, *Déformation sous flux des aciers austénitiques des structures internes des réacteurs à eau pressurisée*, thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble (2007)
- [8] M. J. Hackett, *Mechanism for suppression of radiation-induced segregation by oversized solute addition in austenitic stainless steel*, *PhD Thesis*, Université du Michigan (2008)

Chapitre 1 : Rappels bibliographiques

Les structures internes des réacteurs à eau pressurisée étant situées au cœur du réacteur, elles sont soumises à une forte irradiation par les neutrons produits lors des réactions de fission. Cette irradiation engendre une modification des propriétés macroscopiques des aciers qui est liée à une modification de la microstructure.

Après un rappel général des effets de l'irradiation sur les matériaux métalliques, ce chapitre décrira ces effets dans le cas des aciers austénitiques inoxydables. Les outils de modélisation existants pour simuler les effets d'irradiation dans ces matériaux seront ensuite exposés.

I. Introduction : Généralités sur l'irradiation

Lorsqu'un neutron entre en collision avec un atome de l'acier des structures internes, il lui cède une partie de son énergie. Si l'énergie cédée est suffisante, l'atome frappé peut être éjecté suffisamment loin de son site d'origine pour ne pas se recombinaison spontanément avec la lacune ainsi créée. Il y a alors création d'une paire de Frenkel : une lacune et un interstitiel. L'énergie nécessaire, appelée énergie de seuil de déplacement est de 40 eV dans le fer α [1]. Elle n'est pas connue dans le fer γ . La valeur dans le fer α est donc communément utilisée dans le cas du fer γ et donc des aciers austénitiques inoxydables.

L'énergie cédée par le neutron incident peut être suffisamment importante pour que le premier atome frappé (PKA¹) devienne un projectile à son tour. Il peut alors aller frapper d'autres atomes et les déloger de leur site cristallin. Ces atomes peuvent à leur tour devenir des projectiles si leur énergie est suffisante. Ce phénomène, appelé cascade de déplacements, peut se décomposer en deux temps [2]: une première phase appelée phase de collision et une seconde phase appelée phase de recombinaison. Durant la phase de collision, l'énergie du PKA est transférée lors de chocs élastiques et un grand nombre de défauts ponctuels (DP) est généré par les collisions atomiques. A la fin de la phase de collision, dont la durée est inférieure à une picoseconde, le maximum de DP est atteint, c'est le pic balistique. Ensuite, les paires de Frenkel instables se recombinaison et le nombre de DP diminue. C'est la phase de

¹ En Anglais : PKA : Primary Knock-on Atom

recombinaison qui dure une dizaine de picosecondes. A l'issue de cette phase et donc de la cascade, un certain nombre de DP, libres ou agglomérés sous la forme de petits amas, subsiste. Ce phénomène complètement invisible aux techniques expérimentales est en revanche assez bien simulé dans diverses structures par dynamique moléculaire. La fraction de DP survivants aux cascades peut ainsi être estimée. Cependant encore une fois, il n'existe pas, à l'heure actuelle, de résultat dans les aciers austénitiques inoxydables.

C'est cette sursaturation en DP libres et la présence de petits amas de DP qui engendre une modification de la microstructure à plus long terme sous irradiation. Les différents mécanismes à l'origine de la modification de la microstructure sont décrits ci-dessous.

- Diffusion et précipitation accélérées par l'irradiation :

C'est grâce à la présence de DP que les atomes peuvent diffuser au sein d'un matériau cristallin. Le coefficient de diffusion d'une espèce chimique dépend de la concentration de DP. Ainsi, lorsqu'il y a sursaturation de DP, le coefficient de diffusion des atomes est modifié. Il peut alors s'écrire sous la forme suivante [3]:

$$D^* = \alpha_v D_v C_v^* + \alpha_i D_i C_i^*$$

Où α_θ ($\theta = i$ pour la diffusion interstitielle et v pour la diffusion lacunaire) sont des coefficients d'efficacité qui dépendent des diverses fréquences de saut et ne sont pas connus expérimentalement. D_θ et C_θ^* sont respectivement les coefficients de diffusion et les concentrations de DP sous irradiation.

L'expression précédente peut être réécrite de la façon suivante :

$$D^* = D^T \frac{C_v^*}{C_v^T} + \alpha_i D_i C_i^*$$

Où D^T et C^T sont respectivement les coefficients de diffusion à la température T hors irradiation et la concentration de lacunes à l'équilibre à la température T .

La concentration de lacunes sous irradiation étant beaucoup plus élevée qu'à l'équilibre, le terme de diffusion par mécanisme lacunaire peut être beaucoup plus élevé sous irradiation. Il en va de même pour les interstitiels, dont la concentration à l'équilibre est quasiment nulle du fait de leur énergie de formation élevée (entre 4 et 5 eV [4]). Ainsi, l'irradiation peut accélérer

la diffusion et par conséquent accélérer les phénomènes prévisibles par les diagrammes de phases. Ainsi, des transformations de phases prévues par la thermodynamique, mais non observables en des temps raisonnables à une température donnée, du fait de la cinétique trop lente, peuvent se produire à cette température sous irradiation, c'est la précipitation accélérée.

- Ségrégation induite par l'irradiation :

Les DP libres en sursaturation tendent à s'éliminer sur les puits de défauts. Ces puits sont notamment les joints de grains (JG), les surfaces ou les dislocations.

L'élimination des DP sur les puits de défauts engendre un flux de défauts ponctuels vers ces puits. En effet, les défauts s'éliminant sur les puits, leur concentration, à proximité des puits, est inférieure à la concentration moyenne. Un gradient de concentration et par conséquent un flux de défauts ponctuels s'établissent donc à proximité des puits.

- Effet Kirkendall inverse :

Prenons le cas de la diffusion des lacunes dans un alliage A-B. Sous irradiation, le flux de lacunes \vec{J}_v vers les puits engendre un flux d'atomes A et B ($\vec{J}_A^v + \vec{J}_B^v$) de même norme que \vec{J}_v mais de sens opposé. C'est l'effet Kirkendall inverse [5]. Dans le cas où les atomes A et B ont le même coefficient de diffusion via le mécanisme lacunaire (respectivement D_A^v et D_B^v), la composition de l'alliage ne va pas être modifiée à proximité des puits. Si, à l'inverse, D_A^v et D_B^v ne sont pas égaux, la norme des flux \vec{J}_A^v et \vec{J}_B^v ne sera plus égale. Ainsi, l'espèce qui diffuse plus rapidement avec les lacunes remonte le gradient de concentration de lacunes et est appauvrie au niveau du puits. L'effet Kirkendall inverse a lieu également pour les interstitiels. Dans ce cas, le flux d'interstitiels et les flux d'atomes sont dans le même sens. L'espèce dont le coefficient de diffusion est le plus élevé diffuse plus rapidement vers le puits de défauts et s'enrichit.

La figure I-1 explique schématiquement l'effet Kirkendall inverse dans le cas des mécanismes interstitiel et lacunaire.

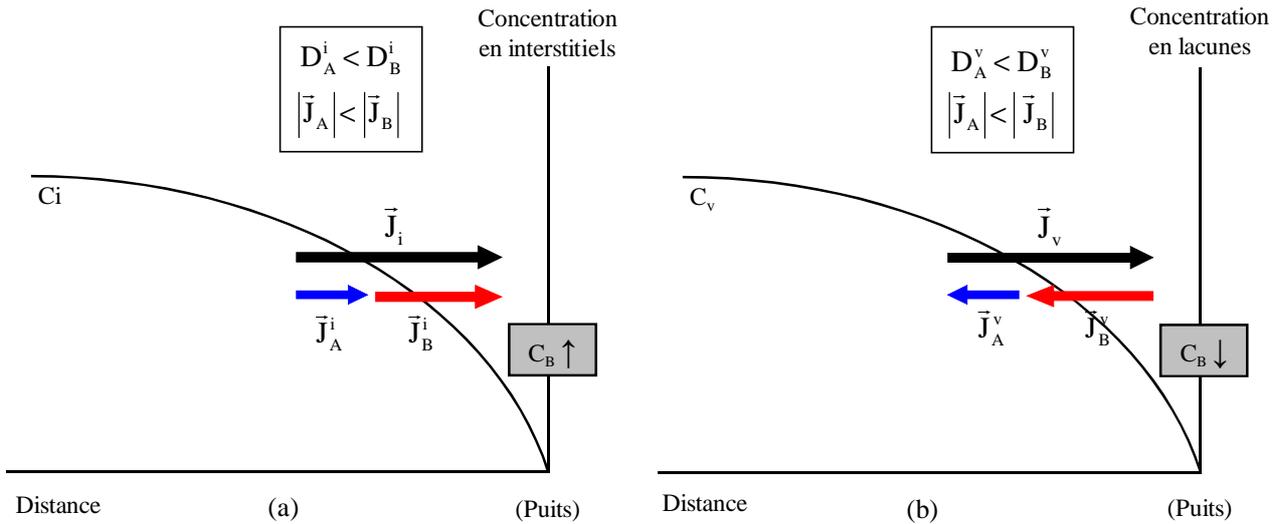


Figure I-1 : Schéma du principe du couplage entre flux de défauts ponctuels et flux de solutés par effet Kirkendall inverse pour (a) les interstitiels et (b) les lacunes. \bar{J}_A et \bar{J}_B sont les flux d'atomes A et B respectivement. C_B est la concentration en solutés B. D'après [5].

- Interactions défaut ponctuel-soluté :

Un enrichissement ou un appauvrissement en solutés peut être également dû à des interactions entre lacunes et solutés [6]. Reprenons l'exemple d'un alliage A-B et considérons une interaction positive (attraction) entre les lacunes et les atomes de soluté B. Suivant les valeurs relatives des fréquences d'échange f_A et f_B d'une lacune avec respectivement un atome A ou un atome de soluté B, deux cas sont possibles :

- Si $f_B < f_A$ alors le flux de lacunes et le flux d'atomes du soluté B sont dans le même sens. Un enrichissement de B est alors observé au niveau des puits de lacunes (figure I-2(a)).
- Si $f_A < f_B$ alors le flux de solutés B s'instaure dans le sens contraire au flux de lacunes. Il en résulte un appauvrissement en soluté B au niveau du puits de défauts (figure I-2(b)).

Des procédés analogues sont observés avec les interstitiels.

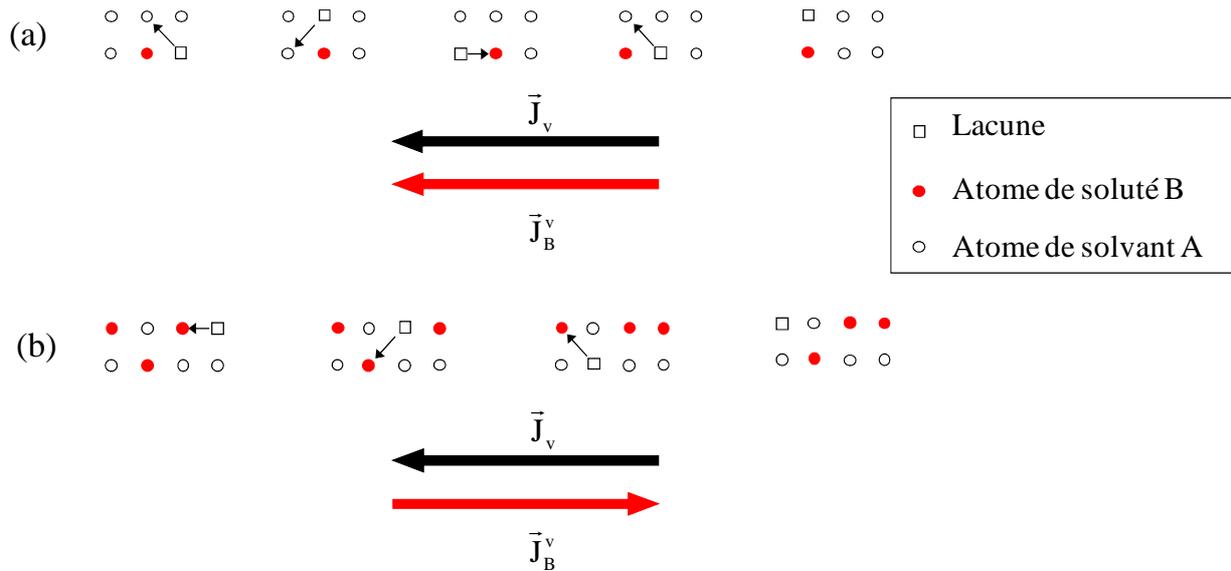


Figure I-2 : Ségrégation par flux de lacunes dans un alliage A-B dans le cas d'une interaction positive entre les lacunes et les atomes B lorsque (a) la fréquence d'échange des lacunes est plus élevée avec les atomes A qu'avec les atomes B et (b) la fréquence d'échange des lacunes est plus élevée avec les atomes B qu'avec les atomes A. D'après [6].

Dans le cas des interstitiels, l'effet est d'autant plus élevé que les atomes de solutés sont de petite taille.

Ce mécanisme est appelé ségrégation induite par l'irradiation (RIS²). Il peut conduire à un enrichissement ou un appauvrissement de solutés au niveau des puits de défauts. Si localement la concentration en solutés dépasse la limite de solubilité, il y a précipitation d'une nouvelle phase. On parle alors de précipitation induite par l'irradiation. Ce phénomène étant purement d'origine cinétique, les phases formées peuvent être hors équilibre et donc non prévues par la thermodynamique.

Dans des alliages fortement alliés, ce phénomène peut se produire au niveau de fluctuations de concentration, on parle alors de précipitation homogène induite. Si les taux de recombinaison des DP au niveau de la fluctuation sont supérieurs à ceux des DP dans la matrice alors des flux de DP sont créés vers la fluctuation.

² En anglais RIS : Radiation Induced Segregation

- Agglomération sous la forme d'amas de défauts :

D'autre part, au gré de leur migration au sein de la matière, les DP mobiles peuvent se rencontrer. Si un interstitiel rencontre une lacune, il y a recombinaison et les deux défauts disparaissent. En revanche, lorsque deux défauts de même nature se rencontrent, ils s'agglomèrent pour former un dimère. L'arrivée d'un troisième défaut de même nature donne naissance à un trimère et ainsi de suite. Des amas de défauts de plusieurs dizaines de nanomètres peuvent ainsi se former par agglomération de DP mobiles. Ce phénomène est accentué lorsque les particules incidentes produisent des cascades de déplacements car, à l'issue de la phase de recombinaison, les débris de cascades contiennent déjà des petits amas de DP. C'est ainsi que l'irradiation engendre la formation de cavités et/ou de boucles de dislocation lacunaires ou interstitielles.

Ces différents objets seront plus précisément décrits dans le cas des aciers austénitiques inoxydables dans le paragraphe suivant. Ces amas de défauts bloquent le mouvement des dislocations et entraînent ainsi une modification de la limite élastique et un durcissement des matériaux. La présence de cavités peut également être responsable du gonflement sous irradiation.

Du fait de l'absorption de DP par les amas de DP, la concentration en DP à proximité des amas est faible. Il s'établit donc des flux de DP vers les amas, ces derniers jouant alors le rôle de puits de défauts. Les phénomènes de couplages de flux, décrits précédemment, peuvent donc également engendrer de la ségrégation ou de la précipitation induite par l'irradiation sur les amas de défauts.

Le paragraphe suivant s'intéresse plus particulièrement aux effets de l'irradiation aux neutrons dans les aciers austénitiques inoxydables.

II. L'irradiation aux neutrons dans les aciers austénitiques inoxydables

Comme décrit dans l'introduction, l'un des problèmes majeurs rencontrés dans les réacteurs à eau pressurisée est la fissuration intergranulaire des composants en aciers austénitiques inoxydables des structures internes. Le mécanisme responsable de cette fissuration est appelé corrosion sous contrainte assistée par l'irradiation. Ce mécanisme complexe, encore mal compris, fait intervenir de nombreuses variables [7] telles que la

contrainte, l'environnement, les effets d'irradiation... La figure I-3 schématise les principaux processus qui seraient susceptibles d'être à l'origine de la fissuration par IASCC :

- Modification de l'environnement (eau contenue dans le réacteur) par l'irradiation aux neutrons, le rendant plus corrosif.
- Ségrégation aux joints de grains induite par l'irradiation, modifiant leur composition chimique, favorisant ainsi la corrosion intergranulaire.
- Formation de cavités, de bulles de gaz, de boucles de dislocation et éventuellement de nouvelles phases faisant barrage aux mouvements des dislocations et modifiant ainsi les propriétés mécaniques du matériau.

D'après plusieurs travaux [8,9], seule la combinaison de tous les phénomènes est nécessaire pour induire des mécanismes de fissuration par IASCC. Il est cependant nécessaire de comprendre chaque phénomène individuellement pour pouvoir établir des modèles de principe de l'IASCC. Un grand nombre d'études a donc été mené sur les effets d'irradiation dans les aciers austénitiques.

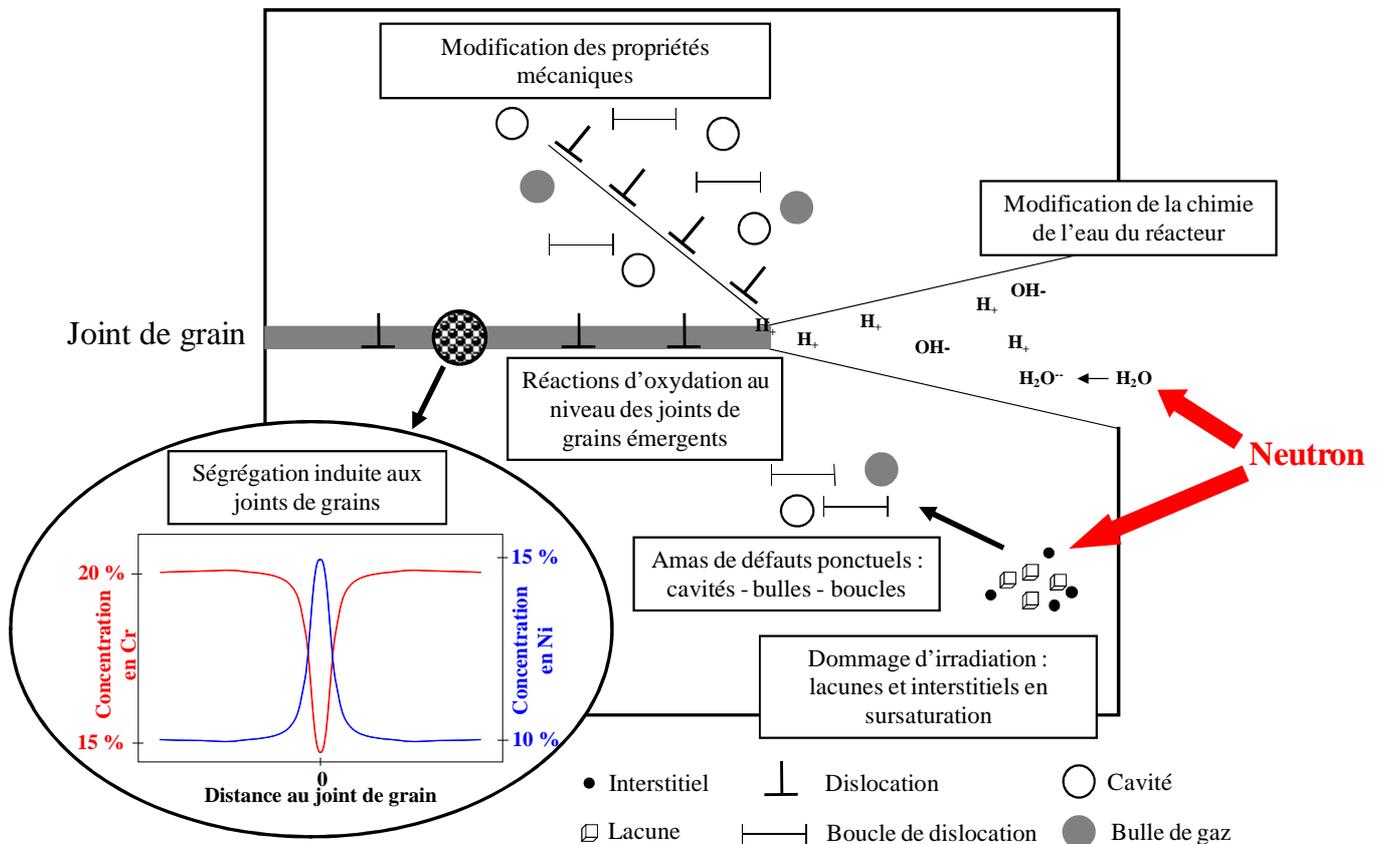


Figure I-3 : Schéma illustrant les principaux processus susceptibles d'intervenir dans la fissuration par corrosion sous contrainte induite par l'irradiation. D'après [10].

Dans le cadre de cette thèse, seuls les effets d'irradiation sur la microstructure ont été étudiés. La suite de cette partie résume les différents résultats de la littérature en termes de modifications microstructurales pour des gammes de températures identiques à celles de fonctionnement des REP. La température d'irradiation des aciers austénitiques dans les REP est en général comprise entre 270 °C et 370°C. Des températures plus élevées peuvent être atteintes dans certains cas par échauffement gamma dans les composants les plus épais. Cette gamme de températures représente une zone de transition entre les comportements à basses températures (entre 50 et 300 °C) et à hautes températures (entre 300 °C et 700 °C). En effet, à partir de 300 °C, la microstructure induite par irradiation passe d'une microstructure dominée par la présence de nombreux petits amas de défauts et de petites boucles de dislocation à un régime plus complexe faisant intervenir des boucles de dislocation, le réseau de dislocations, des cavités et de la ségrégation induite [11,12].

Une synthèse des données de la littérature concernant les modifications microstructurales sous irradiation aux neutrons est présentée ci-après.

1. Formation d'amas de défauts ponctuels

Les cascades de déplacements créées lors de la collision des neutrons avec les atomes des matériaux engendrent la formation de défauts ponctuels en sursaturation et de petits amas de défauts ponctuels. Selon la température d'irradiation, les défauts ponctuels peuvent s'agglomérer, conduisant à la formation de black dots, de boucles de dislocation ou de cavités.

- Les black dots :

Comme leur nom l'indique, les black dots apparaissent sous la forme de petits points noirs en microscopie électronique en transmission (MET) (figure I-4). Ce sont de petits amas de défauts ponctuels dont la taille est comprise entre 2 et 3 nm [13,14]. Ils se formeraient directement dans les cascades de déplacements [11]. Ces petits amas de défauts sont présents à des températures inférieures à 400 °C. Leur densité maximale (pouvant atteindre 10^{24} m^{-3}) est atteinte après des doses faibles de l'ordre de 0,1 dpa [11].

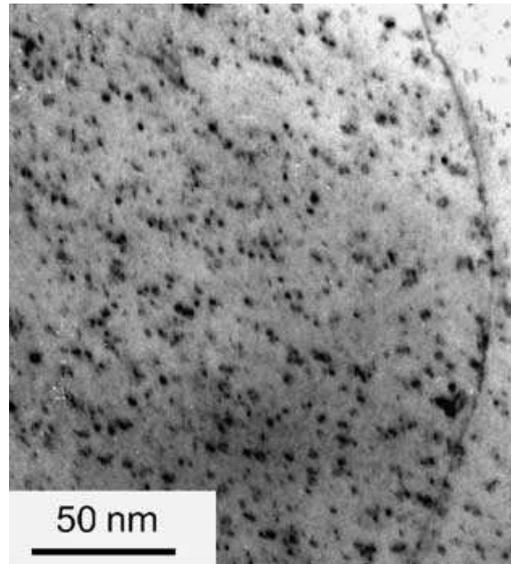


Figure I-4 : Black dots observés en MET en champ clair dans un acier 304 hypere trempé irradié aux neutrons à 0,8 dpa à 330 °C [15].

La nature de ces amas est difficile à déterminer du fait de leur petite taille. Certains suggèrent que ces amas sont des boucles de dislocation interstitielles (décrites par la suite) trop petites pour être bien résolues en MET [12-14]. D'autres ont identifié ces amas comme étant majoritairement des petits amas de lacunes créés directement dans les cascades [10,16]. Enfin, certaines études suggèrent que ces petits amas sont des boucles de Frank formées directement dans les cascades et qui peuvent être de nature interstitielle et lacunaire [17].

- Les amas lacunaires :

De nombreuses études ont été menées sur les amas lacunaires pour comprendre les mécanismes de gonflement sous irradiation des aciers austénitiques [18-21] et leur interaction avec les dislocations susceptible de modifier les propriétés mécaniques (durcissement) [22]. Les amas lacunaires peuvent être présents sous trois formes différentes dans les aciers austénitiques inoxydables irradiés aux neutrons : les tétraèdres de fautes d'empilement, les cavités sans gaz et/ou les bulles de gaz.

- Les tétraèdres de fautes d'empilement :

La faible énergie de faute d'empilement dans les aciers austénitiques inoxydables (entre 20 et 40 mJ.m⁻²) permet la formation de tétraèdres de fautes d'empilement (SFT³) [23]. Les

³ En anglais SFT : Stacking Fault Tetrahedra

SFT sont de petits amas lacunaires en trois dimensions (figure I-5(a)) qui sont composés de 4 fautes d'empilements [24]. Ces amas de lacunes peuvent être visualisés en MET sous la forme de triangles (figure I-5(b)) grâce à leur faute d'empilement [25]. Dans un acier Fe-Cr-Ni, des SFT ont été observés après irradiation aux neutrons [16].

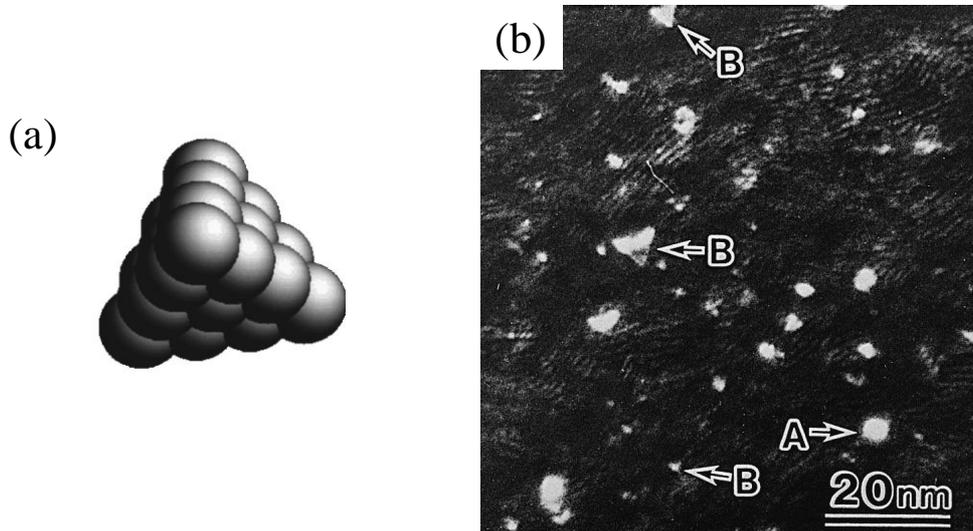


Figure I-5 : (a) Modélisation d'un SFT dans du cuivre irradié [23], chaque sphère représente une lacune (b) Image MET en champ sombre (axe de zone $\langle 110 \rangle$ réflexion (200)) d'un acier Fe-16Ni-15Cr irradié aux neutrons (1.10^{24} n.m^2) à 200 °C. Les flèches B indiquent les SFT [16].

Cependant, des études ont montré que la fraction d'amas de défauts sous la forme de SFT dans les aciers austénitiques était inférieure à 1% [11,16,26]. La formation de SFT par irradiation aux neutrons dans les aciers austénitiques semble peu probable. Selon Zinkle [26], la forte énergie de migration des lacunes dans les aciers austénitiques (supérieure à 1 eV), la présence de nombreux solutés et la production d'Hélium sous irradiation aux neutrons sont des éléments qui pourraient empêcher la formation des SFT dans les aciers austénitiques 304 et 316.

- Les cavités / bulles de gaz :

Les amas lacunaires peuvent également se trouver sous forme sphérique (figure I-6). Il convient de distinguer les amas de lacunes purs (cavités) et les amas de lacunes avec gaz (bulles).

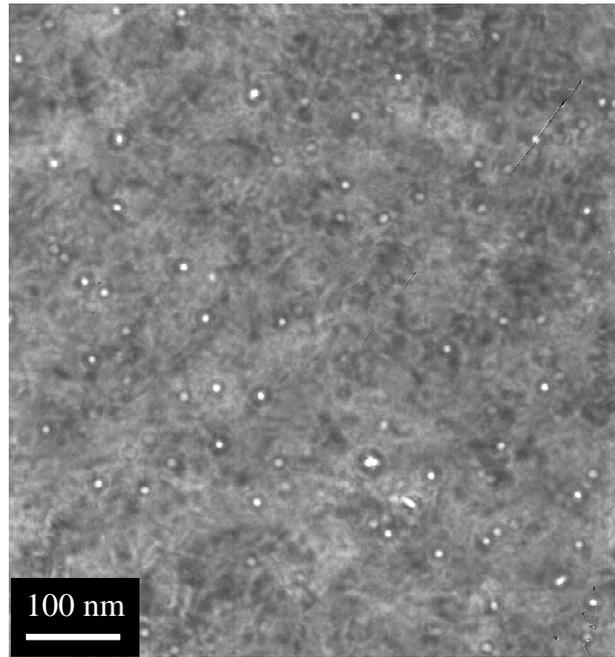
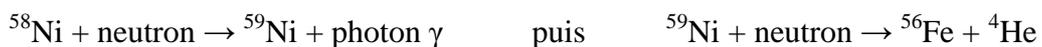


Figure I-6 : Image MET d'amas lacunaires dans un acier 316 écroui irradié aux neutrons à 13 dpa à 360 °C dans un REP [27].

L'apparition d'amas lacunaires se fait généralement dans le régime des hautes températures (entre 300 et 700 °C) [11]. La stabilité des bulles de gaz est déterminée par une combinaison entre la pression de gaz interne et l'environnement (microstructure, défauts ponctuels) entourant l'amas. Ces amas sont stables en dessous d'un certain rayon critique (dépendant de la pression de gaz) et croissent en absorbant des atomes de gaz et des lacunes. Les atomes de gaz sont en général des atomes d'He voire d'H issus des réactions nucléaires au sein de l'acier. Les atomes d'He proviennent par exemple des réactions de transmutation du Ni :



Les cavités sont des amas purement lacunaires ou ayant une pression interne de gaz faible. Ils croissent rapidement par absorption des lacunes en sursaturation. Les bulles de gaz dont le rayon est supérieur au rayon critique de stabilité peuvent, par croissance, se transformer en cavités [11].

La population de cavités ou de bulles de gaz dépend fortement de la température d'irradiation comme on peut le voir sur la figure I-7. En général, la densité de bulles est un ordre de grandeur plus élevée que la densité de cavités.

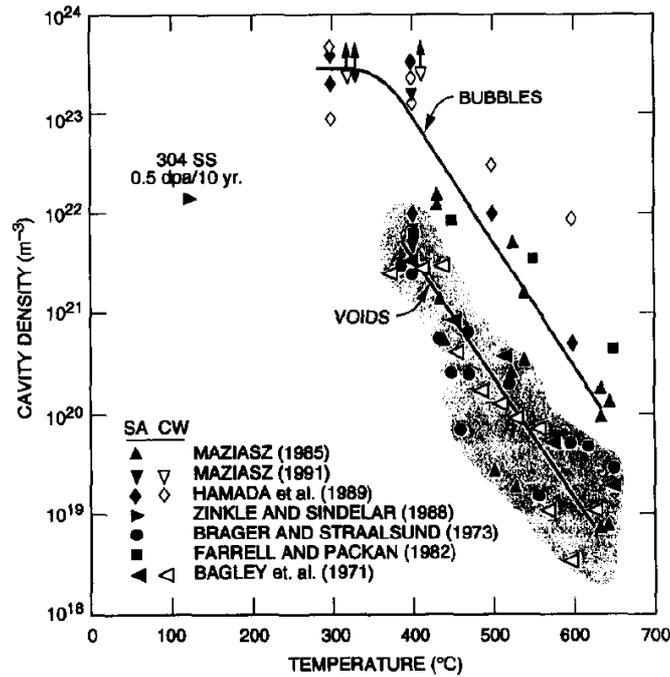


Figure I-7 : Densités de cavités (voids) et de bulles de gaz (bubbles) en fonction de la température d'irradiation dans des aciers austénitiques [11]

A des températures inférieures à 300 °C, la population de cavités et de bulles de gaz est quasi inexistante. La forte densité de puits de défauts (black dots, boucles de dislocation), induits par l'irradiation à ces températures, augmente l'élimination des défauts ponctuels et supprime la sursaturation de lacunes qui permet la formation et la croissance des amas [10,11].

Au-delà de 300 °C, de nombreuses études [12,13,28] montrent la présence d'une grande densité (entre 10^{22} et $3 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$) de petites bulles d'Hélium, dont le diamètre est de l'ordre de 2-3 nm. La population de bulles de gaz ne semble pas dépendre de l'état métallurgique des matériaux (écrouissage ou hypertrempe). La densité de cavités est encore faible voire nulle, entre 300 et 400°C.

Ce n'est qu'à partir de 400 °C que les premières cavités sont observées. Leur formation et leur croissance sont sensibles à l'état métallurgique des matériaux et aux conditions d'irradiation (taux de création d'He). L'écrouissage semble par exemple retarder la formation des cavités [11]. La présence d'impureté (Si, P, C) affecte également la formation de celles-ci. La densité de bulles de gaz décroît mais elle est généralement un ordre de grandeur plus élevée que la densité de cavités. Jusqu'à 500 °C, les cavités sont réparties de façon homogène dans la matrice, alors que lorsque la température atteint 550 °C, la plupart des cavités est associée à des précipités ou à des phases induites par l'irradiation.

L'apparition du gonflement macroscopique dans les aciers austénitiques serait liée au passage du régime de bulles de gaz vers un régime de cavités, responsable du gonflement [4, 11].

- Les amas interstitiels :

Les amas de nature interstitielle ont également fait l'objet de nombreuses études car la présence de ces amas dans la matrice fait office d'obstacle au déplacement des dislocations [29,30] et modifie ainsi les propriétés mécaniques des matériaux : durcissement et perte de ductilité.

Comme décrit au début de ce paragraphe, pour des températures d'irradiation comprises entre 300 et 350 °C, une partie des amas interstitiels est sous la forme de black dots dont la taille est de l'ordre de 2-3 nm. Les amas interstitiels se trouvent également sous la forme de boucles de dislocation plus grosses et donc bien résolues en MET (figure I-8).

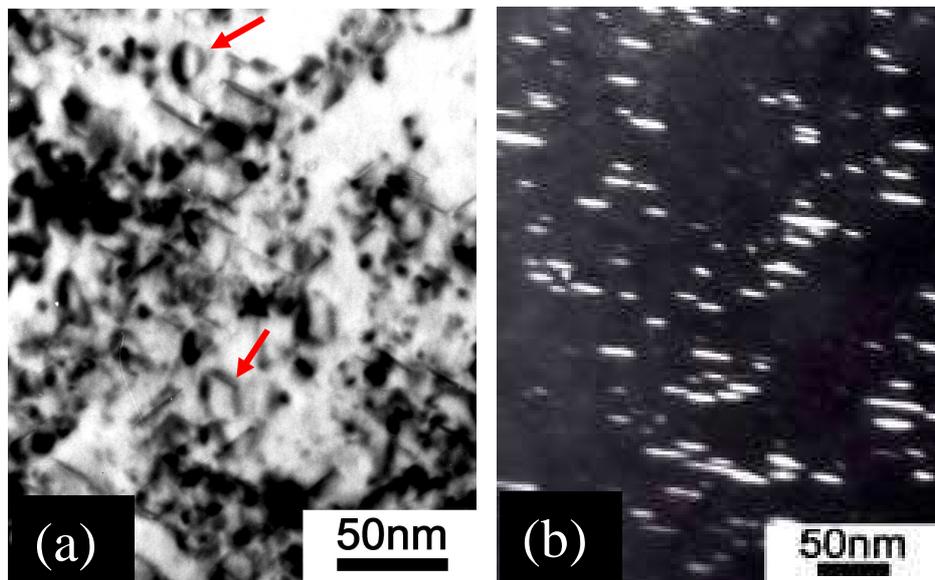


Figure I-8 : Boucles de dislocation (a) imagées en MET en champ clair, les flèches rouges indiquent des boucles de dislocation et (b) imagées grâce à la traînée de diffusion, chaque trait blanc correspond à une boucle de Frank [4].

Dans les aciers austénitiques, ces boucles de dislocation sont soit des boucles de Frank fautées soit des boucles prismatiques parfaites. Les boucles de Frank se trouvent dans les plans $\{111\}$ et leur vecteur de Burgers est $\vec{b} = \frac{1}{3}\vec{a} \langle 111 \rangle$. Ces boucles sont dites fautées car elles contiennent une faute d'empilement. Elles sont sessiles. Les boucles glissiles parfaites prismatiques sont de vecteur de Burgers $\vec{b} = \frac{1}{2}\vec{a} \langle 110 \rangle$. Des études [4,17] ont montré que la

proportion de boucles parfaites est très faible et que la majorité des boucles de dislocation créée sous irradiation sont des boucles interstitielles de Frank.

Il est par ailleurs établi que la formation de boucles fautées est énergétiquement plus favorable que la formation de boucles parfaites. En effet, l'énergie d'une boucle de Frank est la somme de l'énergie de la ligne de dislocation et de la faute d'empilement. L'énergie de ligne est proportionnelle au rayon R de la boucle soit $2\pi R \frac{\mu b_F^2}{2}$ (où μ est le module de cisaillement et b_F est la norme du vecteur de Burgers de la boucle fautée). L'énergie de la faute d'empilement est proportionnelle à la surface de la boucle soit $\gamma \pi R^2$ (où γ est l'énergie de faute d'empilement). L'énergie de la boucle parfaite est proportionnelle à $2\pi R \frac{\mu b_P^2}{2}$ (où b_P est la norme du vecteur de Burgers de la boucle parfaite). Il apparaît un rayon critique R_C au dessus duquel la boucle parfaite devient énergétiquement favorable : $R_C = \frac{\mu (b_P^2 - b_F^2)}{\gamma}$.

Ainsi au-delà d'une certaine taille, les boucles de Frank peuvent se défaut, elles deviennent donc glissiles et peuvent intégrer le réseau de dislocations [4,31]. Ce phénomène de défautement des boucles pourrait expliquer certains comportements mécaniques sous irradiation notamment la saturation avec la dose du durcissement des aciers austénitiques [32,33].

Notons que certains travaux tendent à montrer que les boucles de Frank observées sous irradiation dans les aciers austénitiques ne sont pas uniquement des boucles interstitielles mais que certaines sont de nature lacunaires [17]. En effet, les boucles de Frank sont des boucles de dislocation dont la nature peut être lacunaire ou interstitielle [22]. Bien que de nombreux travaux [34,35] considèrent que les boucles de Frank observées sous irradiation sont des boucles interstitielles, il n'est pas exclu qu'une partie d'entre elles soient de nature lacunaire.

L'évolution de la densité de boucles de Frank pour une dose de 10 dpa en fonction de la température d'irradiation est donnée sur la figure I-9.

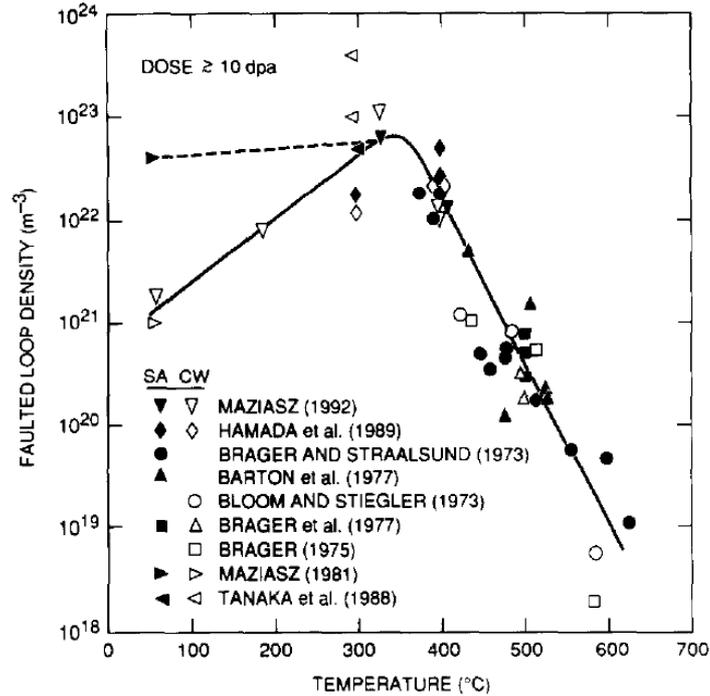


Figure I-9 : Evolution de la densité de boucles de Frank en fonction de la température d'irradiation. La dose d'irradiation est d'environ 10 dpa [11].

La densité de boucles de Frank dépend de la température d'irradiation, elle est maximale pour des températures comprises entre 300 °C et 400 °C et diminue ensuite pour des températures d'irradiation plus élevées.

De nombreuses études [10,15,36] sur l'évolution de la population de boucles de dislocation montrent que la densité de boucles croît rapidement avec la dose et sature à partir de doses relativement basses (comprises entre 1 et 5 dpa). La figure I-10 représente l'évolution de la densité de boucles de Frank et de leur diamètre en fonction de la dose pour une température d'irradiation d'environ 280 °C. La densité de boucles de dislocation sature dès 1 dpa. Le diamètre des boucles croît également avec la dose mais atteint un régime de saturation à des doses plus élevées. Un régime stationnaire est alors atteint, l'élimination des lacunes et des interstitiels sur les boucles de dislocation compense leur création. Egalement, la formation de nouvelles boucles de dislocation est compensée par le défautement des plus grosses boucles.

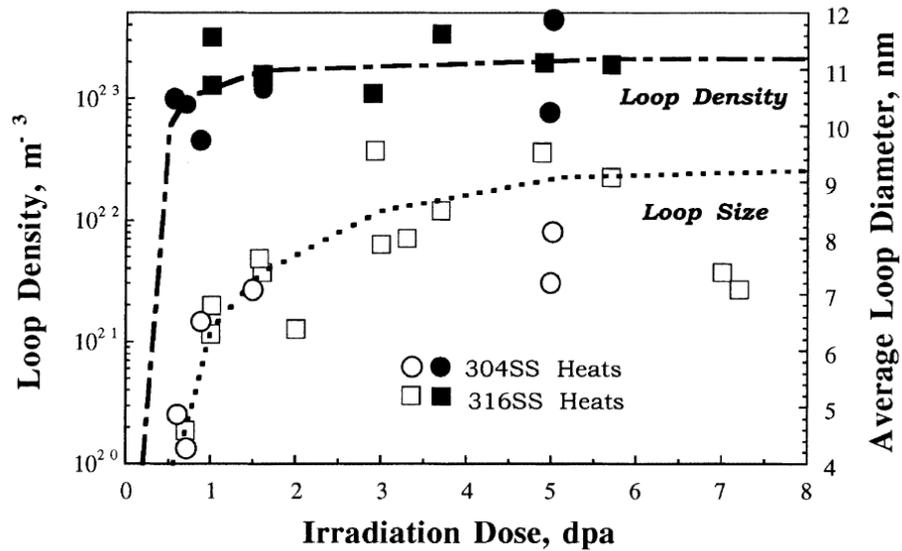


Figure I-10 : Evolution de la densité de boucles de dislocation en fonction de la dose d'irradiation. La température d'irradiation est de l'ordre de 280 °C. [10]

2. Evolution du réseau de dislocations

Certains aciers austénitiques utilisés dans les structures internes des REP sont écrouis. C'est notamment le cas de l'acier 316 écroui (décrit dans le chapitre 2). La densité de dislocations présente dans ces aciers est alors relativement élevée, de l'ordre de 10^{14} m^{-2} . Il apparaît que lors de l'irradiation, le réseau initial de dislocations tend à disparaître [13]. Ceci peut s'expliquer par une différence entre les flux d'interstitiels et de lacunes s'éliminant sur les dislocations. L'élimination des interstitiels sur les dislocations est plus importante que l'élimination des lacunes car les interstitiels sont plus mobiles. De plus, du fait des interactions élastiques, la force de puits des dislocations est plus élevée pour les interstitiels [4]. L'absorption majoritaire des interstitiels par les dislocations provoque leur montée, les dislocations peuvent ainsi s'annihiler entre elles ou sur des défauts tels que les joints de grains.

3. Ségrégation induite aux joints de grains

Comme décrit au début de ce chapitre, des couplages entre les flux de défauts ponctuels créés par l'irradiation et les flux d'atomes de solutés du matériau peuvent engendrer de la ségrégation induite par l'irradiation au niveau des puits de défauts et notamment aux joints de grains. La ségrégation induite par l'irradiation dépend de la température et du flux d'irradiation comme le montre la figure I-11.

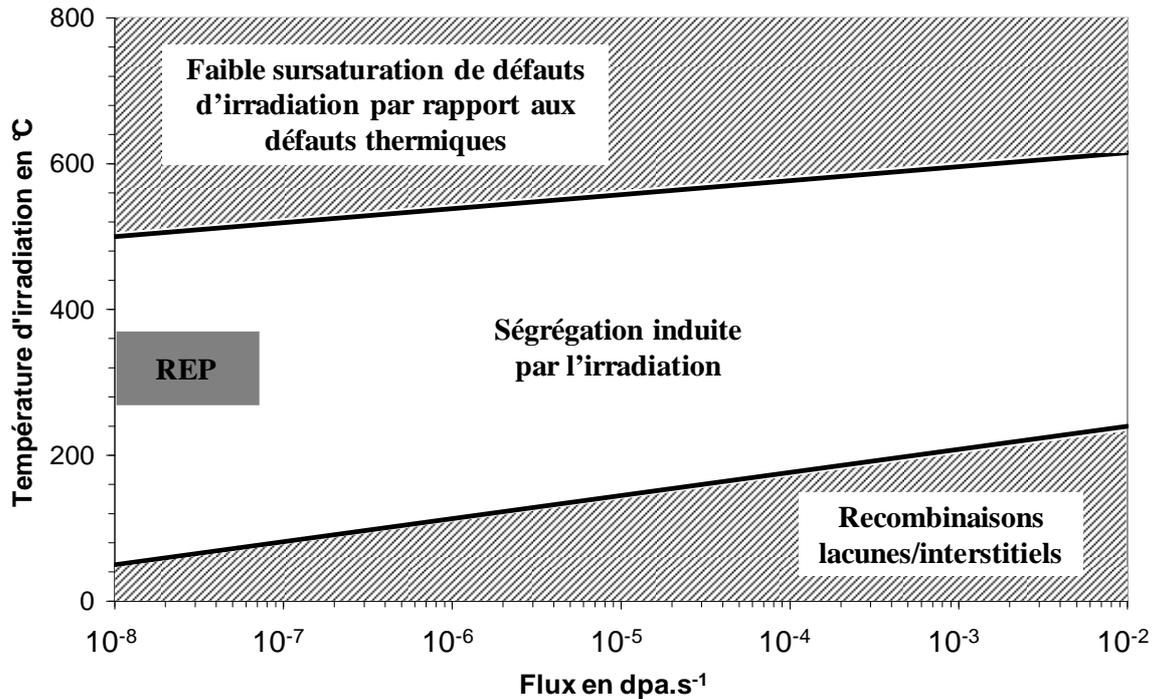


Figure I-11 : Dépendance en température et en flux de la zone de ségrégation induite par l'irradiation dans les aciers austénitiques inoxydables. Le régime de fonctionnement en REP est représenté par la zone grise. D'après [10].

Il existe 3 régimes différents en fonction des conditions d'irradiation :

- Basses températures (inférieures à 80 °C pour un flux de REP) : la mobilité des défauts ponctuels est faible, par conséquent, il y a peu d'élimination sur les puits et les recombinaisons entre lacunes et interstitiels sont prédominantes. La RIS est faible.
- Hautes températures (supérieures à 500 °C pour un flux de REP) : Les concentrations à l'équilibre de DP (création par phénomène thermique) sont élevées. La sursaturation de DP engendrée par l'irradiation est donc peu importante, ce qui limite les flux de défauts vers les puits et donc le phénomène de RIS.
- Moyennes températures (entre 80 et 500 °C pour un flux de REP) : la RIS est maximale. Les conditions d'irradiation en REP, représentées par le rectangle gris, se trouvent au cœur du domaine de ségrégation induite.

Une conséquence directe est que la composition des joints de grains des aciers de REP se trouve modifiée sous irradiation aux neutrons. La figure I-12 représente un profil de concentration tracé à travers un joint de grain dans un échantillon prélevé dans une vis du réacteur Tihange [37].

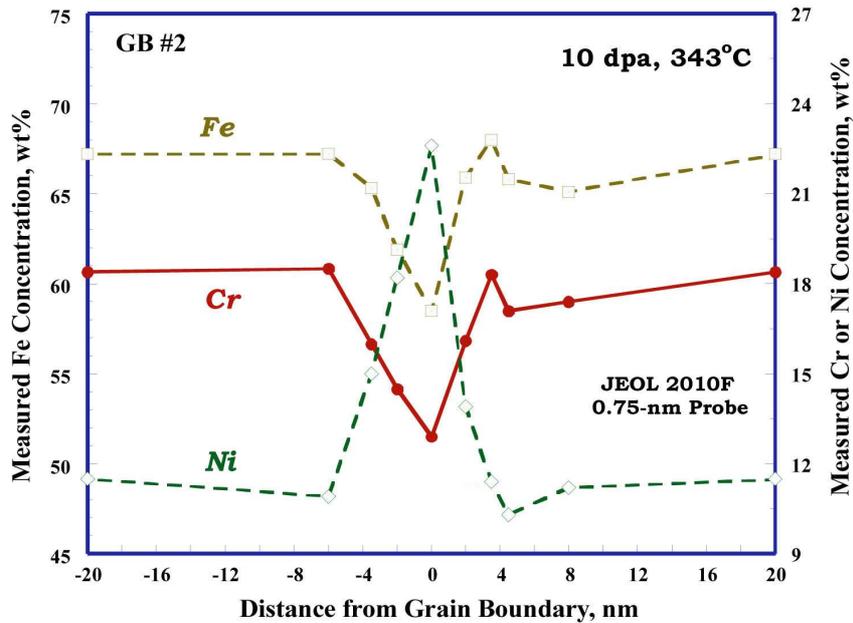


Figure I-12 : Profil de concentration tracé au travers un joint de grain dans un échantillon prélevé dans une vis du réacteur Tihange irradiée à 10 dpa. Seuls les profils du Cr, du Fe et du Ni sont représentés. Ces résultats ont été obtenus par spectroscopie d'émission de rayons X [37].

Le profil de concentration montre un appauvrissement en Cr et en Fe et un enrichissement en Ni au niveau du joint de grain. La concentration en Si est également modifiée comme le montre la figure I-13 où sont représentés deux profils de concentration du Si tracés à travers deux joints de grains provenant du même échantillon. La concentration en Mo au niveau du joint de grain est également inférieure à celle de la matrice.

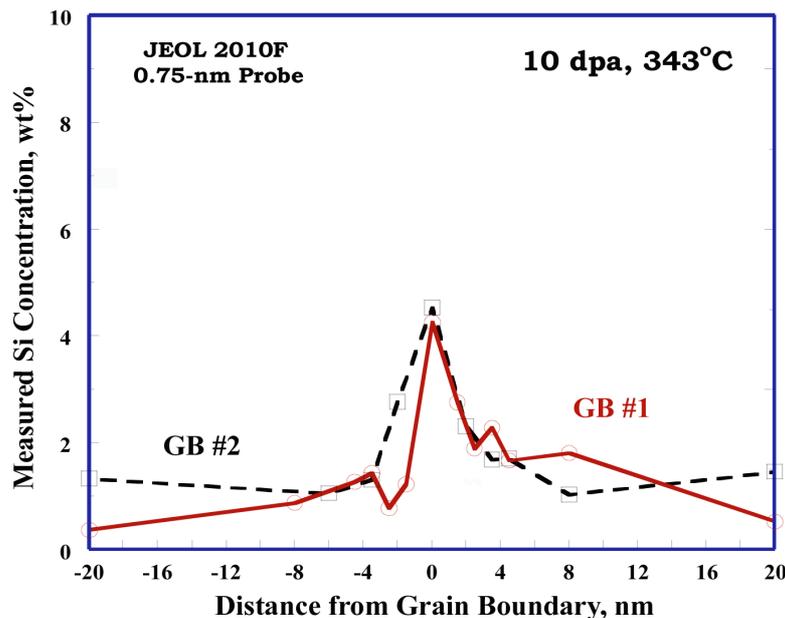


Figure I-13 : Profil de concentration du Si au travers deux joints de grains dans un échantillon prélevé dans une vis du réacteur Tihange [37].

Ces profils de concentration ont été mesurés dans un microscope électronique en transmission à balayage (STEM⁴) par spectroscopie d'émission de rayons X (EDX⁵). La taille de sonde du microscope est un élément important dans la mesure des profils. La taille de la sonde d'électrons étant finie (de l'ordre du nm) et la largeur des profils de ségrégation étant de l'ordre de 5 à 10 nm, les mesures sont moyennées sur des changements de composition abrupts, ce qui peut induire des erreurs [38]. L'orientation du joint de grain par rapport à la surface ainsi que l'épaisseur de la lame mince sont également des données importantes pour éviter les recouvrements entre la composition de la matrice et celle du joint de grain [39,40].

La composition des joints de grains peut également être déterminée en utilisant des méthodes d'analyse de surface telle que la spectroscopie d'électrons Auger (AES⁶). Dans ce cas, l'échantillon doit être fracturé au niveau du joint de grain de façon à ce que celui-ci puisse être exposé au faisceau d'électrons [41,42]. De même que pour l'EDX, la contribution des plans adjacents au joint de grain est susceptible d'introduire des erreurs dans les mesures de composition [38,42]. L'AES permet d'avoir la composition du joint de grain mais ne permet pas d'obtenir de profils de concentration.

Les mesures par AES et par EDX varient légèrement les unes par rapport aux autres. Il apparaît des variations de 2-3% pour les mesures de concentration en Cr et de 1-5% pour les mesures de concentration en Ni. Cependant les mesures montrent les mêmes tendances. L'irradiation induit un changement de composition des joints de grains et notamment une déchromisation.

Les figures I-14 et I-15 représentent respectivement l'évolution de la concentration en Cr et en Ni au niveau des joints de grains en fonction de la dose d'irradiation. La concentration en Cr diminue lorsque la dose d'irradiation augmente. L'appauvrissement en Cr semble saturer lorsque la dose atteint environ 10 dpa.

⁴ En anglais STEM : Scanning Transmission Electron Microscope

⁵ En anglais EDX : Energy Dispersive X-ray spectroscopy

⁶ En anglais AES : Auger Electron Spectroscopy

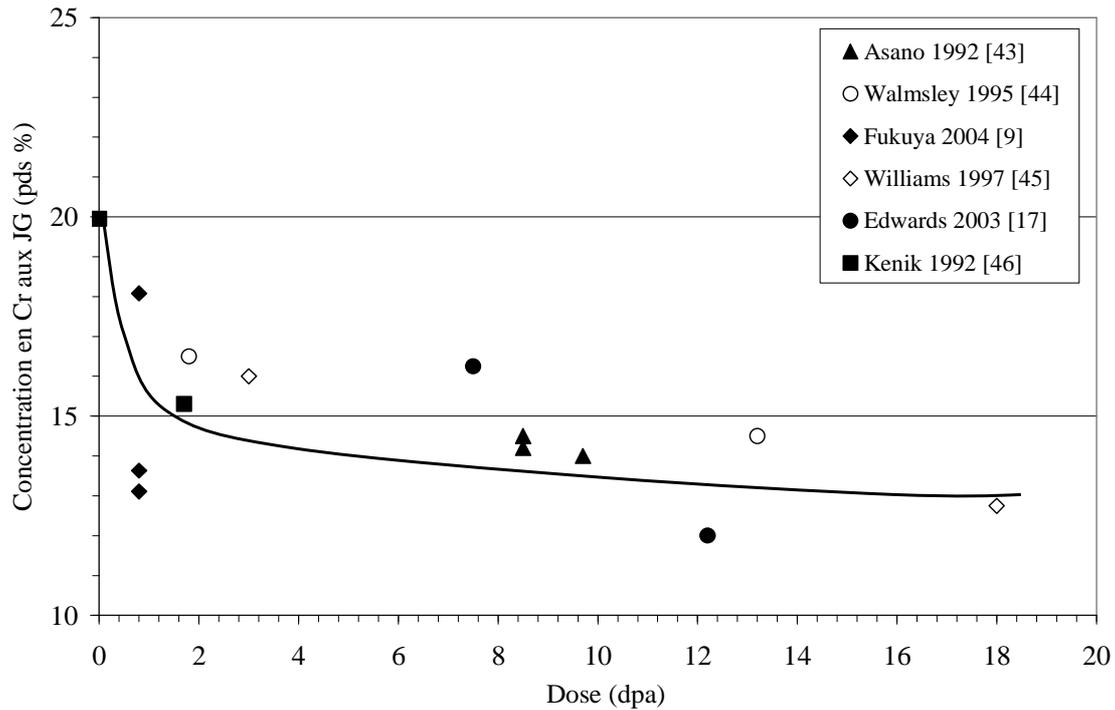


Figure I-14 : Evolution de la concentration en Cr au niveau des joints de grains en fonction de la dose d'irradiation. Les données proviennent d'aciers 316 ou 304 irradiés aux neutrons. D'après [9,17,43-46]. La courbe noire est tracée pour donner la tendance.

La concentration en Ni augmente avec la dose. Elle ne semble pas saturer avec la dose.

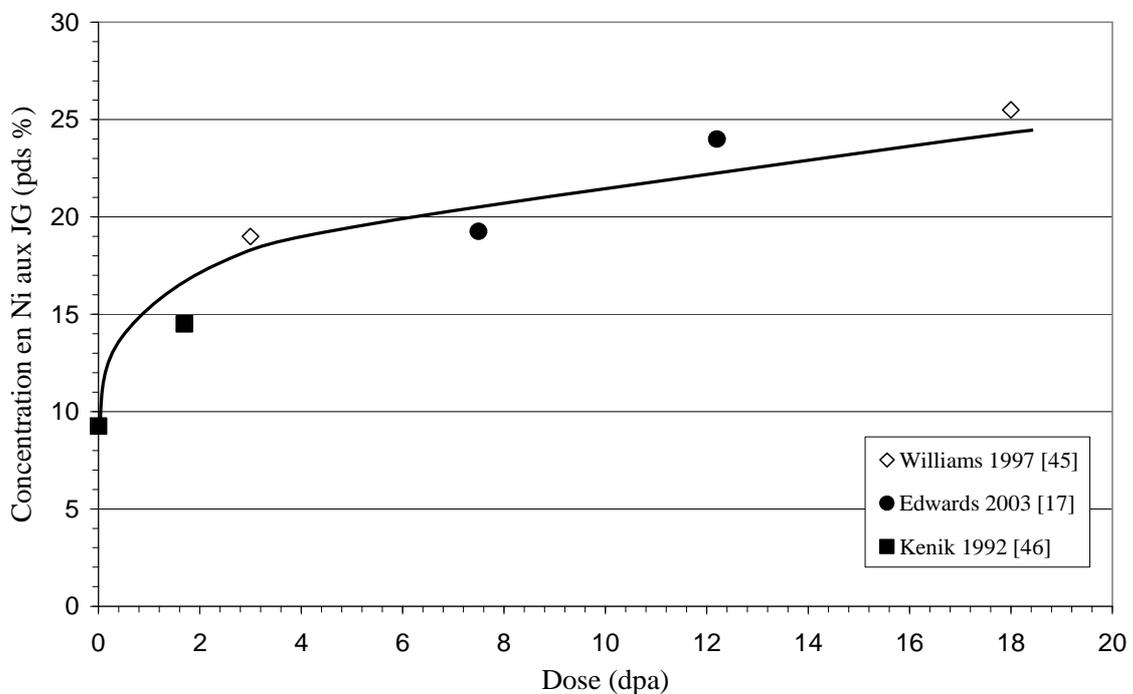


Figure I-15 : Evolution de la concentration en Ni au niveau des joints de grains en fonction de la dose d'irradiation. Les données proviennent d'aciers 316 ou 304 irradiés aux neutrons. D'après [17,45,46]. La courbe noire est tracée pour donner la tendance.

Dans le cas le plus simple d'un alliage Fe-Cr-Ni, il a été montré de façon expérimentale que les coefficients de diffusion à l'équilibre (hors irradiation) des différents éléments sont différents [47]. Il apparaît que les coefficients de diffusion à l'équilibre des 3 éléments peuvent se classer de la façon suivante : $D_{Cr} > D_{Fe} > D_{Ni}$. La figure I-16 représente les coefficients de diffusion du Cr, du Ni et du Fe dans un alliage Fe-15Cr-20Ni-Si. Quelle que soit la température, les rapports des coefficients de diffusion dans cet alliage sont

$$\frac{D_{Cr}}{D_{Ni}} = 2,31 \pm 0,16 \text{ et } \frac{D_{Fe}}{D_{Ni}} = 1,60 \pm 0,09 .$$

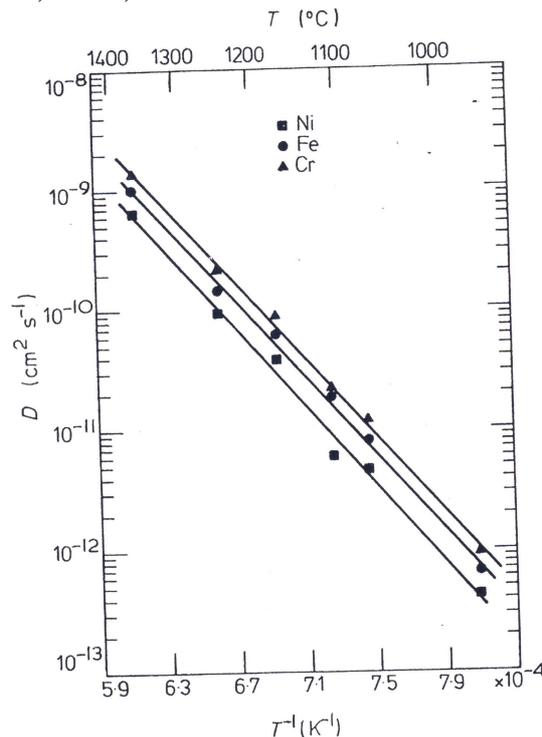


Figure I-16 : Coefficient de diffusion du Cr, du Fe et du Ni en fonction de l'inverse de la température (diagramme d'Arrhenius) dans un alliage Fe-15Cr-20Ni-Si [47].

Le Cr diffuse donc plus rapidement avec les lacunes en sursaturation créées par l'irradiation, d'où un appauvrissement en Cr au niveau des joints de grains. Le Ni est l'espèce qui diffuse le moins rapidement avec les lacunes, et est donc enrichi aux joints de grains. Le coefficient de diffusion du Fe étant intermédiaire entre celui du Cr et celui du Ni, son comportement diffère selon les concentrations relatives des alliages [39]. Ce mécanisme (effet Kirkendall inverse) est l'un des deux avancés qui permettrait d'expliquer la ségrégation induite aux joints de grains sous irradiation. Le second mécanisme, complémentaire au premier, fait intervenir les atomes interstitiels. Les interstitiels vont se coupler préférentiellement avec les atomes de petite taille tels que les atomes de Si ou le Ni. Ainsi, les interstitiels en sursaturation qui vont s'éliminer sur les puits de défauts entraînent les atomes de solutés avec lesquels ils sont couplés. Les deux mécanismes sont résumés sur la figure I-17.

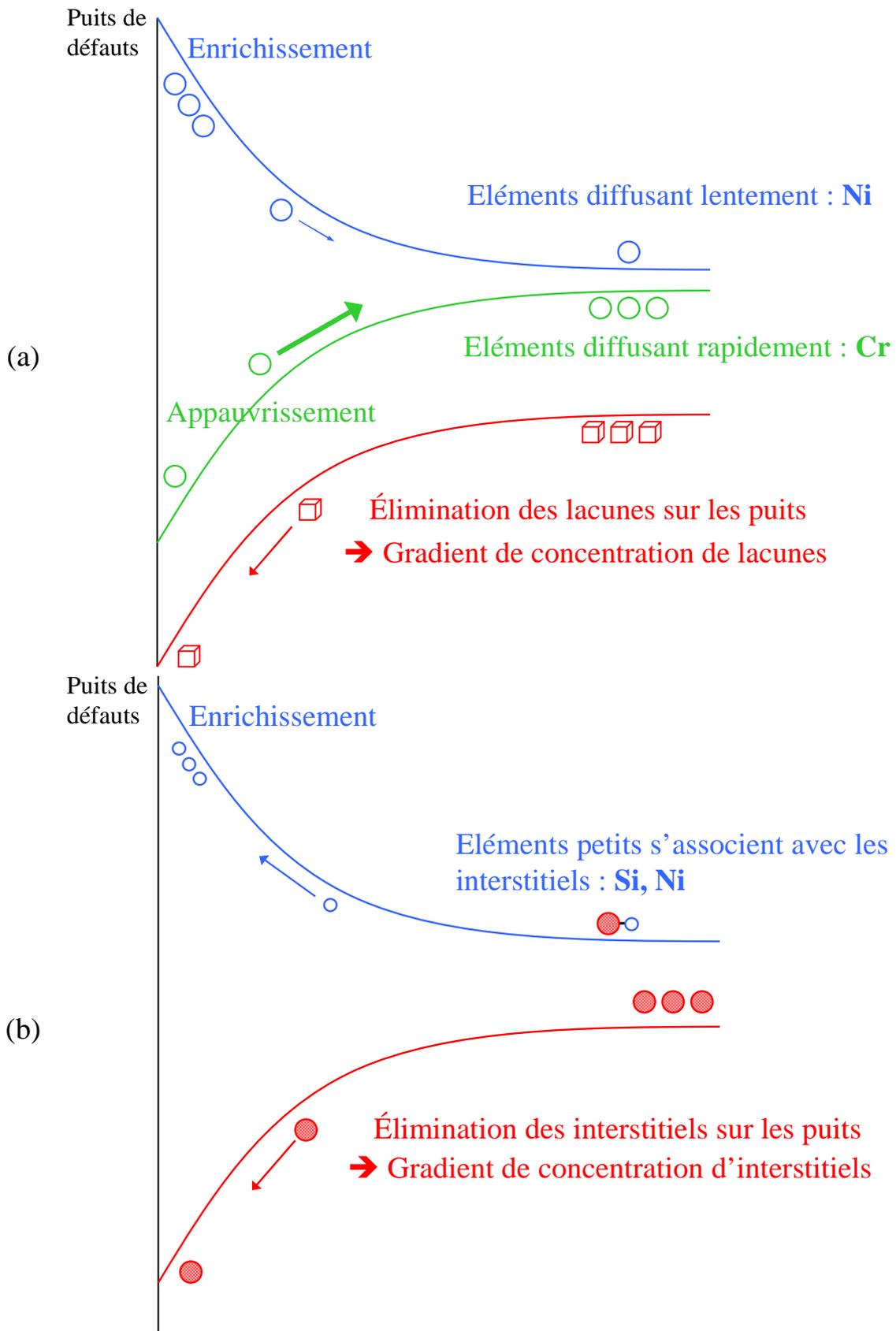


Figure I-17 : Représentation schématique des deux mécanismes envisagés pour expliquer la ségrégation induite aux joints de grains dans les aciers austénitiques inoxydables (a) mécanisme lacunaire et (b) mécanisme interstitiel. D'après [10].

Les complexes interstitiel - soluté étant en général très mobiles, le mécanisme interstitiel prédomine à basses températures et à faibles doses. Lorsque la température ou la dose d'irradiation est plus élevée, le mécanisme lacunaire devient prédominant [11]. Certains auteurs estiment que seul le mécanisme lacunaire (par effet Kirkendall inverse) permet d'expliquer la RIS aux joints de grains pour des conditions d'irradiation similaires à celles des REP [38].

Le taux de ségrégation semble varier d'un joint de grain à un autre [37] et semble même être hétérogène le long d'un même joint de grain [48,49]. La RIS semble être dépendante de plusieurs paramètres notamment la désorientation des joints de grains [50-53]. Le champ de contrainte élastique induit par l'accumulation sous irradiation d'impuretés, d'atomes de gaz, de bulles de gaz et de précipités peut également affecter les profils de ségrégation au niveau des joints de grains [54]. Enfin, d'après des études faites sur des échantillons irradiés aux électrons, la migration des joints de grains sous irradiation pourrait également avoir une influence sur les profils de concentration [40,55,56].

La ségrégation induite par l'irradiation a été souvent étudiée aux joints de grains mais elle peut aussi se produire au niveau des autres puits de défauts (cavités, boucles de Frank, surface...). Peu d'études expérimentales portent sur la RIS au niveau des autres puits, la taille des objets concernés rendant difficile les mesures de ségrégation. Cependant, certains auteurs [17,46,57] ont montré de la ségrégation de Ni et de Si ainsi qu'un appauvrissement en Cr sur des boucles de Frank. Des ségrégations de Si et de Ni ainsi qu'un appauvrissement en Cr ont également été rapportées sur des cavités [5,37,58-60].

4. Formation de nouvelles phases

Les mécanismes à l'origine des phases observées sous irradiation dans les aciers austénitiques permettent de les classer en trois grandes catégories [11,12].

- Phases accélérées / retardées par l'irradiation : Ces phases, observées après vieillissement thermique, apparaissent plus rapidement (accélération de la cinétique de précipitation), de façon plus abondante ou à plus basse température sous irradiation. On parle alors de phases accélérées par l'irradiation. Inversement, les phases retardées par l'irradiation apparaissent en plus faible quantité (voire pas du tout) ou à plus haute température sous irradiation. Ces phases ont la même composition sous irradiation qu'après traitement thermique et sont stables

thermodynamiquement. Le caractère accéléré ou retardé de ces phases dépend des conditions d'irradiation et notamment du niveau de RIS.

- Phases modifiées par l'irradiation : ces phases apparaissent sous irradiation et après vieillissement thermique, mais leur composition sous irradiation diffère de celle sous vieillissement thermique. Leur structure et souvent leur morphologie sont identiques dans les deux cas. Généralement, les différences de composition reflètent les effets de la RIS : plus de Si et de Ni, moins de Cr et de Mo par rapport aux compositions de la phase créée thermiquement.
- Phases induites par l'irradiation : ces phases sont produites uniquement par l'irradiation pour certaines conditions d'irradiation. Elles ne peuvent pas apparaître lors de traitements thermiques. Ces phases sont thermodynamiquement instables et peuvent se dissoudre après un traitement thermique à la température d'irradiation. La formation de ces phases est due à la RIS qui provoque des modifications de compositions suffisantes au niveau des puits de défauts pour induire la précipitation d'une nouvelle phase.

Le tableau I-1 résume les différentes phases observées dans les aciers austénitiques sous irradiation.

	<i>Phases accélérées ou retardées par l'irradiation</i>	<i>Phases modifiées par l'irradiation</i>	<i>Phases induites par l'irradiation</i>
<i>Carbures</i>	M ₆ C, M ₂₃ C ₆ , MC	M ₆ C	-
<i>Phases intermétalliques :</i>	laves, phase sigma (σ), phase chi (χ)	laves	-
<i>Phosphures</i>	-	M ₂ P	MP, M ₂ P, M ₃ P
<i>Siliciures :</i>	-	-	Phase G (M ₆ Ni ₁₆ Si ₇) Phase γ' (Ni ₃ Si)

Tableau I-1 : Classification des différentes phases observées sous irradiation dans des aciers austénitiques. D'après [11,12]

Dans les aciers austénitiques utilisés dans les REP (aciers 316 écroui et 304 hypere trempé), aucune précipitation par vieillissement thermique n'est attendue aux températures de fonctionnement des réacteurs [4]. Sous irradiation, peu d'études montrent l'apparition de précipités pour des températures inférieures à 400 °C [10,11]. Cependant, les études menées par Edwards sur la vis de Tihange [37,60] montrent la présence d'une fine dispersion de précipités γ' et d'une autre phase non identifiée (figure I-18).

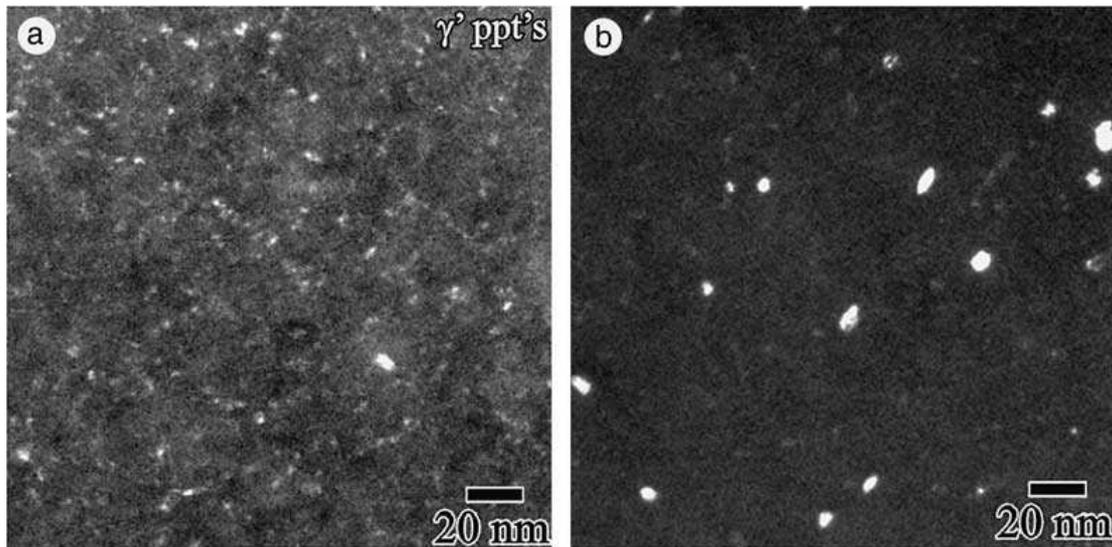


Figure I-18 : (a) Précipités γ' et (b) phase non identifiée observés en MET en champ sombre dans une vis de Tihange irradiée à 12,2 dpa à 343 °C [60].

Ces précipités γ' semblent se former au niveau du réseau de dislocations initial mais ne semble pas coïncider avec les boucles de dislocation et les cavités. Ces précipités sont présents avec une densité de l'ordre de 6.10^{22} m^{-3} et leur taille moyenne est de 3 nm. La phase non identifiée se présente sous la forme de précipités d'environ 8,5 nm avec une densité de 2.10^{23} m^{-3} . Ces précipités pourraient être des carbures, la présence de carbures $M_{23}C_6$ ayant déjà été reportée par Hashimoto et al. [61] et Bond et al. [62] dans des aciers austénitiques irradiés aux neutrons respectivement à 290 °C et dans des conditions similaires à la vis de Tihange.

En parallèle, des observations sur des aciers 316 et 304 irradiés dans le réacteur expérimental BOR60 [63] à 320 °C montrent la précipitation d'une phase non identifiée riche en Ni et Si qui pourrait être associée aux boucles de Frank. La taille moyenne des précipités est de l'ordre de quelques nanomètres (entre 6 et 8 nm) et leur densité est dans la gamme 10^{22} m^{-3} . Un exemple de précipités imagés en champ sombre est montré sur la figure I-19.

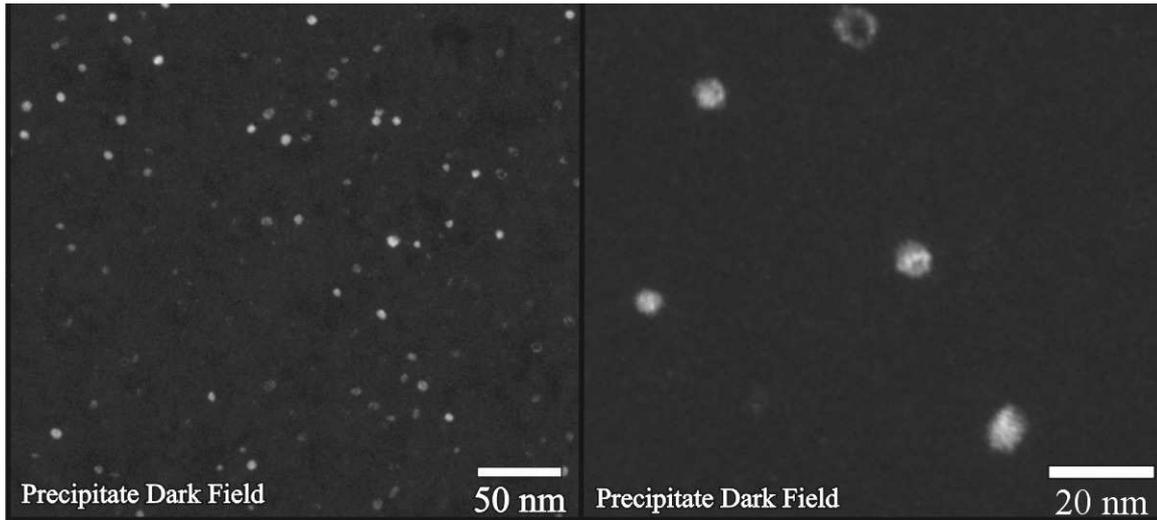


Figure I-19 : Images MET en champ sombre des précipités d'une phase non identifiée dans un acier 304 hypertrempé irradié aux neutrons à 320 °C à 10,3 dpa dans BOR-60 [63].

Les mêmes irradiations, menées sur des aciers 304 de haute pureté, ont montré la présence de précipités, qui pourraient être des carbures $M_{23}C_6$ et/ou de la phase G, ainsi qu'un début de précipitation de la phase γ' . Les observations aux joints de grains montrent également la présence de précipités enrichis en Ni et en Si. De récentes observations de microscopie électronique en transmission sur un acier similaire à l'acier austénitique inoxydable 304 irradié en réacteur expérimental à 370 °C ont également montré la présence de précipités de la phase G ainsi que des carbures de type $M_{23}C_6$ et M_6C [64]

L'irradiation peut également conduire à la déstabilisation de la matrice austénitique comme observé récemment par Isobe et al. [64]. La transformation de l'austénite en ferrite sous irradiation a déjà été rapportée plusieurs fois dans la littérature [65-67]. Cette transformation pourrait être engendrée par la baisse de la concentration en Ni dans la matrice due à de la précipitation [64].

5. Utilisation de particules incidentes autres que les neutrons

L'une des principales difficultés pour étudier les aciers austénitiques sous irradiation aux neutrons est la forte radioactivité atteinte compte tenu de leur teneur en Ni relativement élevée. Par ailleurs, il est indispensable, pour pouvoir comprendre les phénomènes se produisant sous irradiation, de contrôler les conditions d'irradiation telles que le flux, la dose ou la température. Ainsi, l'utilisation de particules chargées (ions, électrons) pour comprendre les effets d'irradiation dans les aciers austénitiques s'est développée depuis plusieurs années.

- Irradiation aux protons : de nombreuses études [68-72] utilisent les irradiations aux protons pour reproduire l'effet d'une irradiation aux neutrons. Les protons utilisés ont une énergie de l'ordre du MeV, ce qui permet de créer un dommage homogène sur quelques micromètres de profondeur [71]. Des études comparatives ont montré que la microstructure après irradiation aux protons était semblable à celle après irradiation aux neutrons. De plus, les taux de ségrégation aux JG après irradiation aux protons sont similaires à ceux observés après irradiation aux neutrons [68].
- Irradiations aux ions lourds : les irradiations aux ions, exceptés les protons, sont utilisées pour essayer de comprendre certains phénomènes faisant intervenir des cascades de déplacements. La plupart des ions utilisés sont des ions dont l'énergie atteint quelques centaines de keV voire quelques MeV [36,73-76]. La faible énergie de ces ions permet de créer un dommage essentiellement balistique contrairement aux ions d'une énergie avoisinant le GeV qui créent un dommage par excitations électroniques. La plupart des ions utilisés sont des ions Ni. Ainsi, des irradiations aux ions Ni²⁺ (5 MeV à 500 °C) d'un acier 304 [74] ont permis d'étudier les taux de RIS aux JG. Les résultats expérimentaux sont reproduits par des prédictions d'un modèle de ségrégation. Des irradiations aux ions Ni de 12 MeV à 300 °C ont permis d'étudier l'effet du C et de N sur la RIS aux joints de grains [76] dans un acier 316. Egalement la formation d'amas enrichis en Ni et en Si après irradiation aux ions Ni⁺ de 160 keV a été mise en évidence dans un acier 316 [36,75].

Certaines irradiations aux ions ou aux protons sont couplées avec une implantation de gaz (en général de l'He) pour étudier les effets de l'Hélium sur la microstructure [71,73].

- Irradiations aux électrons : les électrons ne créent pas de cascades de déplacements, ils sont utilisés pour créer un grand nombre de paires de Frenkel. La plupart des irradiations aux électrons ont lieu dans des microscopes électroniques en transmission à haute tension [77,78]. Les irradiations aux électrons sont mises en œuvre pour observer la RIS aux joints de grains et les effets de la migration des joints de grains sur les profils de ségrégation [56]. Les irradiations aux électrons sont également couplées à des irradiations aux ions [79] ou aux neutrons [16] pour étudier l'influence de la nature des défauts créés sous irradiation.

Un exemple d'études de référence, menée par A. Barbu [80], non pas sur un acier austénitique mais sur des alliages Ni-Si sous-saturés en Si, irradiés aux ions et aux électrons montre l'importance de l'utilisation de ces particules. Barbu a montré, pour les deux types d'irradiation, la formation de précipités γ' par ségrégation induite par l'irradiation sur les

boucles de dislocation. Des observations en MET ont permis de déterminer le diagramme de phases flux / température (décrit p.17) de précipitation induite par l'irradiation. La figure I-20 représente ce diagramme dans le cas des irradiations aux électrons.

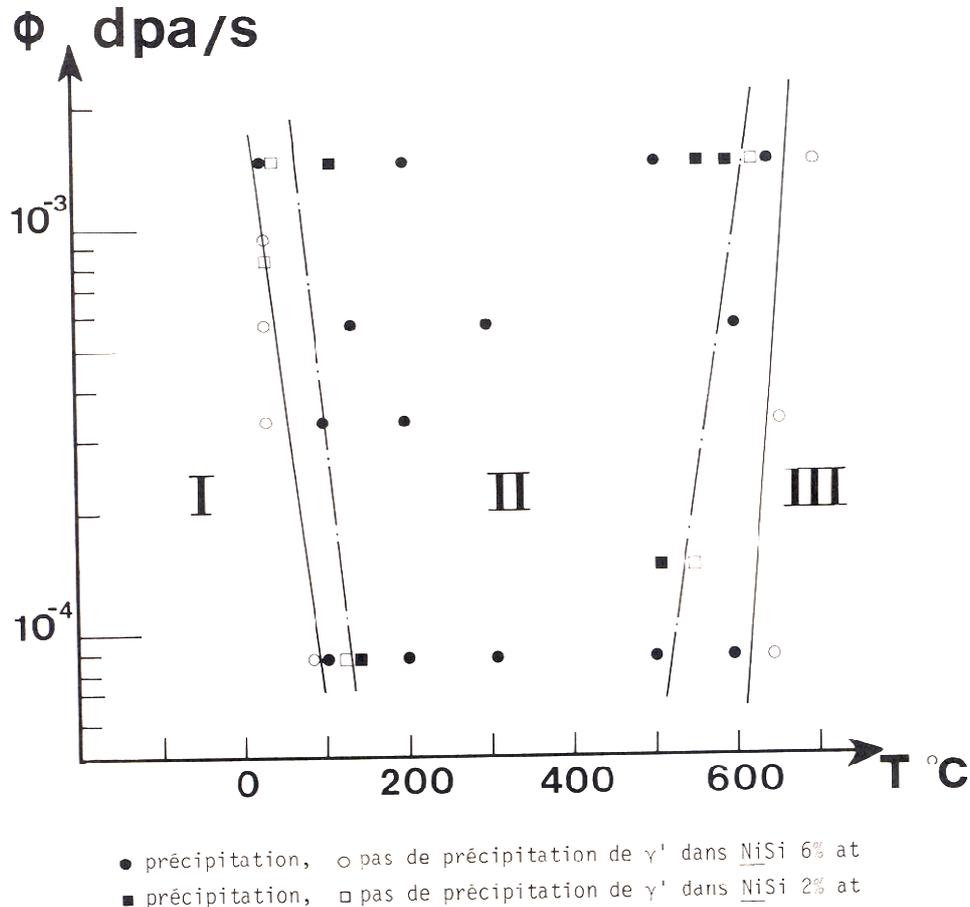


Figure I-20 : Diagramme flux / température pour la précipitation γ' dans des alliages NiSi irradiés aux électrons de 1 MeV [80].

Barbu a montré que les frontières de la précipitation induite dépendent de la nature des particules. Les frontières sont situées à environ 100 °C et 600 °C pour les irradiations aux électrons alors qu'elles sont à 300 °C et 550 °C pour les irradiations aux ions. La différence entre les diagrammes peut être attribuée au nombre de DP libres dans le matériau. Sous irradiation aux ions, le nombre de DP libres est plus faible que sous irradiation aux électrons du fait de la formation de petits amas de DP au sein des cascades. Ainsi, le nombre de DP participant à la ségrégation est plus faible dans le cas des irradiations aux ions.

III. La simulation des effets d'irradiation dans les aciers austénitiques

Différents travaux portent sur la modélisation des effets d'irradiation dans les aciers austénitiques. Ils concernent la RIS aux joints de grains mais également l'évolution de la microstructure d'amas de DP sous irradiation afin de pouvoir modéliser, par exemple, le gonflement ou le durcissement. Cette partie s'intéresse aux principaux modèles décrits dans la littérature.

- Modélisation de la RIS aux joints de grains :

L'un des modèles le plus simple et le plus souvent utilisé est le modèle de Perks [49,81]. Ce modèle est basé sur la résolution de l'équation de la diffusion :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

Où D est le coefficient de diffusion et C la concentration des principaux constituants (Fe, Cr ou Ni) d'un acier austénitique inoxydable. Pour un soluté k (k = Fe, Cr, Ni), en présence d'un gradient de concentration de DP, l'équation de la diffusion se réécrit :

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} \left(D_k \frac{\partial C_k}{\partial x} + C_k \left(d_{kv} \frac{\partial C_v}{\partial x} - d_{ki} \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) \right)$$

Où d_{ki} et d_{kv} sont la diffusivité du soluté k par le mécanisme interstitiel et lacunaire respectivement.

L'introduction de ces termes permet la prise en compte des fréquences de sauts des solutés et leur incidence sur les couplages de flux.

Les DP étant des espèces non conservatives, il convient d'introduire des termes de production et d'élimination aux équations bilans. Ces équations deviennent alors :

$$\frac{\partial C_v}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} \left[C_v \sum_k \left(d_{kv} \alpha \frac{\partial C_k}{\partial x} \right) - D_v \frac{\partial C_v}{\partial x} \right] + K + K' - R_r - R_v$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} \left[C_i \sum_k \left(d_{ki} \alpha \frac{\partial C_k}{\partial x} \right) - D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \right] + K - R_r - R_v$$

Où K et K' sont les taux de production des DP respectivement par collision balistique (irradiation) ou à l'équilibre (thermique). R_r est le rayon de recombinaison entre un interstitiel et une lacune. $R_{v \text{ ou } i}$ est le terme d'annihilation des DP sur les puits de défauts et α un facteur thermodynamique proche de 1. Des comparaisons entre des mesures expérimentales de ségrégations et le modèle de Perks suggèrent que le mécanisme lacunaire seul permet de décrire les résultats expérimentaux [82-84]. Cependant ce modèle ne rend pas compte du fait que la ségrégation dépend de la composition de l'alliage [82-84] et de l'ordre à courte distance (tendance à la formation de paires Ni-Cr) [84].

A partir du modèle de Perks, Allen et al. [84] ont développé le modèle Modified Inverse Kirkendall (MIK). Le calcul des énergies de migration est modifié par rapport au modèle de Perks et des effets d'ordre à courte distance sont pris en compte. La figure I-21 compare les résultats obtenus pour le modèle Perks et MIK aux résultats expérimentaux dans un acier Fe-20Cr-24Ni irradié aux protons.

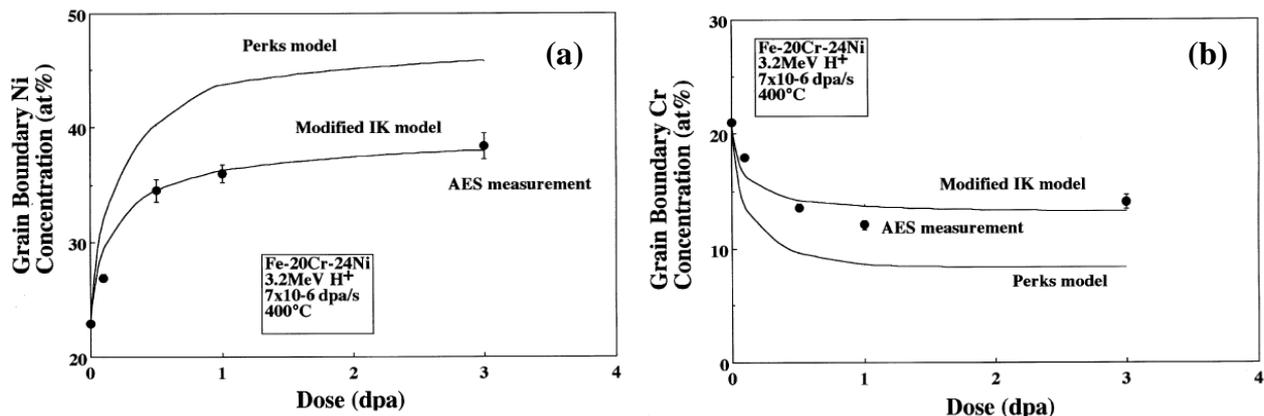


Figure I-21 : Concentrations en (a) Ni et (b) Cr aux joints de grains dans un acier Fe-20Cr-24Ni irradié aux protons. Les résultats expérimentaux sont comparés aux résultats du modèle de Perks et du modèle Modified Inverse Kirkendall [84].

Le modèle MIK semble plus précis que le modèle de Perks, cependant dans certains cas, la différence entre les mesures expérimentales et les prédictions du modèle MIK est plus grande que les incertitudes expérimentales. Par ailleurs ces modèles ne tiennent pas compte de la thermodynamique et le diagramme de phases des systèmes étudiés.

Une autre approche développée par Nastar [85,86] pour décrire la RIS aux joints de grains est un modèle de champ moyen auto-cohérent. Ce modèle permet de calculer les coefficients d'Onsager L_{ij} dans des alliages concentrés à partir des modèles de diffusion atomique lacunaire et interstitiel. Le calcul des coefficients d'Onsager permet de connaître les flux

d'atomes $J_i = -\sum_j L_{ij} \nabla \mu_j$ où μ_j est le potentiel chimique de l'espèce j . Le calcul de ces coefficients, décrits dans [87] et [88] est effectué grâce à une description thermodynamique et à des lois d'évolution cinétique du système. La figure I-22 représente les résultats obtenus avec ce modèle.

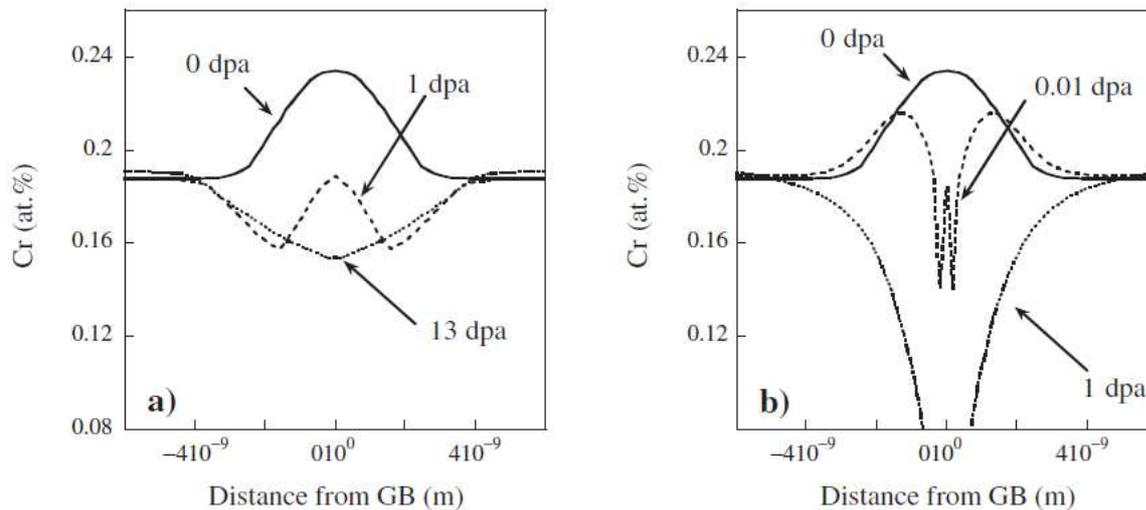


Figure I-22 : Comparaison des profils de ségrégation du Cr en fonction de la dose dans un acier Fe-12Ni-19Cr à 360 °C. (a) Profils expérimentaux et (b) profils prédits pas le modèle [85].

D'autres modèles s'intéressant à la RIS aux JG sont décrits dans la littérature. Sans entrer dans les détails, ces modèles permettent notamment de décrire l'effet de la désorientation des joints de grains [50] ou du champ de contrainte à proximité des JG [54].

- Modélisation de la microstructure sous irradiation :

Les modèles décrivant l'évolution des populations de DP et d'amas de DP ont un intérêt particulier dans la compréhension des phénomènes de gonflement et de durcissement sous irradiation des aciers austénitiques inoxydables. La plupart de ces modèles sont des modèles de cinétique chimique homogène dans lesquels l'évolution des populations de défauts ponctuels ou d'amas de défauts ponctuels est obtenue par la résolution d'équations bilans. Certains modèles, comme celui décrit par Surh et al. [89] décrivent plus particulièrement la population de cavités et s'intéressent à leur formation, croissance et coalescence. Les modèles les plus aboutis s'intéressent à l'ensemble des amas lacunaires et interstitiels, comme le modèle SOM (Stoller and Odette Model) décrit par Gan et al. [90] et le modèle MFVIC (Mean Field Vacancy and Interstitial Clustering) développé par Barbu et adapté aux aciers

austénitiques par Pokor et al. [15]. Ce dernier modèle a été utilisé pendant ce travail et sera décrit dans le chapitre 2.

La plupart des modèles actuellement utilisés pour décrire les effets d'irradiation dans les aciers austénitiques nécessitent des données d'entrée qui concernent les matériaux, notamment les énergies de formation et de migration des interstitiels et des lacunes. Ces données peuvent être obtenues grâce aux calculs ab-initio. Cependant, ces calculs sont pour l'instant effectués dans des alliages cubiques centrés ou dans des matériaux purs cubiques à faces centrées [91-93] et il n'existe pas de donnée dans les aciers austénitiques voire même dans les alliages Fe-Cr-Ni. Un deuxième jeu de données concernant l'irradiation est nécessaire. Il s'agit des termes de production de DP libres ou agglomérés dans les cascades de déplacements. La dynamique moléculaire permet d'accéder à ces données [94,95]. Malheureusement, de même que pour les paramètres des matériaux, les résultats ne sont pour le moment obtenus, dans des matériaux cubiques à faces centrées, que pour des matériaux purs tels que le Cu ou le Ni.

IV. Conclusion

Ce chapitre décrit les effets de l'irradiation sur la microstructure des aciers austénitiques inoxydables.

Aux températures de fonctionnement d'un REP, cette microstructure est composée d'une part d'amas de défauts ponctuels, de black dots et de boucles de Frank. Ces amas de défauts ponctuels peuvent être observés et caractérisés en microscopie électronique en transmission, à condition que leur taille soit supérieure à 2 nm. L'utilisation de techniques de modélisation en cinétique chimique homogène est alors un moyen d'accéder aux caractéristiques des amas de défauts ponctuels qui ne sont pas visibles en MET. Cependant, comme il sera décrit dans le chapitre 2, les modèles nécessitent des données précises en ce qui concernent les matériaux et les cascades de déplacements créées par l'irradiation qui ne sont pour l'instant disponibles que dans les matériaux purs (Ni, Cu par exemple).

D'autre part, dans les conditions d'irradiation en REP, la ségrégation induite par l'irradiation est maximale et modifie fortement la composition des joints de grains. Les techniques d'analyse utilisées, AES et STEM-EDX montrent un enrichissement en Ni et en Si ainsi qu'un appauvrissement en Fe et en Cr. Enfin, l'irradiation entraîne la formation de nouvelles

phases, en particulier la phase γ' et une phase moins connue et peu caractérisée, riche en Si et en Ni. La caractérisation de ces phases dans ces matériaux est très délicate par les techniques d'analyses utilisées du fait de leur faible taille (précipités de quelques nm). Il n'existe aucun résultat décrivant la redistribution des solutés sous irradiation à l'échelle atomique dans ces matériaux.

De très nombreux travaux ont montré que la sonde atomique tomographique, technique qui permet de caractériser des hétérogénéités chimiques à l'échelle atomique dans un solide, est un outil bien adapté pour l'étude des effets d'irradiation dans les métaux [96-99]. La sonde atomique tomographique a donc été utilisée dans ce travail pour caractériser la microstructure d'aciers austénitiques irradiés. Le couplage de cette technique avec la microscopie électronique en transmission permet d'analyser les matériaux sous deux aspects complémentaires. La sonde atomique permet l'observation de la distribution de solutés tandis que la microscopie électronique apporte des informations sur les amas de défauts ponctuels.

Lors de ce travail, un acier austénitique réel 316 écroui irradié aux neutrons dans des conditions réelles de fonctionnement d'un REP a été analysé en sonde atomique. Des aciers austénitiques réels 316 écroui et 304 hypertrempé irradiés aux ions, ont été étudiés grâce aux deux techniques.

Le chapitre suivant décrit les matériaux étudiés ainsi que les deux techniques expérimentales et le modèle de cinétique chimique homogène utilisés lors de ce travail.

Bibliographie du chapitre 1

- [1] ASTM E521, *Standard Practice for Neutron Radiation Damage Simulation by Charged-Particle Irradiation*, Annual book of ASTM Standards, Vol. 12.02, American Society of Testing Materials, West Conshohocken, PA (2003)
- [2] C. Domain, J. Ruste, C.S. Becquart, *Etude par simulation numérique du dommage d'irradiation : Application au fer pur et aux alliages fer-cuivre*, Rapport EdF HT-41/97/010/B (1998)
- [3] A. Barbu, G. Martin, *Solid State Phenomena* 30-31 (1993) 179
- [4] C. Pokor, *Caractérisation microstructurale et modélisation du durcissement des aciers austénitiques irradiés des structures internes des réacteurs à eau pressurisée*, thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble (2002)
- [5] P.R. Okamoto, L.E. Rehn, *J. Nucl. Mater.* 83 (1979) 2
- [6] J. Philibert, *Diffusion et transport de matière dans les solides*, Les éditions de physique (1985)
- [7] G. Was, J. Busby, *The use of proton irradiation to determine IASCC mechanisms in light water reactors: Phase 2: commercial alloys*, EPRI, Palo Alto, CA (2005) 1009898
- [8] J.T. Busby, G.S. Was, E.A. Kenik, *J. Nucl. Mater.* 302 (2002) 20
- [9] K. Fukuya, M. Nakano, K. Fujii, T. Torimaru, *J. Nucl. Sci. Technol.* 41-45 (2004) 594
- [10] S.M. Bruemmer, E.P. Simonen, P.M. Scott, P.L. Andresen, G.S. Was, J.L. Nelson, *J. Nucl. Mater.* 274 (1999) 299
- [11] S.J. Zinkle, P.J. Maziasz, R.E. Stoller, *J. Nucl. Mater.* 206 (1993) 266
- [12] P.J. Maziasz, *J. Nucl. Mater.* 205 (1993) 118
- [13] P.J. Maziasz, *J. Nucl. Mater.* 191-194 (1992) 701
- [14] N. Yoshida, *J. Nucl. Mater.* 174 (1990) 220
- [15] C. Pokor, Y. Bréchet, P. Dubuisson, J.-P. Massoud, A. Barbu, *J. Nucl. Mater.* 326 (2004) 19
- [16] M. Horiki, A. Arai, Y. Satoh, M. Kiritani, *J. Nucl. Mater.* 255 (1998) 165
- [17] D.J. Edwards, E.P. Simonen, S.M. Bruemmer, *J. Nucl. Mater.* 317 (2003) 13

- [18] J.P. Foster, D.L. Porter, D.L. Harrod, T.R. Mager, M.G. Burke, J. Nucl. Mater. 224 (1995) 207
- [19] R.E. Stoller, J. Nucl. Mater. 174 (1990) 289
- [20] F.A. Garner, J. Nucl. Mater. 122-123 (1984) 459
- [21] N.M. Ghoniem, J. Nucl. Mater 174 (1990) 168
- [22] T. Nogaret, *Approche multiéchelle des mécanismes de plasticité dans les aciers austénitiques irradiés*, thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble (2007)
- [23] C.C. Matthai, D.J. Bacon, J. Nucl. Mater. 135 (1985) 173
- [24] K. Nordlund, F. Gao, Appl. Phys. Lett. 74, n° 18 (1999) 2720
- [25] Y. Satoh, H. Taoka, S. Kojima, T. Yoshiie, M. Kiritani, Phil. Mag. A, Vol. 70, 5 (1994) 869
- [26] S.J. Zinkle, R.L. Sindelar, J. Nucl. Mater. 155-157 (1988) 1196
- [27] C. Pokor, communication privée
- [28] L.E. Thomas, J.M. Beeston, J. Nucl. Mater. 107 (1982) 159
- [29] M.L. Grossbeck, P.J. Maziasz, J. Nucl. Mater. 191 (1992) 808
- [30] G.R. Odette, D. Frey, J. Nucl. Mater. 85 (1979) 817
- [31] J. Garnier, *Déformation sous flux des aciers austénitiques des structures internes des réacteurs à eau pressurisée*, thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble (2007)
- [32] C. Pokor, Y. Bréchet, P. Dubuisson, J.-P. Massoud, X. Averty, J. Nucl. Mater. 326 (2004) 30
- [33] H.R. Brager, J.L. Straalsund, J. Nucl. Mater. 46 (1973) 134
- [34] M. Suzuki, A. Sato, N. Nagakawa, H. Shiraishi, Phil. Mag. A 65 (1992) 1309
- [35] L. Boulanger, F. Soisson, Y. Serruys, J. Nucl. Mater. 233-237 (1996) 1004
- [36] C. Pokor, J.-P. Massoud, P. Pareige, J. Garnier, D. Loizard, P. Dubuisson, B. Doisneau, Y. Bréchet, 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems - Water Reactors, The Minerals, Metals and Materials Society, Salt Lake City (2005)

- [37] D. Edwards, F. Garner, E. Simonen, S. Bruemmer, *Characterization of Neutron-Irradiated 300-Series Stainless Steels to Assess Mechanisms of Irradiation-Assisted Stress Corrosion Cracking: Volume 2: Core Components*, EPRI, Palo Alto, CA (2001) 1001497
- [38] T.R. Allen, J.T. Busby, G.S. Was, E.A. Kenik, *J. Nucl. Mater.* 255 (1998) 44
- [39] G.S. Was, T.R. Allen, J.T. Busby, J. Gan, D. Damcott, D. Carter, M. Atzmon, E.A. Kenik, *J. Nucl. Mat.* 270 (1999) 96
- [40] K. Nakata, I. Masaoka, *J. Nucl. Mater.* 150 (1987) 186
- [41] T.R. Allen, J.M. Cookson, D.L. Damcott, G.S. Was, *Proc. Mater. Res. Soc., Materials Research Society, Pittsburg*, 439 (1997) 557
- [42] R.D. Carter, D.L. Damcott, M. Atzmon, G.S. Was, S.M. Bruemmer, E.A. Kenik, *J. Nucl. Mater.* 211 (1994) 70
- [43] K. Asano, K. Fukuya, K. Nakata, M. Kodoma In: D. Cubicciotti, Editor, *Proc. of the 5th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems Water Reactors*, Monterey, CA, American Nuclear Society, La Grange Park, IL (1992), 838
- [44] J. Walmsley, B.P. Spellward, S. Fisher, A. Jenssen In: R.E. Gold and E.P. Simonen, Editors, *Proc. of the 7th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems Water Reactors*, NACE International, Houston, TX (1995), 985
- [45] J.F. Williams, T.R. Mager, P. Spellward, J. Walmsley, M. Koyama, I. Suzuki, H. Mimaki, *8th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, Amelia Island, FL, USA, August 10–14 (1997) 725
- [46] E.A. Kenik, *J. Nucl. Mater.* 187 (1992) 239
- [47] S.J. Rothman, L.J. Nowocki, G.E. Murch, *J. Phys. F: Metal Phys.* 10 (1980) 383
- [48] A. Renault, *Etude par Microscopie Electronique en Transmission de l'évolution microstructurale des aciers austénitiques inoxydables irradiés aux neutrons*, Séminaire CEA-SRMA, Saclay (2008)
- [49] E.P. Simonen, L.A. Charlot, S.M. Bruemmer, *J. Nucl. Mater.* 225 (1995) 117
- [50] T.S. Duh, J.J. Kai, F.R. Chen, L.H. Wang, *J. Nucl. Mater.* 294 (2001) 267
- [51] T.S. Duh, J.J. Kai, F.R. Chen, L.H. Wang, *J. Nucl. Mater.* 258-263 (1998) 2064

- [52] N. Sakaguchi, S. Watanabe, H. Takahashi, R.G. Faulkner, J. Nucl. Mater. 329-333 (2004) 1166
- [53] S. Watanabe, Y. Takamatsu, N. Sakaguchi, H. Takahashi, J. Nucl. Mater. 283-287 (2000) 152
- [54] M.V. Sorokin, A.I. Ryazanov, J. Nucl. Mater. 357 (2006) 82
- [55] S. Watanabe, N. Sakaguchi, N. Hashimoto, M. Nakamura, H. Takahashi, C. Namba, N.Q. Lam, J. Nucl. Mater. 232 (1996) 113
- [56] N. Sakaguchi, T. Shibayama, H. Kinoshita, H. Takahashi, J. Nucl. Mater. 307-311 (2002) 1003
- [57] E.A. Kenik, K. Hojou, J. Nucl. Mater. 191-194 (1922) 1331
- [58] A.S. Bakai, O.V. Borodin, V.V. Bryk, V.N. Voyevodin, V.F. Zelenskij, I.M. Neklyudov, P.V. Platonov, A.A. Turkin, J. Nucl. Mater. 185 (1991) 260
- [59] P.R. Okamoto, H. Wiedersich, J. Nucl. Mater. 53 (1974) 336
- [60] D.J. Edwards, E.P. Simonen, F.A. Garner, L.R. Greenwood, B.M. Oliver, S.M. Bruemmer, J. Nucl. Mater. 317 (2003) 32
- [61] N. Hashimoto, E. Wakai, J.P. Robertson, J. Nucl. Mater. 273 (1999) 95
- [62] G.M. Bond, B.H. Sencer, F.A. Garner, M.L. Hamilton, T.R. Allen, D.L. Porter, in: S.M. Bruemmer, P. Ford, G. Was (Eds.), Ninth International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems - Water Reactors, The Minerals, Metals and Materials Society, Pennsylvania (1999) 1045
- [63] D.J. Edwards, A. Schemer-Kohn, S. Bruemmer, *Characterization of Neutron-Irradiated 300-Series Stainless Steels*, EPRI, Palo Alto, CA (2006) 1009896
- [64] Y. Isobe, M. Sagisaka, F.A. Garner, S. Fujita, T. Okita, J. Nucl. Mater. 386-388 (2009) 661
- [65] P.J. Maziasz, J. Nucl. Mater. 169 (1989) 95
- [66] D.L. Porter, J. Nucl. Mater. 79 (1979) 406
- [67] D.L. Porter, E.L. Wood, J. Nucl. Mater. 83 (1979) 90
- [68] G.S. Was, J.T. Busby, T. Allen, E.A. Kenik, A. Jenssen, S.M. Bruemmer, J. Gan, A.D. Edwards, P.M. Scott, P.L. Andresen, J. Nucl. Mater. 300 (2002) 198

- [69] K. Kondou, A. Hasegawa, K. Abe, J. Nucl. Mater. 329-333 (2004) 652
- [70] D.L. Damcott, J.M. Cookson, V.H. Rotberg, G.S. Was, Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B : Beam Interactions with Materials and Atoms 99 (1995) 780
- [71] B.H. Sencer, G.S. Was, M. Sagisaka, Y. Isobe, G.M. Bond, F.A. Garner, J. Nucl. Mater. 323 (2003) 18
- [72] J. Gan, G.S. Was, J. Nucl. Mater. 297 (2001) 161
- [73] E.H. Lee, L.K. Mansur, J. Nucl. Mater. 278 (2000) 20
- [74] S.M. Bruemmer, L.A. Charlot, E.P. Simonen, 5th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems - Water Reactors, The Minerals, Metals and Materials Society, La Grange Park (1992) 821
- [75] R. Krummeich, P. Pareige, J.-P. Massoud, S. Jumel, Surf. Interface Anal. 36 (2004) 575
- [76] F. Kano, K. Fukuya, S. Hamada, Y. Miwa, J. Nucl. Mater. 258-263 (1998) 1713
- [77] H. Kinoshita, S. Watanabe, S. Mochizuki, N. Sakaguchi, H. Takahashi, J. Nucl. Mater. 239 (1996) 205
- [78] S. Kasahara, K. Nakata, H. Takahashi, J. Nucl. Mater. 239 (1996) 194
- [79] N. Sakaguchi, H. Kinoshita, S. Watanabe, Y. Sueishi, N. Akasaka, H. Takahashi, J. Nucl. Mater. 382 (2008) 197
- [80] A. Barbu, *Contribution à l'étude des changements de phase sous irradiation*, Rapport CEA-R-4936, CEA-SRMP Saclay (1979)
- [81] E.P. Simonen, S.M. Bruemmer, J. Nucl. Mater. 239 (1996) 185
- [82] D.L. Damcott, T.R. Allen, G.S. Was, J. Nucl. Mater. 225 (1995) 97
- [83] T.R. Allen, G.S. Was, E.A. Kenik, J. Nucl. Mater. 244 (1997) 278
- [84] T.R. Allen, G.S. Was, Acta Mater. Vol. 46, n° 10 (1998) 3679
- [85] M. Nastar, Phil. Mag. 85 (2005) 641
- [86] M. Nastar, E. Clouet, Phys. Chem. Chem. Phys. 6 (2004) 3611
- [87] V. Barbe, *Défauts atomiques et diffusion dans les alliages : effets de corrélations*, thèse de Doctorat, Ecole Centrale des Arts et Manufactures, Ecole Centrale de Paris (2006)
- [88] M. Nastar, V. Barbe, Faraday Discuss. 134 (2007) 331

- [89] M.P. Surh, J.B. Sturgeon, W. G. Wolfer, J. Nucl. Mater. 378 (2008) 86
- [90] J. Gan, G.S. Was, R.E. Stoller, J. Nucl. Mater. 299 (2001) 53
- [91] C.C. Fu, F. Willaime, P. Ordejón, Phys. Rev. Lett. Vol. 92, n° 17 (2004) 175503
- [92] F. Willaime, C.C. Fu, M.C. Marinica, J. Dalla Torre, Nucl. Instr. Meth. Phys. Rev. B 228 (2005) 92
- [93] M.J. Hackett, J.T. Busby, G.S. Was, Metall. Mater. Trans. A 39 (2007) 218
- [94] D.J. Bacon, Y.N. Osetsky, R. Stoller, R.E. Voskoboinikov, J. Nucl. Mater. 323 (2003) 152
- [95] R.E. Voskoboinikov, Y.N. Osetsky, D.J. Bacon, J. Nucl. Mater. 377 (2008) 385
- [96] P. Auger, P. Pareige, S. Welzel, J.-C. Van Duysen, J. Nucl. Mater. 280 (2000) 331
- [97] B. Radiguet, *Etude de la formation d'amas diffus de solutés sous irradiation dans des alliages modèles ferritiques*, thèse de Doctorat, Université de Rouen (2004)
- [98] E. Meslin-Chiffon, *Mécanismes de fragilisation sous irradiation aux neutrons d'alliages modèles ferritiques et d'un acier de cuve : amas de défauts*, thèse de Doctorat, Université de Rouen (2007)
- [99] M.K. Miller, P. Pareige, M.G. Burke, Materials Characterization 44 (2000) 235

Chapitre 2 : Matériaux étudiés - Techniques expérimentales et de simulation

I. Introduction

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'irradiation engendre la formation d'amas de défauts ponctuels et peut également modifier la répartition des espèces chimiques par ségrégation induite et/ou par précipitation accélérée.

L'objectif de ce travail est d'identifier les effets d'irradiation sur l'évolution de la répartition des espèces chimiques, à très fine échelle, et de déterminer les mécanismes à l'origine de cette évolution. Pour cela, il est nécessaire de caractériser les hétérogénéités chimiques formées sous irradiation à l'échelle atomique. La sonde atomique est l'une des techniques les plus appropriées pour atteindre cet objectif. D'autre part, il est nécessaire de connaître l'évolution de la population d'amas de DP sous irradiation. Le couplage des informations doit permettre, si elles existent, d'établir d'éventuelles corrélations entre les amas de DP et les éventuels amas de solutés. Les défauts sont accessibles par microscopie électronique en transmission, du moins en ce qui concerne les amas de DP dont la taille est supérieure à 2 nm (boucles interstitielles notamment). Pour les plus petits amas de DP et pour les concentrations de DP mobiles, seule la modélisation permet d'obtenir des informations. C'est pourquoi trois techniques sont principalement utilisées dans ce travail :

- Deux techniques expérimentales : la sonde atomique tomographique (SAT) et la microscopie électronique en transmission (MET).
- Une technique de modélisation : la cinétique chimique homogène.

Comme indiqué sur la figure II-1, le couplage de ces trois techniques permet la caractérisation de la microstructure, la compréhension et l'interprétation des résultats expérimentaux mais également la validation du modèle.

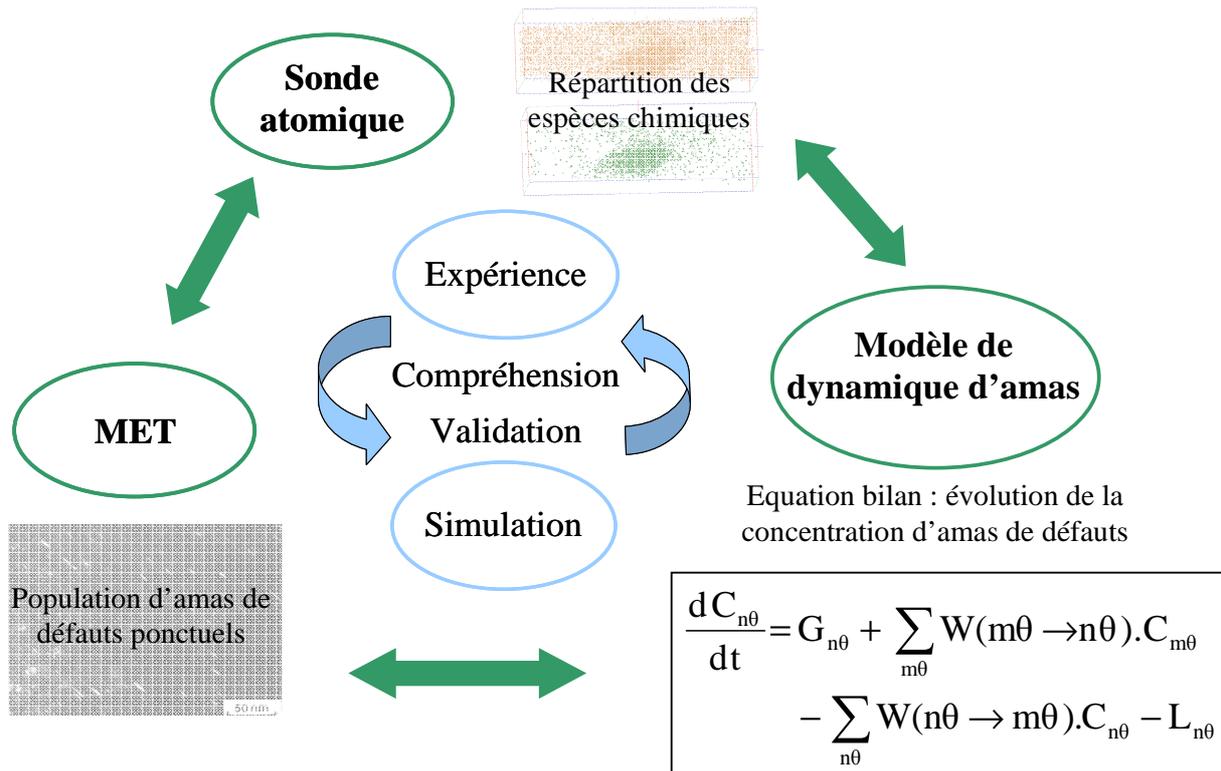


Figure II-1 : Représentation schématique de la démarche utilisée pour ce travail.

Dans une première partie, ce chapitre décrit les matériaux étudiés lors de cette thèse ainsi que les conditions dans lesquelles ils ont été irradiés.

Les deux principales techniques expérimentales utilisées, la sonde atomique tomographique et la microscopie électronique en transmission sont présentées dans la deuxième partie.

La troisième et dernière partie de ce chapitre est consacrée à la description du modèle en dynamique d'amas.

II. Matériaux étudiés et conditions d'irradiation

1. Matériaux étudiés

Les matériaux étudiés lors de cette thèse sont deux aciers austénitiques inoxydables de la série 300 actuellement utilisés dans les structures internes des REP : l'acier austénitique 304 et l'acier austénitique 316.

Un acier inoxydable est un acier qui résiste à la corrosion atmosphérique et à la corrosion électrochimique. D'après les normes européennes [1], un acier inoxydable doit contenir au moins 10,5 % pds de chrome et moins de 1,2 % pds de carbone. C'est le chrome qui permet

d'augmenter la résistance à la corrosion. Il existe quatre classes d'aciers inoxydables avec des microstructures différentes : ferritique, austénitique, martensitique et austéno-ferritique. Le comportement d'un acier inoxydable est fonction de ses éléments d'addition et de leur teneur. Les aciers inoxydables austénitiques, étudiés ici, associent une bonne résistance à la corrosion à d'excellentes propriétés mécaniques (ductilité, ténacité). Leur excellente soudabilité permet une mise en forme facile [2].

Le diagramme de phases Fe-Cr (figure II-2) montre la présence de la boucle austénitique γ lorsque la teneur en Cr est inférieure à 13 % pds.

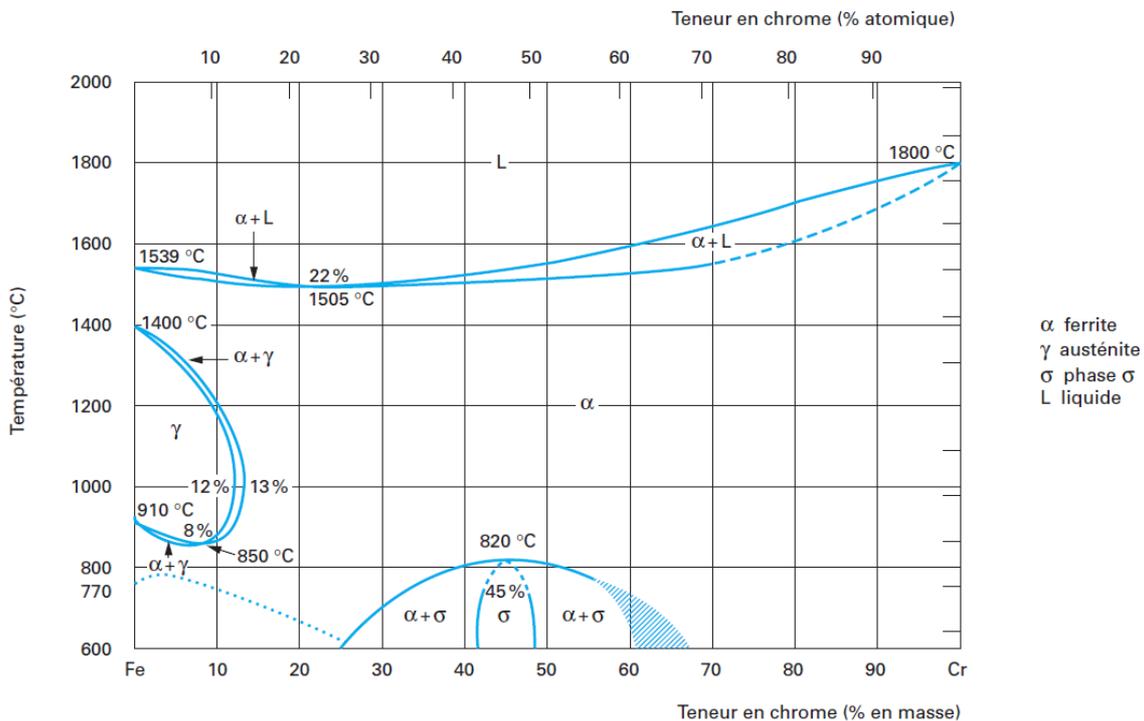


Figure II-2 : Diagramme de phases Fe-Cr [2].

En général, du carbone, élément gammagène et durcissant, est ajouté, afin d'étendre le domaine austénitique. Comme le montre la figure II-3, il étend la boucle γ vers les teneurs plus élevées en Cr. Cependant, la présence de trop de C provoque la formation de carbures néfastes à la résistance à la corrosion intergranulaire [3] (déchromisation des joints de grains due à la précipitation de carbures de chrome). Ainsi, un deuxième élément gammagène, le Ni, est ajouté afin d'augmenter la zone austénitique (figure II-4). Les aciers austénitiques inoxydables de base sont les aciers 18/8 ou 18/10 (18 % pds en Cr et 8 ou 10 % pds en Ni). Ces structures sont stables à hautes températures (supérieures à 800 °C). Par refroidissement rapide, cette structure métastable, austénitique, est retenue à température ambiante.

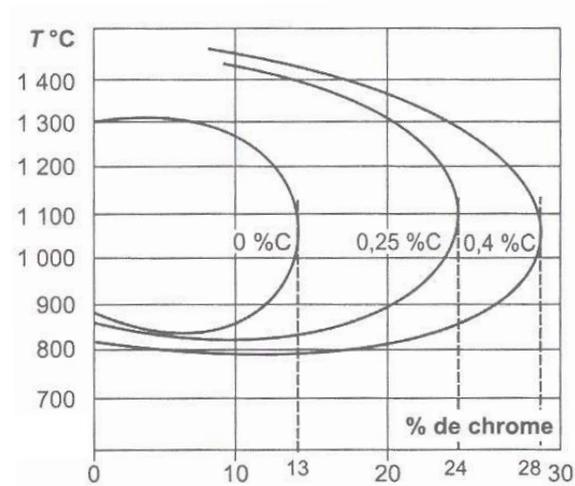


Figure II-3 : Boucle γ d'un alliage Fe-Cr-C en fonction de la teneur en C (% pds) [4].

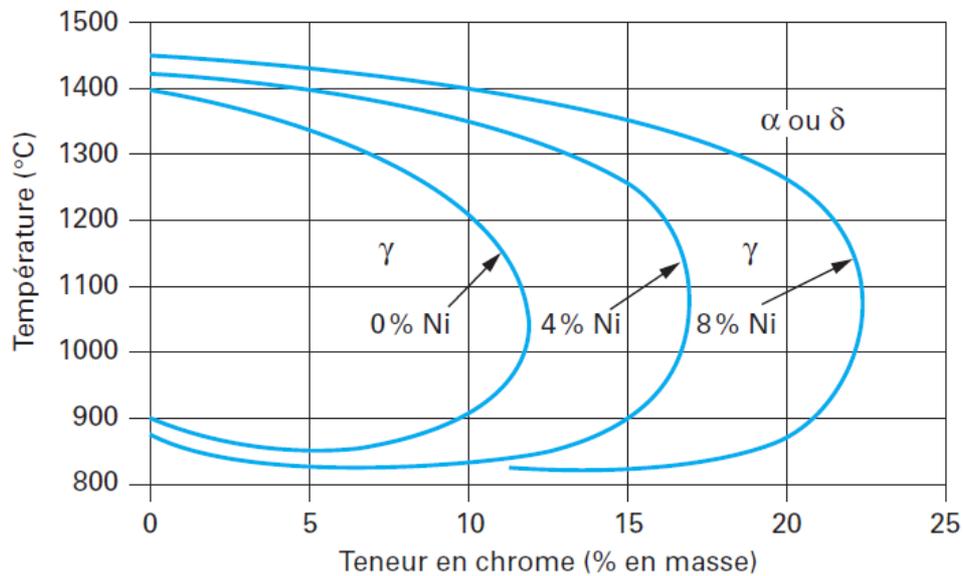


Figure II-4 : Boucle γ d'un alliage Fe-Cr-Ni en fonction de la teneur en Ni [2].

Les aciers austénitiques inoxydables contiennent d'autres éléments d'addition, introduits pour leur caractère durcissant ou stabilisant ou s'ils permettent d'améliorer la résistance à la corrosion (Ti, Mo, Si, Mn...).

Les caractéristiques des deux aciers étudiés, un acier 304 et un acier 316, sont décrites ci-dessous.

a. L'acier austénitique inoxydable 304

L'acier austénitique inoxydable 304 est la nuance de base des aciers austénitiques inoxydables. Les spécifications chimiques standard d'un acier 304 [5] sont données dans le tableau II-1.

	<i>C</i>	<i>P</i>	<i>Si</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>	<i>Mn</i>	<i>Cu</i>	<i>Co</i>
<i>%pds</i>	< 0,035	< 0,04	< 1	[18,5 ; 20]	[9 ; 10]	-	< 2	< 1	< 0,2

Tableau II-1 : Spécifications chimiques pour le 304 en % poids. Le Fer est le complément.

Il est utilisé pour les cloisons, les renforts et l'enveloppe de cœur des structures internes des REP. Il est élaboré sous la forme de tôles de 30 mm d'épaisseur [6]. Au cours de son élaboration, l'acier 304H est chauffé à 1050°C pendant 30 minutes (traitement de mise en solution) et est ensuite refroidi rapidement sous eau. L'acier austénitique 304 est utilisé à l'état hyperefforté (il sera donc noté 304H).

La composition chimique (massique et atomique ¹) de l'acier 304H étudié ici est donnée dans le tableau II-2 [6].

	<i>C</i>	<i>P</i>	<i>Si</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>	<i>Mn</i>	<i>Cu</i>	<i>Co</i>
<i>% pds</i>	0,022	0,032	0,36	18,61	9,86	-	1,79	0,25	0,06
<i>% at.</i>	0,10	0,06	0,71	19,71	9,26	-	1,80	0,22	0,06

Tableau II-2 : Composition chimique de l'acier 304H donnée par l'aciériste. Le Fer est le complément.

L'acier 304H possède une taille de grains d'environ 40 µm. Il contient environ 1,3% de ferrite [6]. Sa microstructure observée en microscopie électronique en transmission est présentée sur la figure II-5. L'acier étant utilisé à l'état hyperefforté, il présente (figure II-5) une faible densité de dislocations (10^{10} m^{-2}). Des macles sont en général observées du fait de la faible énergie de faute d'empilement² de cet acier (26 mJ.m^{-2}).

¹ Dans la suite de ce manuscrit, toutes les compositions seront données en % atomique.

² Calculée à partir de la formule de Pickering : $\gamma (\text{mJ.m}^{-2}) = 25,7 + 2 (\% \text{Ni}) + 410 (\% \text{C}) - 0,9 (\% \text{Cr}) - 77 (\% \text{Ni}) - 13 (\% \text{Si}) - 1,2 (\% \text{Mn})$

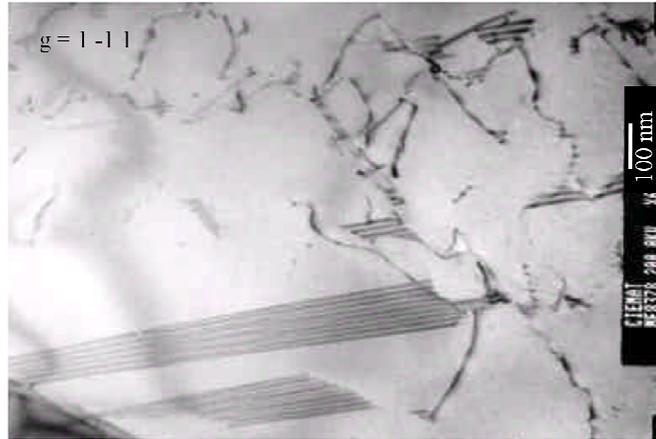


Figure II-5 : Microstructure de l'acier 304H observée en microscopie électronique en transmission.

La dureté de cet acier est d'environ 160 HV2. Les principales caractéristiques de cet acier sont résumées dans le tableau II-3.

Taille de grains (μm)	Densité de dislocations (m^{-2})	Dureté (HV2)	Taux de ferrite (%)	Energie de faute d'empilement (mJ.m^{-2})
30-40	10^{10}	160	1,3	26

Tableau II-3 : Principales caractéristiques de l'acier 304H.

b. L'acier austénitique inoxydable 316

Le deuxième acier austénitique étudié est l'acier 316. Un ajout de Mo par rapport à la composition de l'acier 304 lui confère une meilleure résistance à la corrosion par piqûres [2].

Les spécifications chimiques de l'acier 316 [5] sont données dans le tableau II-4.

	C	P	Si	Cr	Ni	Mo	Mn	Cu	Co
% pds	[0,03 ; 0,08]	< 0,035	< 1	[16 ; 18]	[10 ; 14]	[2,25 ; 3]	< 2	< 1	< 0,2

Tableau II-4 : Spécifications chimiques pour l'acier 316. Le Fer est le complément.

L'acier austénitique 316 est élaboré sous la forme de barres de 25 mm de diamètre. Il est utilisé dans les structures internes des REP pour les vis qui maintiennent les cloisons aux renforts. L'acier 316 est utilisé à l'état écroui à 15% par tréfilage (on notera donc 316E).

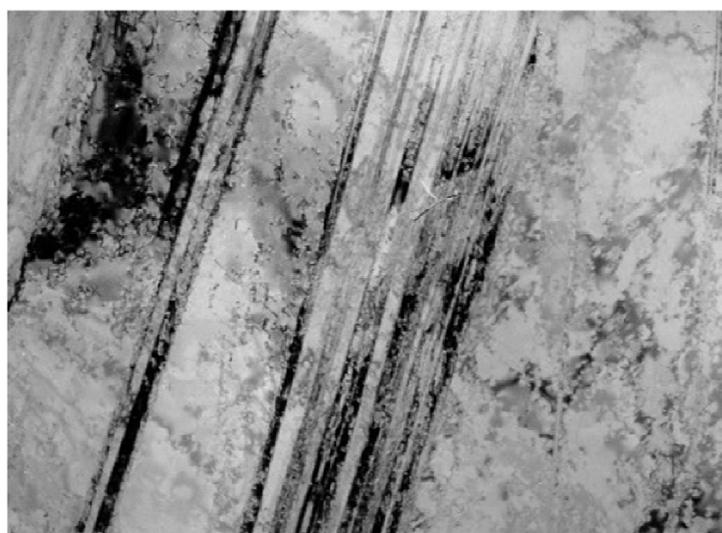
Lors de ce travail, l'acier 316E a été irradié, soit aux ions, soit aux neutrons. Cependant, pour chaque type d'irradiation, l'acier provenait d'une coulée différente. Ainsi, nous noterons, acier 316-a, celui qui a été utilisé pour les irradiations aux ions et acier 316-b, celui irradié aux neutrons. Leurs compositions chimiques, données dans le tableau II-5, diffèrent légèrement.

		C	P	Si	Cr	Ni	Mo	Mn	Cu	Co	S
Acier	% pds	0,054	0,027	0,68	16,60	10,60	2,25	1,12	0,24	0,12	0,022
316-a	% at.	0,25	0,048	1,34	17,7	10,02	1,30	1,13	0,21	0,113	0,038
Acier	% pds	0,026	0,017	0,64	16,80	12,10	2,56	1,80	0,10	< 0,05	0,016
316-b	% at.	0,12	0,03	1,27	17,92	11,44	1,48	1,82	0,09	< 0,05	0,028

Tableau II-5 : Composition chimique des deux aciers 316E utilisés lors de ce travail. Le 316-a est utilisé pour les irradiations aux ions. L'acier 316-b a été irradié aux neutrons.

La taille de grains de l'acier 316E est comprise entre 20 et 60 μm . Le taux de ferrite contenu dans l'acier 316E est inférieur à 0,1 %.

La microstructure de l'acier 316E (figure II-6) comporte une forte densité de dislocations (10^{14} m^{-2}) organisées en cellules et de nombreuses macles de déformation dues à l'écroutissage.



500 nm

Figure II-6 : Aspect général de l'acier 316E. Image obtenue en microscopie électronique en transmission.

Des défauts linéaires sont également présents dans l'acier 316E. Ils sont visibles à plus fort grandissement, sur la figure II-7. Une étude MET montre que leur taille est comprise entre 9 et 65 nm. Ils sont présents avec une densité de 3.10^{21} m^{-3} . Ces défauts linéaires se trouvent dans les plans $\{111\}$ et sont probablement dus à la déformation. Ces défauts planaires pourraient être des micro-macles.

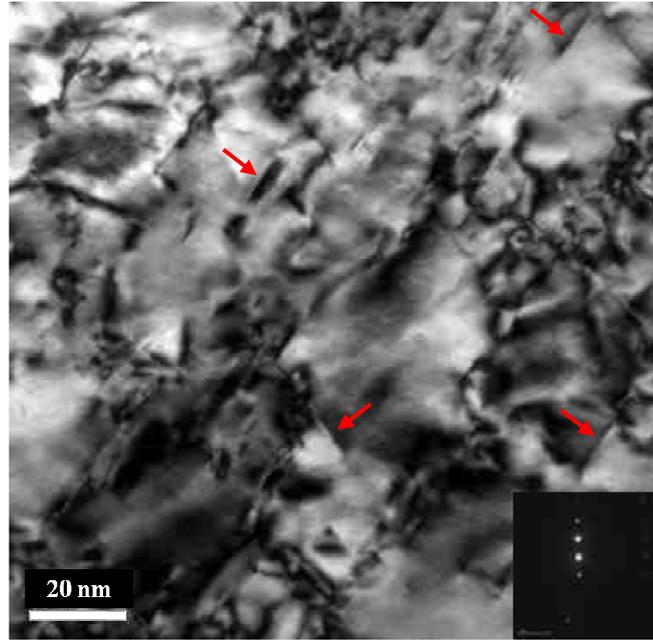


Figure II-7 : Microstructure de l'acier 316E observée en microscopie électronique en transmission à plus fort grandissement. Les flèches rouges indiquent des défauts linéaires.

La dureté de l'acier 316E est comprise entre 235 et 325 HV2. Les caractéristiques de l'acier 316E sont résumées dans le tableau II-6 [6].

<i>Taille de grains (μm)</i>	<i>Densité de dislocations (m^{-2})</i>	<i>Dureté (HV2)</i>	<i>Taux de ferrite (%)</i>	<i>Energie de faute d'empilement (mJ.m^{-2})</i>
20-60	10^{14}	235-325	< 0,1	42

Tableau II-6 : Principales caractéristiques de l'acier 316E.

2. Conditions d'irradiation

Des échantillons prélevés sur une vis provenant des structures internes d'un REP (acier 316E) ont été analysés. Les conditions d'irradiation sont décrites ci-dessous. Dans un second temps, des irradiations modèles aux ions, ont été réalisées sur les aciers 304H et 316E afin de

comprendre les mécanismes se produisant sous irradiation. Les conditions d'irradiation aux ions sont détaillées ensuite.

a. Irradiations aux neutrons en REP

Des échantillons ont été prélevés dans une vis de structures internes irradiée aux neutrons dans des conditions réelles de fonctionnement d'un REP. Cette vis provient des structures internes inférieures d'un REP.

Compte tenu de l'orientation des vis, celles-ci ne reçoivent pas le même flux de neutrons au niveau de la tête ou sur le corps. Un gradient de dose et donc un gradient de dureté sont donc observés le long des vis comme le montre la figure II-8.

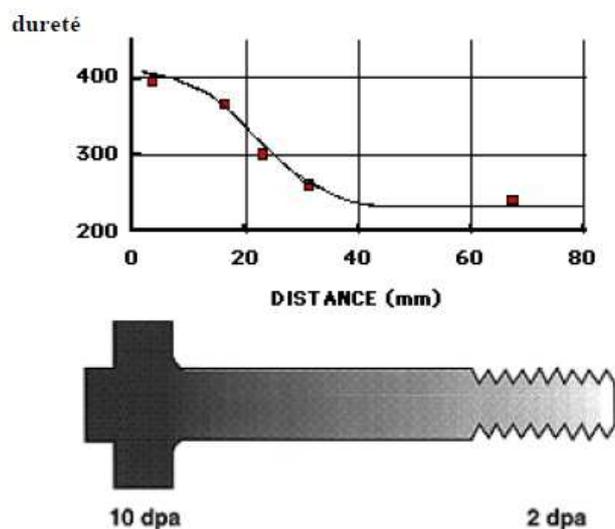


Figure II-8 : Gradients de dureté et de dose observés sur une vis des structures internes d'un REP [7].

Les échantillons, fournis par EDF, ont été découpés à 40 mm de la tête de la vis. Les échantillons ont séjourné 17 ans en réacteur et la dose est estimée à $7,81 \cdot 10^{25}$ neutrons.m⁻² soit environ 12 dpa³ [8]. Du fait de leur taux de radioactivité élevé, les échantillons ont été découpés en cellules chaudes au centre de recherche d'EDF à Chinon. Pour limiter l'activité stockée et manipulée au laboratoire, seuls deux bâtonnets de 15 mm de long et de $0,1 \times 0,1$ mm² de section ont été fournis.

³ La dose en dpa est calculée de la façon suivante : $dpa = \sigma \times \Phi t$ où σ est la section efficace de déplacement des neutrons ($\sigma = 1500$ barns) et Φt est la dose de neutrons, en n.m⁻², dont l'énergie est supérieure ou égale à 1 MeV.

b. Irradiations aux ions

Les irradiations aux ions ont été réalisées au CSNSM (Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse) à Orsay sur l'implanteur Irma [9], au PHYMAT (Laboratoire de Physique des Matériaux) à Poitiers sur l'implanteur Jano, identique à IRMA, et à l'Université Complutense de Madrid sur un implanteur similaire [10].

La source d'ions est une cathode chaude de type Nier-Bernas pour les implanteurs IRMA et JANO et une source à cathode froide de type Penning pour l'implanteur de Madrid. Les ions créés sont accélérés par un champ électrique et sont séparés en fonction de leur rapport masse sur charge par un champ magnétique. En général, l'accélération se fait en deux temps :

- Une première accélération à faible énergie (de 5 à 40 kV dans le cas de IRMA) afin de séparer les ions avec un champ magnétique assez faible.
- Une seconde accélération (entre 0 et 160 kV pour IRMA) permettant d'atteindre l'énergie désirée avec seulement les ions voulus.

Le faisceau d'ions arrive ensuite dans la chambre d'analyse. Pour obtenir des doses uniformes et mieux contrôler l'irradiation, le faisceau balaie l'échantillon. La surface d'implantation est délimitée par un diaphragme positionné devant la cible [11].

Dans les trois cas, les ions utilisés sont des ions Fe^+ d'une énergie de 160 keV. Selon les calculs réalisés avec le logiciel SRIM 2006 (Stopping and Range of Ions in Matter) [12], ces ions transfèrent la majeure partie (80%) de leur énergie par collisions balistiques (figure II-9). Ils créent donc un dommage d'irradiation de même nature que celui créé par les neutrons dans les structures internes des REP.

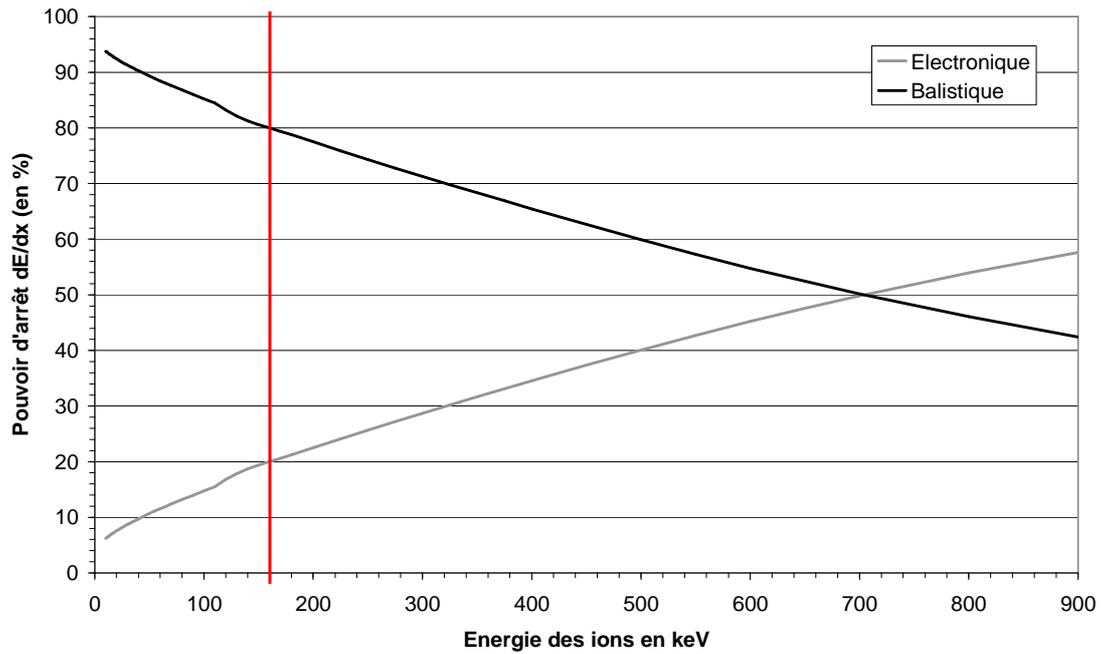


Figure II-9 : Répartition des pouvoirs d'arrêt électronique et balistique en fonction de l'énergie des ions Fe dans un alliage Fe-20Cr-10Ni.

La figure II-10 représente la distribution des ions en fonction de leur profondeur d'arrêt calculée avec le logiciel SRIM 2006. La profondeur moyenne de pénétration de tels ions dans un alliage Fe-20Cr-10Ni est de l'ordre de 50 nm.

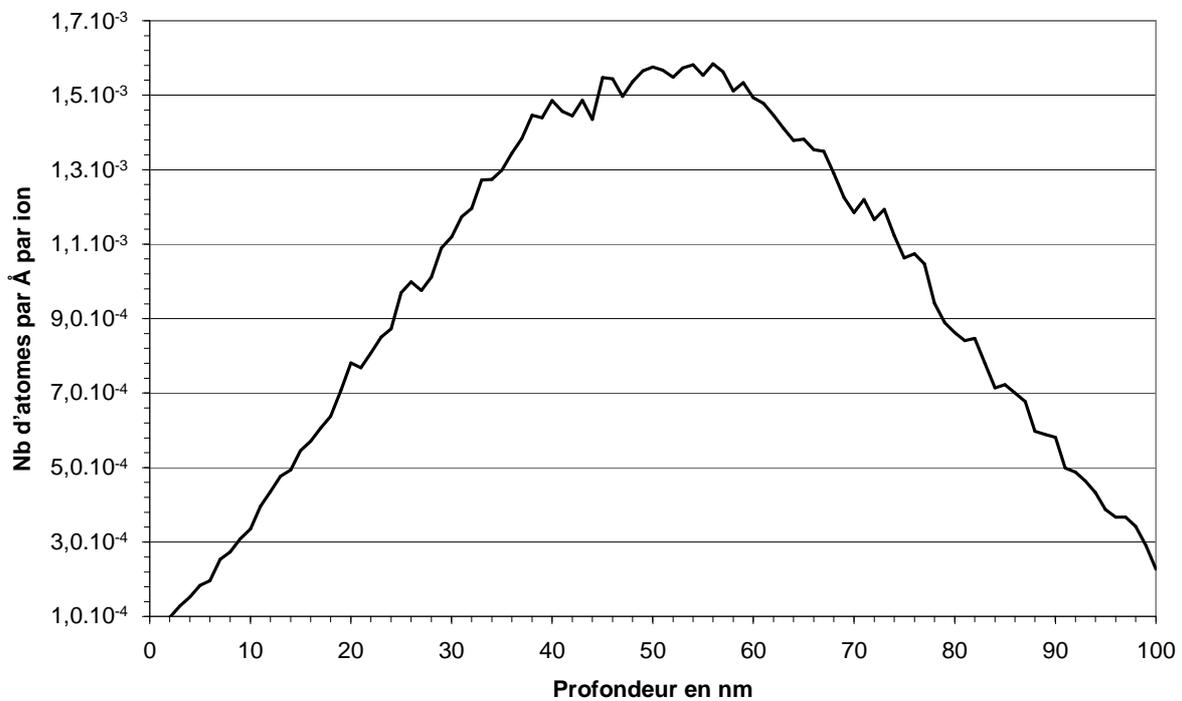


Figure II-10 : Distribution de la profondeur d'arrêt d'ions Fe de 160 keV dans une cible de Fe-20Cr-10Ni, calculée avec SRIM 2006 sur 100 000 ions incidents.

Etant donnée la profondeur de pénétration des ions, des échantillons déjà préparés sous forme de pointe pour sonde atomique ou sous forme de lames minces pour MET ont été irradiés (la préparation des échantillons est détaillée en annexe 1). Cette méthode a été utilisée et testée plusieurs fois [13-16].

Lors des irradiations, les échantillons sont disposés sur des portes échantillons spéciaux. Les portes échantillons pour les lames minces de MET sont en acier inoxydable. Les portes échantillons pour les pointes (figure II-11) sont en cuivre afin d'assurer la conductivité thermique et ainsi pouvoir contrôler la température d'irradiation des échantillons [13]. Cependant, des problèmes de contamination en cuivre ont été observés au cours d'irradiations de pointes. Des atomes de cuivre du porte échantillon, pulvérisés par le faisceau d'ions, sont redéposés sur les échantillons et diffusent le long des JG. Afin d'éviter ces problèmes de contamination, le porte échantillon en cuivre a été recouvert d'une plaque en acier inoxydable et des précautions supplémentaires pour ajuster au mieux le diaphragme et ainsi minimiser la surface du porte échantillon exposée au faisceau d'ions ont été prises.

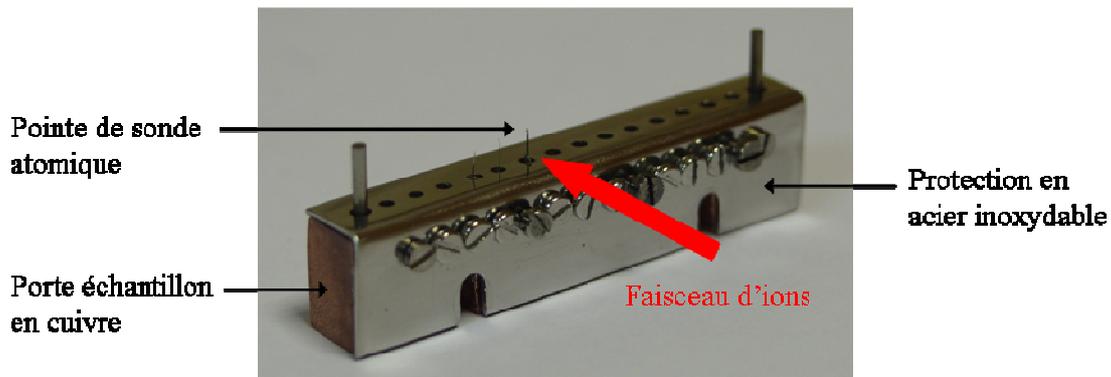


Figure II-11 : Porte échantillon utilisé pour l'irradiation aux ions de pointes de sonde atomique.

La surface irradiée, S , étant délimitée par le diaphragme, on peut facilement calculer le flux d'ions, Φ , reçu par les échantillons à partir de l'intensité, I , du faisceau d'ions.

$$\Phi (\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) = \frac{I}{n e S}$$

Où n est l'état de charge des ions et e la charge élémentaire.

Les différentes conditions d'irradiation sont résumées dans les deux tableaux suivants (tableaux II-7 et II-8). Le premier indique les conditions d'irradiation pour l'acier 304H et le second donne les conditions d'irradiation pour le 316E.

<i>Echantillons</i>	<i>Forme</i>	<i>Flux</i> (ions.m ⁻² .s ⁻¹)	<i>Flux</i> (dpa.s ⁻¹)	<i>Fluence</i> (ions.m ⁻²)	<i>Dose</i> (dpa NRT)	<i>T</i> (°C)	<i>Accélérateur</i>
304-0,36	Lame	3,5.10 ¹⁵	6,5.10 ⁻⁴	2.10 ¹⁸	0,36	350	Madrid
304-0,5	Pointe	6,2.10 ¹⁴	1,15.10 ⁻⁴	2,7.10 ¹⁸	0,5	350	Irma
304-1	Pointe	6,2.10 ¹⁴	1,15.10 ⁻⁴	5,4.10 ¹⁸	1	350	Irma
304-1'	Lame	1,56.10 ¹⁵	2,9.10 ⁻⁴	5,6.10 ¹⁸	1	350	Irma
304-1,25	Lame	3,5.10 ¹⁵	6,5.10 ⁻⁴	7.10 ¹⁸	1,25	350	Madrid
304-5	Pointe / lame	1,56.10 ¹⁵	2,9.10 ⁻⁴	2,6.10 ¹⁹	5	350	Irma
304-10-BT	Pointe	2,85.10 ¹⁵	5,3.10 ⁻⁴	5,4.10 ¹⁹	10	~ 300	Jano
304-5-HT	Pointe	1,56.10 ¹⁵	2,9.10 ⁻⁴	2,6.10 ¹⁹	5	400	Jano

Tableau II-7 : Conditions d'irradiation aux ions Fe⁺ pour l'acier 304H.

<i>Echantillons</i>	<i>Forme</i>	<i>Flux</i> (ions.m ⁻² .s ⁻¹)	<i>Flux</i> (dpa.s ⁻¹)	<i>Fluence</i> (ions.m ⁻²)	<i>Dose</i> (dpa NRT)	<i>T</i> (°C)	<i>Accélérateur</i>
316-0,36	Lame	3,5.10 ¹⁵	6,5.10 ⁻⁴	2.10 ¹⁸	0,36	350	Madrid
316-0,5	Pointe	6,2.10 ¹⁴	1,15.10 ⁻⁴	2,7.10 ¹⁸	0,5	350	Irma
316-1	Pointe	6,2.10 ¹⁴	1,15.10 ⁻⁴	5,4.10 ¹⁸	1	350	Irma
316-1'	Lame	1,56.10 ¹⁵	2,9.10 ⁻⁴	5,6.10 ¹⁸	1	350	Irma
316-1,25	Lame	3,5.10 ¹⁵	6,5.10 ⁻⁴	7.10 ¹⁸	1,25	350	Madrid
316-5	Pointe / lame	1,56.10 ¹⁵	2,9.10 ⁻⁴	2,6.10 ¹⁹	5	350	Irma
316-10	Pointe	2,85.10 ¹⁵	5,3.10 ⁻⁴	5,4.10 ¹⁹	10	350	Jano
316-10-BT	Pointe	2,85.10 ¹⁵	5,3.10 ⁻⁴	5,4.10 ¹⁹	10	~ 300	Jano
316-5-HT	Pointe	1,56.10 ¹⁵	2,9.10 ⁻⁴	2,6.10 ¹⁹	5	400	Jano

Tableau II-8 : Conditions d'irradiation aux ions Fe⁺ pour l'acier 316E.

La température d'irradiation est comprise entre 300 et 400 °C ce qui correspond aux températures d'irradiation dans les REP. Les doses d'irradiation ⁴ ont été contrôlées afin d'obtenir une cinétique, de 0,36 à 10 dpa. Il a été nécessaire de faire varier le flux pour atteindre les doses les plus élevées, en restant toutefois dans la gamme 10^{-4} dpa.s⁻¹ afin de limiter les effets de flux. Il existe un facteur 5 entre le flux le plus bas et le flux le plus élevé.

La figure II-12 montre que le dommage créé par les chocs balistiques est homogène entre 5 et 50 nm.

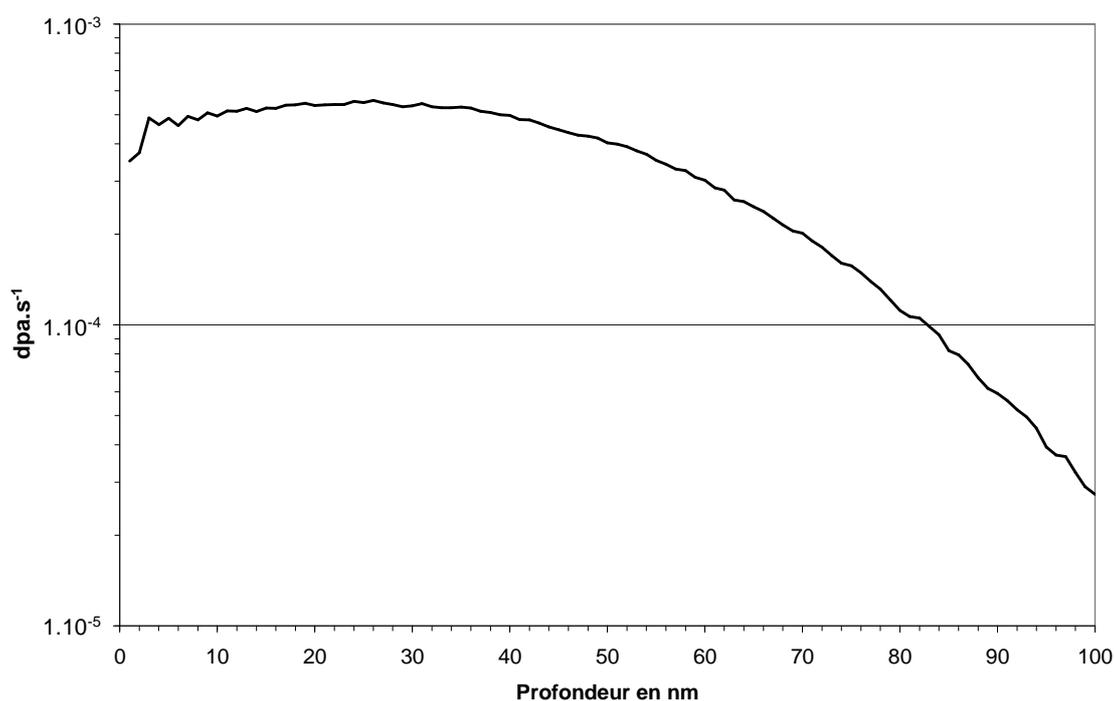


Figure II-12 : Dommage produit par les chocs balistiques en fonction de la profondeur.

Le volume analysé dans une pointe de sonde atomique est situé entre 20 et 50 nm sous la surface. Le volume reconstruit est donc irradié de façon homogène. L'épaisseur des lames minces de MET n'est pas déterminée mais on considère que l'épaisseur des zones observables en microscopie électronique en transmission est comprise entre 20 et 100 nm. Si une zone de la lame mince a une épaisseur inférieure à 50 nm alors cette zone sera irradiée de façon homogène. Dans le cas contraire, l'irradiation ne sera pas homogène sur toute l'épaisseur. Le dommage d'irradiation dans la lame mince peut donc être légèrement plus faible que prévu (d'environ 30 %) dans une partie de l'échantillon. Il n'est pas possible de s'affranchir de cette

⁴ La dose en dpa est calculée à partir des calculs rapides du dommage du logiciel SRIM 2006 [12]. Les calculs rapides de SRIM sont basés sur le formalisme de Kinchin-Pease en tenant compte des pertes d'énergie par excitations électroniques. On obtient donc une dose en dpa NRT.

incertitude dans ces conditions d'irradiation. Dans tous les cas, les défauts induits par l'irradiation sont observés.

III. Techniques expérimentales

Dans cette partie, les deux techniques principalement utilisées, SAT et MET, sont présentées. Il ne sera pas donné une description exhaustive de leurs principes, largement publiés par ailleurs, mais l'accent sera mis sur les spécificités de ces techniques liées à l'étude des aciers austénitiques et aux effets d'irradiations.

1. La sonde atomique tomographique assistée par Laser

Le principe de la sonde atomique tomographique (1993) est décrit de façon précise et de manière exhaustive dans de nombreux ouvrages de référence [17-19]. Après un bref rappel des principes de base, l'accent sera porté sur la sonde atomique assistée par Laser, nouvel instrument développé en 2006 et utilisé ici, et sur les conditions expérimentales nécessaires pour l'analyse fiable et reproductible des aciers austénitiques.

a) Principe général

La sonde atomique tomographique est décrite comme l'association d'un microscope ionique, d'un spectromètre de masse à temps de vol et d'un détecteur sensible en temps et en position. Elle repose sur le principe de l'évaporation par effet de champ [20]. L'échantillon, taillé sous la forme d'une pointe de faible rayon de courbure (R , inférieur à 50 nm), est placé dans une enceinte à ultravide ($\sim 10^{-10}$ mBar) et est soumis à un potentiel électrique V_0 de quelques kilovolts. L'application de ce potentiel engendre la création d'un champ électrique E intense à l'apex de l'échantillon, par effet de pointe, dont l'expression est donnée par la relation $E = \frac{V_0}{\beta R}$ où β est un facteur de forme compris entre 2 et 8. En présence de ce champ électrique les états ionisés des atomes à la surface de l'échantillon deviennent plus stables que les atomes neutres (figure II-13). Les atomes de l'échantillon tendent alors à s'évaporer sous la forme d'ions en franchissant une faible barrière de potentiel dont la hauteur Q_a dépend du champ électrique [21].

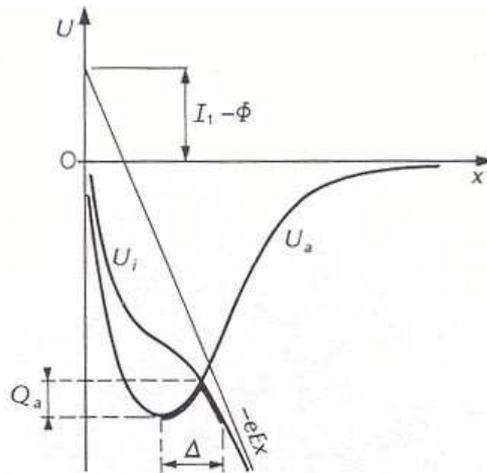


Figure II-13 : Diagramme d'énergie potentielle d'un atome (U_a) et d'un ion (U_i) à la surface du métal sous l'effet d'un champ électrique E [21].

La probabilité d'un tel événement est donnée par l'équation d'Arrhenius :

$$P = \nu_0 \exp\left(-\frac{Q(E)}{k_B T}\right) \text{ où } k_B \text{ est la constante de Boltzmann et } T \text{ la température. } \nu_0 \text{ est la}$$

fréquence d'attaque de la barrière, et correspond à la fréquence de vibration des atomes à la surface de l'échantillon.

Lorsqu'un atome de surface est ionisé, il vole selon une trajectoire « rectiligne » (microscope quasi stéréographique) vers un détecteur. La nature chimique des ions collectés est déterminée par spectrométrie de masse à temps de vol. Il est donc nécessaire de mesurer le temps de vol exact des ions évaporés depuis l'échantillon jusqu'au détecteur. Pour cela, le potentiel électrique, V_0 appliqué à la pointe est tel qu'il ne crée pas un champ électrique suffisant pour évaporer des atomes de la surface. L'évaporation des atomes est contrôlée en superposant au potentiel continu des impulsions d'évaporation qui permettent l'ionisation des atomes de surface. Ces impulsions peuvent être électriques dans le cas des sondes atomiques conventionnelles [18], ou peuvent être générées par un laser à impulsions femtosecondes [22,23]. Dans le premier cas, le champ supplémentaire engendré par l'impulsion permet de diminuer la hauteur de la barrière de potentiel Q_a . Le second cas sera particulièrement détaillé dans la partie b). Le déclenchement de chronomètres sur chaque impulsion et leur fermeture à chaque impact sur le détecteur permet la mesure du temps de vol. Le rapport masse sur charge des ions évaporés est donné par la relation suivante (dans le cas d'impulsions électriques de tension V_P) :

$$\frac{m}{n} = 2 e (V_0 + V_P) \left(\frac{t}{L} \right)^2$$

où m et n sont respectivement la masse et l'état de charge de l'ion évaporé, e est la charge élémentaire, V_0 et V_P sont le potentiel appliqué à la pointe et le potentiel de l'impulsion d'évaporation et t et L sont le temps et la longueur de vol.

Les données recueillies sont présentées sous la forme d'un spectre de masse où le nombre d'ions détectés est donné pour chaque rapport masse sur état de charge (en unité de masse atomique - u.m.a.) mesuré. A chaque pic peut être associé un élément ou un de ses isotopes. La concentration atomique C de chaque élément dans le matériau est alors mesurée en dénombrant le nombre d'atomes contenu dans chaque pic. L'incertitude ΔC sur la mesure est

purement d'origine statistique, et est donnée par un écart type : $2\sigma = \Delta C = 2 \sqrt{\frac{C(1-C)}{N}}$ où

N est le nombre d'atomes total collectés.

Notons cependant que l'incertitude sur les mesures de composition peut dépendre d'autres facteurs, notamment de la résolution en masse. La résolution en masse est le rapport entre la position du pic (exprimée en u.m.a.) et la largeur de ce pic à 10 % ou 50 % de sa hauteur. Ce point est détaillé dans le paragraphe c).

Le détecteur vers lequel sont évaporés les ions est un détecteur sensible en position de type ADLD (Advanced Delay Line Detector) [24]. Grâce aux coordonnées X et Y des impacts sur le détecteur, la position de l'ion à la surface de la pointe est obtenue par projection inverse. On obtient alors une cartographie en deux dimensions de la surface de l'échantillon (figure II-14).

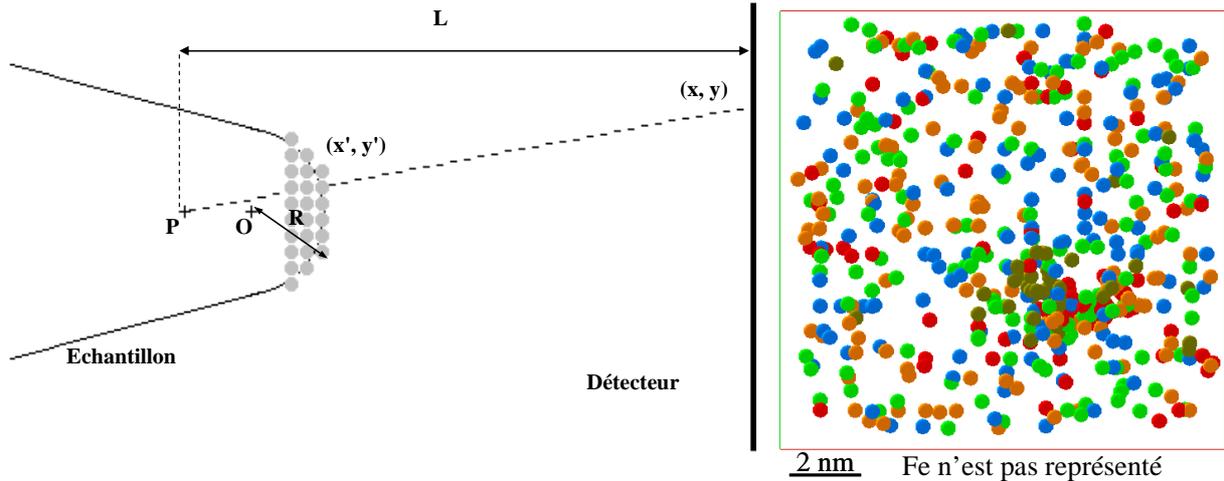


Figure II-14 : Cartographie de la position des atomes à la surface de la pointe obtenue par projection inverse. Chaque point représente un atome. Seuls les atomes de solutés sont représentés. P représente le point de projection, R le rayon de courbure, O le centre de l'extrémité hémisphérique et L la distance de vol.

La troisième dimension, relative à la profondeur, est obtenue à partir du nombre total d'atomes évaporés. Pour chaque atome détecté, la profondeur analysée est incrémentée d'une valeur Δz , donnée par la relation : $\Delta z = \frac{G^2 V_{at}}{QS}$ où G est le grandissement, V_{at} le volume atomique, Q le rendement de détection et S la surface du détecteur. L'incrément en profondeur et donc la reconstruction en trois dimensions dépendent du grandissement G. Nous verrons dans la partie c) que la détermination du grandissement n'est pas toujours aisée.

b) L'évaporation assistée par Laser

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, les sondes atomiques conventionnelles utilisent des impulsions d'évaporation électriques. Ceci limite donc cette technique à l'analyse de matériaux conducteurs tels que les métaux. Egalement, l'application cyclique d'impulsions électriques entraîne sur certains matériaux dits fragiles sous champ, une rupture prématurée de l'échantillon et l'impossibilité d'obtenir des volumes d'analyse exploitables. C'est le cas des aciers austénitiques inoxydables. Depuis 2006, une nouvelle génération de sondes atomiques tomographiques a été développée au laboratoire [22,23]. Les impulsions électriques sont remplacées par des impulsions Laser de très courte durée (femtosecondes). L'utilisation d'impulsions Laser permet d'une part l'analyse de matériaux semi-conducteurs et isolants [25,26] et d'autre part de diminuer le risque de rupture de l'échantillon [27]. Un autre avantage

non négligeable de l'utilisation d'impulsions Laser est la nette amélioration de la résolution en masse par rapport à l'utilisation d'impulsions électriques [22] (pour un même type de sonde).

Comme nous l'avons vu ci-dessus, la probabilité d'évaporation d'un ion est donnée par la

relation suivante : $P = v_0 \exp\left(-\frac{Q(E)}{k_B T}\right)$. Il existe donc deux façons d'évaporer un atome : soit

en augmentant le champ électrique à la surface de façon à baisser la hauteur de la barrière (c'est le cas des impulsions électriques vu précédemment), soit en augmentant la température. Plusieurs théories permettent d'expliquer l'évaporation des ions grâce à une impulsion Laser. Nous ne nous intéresserons ici qu'aux deux mécanismes envisagés dans les échantillons métalliques.

Le premier mécanisme envisagé est le mécanisme de rectification optique ou évaporation par effet de champ optique [28-30]. Ce processus d'évaporation est lié à une réponse non linéaire de la matière soumise à une impulsion Laser. Sans entrer dans les détails, l'interaction d'une impulsion Laser avec la matière engendre une vibration non symétrique des électrons en surface de l'échantillon. Ce déplacement non symétrique de charges induit un champ électrique suffisant pour abaisser temporairement la barrière de potentiel et permettre l'évaporation des ions. Le temps caractéristique de ce phénomène est de l'ordre de la durée de l'impulsion, c'est-à-dire ici environ 400 femtosecondes. Comme le montre la figure II-16, la durée du phénomène d'évaporation peut être mesurée à partir de la traîne présente sur les pics du spectre en temps de vol. A partir d'une analyse de l'acier 316E où la résolution en masse est relativement bonne $\left(\frac{M}{\Delta M}\right)_{10\%} = 103$ et $\left(\frac{M}{\Delta M}\right)_{50\%} = 208$) la durée du phénomène d'évaporation a été mesurée (figure II-15) et est de l'ordre de 10 ns.

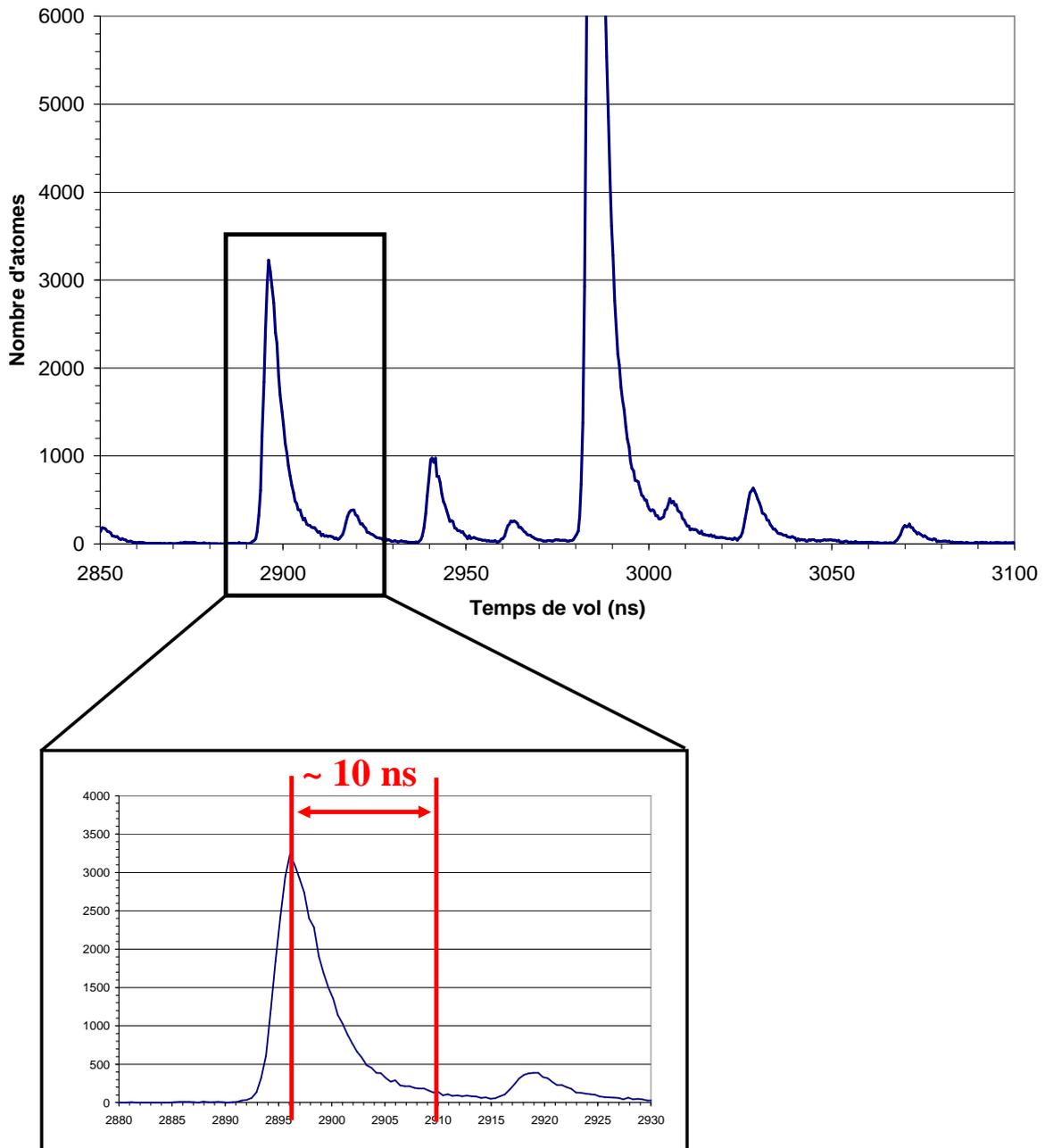


Figure II-15 : Spectre en temps de vol des ions évaporés. Le temps pendant lequel l'évaporation est permise peut être mesuré.

Ce temps, très supérieur à la durée du phénomène de rectification optique, suggère qu'un autre phénomène entre en jeu et que la contribution de la rectification est faible dans le cas des matériaux étudiés. Ce deuxième mécanisme est l'évaporation thermiquement assistée [28]. Dans ce cas, la hauteur de la barrière d'énergie reste constante et c'est l'énergie thermique déposée qui permet à un ion de franchir la barrière de potentiel. La température de l'échantillon augmente ici par absorption de la lumière Laser. Le temps caractéristique de ce

phénomène est plus long (supérieur à la centaine de picosecondes) car il dépend du temps de refroidissement de l'échantillon.

S'il est encore difficile aujourd'hui d'isoler la contribution de chaque phénomène à l'évaporation assistée par Laser la contribution thermique semble plus importante que la contribution optique dans le cas des aciers austénitiques. Nous verrons toutefois que l'énergie déposée par le Laser engendre d'autres effets sur l'échantillon analysé.

c) Analyse des aciers austénitiques inoxydables

i) Dispositif expérimental

Deux sondes atomiques tomographiques ont été utilisées lors de ce travail. Leurs caractéristiques sont présentées ci-dessous.

- La sonde atomique tomographique assistée par Laser : LATAP (Laser Assisted Tomographic Atom Probe).

Le LATAP est la sonde qui a été le plus souvent utilisée. Le Laser qui équipe cette sonde est un Laser Ti-Sa infrarouge Amplitude / S-pulse dont la fréquence de répétition est de 2000 Hz. La durée de l'impulsion est de l'ordre de 400 fs. La puissance maximale délivrée est de 1 W. Cette sonde permet d'obtenir des volumes d'analyse d'environ $20 \times 20 \times 100 \text{ nm}^3$ avec une bonne résolution en masse du fait de sa grande longueur de vol (environ 40 cm).

- La sonde atomique tomographique grand angle assistée par Laser : LAWATAP (Laser Assisted Wide Angle Tomographic Atom Probe)

Le LAWATAP, récemment développé au laboratoire [31], permet d'obtenir des volumes d'analyse 25 fois plus grands que ceux obtenus en LATAP grâce à l'augmentation de l'angle de détection, obtenu en diminuant la distance pointe - détecteur. Le Laser utilisé est un Laser dopé Ytterbium infrarouge Amplitude / S-pulse HR produisant des impulsions de 500 fs. La puissance maximale de sortie est de 1 W. Les analyses sont rapides grâce à une répétition des impulsions à 100 kHz. Cependant, cette sonde a été moins utilisée du fait de la moins bonne résolution des spectres de masse obtenus sur les matériaux étudiés (du fait de la faible distance de vol, environ 12 cm).

ii) Conditions d'analyse

Afin d'assurer une bonne reproductibilité des analyses, nous avons testé plusieurs paramètres expérimentaux sur des échantillons d'acier 316E non irradiés : température, longueur d'onde, puissance Laser.

- Effet de la température : Afin de s'assurer que les matériaux étudiés ne sont pas sujet au phénomène d'évaporation préférentielle ⁵, un même échantillon a été analysé à trois températures différentes : 80 K, 60 K et 40 K. Un deuxième échantillon a été analysé à 80 K et 20 K. Dans tous les cas, la composition globale mesurée est identique. Il n'y a pas de perte sélective d'un élément lors de l'évaporation quelque soit la température d'analyse. La température d'analyse a donc été fixée à 80 K pour l'ensemble du travail.

- Effet de la longueur d'onde : Sur les sondes atomiques utilisées, il y a la possibilité de travailler à trois longueurs d'onde différentes : infrarouge ($\lambda \sim 1030$ nm), vert ($\lambda \sim 515$ nm) et ultraviolet ($\lambda \sim 343$ nm). Les trois ont été testées. Une différence notable sur la résolution en masse lors des analyses a été observée lors du passage de l'IR au vert. En ce qui concerne l'UV, le positionnement du faisceau Laser s'est avéré beaucoup plus délicat et la résolution en masse n'a pas été améliorée. Les premières analyses de cette thèse sur les matériaux irradiés aux ions et l'acier irradié aux neutrons ont été effectuées avec un Laser IR. Par la suite, un laser vert a été utilisé dans tous les cas.

- Effet de la puissance Laser : La puissance du Laser est une donnée importante qui permet de déterminer la fraction d'impulsion. Si la fraction d'impulsion est trop faible, il y a un risque d'évaporer les atomes au potentiel continu. Si elle est trop élevée, l'augmentation de température de la pointe peut dégrader les spectres de masse. La fraction d'impulsion α est égale au rapport $\frac{V_T - V_0}{V_0}$ où V_T et V_0 sont respectivement le potentiel électrique qui serait nécessaire pour évaporer des ions sans impulsions Laser et celui appliqué à la pointe. Il est aisé de mesurer la fraction d'impulsion lors d'une analyse en mode Laser. Pour cela, il est nécessaire de mesurer le potentiel d'évaporation (avec un flux donné) pour trois puissances différentes du Laser. On obtient alors une droite (figure II-16) dont l'ordonnée à l'origine est égale à V_T .

⁵ Lorsque deux éléments n'ont pas le même champ d'évaporation, celui dont le champ est le plus faible peut être évaporé en dehors des impulsions, si les conditions d'analyse ne sont pas adaptées. Le temps de vol de ces ions alors évaporés ne peut pas être mesuré et ils ne sont pas comptabilisés.

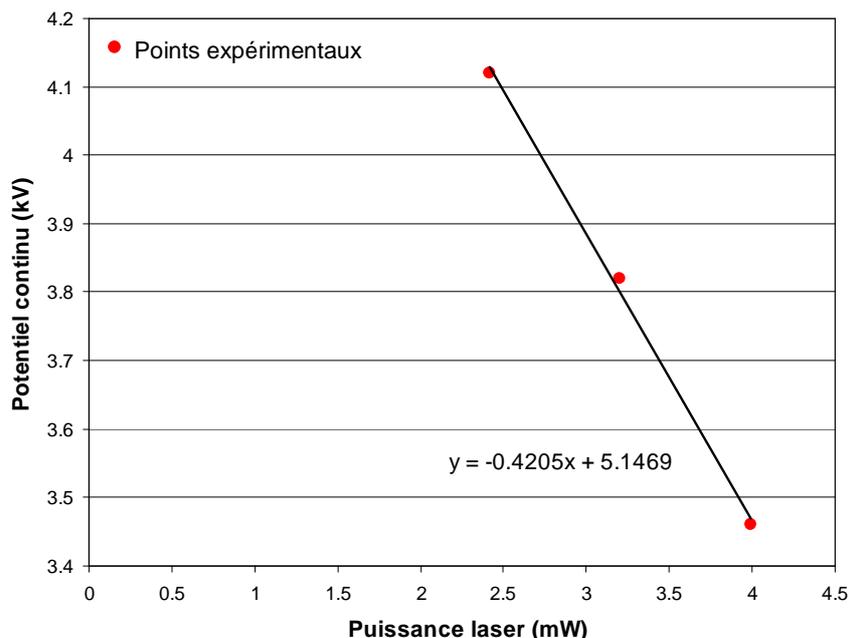


Figure II-16 : Potentiel continu permettant l'évaporation en fonction de la puissance Laser.

L'ordonnée à l'origine de la droite passant par les points expérimentaux est égale à V_T .

Dans tous les cas, la puissance Laser a été ajustée de façon à avoir une fraction d'impulsion de l'ordre de 20 %.

- Le gain des galettes : Des galettes de micro-canaux se trouvent à l'avant du détecteur ADLD (figure II-17).

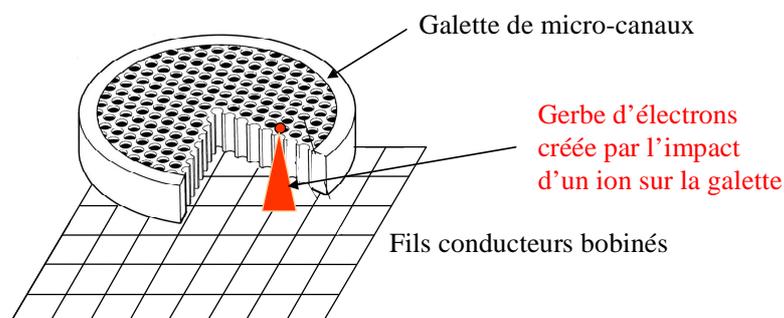


Figure II-17 : Schéma de principe du détecteur ADLD. Des galettes de micro-canaux engendrent la formation d'une gerbe d'électrons sous l'impact d'un ion. Cette gerbe crée un signal sur les fils bobinés [32].

Ces galettes permettent d'amplifier le signal créé par un ion incident en créant une gerbe d'électrons. Cette gerbe d'électrons crée un signal sur les fils conducteurs ADLD et permet ainsi de déterminer le temps de vol et la position de l'ion évaporé. Si le signal reçu sur le détecteur n'atteint pas le seuil de détection, alors l'impact n'est pas considéré comme étant celui d'un ion et aucune information n'est recueillie : l'ion est perdu. Dans plusieurs analyses,

la concentration en Ni mesurée était inférieure de 20 à 50 % par rapport celle attendue. Le Ni s'évaporant préférentiellement une fois chargé, son énergie est inférieure à celle des ions s'évaporant chargé deux fois. La perte du Ni dans ces analyses est due à un gain trop faible sur les galettes qui n'amplifient pas suffisamment le signal créé par un ion Ni^+ . Pour remédier à ce problème, le gain des galettes a été augmenté. Ceci permet de ne plus perdre d'atomes de Ni mais peut en revanche accentuer le bruit de fond des spectres.

iii) Difficultés rencontrées

L'analyse des aciers austénitiques en sonde atomique tomographique, même si un grand nombre de paramètres sont contrôlés comme nous venons de le voir, s'est révélée toutefois plus complexe que prévue et de nombreux effets ont dus être étudiés et compris. Cette partie récapitule les plus particuliers.

- L'oxydation : Les aciers austénitiques étudiés sont inoxydables. Leur résistance à l'oxydation est due à la formation d'une couche de passivation à la surface du matériau. Cette couche de passivation, qui se forme automatiquement et très rapidement, dès que la pointe est à l'air libre, est principalement composée d'oxydes de chrome [33, 34]. Cette couche, plus au moins épaisse selon les échantillons, semble également croître lors des irradiations pour atteindre quelques dizaines de nanomètres. Cet oxyde, évaporé en début d'expérience, augmente les risques de rupture, allonge les temps d'expériences et réduit les volumes utiles analysés. L'étude de l'oxydation des aciers inoxydables n'étant pas un objectif de ces travaux, les couches d'oxydes formées à l'extrémité des pointes n'ont pas été étudiées en détail. Ceci indique toutefois que cette technique pourrait donner lieu à des études spécifiques de ces phénomènes.

- Les paramètres de reconstruction : Afin de reconstruire le volume analysé en trois dimensions, il est nécessaire de connaître le grandissement G qui s'exprime comme suit :

$$G = \frac{L}{(m+1)R} \text{ où } L, \text{ la longueur de vol est connue, } R, \text{ le rayon de courbure de l'échantillon est}$$

donné par $R = \frac{V}{E\beta}$ et m , est un paramètre de projection. Le calcul du grandissement nécessite

donc de connaître deux paramètres dépendant de la géométrie et de l'environnement électrostatique de la pointe : m et $E\beta$. Ces deux paramètres diffèrent légèrement d'une analyse à l'autre. Ils peuvent être déterminés en faisant une image de microscopie ionique ou être

ajustés grâce à une analyse plan par plan ⁶. Dans notre cas, la microscopie ionique est délicate à effectuer (problème de rupture de l'échantillon et de visualisation des pôles) et la résolution spatiale des analyses ne permet pas d'imager les plans atomiques. Une détermination précise des paramètres n'est donc pas possible. Les paramètres de reconstruction ont été ajustés de la

façon suivante : $E\beta_{\text{Laser}} = \frac{E\beta_{\text{électrique}}}{1 + \alpha}$ avec $E\beta_{\text{électrique}} = 23 \text{ V.Å}^{-1}$ et $m+1=1,6$. Ces valeurs sont

les plus couramment observées dans les alliages à base fer analysés avec des impulsions électriques.

- La résolution en masse : Plus la résolution en masse est élevée, moins il y a de risques que deux pics voisins se superposent sur le spectre de masse et meilleures sont les mesures de composition. En effet, comme on peut le voir dans le tableau II-9, les pics associés aux éléments Cr, V, Fe, Mn, Ni, Co, Cu et Mo (chargés deux fois, et trois fois pour le Mo) se situent dans un intervalle compris entre 25 et 33 u.m.a. Si la résolution en masse est suffisante, les pics espacés de 0,5 u.m.a. peuvent être discernés, dans le cas contraire, les pics se superposent et des erreurs sont introduites dans la mesure de composition.

⁶ Une analyse plan par plan consiste à analyser le matériau de façon à ce que le volume analysé soit situé près d'un pôle cristallographique connu. Les plans atomiques sont alors visibles dans la reconstruction. Leur distance réticulaire étant connue ; il est possible de calibrer la profondeur analysée.

Eléments	Etats de charge	Abscisses des pics sur les spectres de masse (u.m.a.)	Rapports isotopiques (%)
Cr	2	25	4,35
		26	83,8
		26,5	9,5
		27	2,4
V	2	25	0,25
		25,5	99,75
Fe	2	27	5,8
		28	91,8
		28,5	2,1
		29	0,3
Mn	2	27,5	100
Ni	2	29	68,3
		30	26,1
		30,5	1,1
		31	3,6
		32	0,9
Cu	2	31,5	69,2
		32,5	30,8
Mo	3	30,7	15,8
		31,3	9
		31,7	15,7
		32	16,5
		32,3	9,5
		32,7	23,8
		33,3	9,6

Tableau II-9 : Liste des isotopes stables des différents éléments dont les pics caractéristiques se situent entre 25 et 33 u.m.a. sur un spectre de masse.

Un exemple est montré sur la figure II-18. Dans le premier cas, la résolution en masse est suffisante pour séparer la plupart des pics. Seuls les pics à 28 et 28,5 u.m.a. ne peuvent être séparés. Ceci n'a pas d'importance pour les mesures de composition, car ces deux pics sont des pics de Fe. En revanche, la résolution en masse du spectre b ne permet pas de séparer la

plupart des pics. Les pics du Co et du V sont invisibles. Les concentrations en Mn et en Ni seront surestimées car les pics de ces deux éléments se trouvent dans la traîne des pics de Fe.

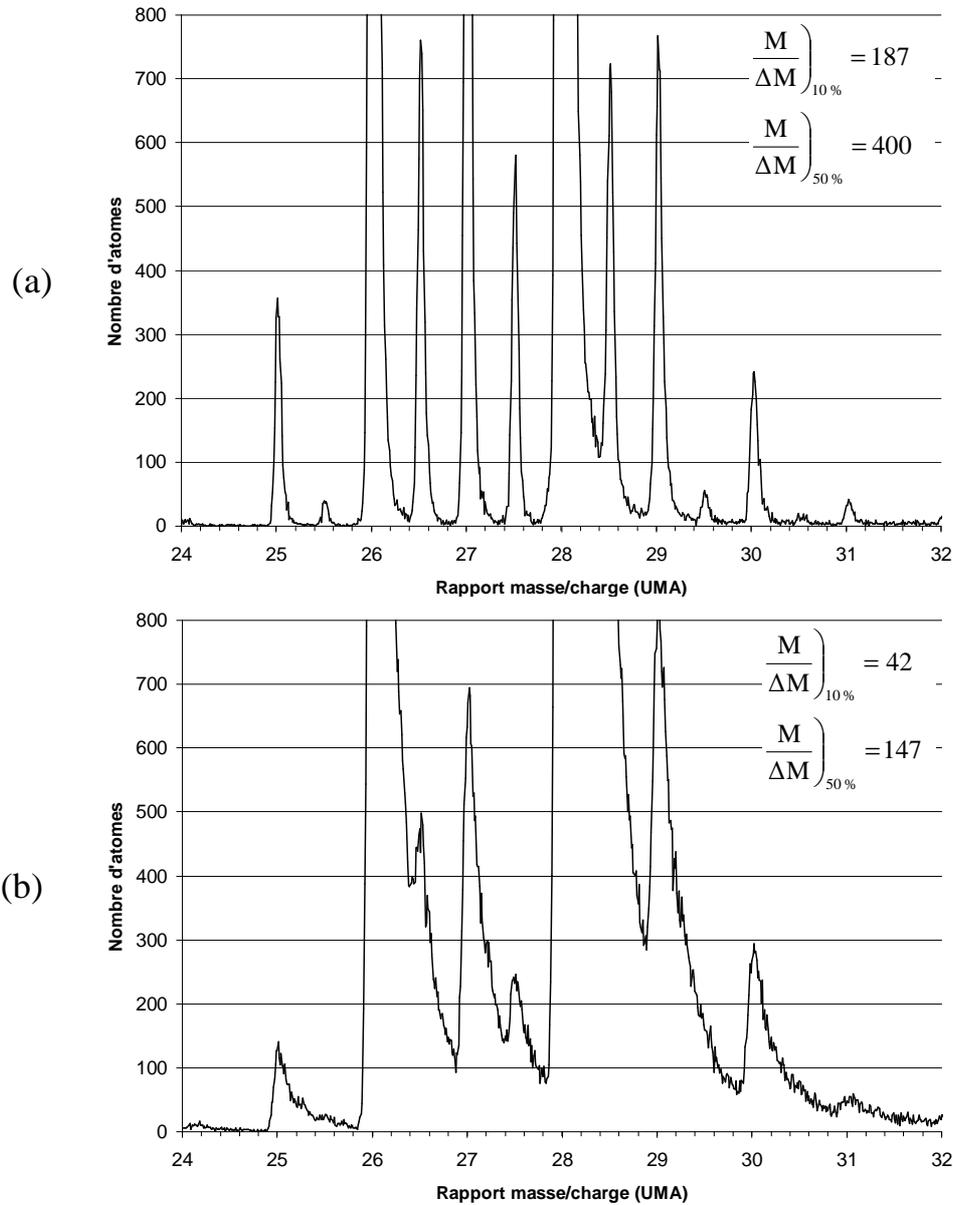


Figure II-18 : Exemple de spectre de masse dans deux volumes différents. La résolution en masse est différente dans les deux cas. On note un recouvrement des pics dans le cas (b) où la résolution est nettement inférieure au cas (a). La mesure de composition ne sera pas précise.

Le principal problème rencontré est qu'il est impossible de contrôler parfaitement la résolution en masse, bien qu'en moyenne elle soit meilleure avec un Laser vert. Pour de mêmes conditions expérimentales, la résolution en masse peut être très différente d'une analyse à une autre. Egalement, dans de nombreux cas, la résolution en masse varie au cours d'une analyse. Soit de façon régulière, la résolution en masse se dégrade au cours de l'analyse. Soit la résolution en masse s'améliore de façon brutale après une hausse de flux

(hausse aléatoire et brutale du flux de détection qui peut atteindre quelques atomes par impulsion).

- Les inhomogénéités sur le détecteur : Ces problèmes de répartition hétérogène de certaines espèces chimiques n'ont été observés que lors des analyses de LAWATAP. La figure II-19 représente la répartition du Cr^{1+} sur le détecteur. Deux zones apparaissent sur le détecteur. Dans la zone où le pourcentage de Cr^{1+} est plus élevée, la résolution en masse est meilleure. La répartition des atomes de Cr^{1+} apporte des informations sur le champ électrique en surface de la pointe ⁷. Le champ électrique est plus intense dans la zone où le pourcentage de Cr^{1+} est moins élevé.

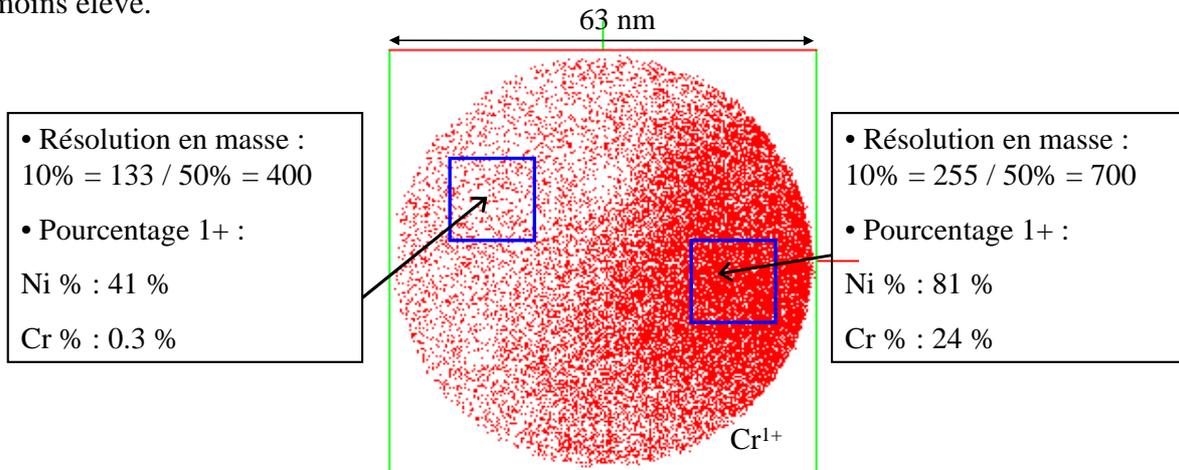


Figure II-19 : Vue de face d'un volume analysé en LAWATAP. Seuls les atomes de Cr^{1+} sont représentés. Des mesures de résolution en masse et de proportion d'atomes chargés 1 fois ont été effectuées dans deux volumes délimités par les carrés bleus.

Cette différence de champ électrique en surface engendre une perte d'information pour certains éléments, notamment le Si. En effet, les pics du Si chargé 1 fois se trouvent superposés avec ceux du Fe chargé 2 fois. Il est alors impossible de discerner le Fe du Si.

La « déformation » de la pointe sous l'éclairement du Laser pourrait être une explication à cet effet. Comme le montre la figure II-20, la forme de la pointe est modifiée pendant l'analyse, elle ne présente plus une extrémité symétrique autour de l'axe de l'échantillon. Ceci a été observé également dans des aciers austénitiques par G. Sha et al. [35]. Ainsi, le champ

⁷ A une distance x de la pointe, lorsque le champ électrique engendré par le potentiel continu est suffisamment élevé, on observe une post-ionisation des ions évaporés. Les ions arrivent donc chargés n fois sur le détecteur. La proportion relative d'atomes de la même espèce chargés une fois et chargés n fois permet de connaître l'importance relative de la fraction d'impulsion Laser. Plus la puissance Laser est élevée, plus la contribution du potentiel continu est faible, plus le champ électrique en surface de la pointe sera faible et plus la proportion d'atomes chargés 1 fois sera élevée.

électrique dépendant de la forme locale de l'apex, on observe une différence de champ en surface de la pointe.

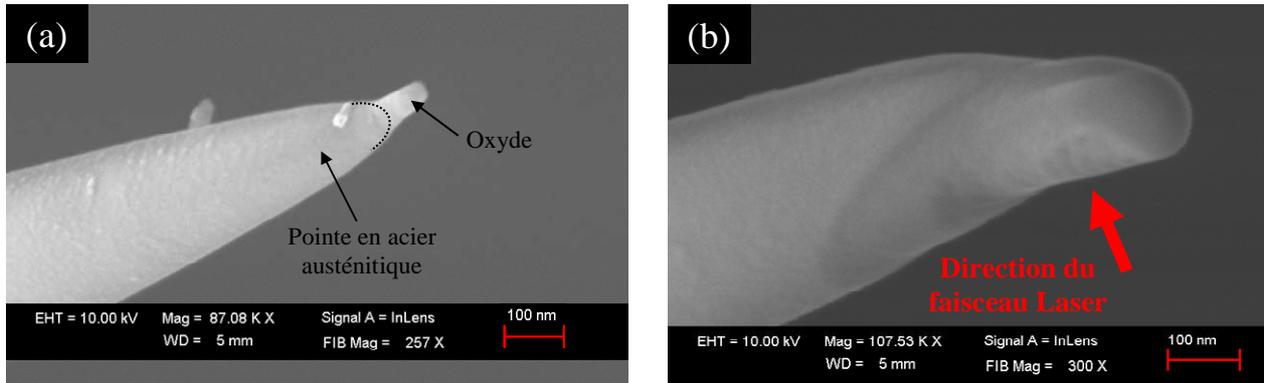


Figure II-20 : Images en microscopie électronique à balayage de la pointe (a) avant et (b) après analyse en LAWATAP avec un Laser vert à 25 % de fraction d'impulsion. La flèche rouge représente la face illuminée par le Laser. (Remerciements F. Cuvilly et E. Talbot).

Un modèle FDTD (Finite-Difference Time Domain) résolvant les équations de Maxwell dans le cas d'une pointe illuminée par un Laser a été développé dans le cadre de la thèse de J. Houard (GPM). Il permet d'obtenir les cartographies en trois dimensions de l'absorption de l'énergie déposée par le Laser dans l'échantillon. Une cartographie dans une pointe d'acier de 55 nm de rayon de courbure illuminée par un Laser vert est montrée sur la figure II-21.

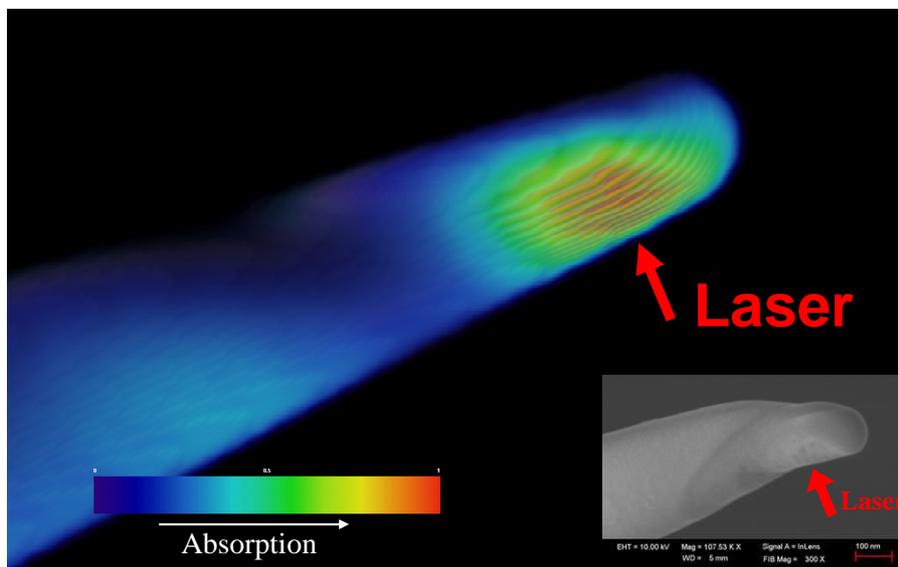


Figure II-21 : Cartographie en trois dimensions de l'absorption de l'énergie dans une pointe d'acier de 55 nm de rayon de courbure illuminée par un Laser vert ($\lambda \sim 515$ nm) en polarisation axiale (Remerciements J. Houard et F. Vurpillot). L'image MEB après analyse d'une pointe d'acier 316E est donnée pour comparaison.

Dans ce modèle, la nature du matériau est prise en compte grâce à ses propriétés optiques. Il est ensuite possible cartographier la distribution de température dans la pointe, à différents instants, en introduisant la diffusivité thermique du matériau. Le modèle montre que l'échantillon absorbe une grande partie d'énergie à l'endroit où il est illuminé par le Laser. La diffusivité thermique d'un acier austénitique étant mauvaise (la conductibilité thermique d'un acier 316 à température ambiante est de $14,6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [33]), la dispersion de l'énergie absorbée est lente et ainsi l'échantillon chauffe. Une ressemblance existe entre l'image obtenue en simulation et l'image MEB obtenue sur l'échantillon réel.

Finalement, la figure II-19 peut être interprétée de la façon suivante. La partie illuminée par le Laser chauffe rapidement par absorption et les atomes sont ionisés grâce à cette hausse de température. La contribution du potentiel continu étant plus faible par rapport à l'apport de chaleur du Laser, les atomes sont majoritairement ionisés une fois. Lorsque la chaleur diffuse, les atomes de l'autre partie de la pointe sont évaporés. Toutefois, la part du potentiel continu est plus importante et la proportion d'atomes évaporés ionisés une fois est moindre. La résolution en masse liée à cette zone est moins bonne en lien avec la faible diffusivité de la chaleur.

Une hypothèse envisagée pour expliquer les hausses de flux est que lors de la déformation de la pointe, le rayon de courbure varie. Si le rayon de courbure devient localement plus petit, le champ à la surface de la pointe augmente et le flux d'évaporation croît.

Malgré ces quelques phénomènes énumérés dans cette partie, les problèmes qui en résultent sont visibles et peuvent être corrigés ou pris en compte. Lorsque les conditions d'analyse sont bien contrôlées, les compositions et la répartition des éléments sont correctes. Les résultats obtenus en sonde atomique sont présentés dans le chapitre 3. La suite de ce chapitre décrit la deuxième technique expérimentale utilisée et complémentaire à la sonde atomique tomographique : la microscopie électronique en transmission.

2. La microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission permet de produire une image agrandie et projetée en deux dimensions de la matière en utilisant un faisceau d'électrons accélérés. Pour cela, l'échantillon doit être préparé sous la forme d'une lame mince dont l'épaisseur ne dépasse pas la centaine de nanomètres.

De la même façon que pour la sonde atomique, le principe de la microscopie électronique en transmission est détaillé dans de nombreux ouvrages [36-38]. Nous ne nous intéresserons donc ici qu'aux méthodes d'imagerie des boucles de dislocation fautées. Le deuxième paragraphe sera consacré aux conditions expérimentales utilisées pendant ce travail.

a) Imagerie des boucles de dislocation

Les amas de défauts ponctuels observés dans les aciers austénitiques sont principalement des boucles interstitielles de Frank et des amas lacunaires sous la forme de cavités. Lors de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la population de boucles de dislocation interstitielles. Dans ce paragraphe, les contrastes engendrés par les boucles de dislocation seront décrits ainsi que la méthode utilisée pour déterminer les tailles et les densités de boucles de dislocation.

Les boucles de dislocation engendrent un contraste de diffraction dû aux distorsions qu'elles introduisent dans le réseau cristallin (figure II-22).

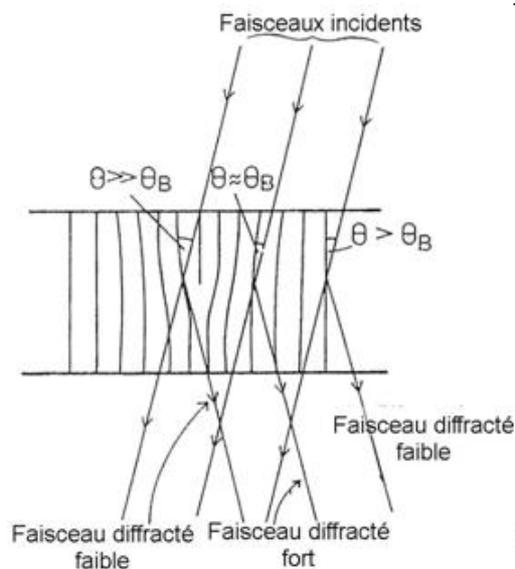


Figure II-22 : Représentation schématique des distorsions engendrées par la présence d'une dislocation et à l'origine des contrastes de diffraction. Les plans non distordus ne sont pas en position de Bragg alors que les plans proches du cœur de la dislocation sont en condition de diffraction [39].

Les boucles de dislocation peuvent donc être imagées grâce aux contrastes engendrés par les distorsions du réseau.

En mode conventionnel, les boucles peuvent être imagées en condition deux ondes [36]. Dans ce cas, le cristal est orienté de façon à ce qu'une seule famille de plans soit en condition de diffraction. Les plans au voisinage de la dislocation ne seront pas dans les mêmes conditions de diffraction du fait de la distorsion. Le diagramme de diffraction est alors composé de deux tâches excitées correspondant au faisceau transmis et à l'onde diffractée notée g . Les boucles de dislocation pourront donc être imagées à conditions que $g \cdot b \neq 0$ comme sur la figure II-23(a).

Les boucles de dislocation peuvent également être imagées en champ sombre en faisceau faible (WBDF : Weak Beam Dark Field). Le cristal est orienté de façon à s'éloigner des conditions de Bragg [38,39]. De cette façon, seuls les plans proches du cœur de la dislocation seront en condition de diffraction. On obtient alors des contrastes de dislocation plus précis et plus fins car les plans diffractants sont proches du cœur de la dislocation et leur nombre est plus faible. La figure II-23(b) montre une image en WBDF des boucles de Frank dans l'acier 304H irradié à 1 dpa aux ions Fe^+ .

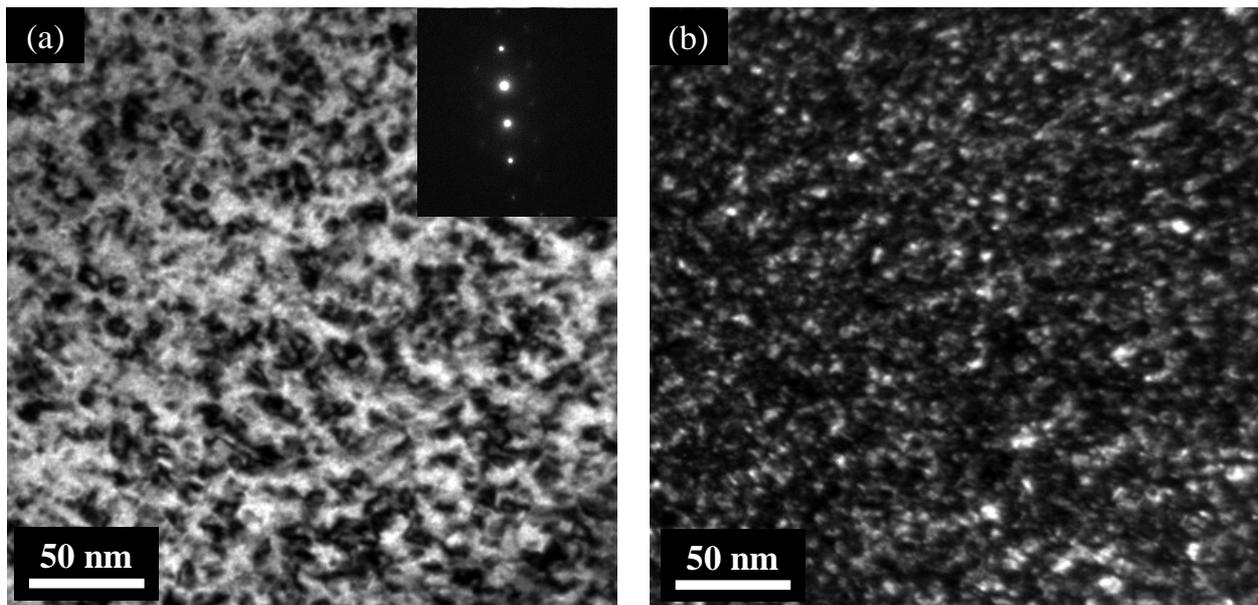


Figure II-23 : Images dans la même zone des boucles de dislocation dans l'acier 304H irradié à 1 dpa (a) en champ clair en conditions deux ondes (proche de l'axe de zone $\langle 110 \rangle$ avec $g = 200$) et (b) en champ sombre en faisceau faible.

Comme on peut le voir sur la figure II-23, dans nos conditions d'irradiation, la densité de boucles de dislocation est élevée (de l'ordre de 10^{23} m^{-3}) et leur taille moyenne est petite (quelques nanomètres), ce qui rend les images difficiles à interpréter. Ces deux méthodes

d'imagerie ne permettent donc pas une quantification précise de la densité et de la taille des boucles de dislocation.

Une autre méthode, utilisant le caractère fauté des boucles de Frank, est la technique de la traînée de diffusion. Cette technique est souvent utilisée dans la littérature [40,41] et est décrite de façon claire et précise par J. Garnier [42]. L'intersection de la sphère d'Ewald et du réseau réciproque d'un cristal contenant des boucles de Frank est représentée sur la figure II-24.

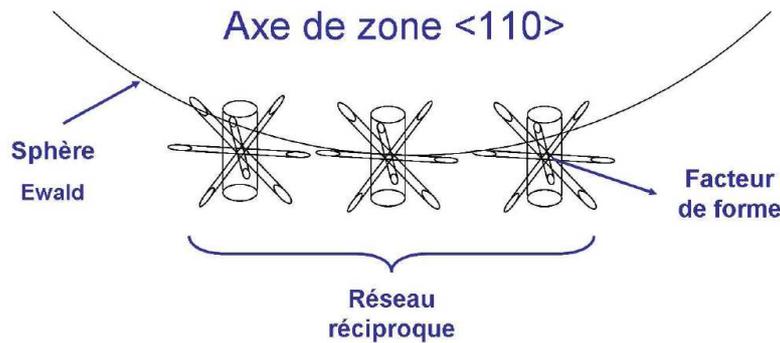


Figure II-24 : Intersection de la sphère d'Ewald avec le réseau réciproque d'un cristal orienté selon l'axe <110> et contenant des boucles de Frank [42].

La faute d'empilement des boucles de Frank modifie le motif du réseau réciproque par la présence d'un cylindre dont la direction longue est la direction <111>. Comme il existe quatre familles de boucles de Frank contenues dans les 4 plans denses <111>, le motif de la matrice est convolué avec 4 cylindres orientés dans les directions <111>. Si le cristal est orienté d'une façon particulière, il sera possible d'intercepter un des cylindres correspondant aux boucles de Frank dans le sens de la longueur : il apparaît alors une traînée sur le cliché de diffraction. Une des conditions d'orientation optimale qui permet de visualiser la traînée de diffusion est de placer l'échantillon en condition deux ondes avec l'onde <113>. La traînée diffuse apparaît alors entre les spots (200) et (111) comme on peut le voir sur la figure II-25.

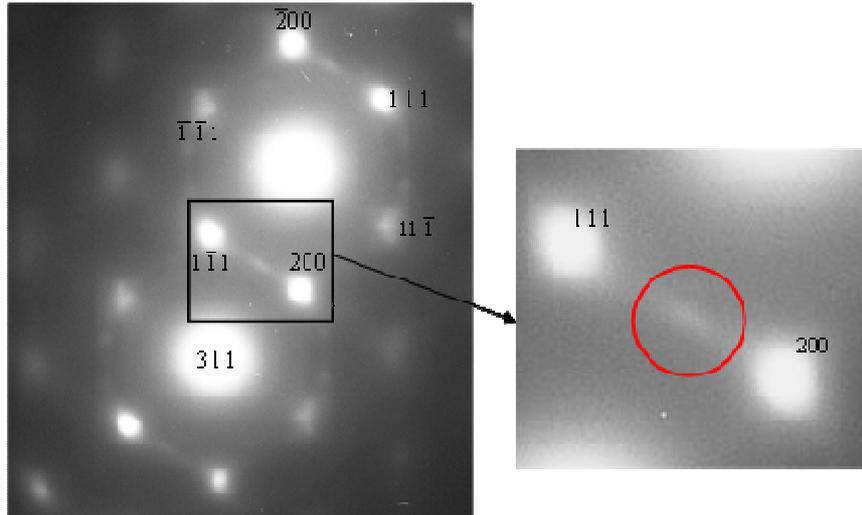


Figure II-25 : Cliché de diffraction proche de l'axe de zone $[110]$ en condition deux ondes avec l'onde $[311]$ sur l'échantillon 304 irradié à 5 dpa. On remarque la traînée de diffusion entre les tâches $[111]$ et $[002]$ (entourée par le cercle rouge)

La visualisation des boucles de Frank se fait en champ sombre sur la traînée de diffusion. Les boucles contenues dans un des quatre plans de type $\langle 111 \rangle$ apparaissent en blanc sur fond noir (figure II-26).



Figure II-26 : Image en champ sombre utilisant la traînée diffuse pour visualiser les boucles de Frank. Les boucles de Frank apparaissent en blanc sur fond sombre.

A partir de ces images, il est plus facile de déterminer les densités et les tailles des boucles de Frank. Les mesures sont également plus précises.

Dans d'autres conditions d'orientation, des spots satellites peuvent apparaître sur le cliché de diffraction et il est possible d'imager en champ sombre avec ces spots les boucles de Frank [42]. Cette méthode d'imagerie, plus difficile à mettre en œuvre, n'a pas été utilisée lors de ce travail.

b) Conditions expérimentales

Les observations ont été effectuées sur différents microscopes électroniques. Le tableau II-10 résume les caractéristiques des différents microscopes utilisés.

Microscope	Lieu	Tension (kV)	Taille du diaphragme de contraste	Support photos
Jeol 2010	CIEMAT Madrid	200	5 μm	Caméra CCD
Jeol 2010	SRMA CEA Saclay	200	5 μm	Film photos
FEI Tecnai G20	Crismat Caen	300	10 μm	Caméra CCD
TOPCON 002B	Crismat Caen	200	5 μm	Film photos

Tableau II-10 : Principales caractéristiques des différents microscopes utilisés.

Une des caractéristiques les plus importantes pour l'imagerie des boucles de dislocation est la taille du diaphragme de contraste. En effet, c'est grâce à ce diaphragme que l'on sélectionne l'onde que l'on veut imager (champ clair ou champ sombre). Dans le cas de la visualisation des boucles de Frank avec la méthode de la traînée de diffusion, la tâche sélectionnée est la traînée diffuse qui se trouve entre les spots (111) et (200). Si le diamètre du diaphragme de contraste est trop grand, une partie des ondes (111) ou (200) sera imagée sur le champ sombre et le contraste des boucles sera réduit. C'est le cas lorsque le diaphragme mesure 10 μm . Les images obtenues sur le MET Tecnai présentent de moins bons contrastes pour les boucles de Frank. Une différence de contraste peut entraîner une incertitude sur les mesures de densités comme Gan et al. [43] l'ont montré dans leur étude sur deux MET différents. Lors de cette étude nous n'avons pas observé de différences particulières de densités de boucles entre les microscopes. Le tableau II-11 donne les méthodes d'imagerie utilisées sur les échantillons observés sur les différents microscopes.

Microscope	Méthode	304 H - Dose en dpa					316 E - Dose en dpa				
		0	0,36	1	1,25	5	0	0,36	1	1,25	5
Jeol 2010 Madrid	Conventionnelle	×		×		×	×		×		×
	Traînée diffuse		×		×			×		×	
Jeol 2010 CEA	Traînée diffuse					×					×
FEI Tecnai G20	Traînée diffuse			×		×			×		×
TOPCON 002B	Traînée diffuse										×

Tableau II-11 : Résumé des méthodes utilisées pour visualiser les boucles de Frank dans chaque échantillon pour les différents microscopes

Les résultats obtenus en microscopie électronique en transmission sont détaillés et comparés dans le chapitre consacré aux résultats expérimentaux.

IV. Modélisation en dynamique d'amas

Comme expliqué au début de ce chapitre, le code MFVIC (Mean Field Interstitial and Vacancy Clustering) de modélisation en dynamique d'amas a également été utilisé parallèlement aux techniques expérimentales. D'abord utilisé pour simuler l'agglomération des défauts ponctuels et l'évolution de la concentration d'amas de défauts ponctuels dans les aciers ferritiques [44], MFVIC a ensuite été adapté aux aciers austénitiques par C. Pokor [7].

Cette partie rappelle, dans un premier temps, le principe de la dynamique d'amas. Dans un second temps, la version et les paramètres « matériaux » utilisés sont décrits.

1. Principe de la dynamique d'amas

La dynamique d'amas décrit l'agglomération d'objets mobiles ou immobiles, dans notre cas, des défauts ponctuels et des amas de défauts ponctuels. La dynamique d'amas est une méthode dite de cinétique chimique homogène, c'est-à-dire que le milieu réel est remplacé par un milieu effectif continu dans lequel sont plongés les objets et où tous les phénomènes physiques se produisent de façon homogène dans le temps et dans l'espace.

Les amas sont caractérisés par leur taille n et par leur nature θ . Dans le cas des défauts ponctuels, deux espèces sont à prendre en compte, les lacunes et les interstitiels. L'évolution, en fonction du temps, de la concentration d'amas $n\theta$, notée $C_{n\theta}$, est donnée par l'équation bilan suivante :

$$\frac{dC_{n\theta}}{dt} = G_{n\theta} + \sum_{m\theta} W(m\theta \rightarrow n\theta) \cdot C_{m\theta} - \sum_{n\theta} W(n\theta \rightarrow m\theta) \cdot C_{n\theta} - L_{n\theta} \quad (1)$$

Les différents termes de cette équation sont les suivants :

- $G_{n\theta}$ est le taux de création d'amas de type θ et de taille n produits sous irradiation.
- $L_{n\theta}$ est le taux d'élimination des amas de type θ et de taille n sur les puits de défauts (joints de grains ou surfaces, dislocations).
- $W(m\theta \rightarrow n\theta)$ et $W(n\theta \rightarrow m\theta)$ sont respectivement le taux de transition d'un amas de taille m vers un amas de taille n , et le taux de transition d'un amas de taille n vers un amas de taille m , par absorption ou émission d'espèces mobiles.

L'équation bilan générale peut être réécrite dans le cas des interstitiels et des lacunes en prenant en compte certaines hypothèses :

- Seuls les monomères sont mobiles. Cette hypothèse forte n'est pas exacte. En effet, des simulations en dynamique moléculaire dans le fer α et dans des alliages de Ni [45-46] tendent à montrer que les petits amas de défauts ponctuels sont mobiles. Ces résultats de simulation sont confirmés par des observations en MET dans du Cu, du Ni et un alliage Fe-Cr-Ni [47]. Cependant, aucune donnée (énergies de migration des petits amas) ne permet d'introduire cette notion dans le code pour le moment.
- Les amas interstitiels ne peuvent émettre que des interstitiels, ils ne peuvent pas émettre de lacune, et inversement.

L'évolution de la concentration d'amas de taille $n > 2$ peut alors s'écrire :

$$\frac{dC_{n\theta}}{dt} = G_{n\theta} + \underbrace{\beta_{(n-1)\theta}^{1\theta} \cdot C_{(n-1)\theta} + (\beta_{(n+1)\theta}^{1\theta'} + \alpha_{(n+1)\theta}^{1\theta}) \cdot C_{(n+1)\theta}}_{W(m\theta \rightarrow n\theta)} - \underbrace{(\alpha_{n\theta}^{1\theta} + \beta_{n\theta}^{1\theta} + \beta_{n\theta}^{1\theta'}) \cdot C_{n\theta}}_{W(n\theta \rightarrow m\theta)} \quad (2)$$

Dans le cas des monomères et des dimères, il est nécessaire de prendre en compte l'élimination sur les puits de défauts, la recombinaison entre une lacune et un interstitiel, la dissociation et l'association de deux monomères. Les équations régissant l'évolution de la concentration de monomères et de dimères sont donc légèrement différentes, et s'écrivent sous la forme :

$$\begin{aligned} \frac{dC_{1\theta}}{dt} = & G_{1\theta} + \beta_{2\theta}^{1\theta'} \cdot C_{2\theta} + 2\alpha_{2\theta}^{1\theta} \cdot C_{2\theta} + \sum_{n=3} (\alpha_{n\theta}^{1\theta} \cdot C_{n\theta}) - \sum_{n=2} (\beta_{n\theta}^{1\theta} \cdot C_{n\theta} + \beta_{n\theta'}^{1\theta} \cdot C_{n\theta'}) - 4\beta_{1\theta}^{1\theta} \cdot C_{1\theta} \\ & - \underbrace{R_{iv} C_{1\theta} C_{1\theta'} - K_{1\theta}^D (C_{1\theta} - C_{1\theta}^{eq}) - K_{1\theta}^{puits} (C_{1\theta} - C_{1\theta}^{eq})}_{L_{n\theta}} \end{aligned} \quad (2')$$

$$\frac{dC_{2\theta}}{dt} = G_{2\theta} + 2\beta_{1\theta}^{1\theta} \cdot C_{1\theta} + \beta_{3\theta}^{1\theta'} \cdot C_{3\theta} + \alpha_{3\theta}^{1\theta} \cdot C_{3\theta} - 2\alpha_{2\theta}^{1\theta} \cdot C_{2\theta} - \beta_{2\theta}^{1\theta} \cdot C_{2\theta} - \beta_{2\theta'}^{1\theta} \cdot C_{2\theta} \quad (2'')$$

Les différents termes intervenant dans les équations sont explicités ci-dessous :

- $G_{n\theta}$: le taux de production :

Lors d'une irradiation aux neutrons ou aux ions il y a création de cascades de déplacements. Une cascade de déplacements peut se décomposer en deux phases. La première est la phase de collision (environ 1 ps) durant laquelle un grand nombre de lacunes et d'interstitiels sont créés très rapidement. Une partie des défauts créés va se recombinaison mutuellement. Cette phase de relaxation dure environ 10 ps. A l'issue de cette phase de relaxation, des défauts subsistent sous la forme de monomères mais également sous la forme de petits amas de DP. Le taux de production $G_{n\theta}$ est le terme source qui rend compte de la création de ces amas de DP au sein des cascades de déplacement. Il est donné par la relation suivante :

$$G_{n\theta} = \eta \frac{G_{NRT} \cdot f_{n\theta}}{n \cdot v_{at}} \quad (3)$$

v_{at} est le volume atomique, G_{NRT} est le taux de dommage calculé en dpa.s⁻¹ avec le formalisme NRT (obtenu à partir des calculs SRIM). η représente l'efficacité des cascades, ce terme permet de prendre en compte la fraction de défauts subsistant à l'issue de la phase de relaxation. $f_{n\theta}$ est la proportion de DP créés sous forme d'amas de type θ et de taille n créés au sein des cascades de déplacement.

Dans le cas des irradiations aux neutrons ou aux ions, il est difficile de connaître avec précision les proportions $f_{n\theta}$ de DP créés sous forme d'amas au sein des cascades. Ces informations ne sont pas accessibles expérimentalement. Des calculs de dynamiques moléculaires dans le Cu ou le Ni (métaux cubiques à faces centrées purs) permettent de simuler les cascades de déplacements et ainsi d'avoir une idée des histogrammes d'amas créés dans les cascades [48-52]. Aucun calcul de dynamique moléculaire n'a été effectué dans un alliage Fe-Cr-Ni. Le paramètre $f_{n\theta}$ sera donc un paramètre ajustable. Cette approche a déjà été utilisée dans les travaux de E. Meslin [53], sur des alliages ferritiques.

- R_{iv} : le taux de recombinaison :

Un interstitiel et une lacune peuvent se rencontrer et s'annihiler s'ils se trouvent à une distance inférieure au rayon de recombinaison r_{iv} . Le taux de recombinaison entre une lacune et un interstitiel s'exprime alors :

$$R_{iv} = 4.\pi.r_{iv}(D_i + D_v) \quad (4)$$

où D_i et D_v sont les coefficients de diffusion des interstitiels et des lacunes. Ils sont calculés à partir de l'expression suivante :

$$D_\theta = D_{\theta 0} \exp\left(-\frac{E_{10}^m}{kT}\right) \text{ où } D_{\theta 0} \text{ est le coefficient pré-exponentiel, } E_{10}^m \text{ est l'énergie de migration}$$

d'un monomère de type θ , k la constante de Boltzmann et T la température.

- K_{10}^{puits} et K_{10}^D : le taux d'élimination sur les puits fixes :

Les défauts ponctuels peuvent s'éliminer sur différents types de défauts : les dislocations, les joints de grains et/ou les surfaces. Dans le modèle, les joints de grains et les surfaces ne peuvent pas être pris en compte simultanément. Si l'échantillon est massif alors les DP s'éliminent sur les dislocations et les joints de grains. Si l'échantillon est sous la forme d'une lame mince ou d'une pointe de sonde atomique, les surfaces sont prépondérantes par rapport aux joints de grains et les DP vont alors s'éliminer sur les dislocations et les surfaces.

Le taux d'élimination sur les puits est noté K_{10}^{puits} où *puits* désigne la nature du puits sur lequel les défauts s'éliminent : joints de grains ou surface. Le taux d'élimination sur les dislocations est noté K_{10}^D . Le taux d'élimination est donné par la relation suivante :

$K_{10}^{\text{puits}} = S_{10}^{\text{puits}} D_{10}$ où S_{10}^{puits} est la force du puits concerné et D_{10} est le coefficient de diffusion des monomères.

Les taux d'élimination pour les dislocations, les joints de grains et les surfaces sont respectivement [54, 55] :

$$K_{10}^D = \rho Z_{10}^D D_{10} \quad (5)$$

$$K_{10}^{JG} = \frac{6}{d} \sqrt{S_{10}} D_{10} \quad (5')$$

$$K_{10}^S = \frac{\sqrt{S_{10}}}{d} \cdot \frac{D_{10}}{\frac{1}{\text{th}(\sqrt{S_{10}} d)} - \frac{1}{(\sqrt{S_{10}} d)}} \quad (5'')$$

Où S_{10} est la somme de toutes les forces des autres puits, Z_{10}^D est l'efficacité de capture des monomères de type θ par les dislocations et d est la taille caractéristique de l'échantillon : diamètre du grain si l'échantillon est considéré comme massif, épaisseur de la lame mince sinon.

- $\beta_{n\theta}^{10}$: le taux de capture des monomères par les amas de taille n :

Les amas de défauts ponctuels sont soit des amas interstitiels soit des amas lacunaires. Dans la version utilisée, les amas interstitiels sont sous la forme de boucles de dislocation et les amas lacunaires sont des cavités. Les taux de captures, respectivement pour un amas interstitiel et un amas lacunaire de taille n , peuvent s'écrire comme suit :

$$\beta_{ni}^{10} = 2 \pi r_{ni} Z_{10}^b D_{10} C_{10} \quad (6)$$

$$\beta_{nv}^{10} = 4 \pi r_{nv} Z_{10}^c D_{10} C_{10} \quad (6')$$

$r_{n\theta}$ est le rayon de capture d'un monomère par un amas $n\theta$. Il dépend de la taille et de la morphologie de l'amas, C_{10} est la concentration de monomères de type θ . Z_{10}^c et Z_{10}^b sont les facteurs de biais des cavités et des boucles pour des défauts ponctuels de type θ . Les biais traduisent la capacité d'un objet à attirer les monomères et traduisent donc l'interaction entre le champ de contrainte engendré par le puits et le monomère. Il dépend de la nature du défaut.

Le volume de relaxation d'un interstitiel étant supérieur à celui d'une lacune, les dislocations et les boucles de dislocation sont des puits qui absorbent préférentiellement les interstitiels.

Le biais d'une boucle de dislocation varie en fonction de sa taille n et est fonction du facteur de biais des lignes de dislocations Z_{10}^d :

$$Z_{10}^b = Z_{10}^d + \frac{1}{n^{a_{10}/2}} \left(\sqrt{\frac{b}{8\pi a}} Z_{10}^1 - Z_{10}^d \right) \quad (7)$$

b est la norme du vecteur de Burgers de la boucle, a le paramètre de maille, Z_{10}^1 et a_{10} sont deux coefficients à ajuster suivant Colghlan [56].

Les facteurs de biais d'une ligne de dislocation sont les suivants :

$$Z_{1i}^d = 1,1$$

$$Z_{1v}^d = 1$$

Pour les cavités, les facteurs de biais Z_{1i}^c et Z_{1v}^c sont égaux à 1. Les cavités sont des puits neutres qui n'engendrent pas de champ de contrainte.

- $\alpha_{n\theta}^{1\theta}$: le taux d'émission de défauts ponctuels par les amas $n\theta$:

Les taux d'émission sont calculés dans l'hypothèse de l'équilibre local, c'est-à-dire que pour chaque amas de taille n qui émet un monomère, il existe un amas de taille $n-1$ qui absorbe un monomère. Il existe donc une relation entre les taux d'absorption et les taux d'émission [13,44] :

$$\beta_{(n-1)\theta}^{1\theta} C_{(n-1)\theta}^{eq} = \alpha_{n\theta}^{1\theta} C_{n\theta}^{eq} \text{ avec } C_{n\theta}^{eq} = \frac{1}{V_{at}} \exp\left(-\frac{E_{n\theta}^f}{kT}\right) \quad (8)$$

où $E_{n\theta}^f$ est l'énergie de formation d'un amas de taille n . A partir de l'équation précédente, le taux d'émission d'un monomère par un amas de taille n est donné par les expressions suivantes, respectivement pour une boucle interstitielle et pour un amas lacunaire :

$$\alpha_{ni}^{1\theta} = \frac{2}{V_{at}} \pi r_{ni} Z_{10}^b D_{10} \exp\left(-\frac{E_{ni}^B}{kT}\right) \quad (9)$$

$$\alpha_{nv}^{1\theta} = \frac{4}{V_{at}} \pi r_{nv} Z_{10}^c D_{10} \exp\left(-\frac{E_{nv}^B}{kT}\right) \quad (9')$$

$E_{n\theta}^B$ est l'énergie de liaison d'un monomère de type θ dans un amas $n\theta$, elle est calculée à partir des énergies de liaison des dimères $E_{2\theta}^B$ et des énergies de formation $E_{1\theta}^f$ des monomères selon la relation suivante [44] :

$$E_{n\theta}^B = E_{1\theta}^f + \frac{E_{2\theta}^B - E_{1\theta}^f}{2^{2/3} - 1} \cdot (n^{2/3} - (n-1)^{2/3})$$

Si N_{max} est la taille maximale des amas de type θ , il faut alors résoudre un ensemble de N_{max} équations différentielles couplées pour chaque type d'amas. Ces équations sont résolues numériquement dans le code MFVIC à l'aide du prédicteur-correcteur LSODA. Afin de réduire le temps de calcul, les premières équations sont décrites par des équations discrètes et, à partir d'une taille N , les équations discrètes sont remplacées par des équations continues de type Fokker Planck [44,57].

2. Paramètres et version utilisés

Deux jeux de paramètres sont nécessaires au code MFVIC. Les paramètres « matériaux » et les paramètres « irradiation ». Les paramètres « irradiation », $f_{n\theta}$ et η , dépendent des conditions d'irradiation et sont des paramètres ajustables. Les paramètres « matériaux » dépendent de la nature du matériau, de sa composition chimique et de sa cristallographie. Ils ont été déterminés à partir des données de la littérature par C. Pokor [7] pour la version MFVIC_V0 et ajustés par J. Garnier [42] lors du passage à la version MFVIC_V1 (tableau II-12).

La version utilisée lors de ce travail est la version MFVIC_V2. La principale différence entre les versions réside dans la forme des amas lacunaires. La version MFVIC_V0 considérait les amas lacunaires comme des black dots lacunaires, puis des boucles et enfin des cavités lorsque leur taille augmentait. Dans la version MFVIC_V1, les amas lacunaires sont considérés comme des boucles lorsque leur taille est suffisamment petite, avant de devenir des cavités. Enfin, les amas lacunaires sont considérés comme des cavités quelque soit leur taille dans la version MFVIC_V2.

Paramètres		Thèse Cédric Pokor		Ajustement Jérôme Garnier	
		304H	316E	304H	316E
E_{mi}	Energie de migration des interstitiels	0,45 eV	0,43 eV	0,45 eV	0,43 eV
E_{mv}	Energie de migration des lacunes	1,35 eV	1,35 eV	1,35 eV	1,35 eV
D_{0i}	Coefficient pré-exponentiel pour les interstitiels	$10^{-3} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$	$10^{-3} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$	$10^{-3} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$	$10^{-3} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$
D_{0v}	Coefficient pré-exponentiel pour les lacunes	$0,6 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$	$0,6 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$	$0,6 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$	$0,6 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$
E_{fi}	Energie de formation des interstitiels	4,1 eV	4,1 eV	4,1 eV	4,1 eV
E_{fv}	Energie de formation des lacunes	1,7 eV	1,7 eV	1,7 eV	1,7 eV
E_{b2i}	Energie de liaison d'un di-interstitiel	0,6 eV	0,6 eV	0,61 eV	0,61 eV
E_{b2v}	Energie de liaison d'une di-lacune	0,5 eV	0,5 eV	0,39 eV	0,39 eV
r_{iv}	Rayon de recombinaison entre monomères	0,7 nm	0,7 nm	0,7 nm	0,7 nm
Z_{1i}^1	Coefficient intervenant dans le facteur de biais des boucles de dislocation pour les interstitiels	63	63	81	81
a_{1i}	Paramètre ajustable pour Z_i	0,8	0,8	0,77	0,77
Z_{1v}^1	Coefficient intervenant dans le facteur de biais des boucles de dislocation pour les lacunes	33	33	42	42
a_{1v}	Paramètre ajustable pour Z_v	0,65	0,65	0,57	0,57
ρ_0	Densité initiale de dislocations	10^{10} m^{-2}	10^{14} m^{-2}	10^{10} m^{-2}	10^{14} m^{-2}
d	Taille de grain	4.10^{-3} cm	4.10^{-3} cm	4.10^{-3} cm	4.10^{-3} cm

Tableau II-12 : Paramètres « matériaux » nécessaires au code MFVIC et leurs valeurs déterminées par C. Pokor et ajustées par J. Garnier (en gras, les paramètres qui diffèrent).

La différence entre les deux jeux de paramètres se situe au niveau des énergies de liaison des dimères et coefficients intervenant dans les calculs des facteurs de biais des boucles de dislocation. Les paramètres « irradiation » qui dépendent de la nature des particules incidentes

sont ajustés de manière à reproduire au mieux les résultats expérimentaux de MET. Cet ajustement est décrit dans le chapitre 4.

V. Conclusion du chapitre 2

L'acier 316E et l'acier 304H étudiés lors de ce travail et décrits au début de ce chapitre sont deux aciers austénitiques inoxydables utilisés actuellement dans les structures internes des REP. Les matériaux ont été étudiés essentiellement à l'aide de deux techniques complémentaires. La sonde atomique tomographique, permet une observation à l'échelle atomique de la chimie des matériaux. En complément, la microscopie électronique en transmission apporte des informations sur les amas de DP créés sous irradiation.

En parallèle, le modèle MFVIC a été utilisé : en premier lieu pour être validé dans le cas des irradiations aux ions et en second lieu afin de compléter et d'interpréter les résultats expérimentaux.

Les phénomènes auxquels nous nous intéressons (évolution de la répartition des espèces chimiques, formation d'amas de DP) se produisent à l'échelle du nanomètre. Le couplage SAT, MET et simulation MFVIC est aujourd'hui le meilleur dans ce domaine à cette échelle.

Les résultats de simulation sont résumés dans le chapitre 4. Avant cela, le chapitre suivant présente les résultats expérimentaux.

Bibliographie du chapitre 2

- [1] Normes européennes EN 10088-1 : Aciers inoxydables – partie 1 : liste des aciers inoxydables
- [2] P.J. Cunat, *Aciers inoxydables, critères de choix et structures*, Techniques de l'Ingénieur, M4540 (2000)
- [3] R.W.K. Honeycombe, *Steels, microstructure and properties*, Metallurgy and Materials Science Series Ed. Arnold (1981)
- [4] A. Cornet, F. Hlawka, *Métallurgie mécanique, du microscopique au macroscopique*, Edition Ellipses / Technosup (2006)
- [5] *Règles de conception et de construction des matériaux mécaniques des îlots nucléaires PWR*, Paris AFCEN, tome II, 2ème partie, Spec. M3306 et M3310
- [6] Document EDF : Projet T4-98-01 « Internes de cuves de REP » HT-27/03/018/A
- [7] C. Pokor, *Caractérisation microstructurale et modélisation du durcissement des aciers austénitiques irradiés des structures internes des réacteurs à eau pressurisée*, thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble (2002)
- [8] Source EDF
- [9] J. Chaumont, F. Lalu, M. Salomé, Nucl. Instr. and Meth., 189 (1981) 193
- [10] J.M. Martin, G.González-Díaz, Nucl. Instr. and Meth. B, 88 (1994) 331
- [11] J. Chaumont, E. Cottureau, M. Toulemonde, Solid State Phenomena, 30-31 (1993) 149
- [12] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, *Stopping and Range of Ions in Matter*, Pergamon Press, New York (1985)
- [13] B. Radiguet, *Etude de la formation d'amas diffus de solutés sous irradiation dans des alliages modèles ferritiques*, thèse de Doctorat, Université de Rouen (2004)
- [14] E. Meslin-Chiffon, *Mécanismes de fragilisation sous irradiation aux neutrons d'alliages modèles ferritiques et d'un acier de cuve : amas de défauts*, thèse de Doctorat, Université de Rouen (2007)
- [15] P. Pareige, F. Pérocheau, P. Auger, S. Jumel, H. Bernas, Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B : Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol. 178, Issues 1-4 (2001) 233
- [16] R. Krummeich, P. Pareige, J.-P. Massoud, S. Jumel, Surf. Interface Anal. 36 (2004) 575

- [17] M.K. Miller, A. Cerezo, M.G. Heterington, G.D. Smith, *Atom Probe Field Ion Microscopy*, Clarendon Press (1996)
- [18] M.K. Miller, *Atom Probe Field Ion Microscopy Field Emission and Surfaces and Interfaces at atomic resolution*, Cambridge University Press (1990)
- [19] D. Blavette, A. Menand, *Techniques de l'Ingénieur*, 7 (1995) 900
- [20] E.W. Müller, K. Bahadur, *Phys. Rev.* 102 (1956) 624
- [21] M. K. Miller, *Atom Probe Tomography – Analysis at Atomic Level*, Kluwer Academy/Plenum Publishers (2000)
- [22] B. Gault, *Physique de l'évaporation par effet de champ assistée par impulsions Laser ultracourtes - application à la sonde atomique*, thèse de Doctorat, Université de Rouen (2006)
- [23] B. Gault, F. Vurpillot, A. Vella, M. Gilbert, A. Menand, D. Blavette, B. Deconihout, *Rev. Sci. Instrum.* Vol. 77, Issue 4 (2006) 043705
- [24] G. Da Costa, F. Vurpillot, A. Bostel, M. Bouet, B. Deconihout, *Rev. Sci. Instrum.* 76 (2005) 013304
- [25] B. Gault, A. Menand, F. de Gueser, B. Deconihout, R. Danoix, *Applied Phys. Lett.* Vol. 88, Issue 11 (2006) 114101
- [26] M. Gilbert, F. Vurpillot, A. Vella, H. Bernas, B. Deconihout, *Ultramicroscopy* 107 (2007) 767
- [27] P. Pareige, *Field Ion Microscopy and 3D Atom Probe: Fundamentals*, International School on Experimental Quantification of Irradiation Damage - ISQUID, Rochehaut - Belgique (2006)
- [28] A. Vella, *Laser-matter interaction, theory of the laser assisted field evaporation, instrumentation*, Atom Probe Tomography School, GPM - Rouen (2008)
- [29] A. Vella, B. Deconihout, L. Marrucci, E. Santamato, *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007) 046103
- [30] A. Vella, F. Vurpillot, B. Gault, A. Menand, B. Deconihout, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 165416
- [31] B. Deconihout, F. Vurpillot, B. Gault, G. Da Costa, M. Bouet, A. Bostel, D. Blavette, A. Hideur, G. Martel, M. Brunel, *Surf. Interface Anal.* Vol. 39 Issue 2-3 (2007) 278

- [32] G. Da Costa, *3D Data processing for atom probe*, Atom Probe Tomography School, GPM - Rouen (2007)
- [33] P. Lacombe, B. Baroux, G. Beranger, *Les aciers inoxydables*, Les éditions de Physique (1990)
- [34] A. Machet, *Etude des premiers stades d'oxydation d'alliages inoxydables dans l'eau à haute température*, thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI (2004)
- [35] G. Sha, A. Cerezo, G.D.W. Smith, *Applied Phys. Lett.* Vol 92, Issue 4 (2008) 043503
- [36] C. Colliex, *La microscopie électronique*, "Que sais-je?" n° 1045, Presses Universitaires de France (1998)
- [37] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, Plenum (1996)
- [38] B. Fultz, J.M. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, Second edition, Springer (2002)
- [39] F. Houdelier, *Dans l'oeil du microscope électronique en transmission*, cemes.fr/microscopie
- [40] B.H. Sencer, G. S. Was, M. Sagisaka, Y. Isobe, G.M. Bond, F.A. Garner, *J. Nucl. Mater.* 323 (2003) 18
- [41] D.J. Edwards, E.P. Simonen, S.M. Bruemmer, *J. Nucl. Mater.* 317 (2003) 13
- [42] J. Garnier, *Déformation sous flux des aciers austénitiques des structures internes des réacteurs à eau pressurisée*, thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble (2007)
- [43] J. Gan, G.S. Was, *J. Nucl. Mater.* 297 (2001) 161
- [44] A. Hardouin Duparc, C. Moingeon, N. Smetniansky-de-Grande, A. Barbu, *J. Nucl. Mater.* 302 (2002) 143
- [45] N.V. Doan, R. Vascon, *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B : Beam Interactions with Materials and Atoms* 135 (1998) 207
- [46] N.V. Doan, *J. Nucl. Mater.* 283-287 (2000) 763
- [47] M. Kiritani, *J. Nucl. Mater.* 251 (1997) 237
- [48] W.J. Phythian, R.E. Stoller, A.J.E. Foreman, A.F. Calder, D.J. Bacon, *J. Nucl. Mater* 223 (1995) 245

- [49] T. Diaz de la Rubia, N. Soneda, M.J. Caturla, E.A. Alonso, J. Nucl. Mater. 251 (1997) 13
- [50] D.J. Bacon, A.F. Calder, F. Gao, J. Nucl. Mater. 251 (1997) 1
- [51] D.J. Bacon, F. Gao, Y.N. Osetsky, J. Nucl. Mater. 276 (2000) 1
- [52] D.J. Bacon, Y.N. Osetsky, R.E. Stoller, R.E. Voskoboinikov, J. Nucl. Mater. 323 (2003) 152
- [53] E. Meslin, A. Barbu, L. Boulanger, B. Radiguet, P. Pareige, K. Arakawa, C.C. Fu, J. Nucl. Mater. 382 (2008) 190
- [54] R. Bullough, M.R. Hayns, M.H. Wood, J. Nucl. Mater. 90 (1980) 44
- [55] A. Brailsford, R. Bullough, AERE Harweport, TP 854 (1980) 87
- [56] W.A. Coghlan and M.H. Yoo In: *Proceeding Conference on the Role of Dislocation Theory in Modelling Physical Systems, Florida*, Pergamon (1980) 152
- [57] N.M. Ghonien, S. Sharafast, J. Nucl. Mater. 92 (1980) 121

Chapitre 3 : Dommage intra-granulaire

Résultats expérimentaux

I. Introduction

Les matériaux décrits dans le chapitre précédent ont été étudiés par sonde atomique tomographique et microscopie électronique en transmission.

Afin d'identifier les effets de l'irradiation aux neutrons ou aux ions, il est, avant tout, nécessaire d'étudier les matériaux non irradiés qui serviront de référence. Décrivons maintenant ces états. La microstructure à l'échelle du micromètre des aciers 304H et 316E a été observée en microscopie électronique en transmission et a été décrite dans le chapitre 2. Aucun amas de défauts ponctuels (cavités, boucles de dislocation, black dots) et aucune précipitation n'a été observé. Les analyses en sonde atomique tomographique montrent que les différents éléments sont répartis de façon homogène comme le montrent la figure III-1 dans l'acier 316E de référence et la figure III-2 dans l'acier 304H de référence.

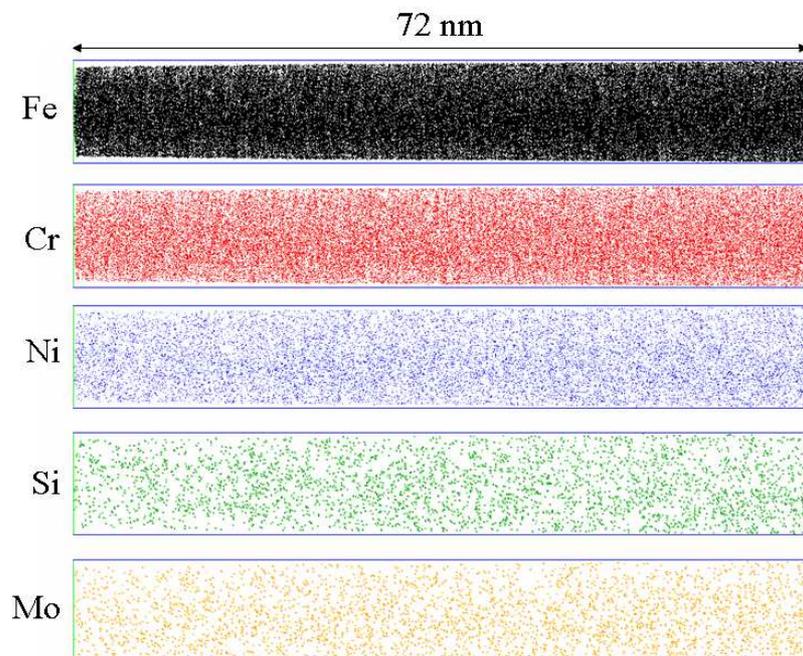


Figure III-1 : Répartition des principaux éléments dans un volume d'acier 316E de référence.

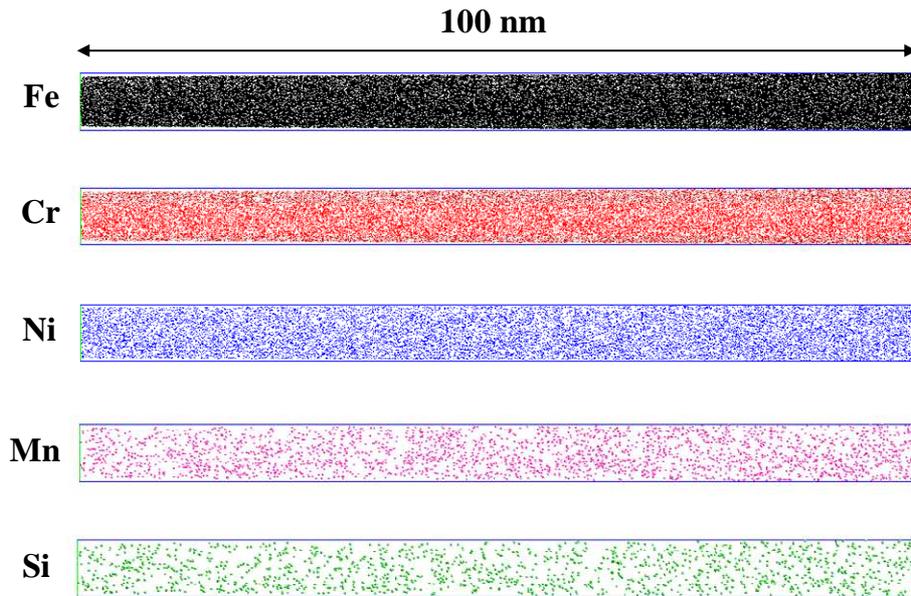


Figure III-2 : Répartition des principaux éléments dans un volume d'acier 304H de référence.

Seuls les principaux éléments sont représentés sur les figures III-1 et III-2.

Une étude statistique de la distribution des atomes confirme ces observations. Ce test [1] consiste à déplacer un petit volume sonde (contenant 400 atomes) dans le volume d'analyse. Le nombre d'atomes de chaque espèce est dénombré dans le volume sonde. La distribution de fréquence expérimentale de chaque espèce est ainsi obtenue. Cette distribution peut être comparée à une distribution aléatoire binomiale grâce à un test du χ^2 . Ce test permet de rejeter ou non l'hypothèse d'une distribution de fréquence expérimentale aléatoire avec un seuil de confiance fixé à 5%.

Dans le cas de l'acier 316E, des tests statistiques ont été effectués pour trois conditions d'analyse différentes : en TAP avec un laser IR, en TAP avec un laser vert et en WATAP avec un laser vert. Dans tous les cas, les solutés, hormis le carbone, peuvent être considérés comme répartis aléatoirement. Les mesures de composition pour l'acier 316E référence sont données dans le tableau III-1. Les compositions mesurées sont cohérentes avec la composition nominale mais des différences apparaissent pour certains éléments. Les concentrations en C, en Si, en Ni et en Mo mesurées sont plus faibles que celles de la nominale. Le gain trop faible des galettes peut expliquer la différence pour le Ni. Le fait que les pics du Mo^{3+} soient superposés avec ceux du Ni^{2+} (tableau II-9) explique la légère différence de concentration en Mo. La concentration en Co est quant à elle plus élevée, ceci est dû au fait que les pics de Co

se situent dans la traîne des pics du Ni^{2+} . Egalement, une faible concentration de V, non attendue d'après la composition nominale, a été détectée.

		C	P	Si	Cr	Ni	Mo	Mn	Cu	Co	V
Laser vert	% at.	0,11	0,02	1,26	18,1	7,9	1,20	1,20	0,14	0,27	0,07
	2σ	0,01	0,01	0,04	0,1	0,1	0,04	0,04	0,01	0,02	0,01
Laser IR	% at.	0,04	0,006	0,99	17,3	10,7	0,96	1,16	0,20	0,14	0,09
	2σ	0,01	0,002	0,03	0,2	0,1	0,04	0,04	0,02	0,02	0,01
Nominale	% at.	0,25	0,048	1,34	17,7	10,02	1,30	1,13	0,21	0,113	-

Tableau III-1 : Compositions en % at. de l'acier 316E non irradié analysé avec un laser IR et un laser vert comparées à la composition nominale. Le complément est le Fe. Les incertitudes sont données par l'écart type 2σ .

Dans le cas de l'acier 304H, les tests statistiques confirment également la répartition aléatoire de tous les éléments. La composition mesurée, donnée dans le tableau III-2, est également cohérente avec celle donnée par l'aciériste. Quelques éléments d'addition n'apparaissant pas dans la composition nominale (Al, Mo, V) sont détectés en sonde atomique tomographique.

		C	P	Si	Cr	Ni	Mo	Mn	Cu	Co	Al	V
	% at.	0,12	0,04	0,71	19,9	10,1	0,21	1,75	0,17	0,11	0,08	0,05
	2σ	0,02	0,01	0,04	0,2	0,2	0,02	0,06	0,02	0,02	0,02	0,01
Nominale	% at.	0,10	0,06	0,71	19,71	9,26	-	1,80	0,22	0,06	-	-

Tableau III-2 : Composition en % at. de l'acier 304H non irradié comparée à la composition nominale. Le complément est le Fe. Les incertitudes sont données par l'écart type 2σ .

Les deux aciers présentent donc une distribution homogène de leurs espèces chimiques avant irradiation, à l'échelle des volumes analysés en sonde atomique.

Un échantillon d'acier 316E, prélevé dans une vis de réacteur et donc irradié aux neutrons dans des conditions réelles de fonctionnement, a été analysé en sonde atomique tomographique. La première partie de ce chapitre décrit et discute les résultats obtenus. La seconde partie de ce chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus sur les échantillons d'aciers 316E et 304H irradiés aux ions. Ces résultats sont ensuite discutés dans la troisième

partie. Seuls les dommages d'irradiation intra-granulaires seront exposés dans ce chapitre, en effet, la probabilité d'intercepter un JG, sans intervenir de manière spécifique, est quasi nulle en sonde atomique.

II. Irradiation aux neutrons

L'acier 316E utilisé pour fabriquer la vis de REP est issu d'une coulée différente de l'acier 316E de référence. Néanmoins, les spécifications techniques de cet acier restent identiques à celles de l'acier de référence et seule une légère différence de composition existe (tableau II-5). L'acier 316E non irradié décrit précédemment pourra donc être considéré comme l'état de référence pour l'échantillon de la vis de REP. Ainsi, avant irradiation, aucune précipitation n'est observée et la répartition des éléments chimiques est homogène.

1. Résultats obtenus en sonde atomique

Les figures III-3 et III-4 représentent la répartition des éléments dans les deux volumes analysés. Des amas enrichis en Si et en Ni et appauvris en Cr et en Fe sont clairement visibles. Ces amas sont corrélés avec un enrichissement en P. Des atmosphères enrichies en Si sont également présentes. Une zone enrichie en C est visible au début d'une des analyses.

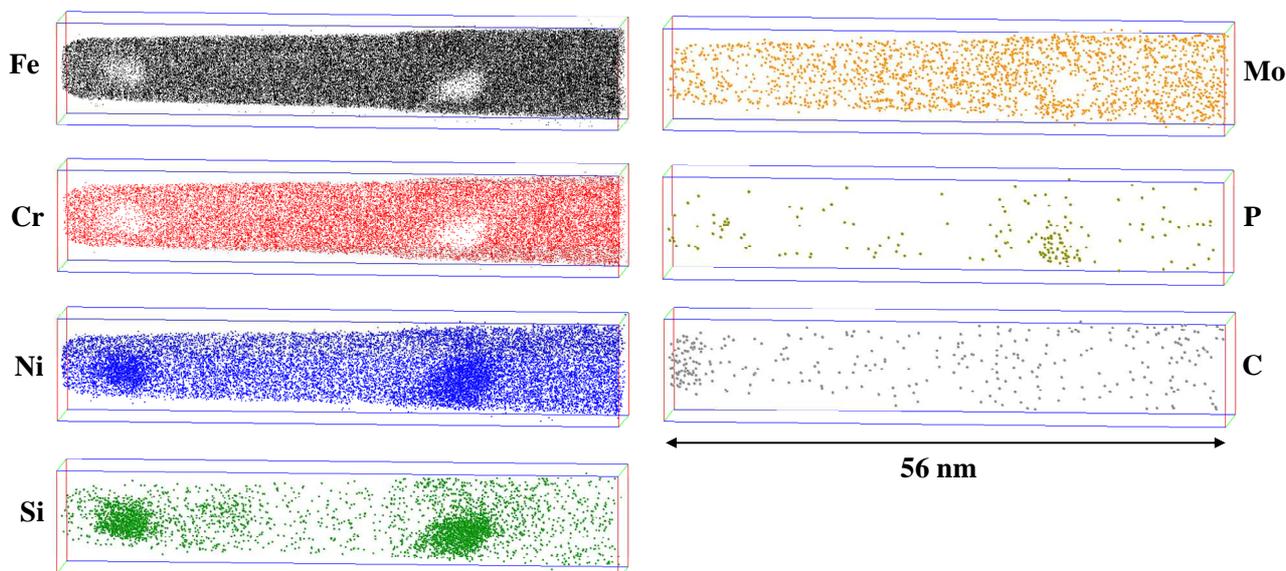


Figure III-3 : Reconstruction d'un volume d'acier 316E provenant de la vis de REP.

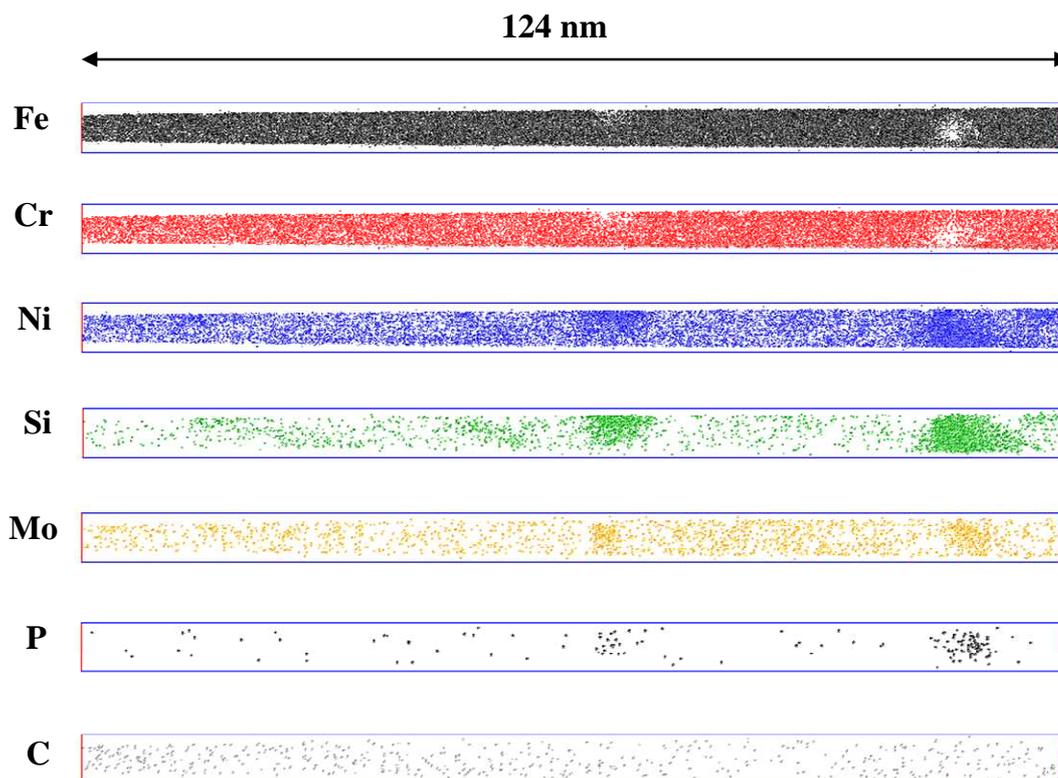


Figure III-4 : Répartition des éléments dans un volume d'acier 316E provenant de la vis de REP.

La présence de ces objets, décrits par la suite, entraîne une différence de la composition chimique de la matrice (tableau III-3) par rapport à la composition nominale. La composition de la matrice est mesurée en ne tenant pas compte des atomes contenus dans les différents objets. La matrice est donc appauvrie en Si et en Ni et enrichie en Cr.

		<i>C</i>	<i>P</i>	<i>Si</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>	<i>Mn</i>	<i>Cu</i>	<i>Co</i>	<i>V</i>
Matrice	% at.	0,08	0,03	0,68	20,8	9,9	1,30	2,2	0,10	0,24	0,13
	2σ	0,02	0,01	0,05	0,2	0,2	0,02	0,1	0,02	0,03	0,02
Nominale	% at.	0,12	0,03	1,27	17,92	11,44	1,48	1,82	0,09	<0,05	0,028

Tableau III-3 : Composition en % at. de la matrice de l'acier 316E de la vis de REP après irradiation aux neutrons comparée à la composition nominale. Le complément est le Fe. Les incertitudes sont données par l'écart type 2σ .

- Amas enrichis en Ni et Si :

Le premier type d'objets remarquables observé dans l'échantillon sont des amas enrichis en Si et en Ni et appauvris en Cr et en Fe. Ces amas sont clairement visibles sur les figures III-3 et III-4. La composition au cœur de ces amas est donnée dans le tableau III-4. Le facteur d'enrichissement ¹ y est également reporté.

	<i>C</i>	<i>P</i>	<i>Si</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>	<i>Mn</i>	<i>Cu</i>	<i>Co</i>	<i>V</i>
% at.	n.s.	0,7	38,1	1,2	53,9	0,4	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
2σ	-	0,5	2,8	0,6	2,9	0,4	-	-	-	-
<i>F</i>	-	23	58	0,06	5,4	0,3	-	-	-	-

Tableau III-4 : Composition et facteur d'enrichissement des amas enrichis en Ni et Si. Le complément est le Fe. (n.s. : non significatif)

La concentration en Si atteint 40 % at. et celle en Ni 50 % at., au cœur des amas, alors que les concentrations de Cr et de Fe chutent à respectivement 5 et 2 % at. Cette composition diffère de la composition de la phase γ' (Ni_3Si) et ne correspond à aucune phase identifiée sur les diagrammes de phases Fe-Ni-Si [2] et Ni-Si [3]. La phase ayant la composition la plus proche, sur le diagramme Ni-Si, est la phase Ni_3Si_2 (ϵ) où du fer se substituerait en partie au Ni. Dans la suite ces amas seront nommés « amas Ni-Si ».

Un profil de concentration tracé au travers d'un des amas est représenté sur la figure III-7.

¹ Le facteur d'enrichissement *F* d'un élément est donné par le rapport de la concentration de l'élément dans la zone enrichie par sa concentration dans la matrice.

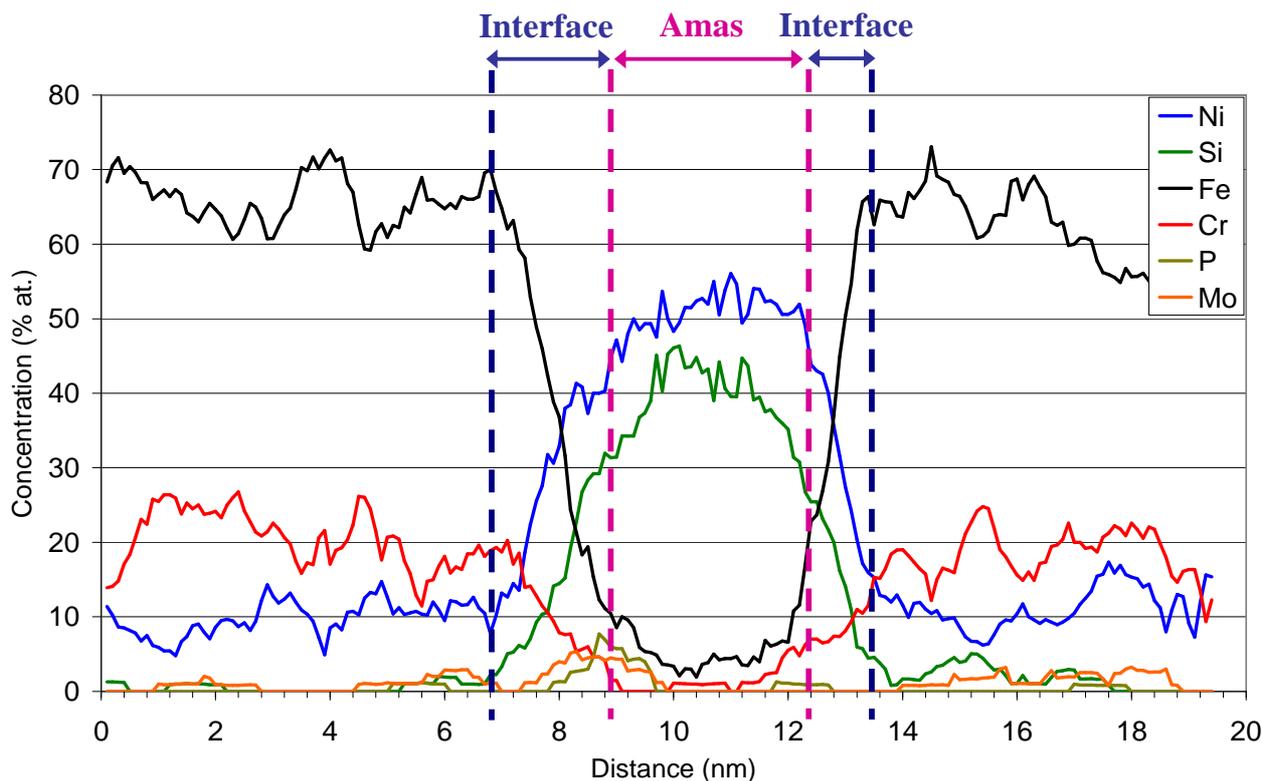


Figure III-5 : Profils de concentration à travers un amas enrichi en Ni et Si. Les limites des interfaces entre l'amas et la matrice sont représentées par les traits en pointillés.

Les interfaces entre l'amas et la matrice, tracées en traits pointillés, s'étendent sur 1 à 2 nm. Comme le montre la figure III-5, du P et également du Mo viennent ségréger au niveau de certaines de ces interfaces. La figure III-6(a) représente un zoom sur une interface où la ségrégation de Mo et de P est observée. Un profil de concentration a été tracé au travers de cette interface (figure III-6(b)).

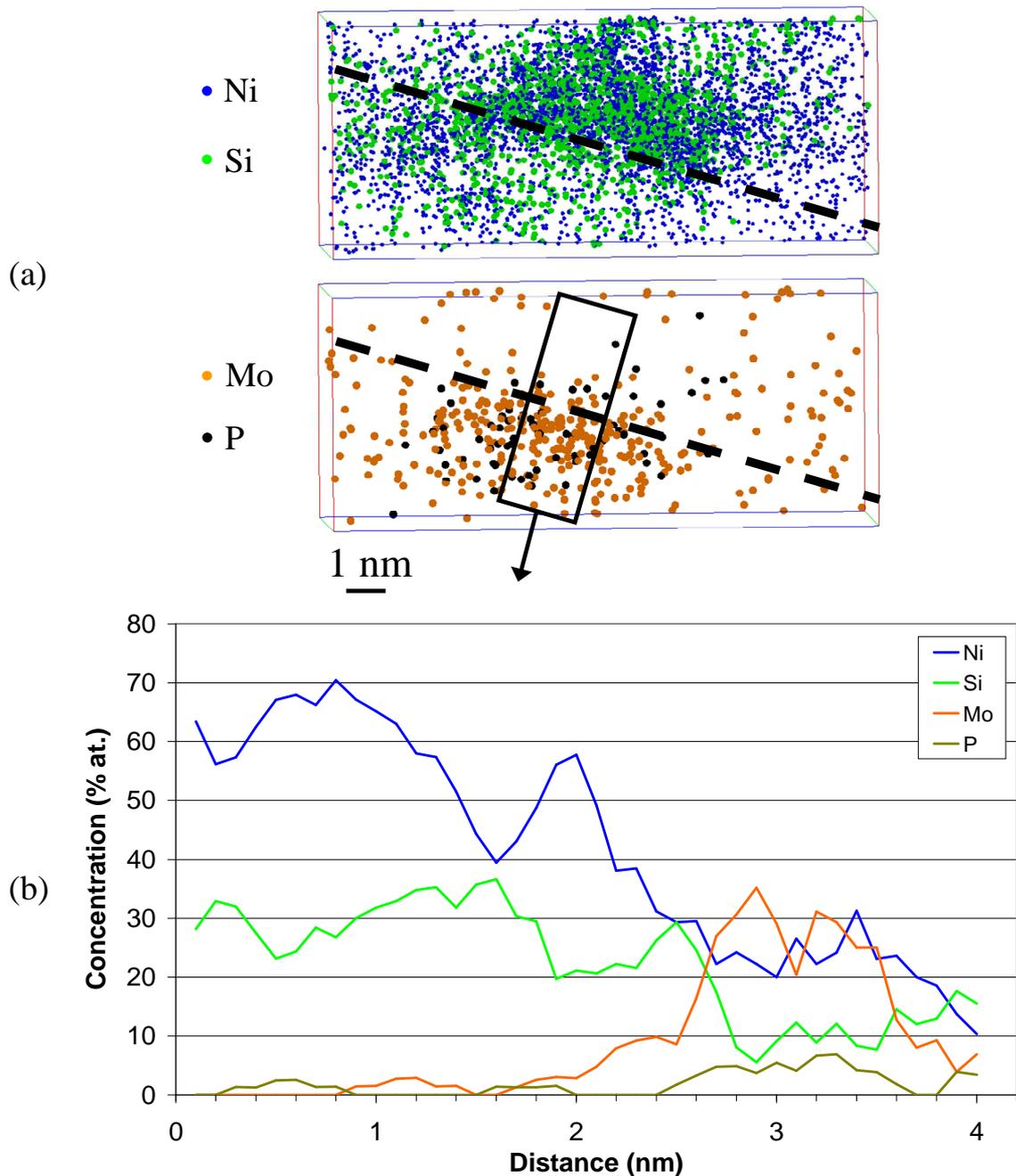


Figure III-6 : (a) Zoom sur une interface où du P et du Mo ont ségrégré. Pour plus de clarté le P et le Mo sont représentés séparément du Ni et du Si. La ligne en pointillés est un repère visuel schématisant l'interface. Le rectangle noir représente la boîte dans laquelle (b) les profils de concentration ont été tracés.

Dans ce cas, le Mo atteint une concentration d'environ 30 % at. et le P environ 7 % at. Les quatre amas interceptés dans les volumes présentent un enrichissement en P au niveau de l'interface, le Mo est également présent pour deux d'entre eux (présents dans le même volume).

La densité numérique d'amas Ni-Si est de l'ordre de $(6 \pm 3) \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$. La taille de ces amas ne peut être déterminée directement car ils sont tous interceptés par les bords du volume analysé. Ils apparaissent sous une forme lenticulaire (figure III-7) dont la section moyenne est de l'ordre de $4 \times 6 \text{ nm}^2$ et dont la longueur est plus grande que la section du volume analysé.

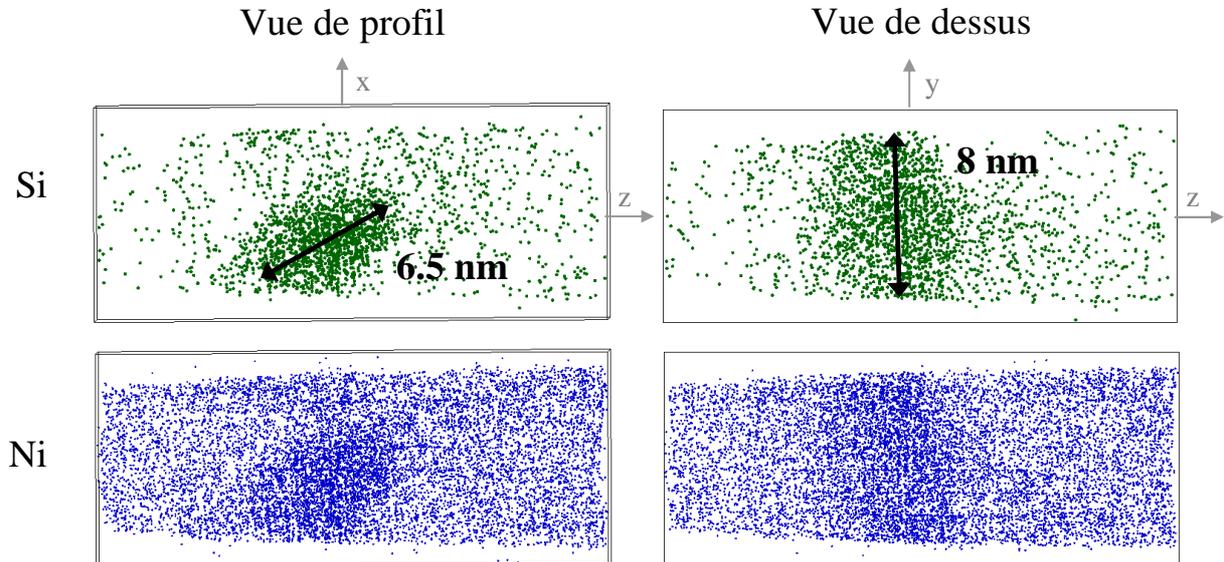


Figure III-7 : Vues de profil et de dessus d'un amas Ni-Si. La section est lenticulaire et la longueur est plus grande que la largeur du volume.

La longueur moyenne des amas peut être estimée grâce à la fraction volumique d'amas. Deux calculs différents permettent de déterminer la fraction volumique. Dans le premier cas, la fraction volumique notée f_v^1 est calculée à partir du volume d'amas V et de leur densité numérique d : $f_v^1 = d \times V$. Elle peut également être calculée par la règle du levier, grâce aux concentrations de solutés dans les amas, C_a , dans la matrice, C_m , et à la concentration globale, C_0 : $f_v^2 = \frac{C_0 - C_m}{C_a - C_m}$. Quelques hypothèses sont nécessaires pour établir ce calcul :

- Le volume atomique est identique dans la matrice et dans les amas Ni-Si.
- La composition globale mesurée expérimentalement diffère de la composition nominale donnée par l'aciériste. Expérimentalement, les concentrations globales en Si et en Ni sont de $(2,57 \pm 0,06) \text{ \% at.}$ et $(13,6 \pm 0,2) \text{ \% at.}$ Cette différence est due soit (i) à une répartition hétérogène des solutés dans le matériau non irradié soit (ii) à une distribution non homogène des amas Ni-Si. Les analyses sur les matériaux de référence, décrites dans l'introduction de ce chapitre, ne montrant aucune fluctuation

de concentration, suggèrent que l'hypothèse (ii) est la bonne. Ainsi, la densité et les concentrations de solutés peuvent être légèrement faussées. Pour pouvoir comparer f_v^1 et f_v^2 , les valeurs expérimentales de C_0 doivent être utilisées.

- Les calculs sont effectués en considérant les concentrations en Ni. En effet, la présence d'atmosphères enrichies en Si pourrait fausser le calcul. La fraction volumique f_v^2 calculée à partir des concentrations en Ni vaut 8,3 %.

La longueur des amas obtenue par ce calcul est de l'ordre de 6 nm soit environ la largeur moyenne des volumes analysés. Cela suggère que la taille moyenne des amas observée est d'environ $6 \times 4 \times 6 \text{ nm}^3$.

Enfin, il est nécessaire de vérifier que la différence de composition entre la matrice et les amas n'engendre pas d'aberration de trajectoire par effet de grandissement local (décrit dans l'annexe 2). Des mesures de densité réduite, décrites dans l'annexe 2, montrent que cet effet est suffisamment faible pour être négligé. Ainsi, la morphologie et la composition des amas ne sont pas modifiées par des aberrations de trajectoires.

- Zone enrichie en carbone :

Cette zone, visible sur la figure III-8, se trouve au tout début d'une analyse. Sa taille est supérieure à la section du volume, il n'est donc pas possible de définir sa morphologie et ses dimensions.

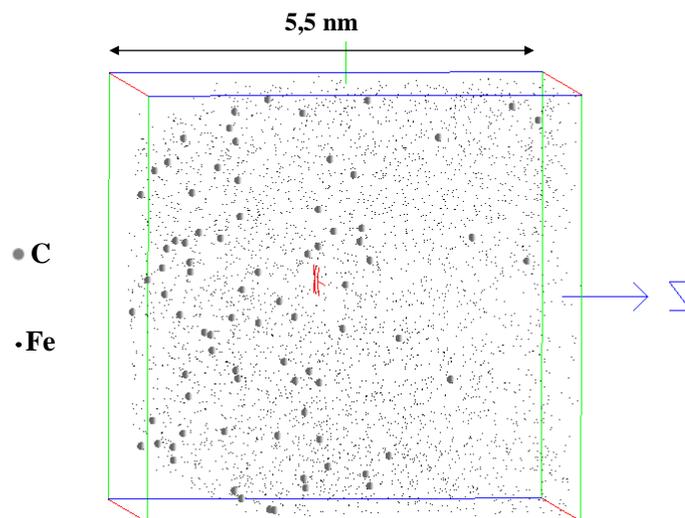


Figure III-8 : Zoom sur la zone enrichie en carbone. Seuls les atomes de C et de Fe sont représentés.

La composition et les facteurs d'enrichissement de cette zone sont donnés dans le tableau III-5. Seul le C est enrichi. Toutefois, la teneur en C (~ 2 % at.) est trop faible pour qu'il puisse s'agir d'un carbure. Le facteur d'enrichissement en Si n'est pas significatif car la matrice est appauvrie en Si du fait de la présence d'objets enrichis en Si.

	<i>C</i>	<i>P</i>	<i>Si</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>	<i>Mn</i>	<i>Cu</i>	<i>Co</i>	<i>V</i>
% at.	1,9	n.s.	1,6	18,9	11,9	1,2	1,6	n.s.	n.s.	n.s.
2σ	0,6	-	0,5	1,5	1,2	0,5	0,5	-	-	-
<i>F</i>	24	-	2,4	0,9	1,2	0,9	0,7	-	-	-

Tableau III-5 : Composition et facteur d'enrichissement de la zone enrichie en C. Le Fe est le complément. (n.s. : non significatif)

- Atmosphères de silicium :

Un exemple de zone enrichie en Si est présenté sur la figure III-9. Ces zones apparaissent diffuses et peuvent être qualifiées d'atmosphères. Elles ont été généralement détectées en bord de volume. Il est donc difficile d'en donner les dimensions précises. Toutefois, il apparaît clairement que l'une de leur dimension est très grande (supérieure à la section du volume analysé) par rapport aux deux autres (inférieures à quelques nanomètres).

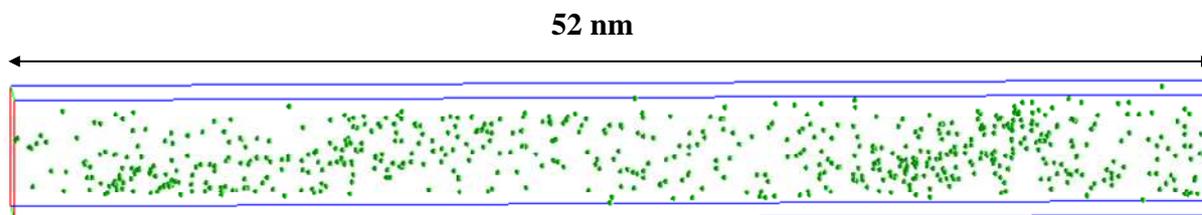


Figure III-9 : Reconstruction d'un volume contenant des zones enrichies en Si. Seuls les atomes de Si sont représentés.

La composition moyenne ainsi que le facteur d'enrichissement de ces zones sont reportés dans le tableau III-6.

	<i>C</i>	<i>P</i>	<i>Si</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>	<i>Mn</i>	<i>Cu</i>	<i>Co</i>	<i>V</i>
% at.	0,14	n.s.	4,8	14,5	15,6	1,4	1,75	0,26	0,4	n.s.
2σ	0,13	-	0,7	1,2	1,2	0,4	0,5	0,17	0,2	-
<i>F</i>	1,7	-	7,1	0,7	1,6	1	0,8	2,6	1,7	-

Tableau III-6 : Composition et facteur d'enrichissement des zones enrichies en Si. Le complément est le Fe. (n.s. : non significatif)

Ces zones sont légèrement enrichies (d'un facteur 2 environ) en Ni, C, Cu, Co et sont légèrement appauvries en Cr et en Mn. L'enrichissement est significatif pour le Si dont le facteur F atteint 7.

Ces atmosphères sont présentes avec une densité numérique d'environ $5 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$. L'acier 316E étant écroui, ces enrichissements pourraient être attribués à de la ségrégation sur le réseau de dislocations. La densité de dislocations calculée alors à partir des longueurs de ségrégation est de l'ordre de 10^{15} m^{-2} . Cette valeur est proche de la densité moyenne de dislocations créées par l'écrouissage (10^{14} m^{-2}). Les dislocations étant regroupées sous la forme de cellule, leur répartition est hétérogène, il est donc possible que les volumes analysés proviennent d'une zone riche en dislocations. La présence de Si dans les amas et sur les dislocations semble indiquer une forte mobilité de cet élément sous irradiation.

L'étude en sonde atomique tomographique a permis de mettre en évidence la formation d'amas Ni-Si dans un acier 316E sous irradiation aux neutrons. La suite de cette partie s'intéresse aux hypothèses sur les mécanismes de leur formation.

2. Discussion : hypothèse de la ségrégation induite sur les boucles de Frank

Les amas Ni-Si clairement visibles en sonde atomique après irradiation aux neutrons contiennent environ 50 % at. Ni et 40 % at. Si. Ces amas, de forme lenticulaire, sont présents avec une densité numérique de $(6 \pm 3) \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$. Leur taille est de l'ordre de $6 \times 4 \times 6 \text{ nm}^3$.

Leur composition diffère de la stoechiométrie Ni_3Si (phase γ') et ne correspond à aucune phase d'équilibre des systèmes Ni-Si et Fe-Ni-Si. Les diagrammes de phases de l'austénite à la température d'irradiation sont des diagrammes métastables et complexes, ils n'existent donc pas. A titre indicatif, le diagramme Fe-Ni-Si est représenté sur la figure III-10. Il montre

qu'à 350 °C, un alliage Fe-15Ni-5Si est une solution solide homogène austénitique. Le Si semble soluble jusqu'à 16 % at.

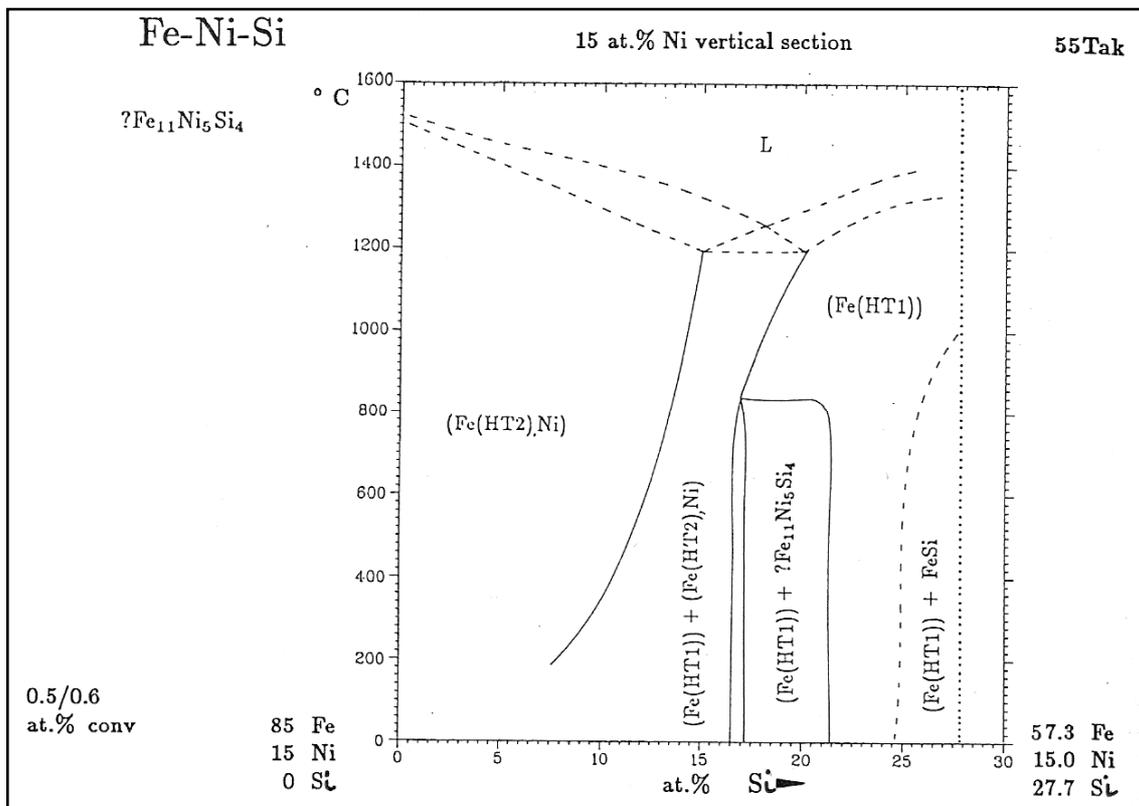


Figure III-10 : Coupe du diagramme de phases Fe-Ni-Si à 15 % at. de Ni. $Fe(HT2)$ et $Fe(HT1)$ sont respectivement le fer γ et le fer α [2].

Les phases formées lors de traitements thermiques entre 550 et 900 °C dans les aciers austénitiques sont principalement des carbures de type $M_{23}C_6$ et M_6C ou des phases intermétalliques σ , χ ou des laves [4,5]. Ces phases sont riches en Mo, Cr et Fe. Cependant, l'irradiation peut modifier leur composition. Ainsi, les laves intermétalliques peuvent s'avérer être riches en Ni, Fe, Cr, Mo et Si lorsqu'elles sont formées pendant une irradiation à 540 °C. La phase G ($M_6Ni_{16}Si_7$) et la phase γ' (Ni_3Si) sont des phases généralement induite par l'irradiation. La phase G peut se former lors de traitements thermiques à 650 et 750 °C, lorsque la teneur en Si est importante (~ 12 % at) [6]. La présence de phases riches en Si et en Ni après traitements thermiques est observée lorsque la teneur en Si est élevée (~ 12 % at.). Egalement, les phases modifiées par l'irradiation sont en général des phases intermétalliques contenant du Cr, du Mo et du Fe. Il est donc peu probable que les amas Ni-Si observés après irradiation aux neutrons se soient formés par précipitation accélérée par l'irradiation.

Par ailleurs, comme décrit dans le chapitre 1, l'irradiation aux neutrons engendre une modification de la microstructure, notamment la formation d'amas de défauts ponctuels. La microstructure d'un échantillon prélevé à 40 mm de la tête de la même vis a été caractérisée en MET par C. Pokor [7,8]. La microstructure visible en MET est composée de black dots et de boucles de Frank, imagées grâce à la traînée diffuse sur la figure III-11(a). La densité de boucles de Frank n'a malheureusement pas été mesurée avec précision. Elle se situe dans la gamme 10^{22} m^{-3} et leur taille est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Les observations révèlent que la majorité du réseau de dislocations initial a disparu après irradiation. Des cavités ou bulles de gaz sont également présentes, figure III-11(b), avec une densité numérique de $2,3 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$. Leur diamètre moyen est estimé à 10 nm.

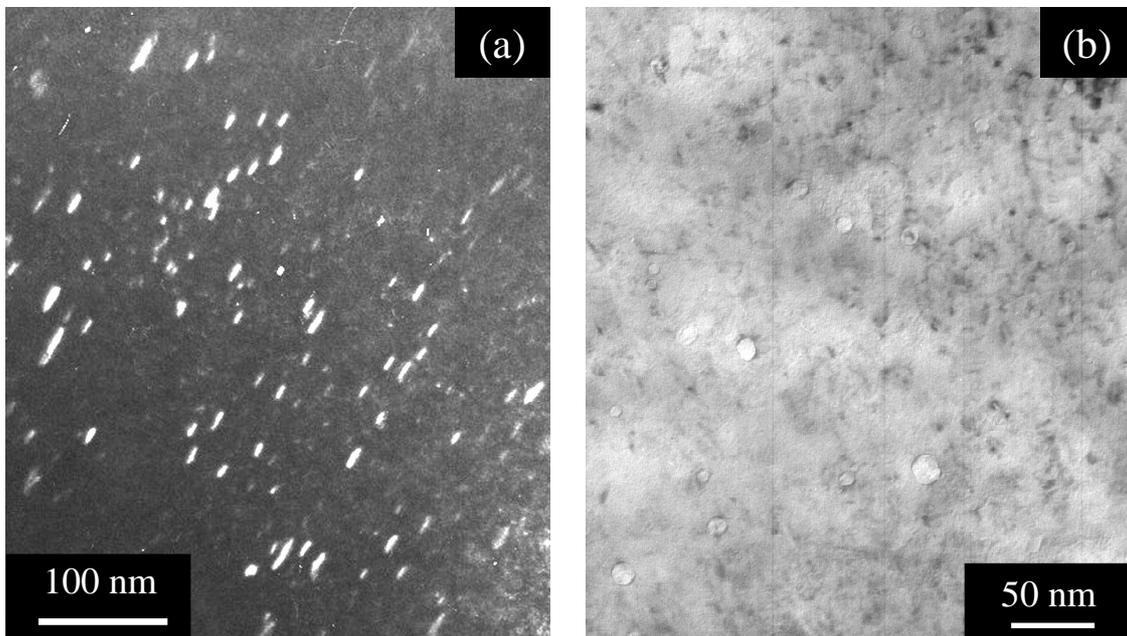


Figure III-11 : (a) Boucles de Frank imagées grâce à la traînée diffuse et (b) cavités/bulles de gaz dans un échantillon 316E prélevé à 40 mm de la tête de la vis de Tihange [8].

Du point de vue des amas de défauts ponctuels, ces observations sont cohérentes avec l'étude faite par D.J. Edwards [9,10] sur une vis provenant du réacteur de Tihange. La microstructure d'un échantillon prélevé à 25 mm de la tête et irradié à 12,2 dpa à 343 °C, observée par les auteurs est similaire à celle décrite ci-dessus : présence de boucles de Frank et de cavités/bulles de gaz. Cependant, contrairement aux observations effectuées par C. Pokor, des signes de précipitations sont décrits par D.J. Edwards. Deux types de précipités ont été observés, des précipités de la phase γ' et des précipités qui n'ont pu être identifiés. Les auteurs n'ont pas pu établir de corrélation entre les amas de DP et les précipités. Les résultats d'Edwards sont reportés dans le tableau III-7.

Boucles de Frank		Cavités/bulles de gaz		Précipitation γ'		Précipitation non identifiée	
Densité (m^{-3})	Diamètre (nm)	Densité (m^{-3})	Diamètre (nm)	Densité (m^{-3})	Diamètre (nm)	Densité (m^{-3})	Diamètre (nm)
$8,5 \cdot 10^{22}$	9,5	$6,1 \cdot 10^{21}$	8,6	$\sim 6 \cdot 10^{22}$	~ 3	$\sim 2 \cdot 10^{22}$	$\sim 8,5$

Tableau III-7 : Caractéristiques de la microstructure de l'échantillon prélevé à 25 mm de la tête d'une vis de Tihange et étudié par D.J. Edwards en MET [9].

La microstructure des aciers austénitiques irradiés aux neutrons a été également décrite dans de nombreuses autres études [11-13]. Comme décrit dans le chapitre 1, dans la gamme de températures d'irradiation des REP, la densité de cavités est relativement faible, en général inférieure à $10^{22} m^{-3}$. Ceci est confirmé par les études d'Edwards sur la vis de Tihange [9,10]. Au contraire, la microstructure comporte de fortes densités de boucles de Frank, comprises entre 10^{22} et quelques $10^{23} m^{-3}$. La taille moyenne des boucles de Frank est comprise entre 7 et 12 nm.

La densité et la taille moyenne des amas Ni-Si observés en sonde atomique sont similaires aux densités et tailles moyennes des boucles de Frank décrites en MET. En parallèle, les conditions de flux et de température des irradiations en REP sont propices à la ségrégation induite par l'irradiation. Dans le cas des aciers austénitiques, il est établi que la RIS entraîne un enrichissement en Ni et en Si au niveau des joints de grains. Ceci suggère que l'un des mécanismes possibles pour la formation des amas Ni-Si serait un mécanisme de ségrégation induite par l'irradiation sur les boucles de Frank.

Cette hypothèse est appuyée par différentes observations dans des échantillons irradiés aux neutrons [12,13].

- Des précipités enrichis en Ni et Si ont été observés dans des aciers 304H et 316E irradiés aux neutrons à 320 °C à des doses comprises entre 10 et 25 dpa, dans le réacteur expérimental BOR-60 [13]. La figure III-12 représente la microstructure de boucles de Frank ainsi que les précipités dans l'acier 316 irradié à 25 dpa.

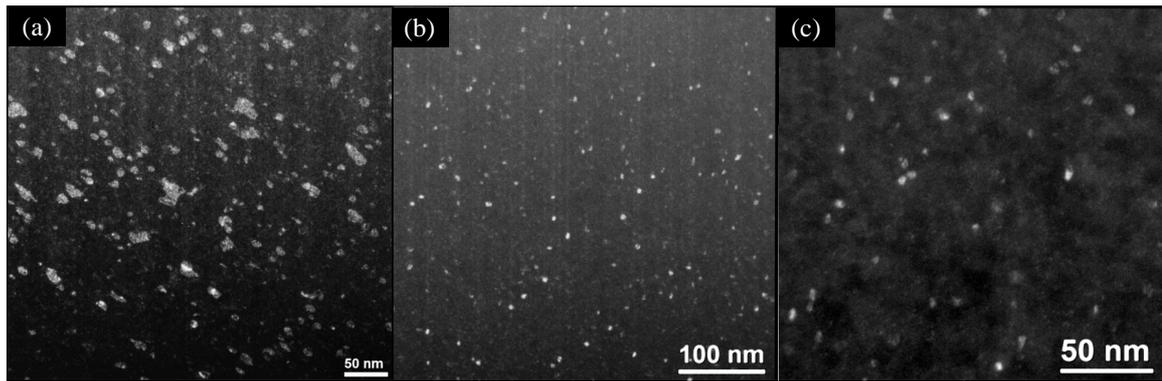


Figure III-12 : (a) Champ sombre imageant les boucles de Frank inclinées, (b) et (c) précipités imagés dans la même zone que (a) dans un acier 316 irradié aux neutrons à 25 dpa [13].

La structure de ces précipités diffère de la structure de la phase γ' . Leur densité est de l'ordre de quelques 10^{22} m^{-3} et leur taille moyenne comprise entre 5 et 8 nm. La composition exacte de ces précipités n'a pu être mesurée. Les auteurs suggèrent un lien possible entre les boucles de dislocation et les précipités mais cette corrélation est difficile à confirmer.

Durant la même campagne d'irradiation, des précipités Ni-Si ont été observés au niveau des joints de grains dans un acier 304H enrichi en Si (Si ~ 2 % at.) et irradié à 10 dpa (figure III-13).

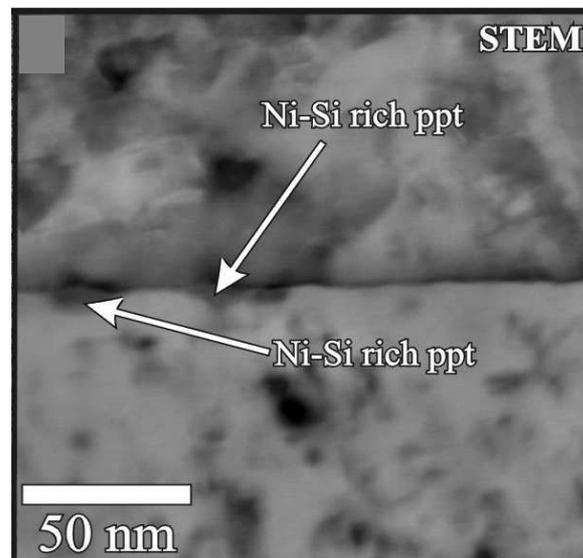


Figure III-13 : Image en champ clair montrant la présence de précipités enrichis en Ni et Si au niveau d'un joint de grain dans un acier 316E enrichi Si irradié à 10 dpa [13].

La concentration en Si est ~ 19 % at. et celle en Ni est ~ 35 % at. dans les précipités présents sur les joints de grains, ceci diffère des concentrations dans les amas Ni-Si de notre étude.

- Edwards et al. [12] notent dans un acier 316 irradié aux neutrons à 275°C, à 13 dpa, un enrichissement en Ni et en Si sur les boucles de dislocation. Malheureusement, les mesures de compositions en EDX sur les boucles de Frank ne permettent pas des mesures quantitatives de la ségrégation.
- Des profils de concentration EDX tracés perpendiculairement à des boucles de Frank montrent un enrichissement en Ni et en Si accompagné d'un appauvrissement en Cr et en Fe pour des boucles dont la taille atteint 100 nm de diamètre (figure III-14). Ces observations ont été effectuées dans un acier 316H stabilisé en Ni (15,4 % at. Ni) et contenant du Ti (0,28 % at. Ti), irradié aux neutrons à 520 °C [14].

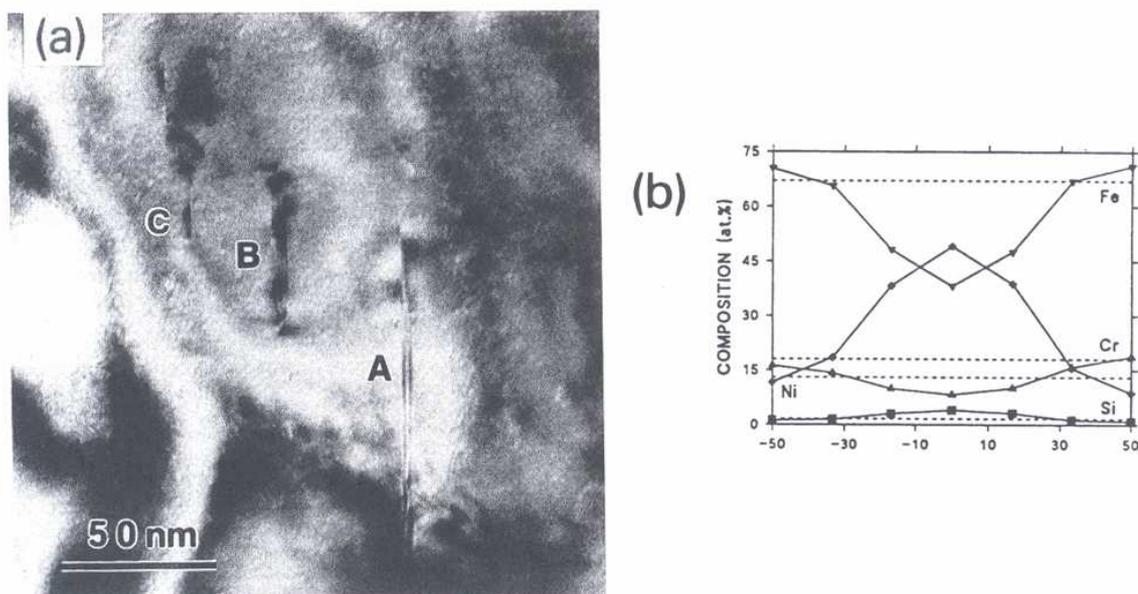


Figure III-14 : (a) Image MET de boucles de Frank dans un acier irradié à 15 dpa à 520 °C et (b) profil de concentration EDX tracé au travers la boucle A [14].

Ces résultats expérimentaux étayent l'hypothèse de la formation des amas Ni-Si par ségrégation induite par l'irradiation sur les amas de défauts ponctuels, en particulier les boucles de Frank. Cette hypothèse ainsi que les détails du mécanisme de la formation des amas Ni-Si est à confirmer.

Afin d'apporter des éléments de réponse, des irradiations modèles aux ions Fe⁺ de 160 keV décrites dans le chapitre précédent ont été utilisées. Ces irradiations permettent de reproduire un dommage balistique, en régime de cascades de déplacements, comme dans le cas des irradiations aux neutrons, sans activer les échantillons. Les conditions d'irradiation (température, flux, dose...) sont contrôlées. La partie suivante décrit les résultats expérimentaux obtenus sur les échantillons irradiés aux ions.

III. Irradiations aux ions

Pour chaque acier (304H et 316E) deux types d'échantillons ont été irradiés : des lames minces de MET et des pointes de sonde atomique. Les résultats obtenus sont présentés dans cette partie. La démarche de traitement des données de sonde atomique est donnée dans l'annexe 3.

1. Résultats de sonde atomique

a. Acier 316E

Le tableau III-8 rappelle les conditions d'irradiation des échantillons d'acier 316E.

<i>Echantillons</i>	<i>Flux</i> (ions.m ⁻² .s ⁻¹)	<i>Flux</i> (dpa.s ⁻¹)	<i>Fluence</i> (ions.m ⁻²)	<i>Dose</i> (dpa NRT)	<i>T</i> (°C)	<i>Accélérateur</i>
316-0,5	6,2.10 ¹⁴	1,15.10 ⁻⁴	2,7.10 ¹⁸	0,5	350	Irma
316-1	6,2.10 ¹⁴	1,15.10 ⁻⁴	5,4.10 ¹⁸	1	350	Irma
316-5	1,56.10 ¹⁵	2,9.10 ⁻⁴	2,6.10 ¹⁹	5	350	Irma
316-10	2,85.10 ¹⁵	5,3.10 ⁻⁴	5,4.10 ¹⁹	10	350	Jano
316-10-BT	2,85.10 ¹⁵	5,3.10 ⁻⁴	5,4.10 ¹⁹	10	~ 300	Jano
316-5-HT	1,56.10 ¹⁵	2,9.10 ⁻⁴	2,6.10 ¹⁹	5	400	Jano

Tableau III-8 : Conditions d'irradiation aux ions Fe⁺ pour les échantillons de sonde atomique en acier 316E.

▪ Acier 316-0,5 :

La reconstruction en trois dimensions d'un volume d'acier 316E irradié à 0,5 dpa est présentée sur la figure III-15.

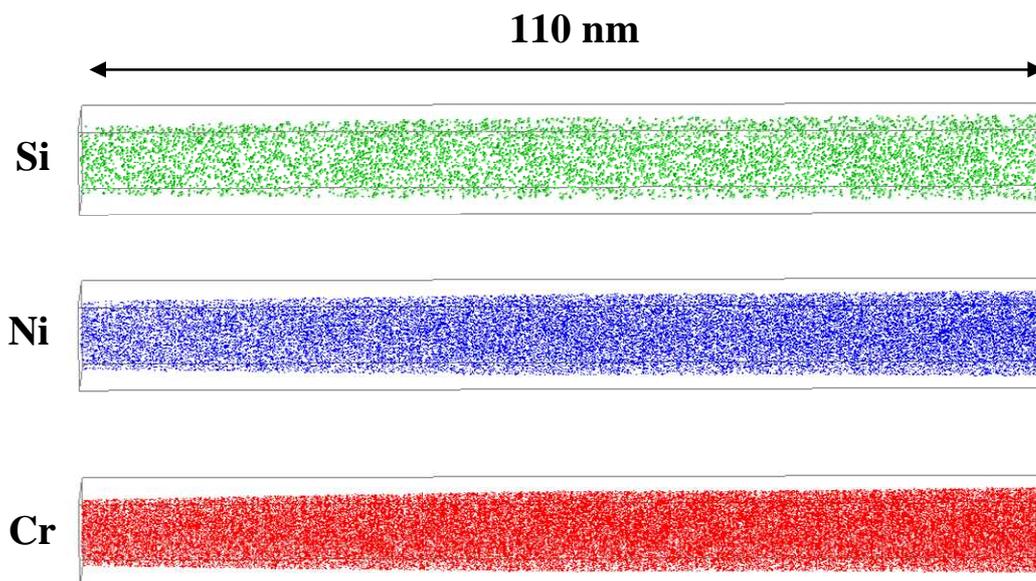


Figure III-15 : Reconstruction d'un volume de l'acier 316 irradié à 0,5 dpa. Le Si, le Ni et le Cr sont représentés séparément pour plus de clarté.

Les tests statistiques réalisés indiquent que la répartition de certains éléments ne peut pas être considérée comme aléatoire. En effet, comme indiqué dans le tableau III-9, l'hypothèse selon laquelle la distribution de fréquence suit une loi binomiale est rejetée dans le cas du Ni, du Si et du Mn.

<i>Eléments</i>	<i>C</i>	<i>P</i>	<i>Si</i>	<i>Cr</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>	<i>Mn</i>	<i>Cu</i>
<i>Hypothèse aléatoire</i>	A	A	R	A	A	R	A	R	A

Tableau III-9 : Résultats des tests statistiques sur l'acier 316 irradié à 0,5 dpa. L'hypothèse de la distribution aléatoire est rejetée (R) ou pas (A), avec un seuil de confiance de 5%.

La distribution de fréquence du Si comparée à une distribution binomiale (figure III-16) montre clairement la présence de zones enrichies en Si.

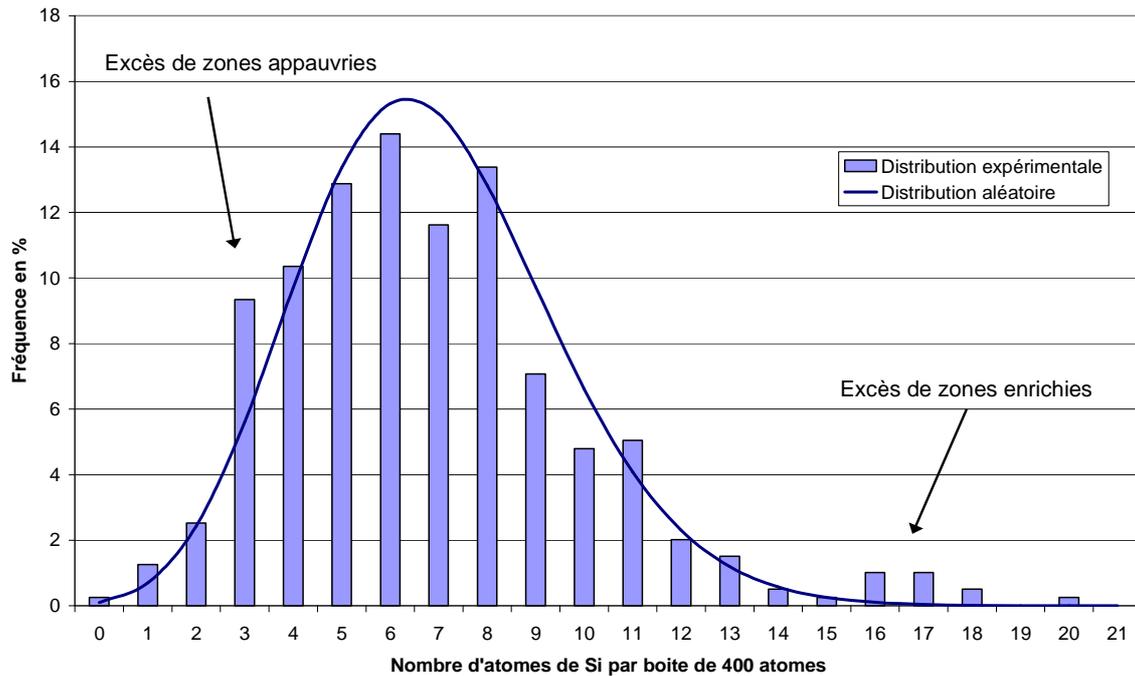


Figure III-16 : Distribution de fréquence expérimentale des atomes de Si dans l'acier irradié à 0,5 dpa. La distribution est comparée à une distribution aléatoire.

L'algorithme d'identification d'amas (décrit en annexe 3) appliqué au Si permet de mettre en évidence la présence d'un petit amas (~ 2 nm) enrichi en Si (figure III-17).

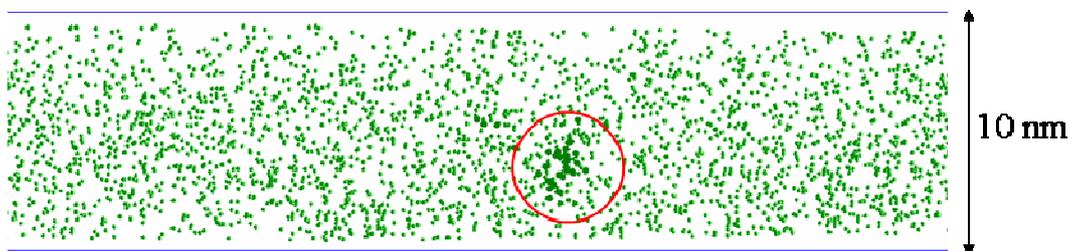


Figure III-17 : Reconstruction d'un volume de l'acier 316 irradié à 0,5 dpa. Le cercle rouge indique la présence d'une zone enrichie en Si. Seuls les atomes de Si sont représentés.

Les profils de concentrations tracés à travers un amas montrent qu'il est principalement enrichi en Si. Les concentrations en Ni et en Cr sont identiques aux teneurs de la matrice environnante (figure III-18). La concentration en Si atteint 10 % at. au coeur de l'amas. C'est localement un enrichissement d'un facteur 6.

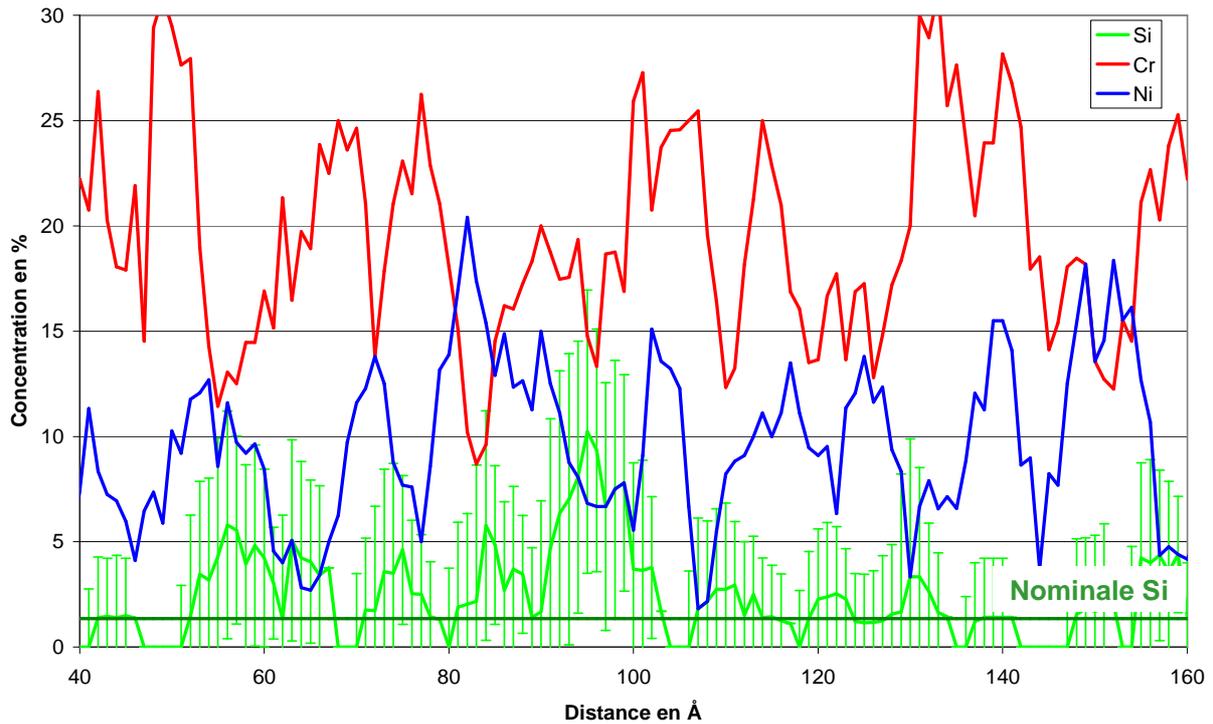


Figure III-18 : Profils de concentration à travers un amas enrichi en Si dans l'acier 316 irradié à 0,5 dpa. Seuls les profils du Cr, le Ni et le Si sont représentés. Les incertitudes sur le Si sont données par l'écart type 2σ .

Le faible nombre d'analyses réalisées et réussies sur cet échantillon ne permet pas de donner une grande statistique de résultats. On retiendra toutefois, la formation de ces zones enrichies en Si de 1 à 2 nm et de densité de l'ordre de 7.10^{22} m^{-3} . On remarque ici la mobilité du Si comme déjà observé dans la vis de REP.

▪ Acier 316-1 :

Hormis une différence dans la concentration en Ni (due à un gain trop faible sur les galettes de microcanaux), la composition mesurée est similaire à la composition nominale (tableau III-10).

	<i>C</i>	<i>P</i>	<i>Si</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>	<i>Mn</i>	<i>Cu</i>	<i>Co</i>	<i>V</i>
% at.	0,24	0,03	1,55	17,98	7,55	0,92	1,22	0,08	0,20	0,09
2σ	0,01	0,01	0,03	0,07	0,05	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01

Tableau III-10 : Composition en % at. de l'acier 316E irradié aux ions Fe^+ à 1 dpa. Le complément est le Fe. Les incertitudes sont données par l'écart type 2σ .

Comme observé précédemment (à 0,5 dpa), des enrichissements locaux en Si sont présents (figure III-19).

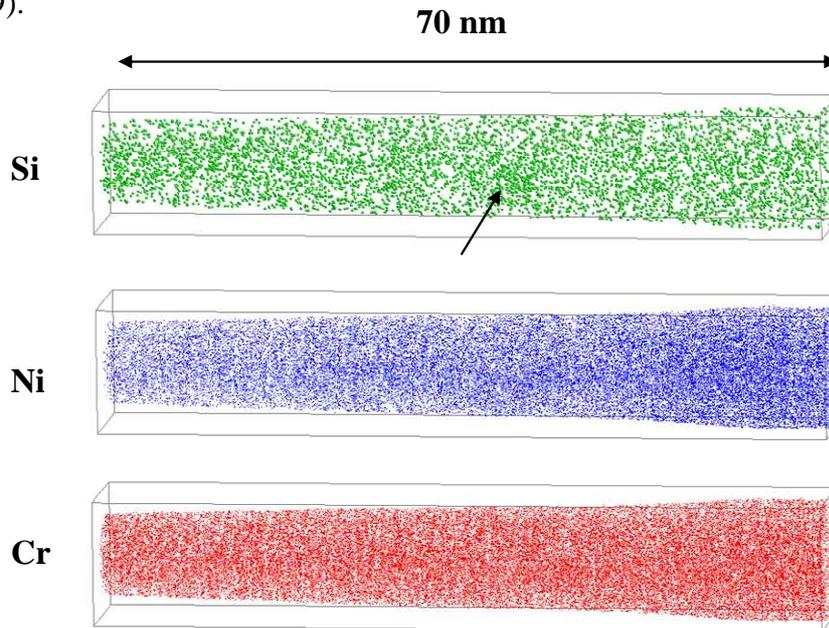


Figure III-19 : Reconstruction d'un volume de l'acier 316 irradié à 1 dpa. Le Si, le Ni et le Cr sont représentés séparément pour plus de clarté. La flèche indique une zone enrichie en Si.

Les résultats des tests statistiques indiquent ici que seuls le Si et le Ni ne peuvent pas être considérés comme répartis de façon aléatoire. Sur la figure III-20, la comparaison entre la distribution expérimentale et une distribution aléatoire montre qu'il existe des zones enrichies en Si dans le volume.

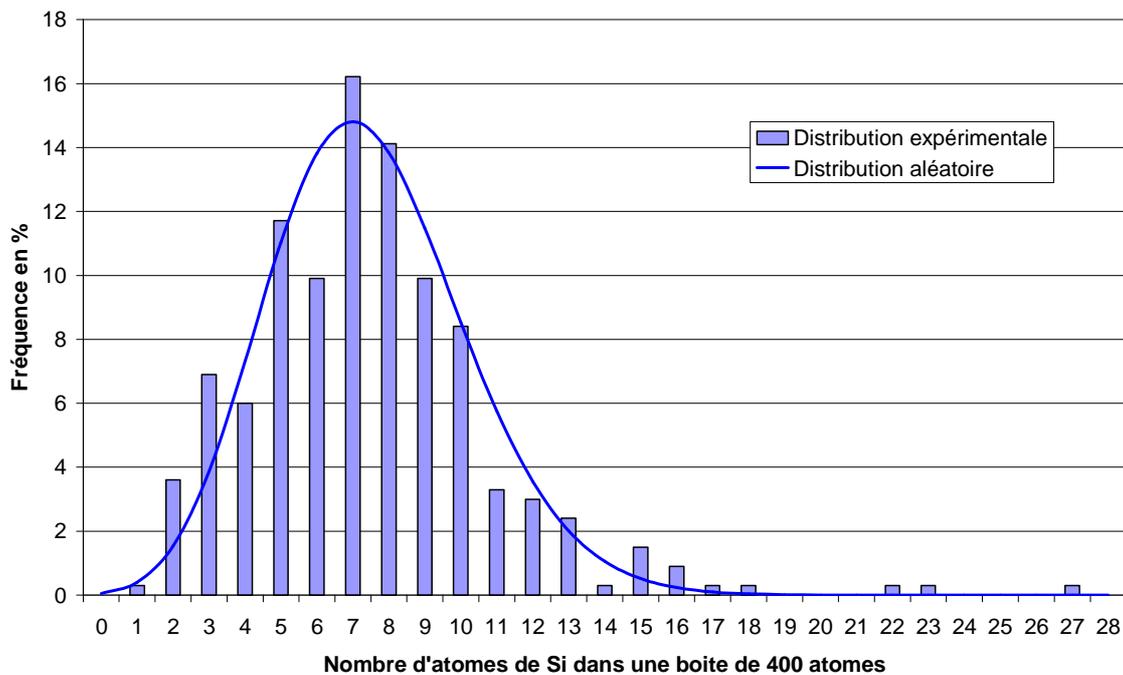


Figure III-20 : Distribution expérimentale des atomes de Si dans l'acier irradié à 1 dpa. La distribution est comparée à une distribution aléatoire (binomiale).

Les traitements de données permettent clairement d'isoler les enrichissements en Si. La taille de l'amas présenté sur la figure III-21 est de $4 \times 2,5 \times 2,5 \text{ nm}^3$.

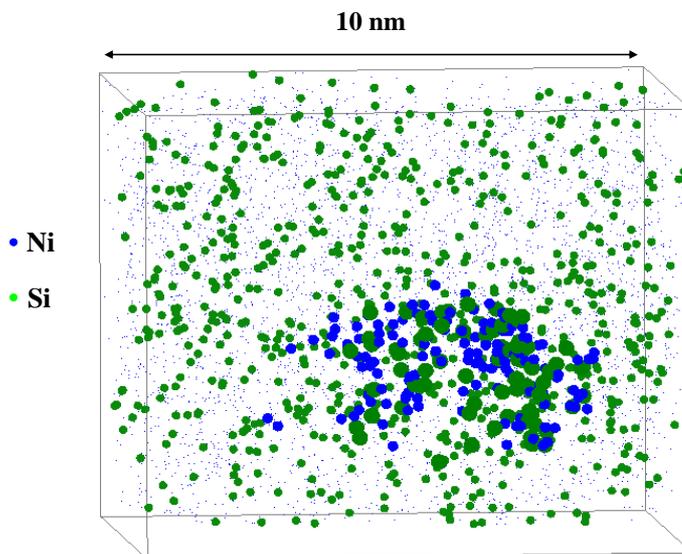


Figure III-21 : Zoom sur la zone enrichie en Si. Seuls le Ni et le Si sont représentés.

La figure III-22 représente un profil de concentration tracé au travers de cet amas.

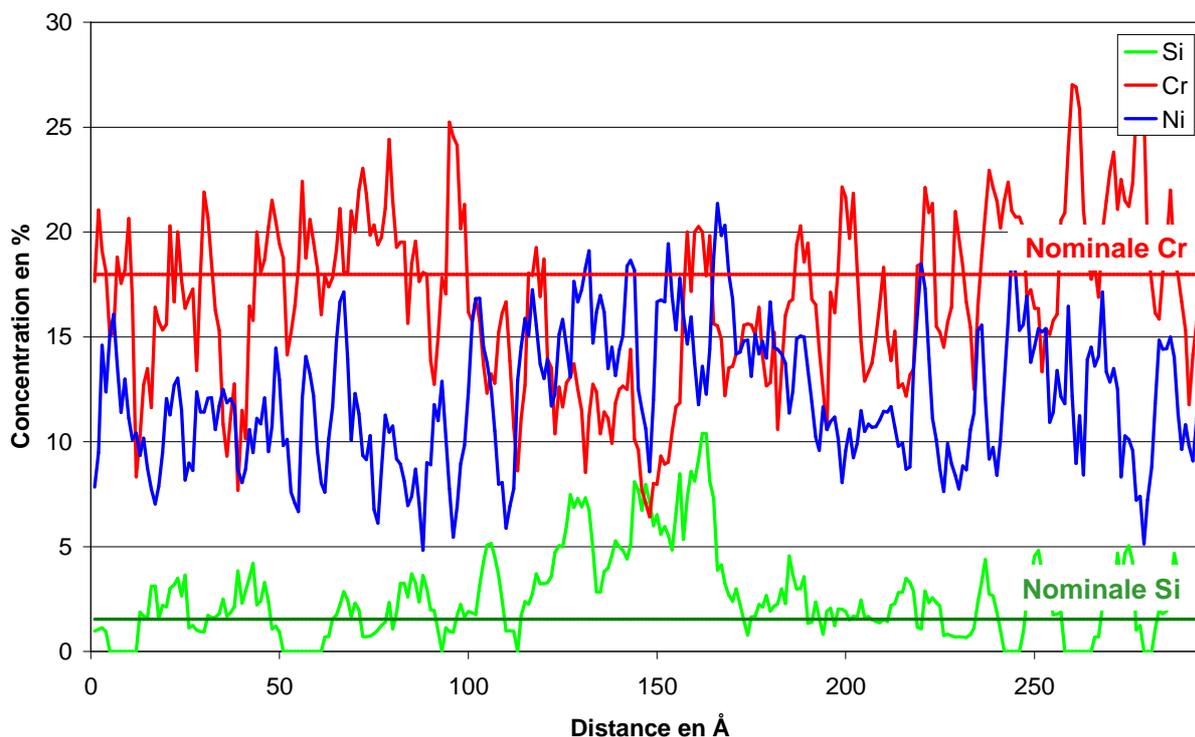


Figure III-22 : Profils de concentration dans l'acier 316 irradié à 1 dpa où une zone enrichie en Si est observée. Seuls les profils de concentrations du Si, du Cr et du Ni sont représentés.

La concentration en Si atteint, comme précédemment, une dizaine de % at. Couplés à cet enrichissement en Si, on observe un enrichissement en Ni et un appauvrissement en Cr. La

concentration en Cr au cœur de l'amas chute à 14 % alors que celle en Ni atteint 15 % (tableau III-11). On retrouve ici les mêmes tendances qu'après irradiation aux neutrons.

<i>Elément</i>	<i>Si</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Ni</i>	<i>Fe</i>
<i>Composition de l'amas (% at.)</i>	7,2	13,9	1,9	14,8	62,2
<i>2σ</i>	3,6	4,8	1,9	4,9	6,7
<i>Facteur d'enrichissement F</i>	4,0	0,8	1,2	1,3	1,1
<i>ΔF</i>	2,1	0,3	1,0	0,4	0,1

Tableau III-11 : Composition de l'amas et facteurs d'enrichissement. Seuls les principaux éléments sont pris en compte.

Après une irradiation à 1 dpa, les zones enrichies sont légèrement plus grandes (environ 2-3 nm) qu'après irradiation à 0,5 dpa et ont une densité de $3,3 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$. On notera surtout, couplés à l'enrichissement en Si, un enrichissement en Ni et un appauvrissement en Cr.

▪ Acier 316-5 :

La composition moyenne (tableau III-12) montre que les concentrations en C² et en Si sont légèrement plus élevées que celles prévues par la composition nominale.

	<i>C</i>	<i>P</i>	<i>Si</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>	<i>Mn</i>	<i>Cu</i>	<i>Co</i>	<i>V</i>
% at.	0,44	0,03	1,48	16,98	9,94	1,10	1,22	0,13	0,14	0,26
2σ	0,02	0,01	0,02	0,07	0,06	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01

Tableau III-12 : Composition en % at. de l'acier 316E irradié aux ions Fe⁺ à 5 dpa. Le complément est le Fe. Les incertitudes sont données par l'écart type 2σ.

La répartition du Si apparaît clairement hétérogène sur les reconstructions en trois dimensions (figure III-23).

² Le carbone est probablement introduit pendant l'implantation. Ceci a déjà été observé dans des alliages Fe-Cu et du fer pur irradié dans le même accélérateur [15,16].

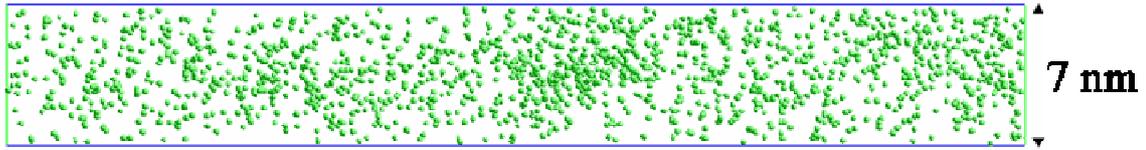


Figure III-23 : Distribution des atomes de Si dans un volume d'acier 316E irradié à 5 dpa.

Ceci est confirmé par les tests statistiques. Les zones enrichies sont mises en évidence grâce à l'identification d'amas. Elles sont visibles sur la figure III-24.

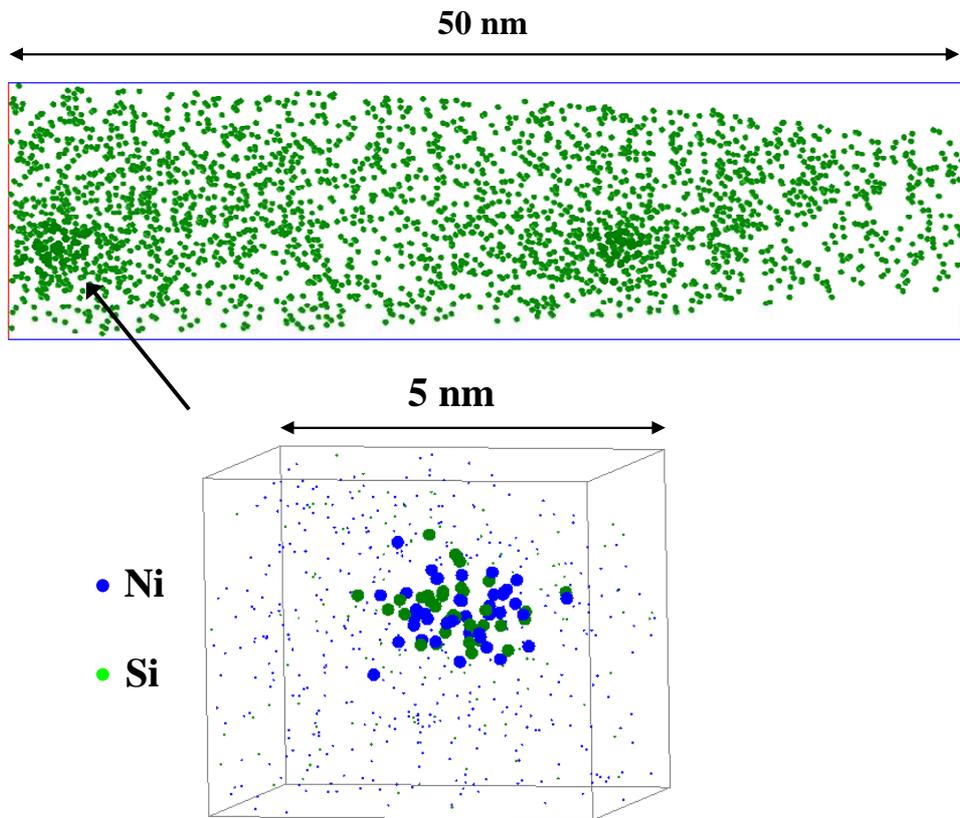


Figure III-24 : Répartition des atomes de Si dans l'acier 316E irradié à 5 dpa. Les amas enrichis en Si sont mis en évidence grâce à l'identification d'amas. Seuls les atomes de Si sont représentés. Un des deux amas est agrandi, le Ni et le Si sont représentés

La densité d'amas enrichis en Si est estimée à $1,3 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$. Les dimensions des amas sont données dans le tableau III-13.

<i>Amas</i>	<i>Taille (nm³)</i>
1	4,3 × 1,5 × 3,6
2	2,2 × 1 × 2,2
3	2 × 1,6 × 3,5
4	2 × 1,4 × 3,4

Tableau III-13 : Dimensions des différents amas présents dans l'acier 316E irradié à 5 dpa.

Les amas ne sont pas sphériques, ils ont une forme lenticulaire rappelant celle des amas Ni-Si après irradiation aux neutrons.

Un exemple de profil de concentration au travers un amas est donné sur la figure III-25.

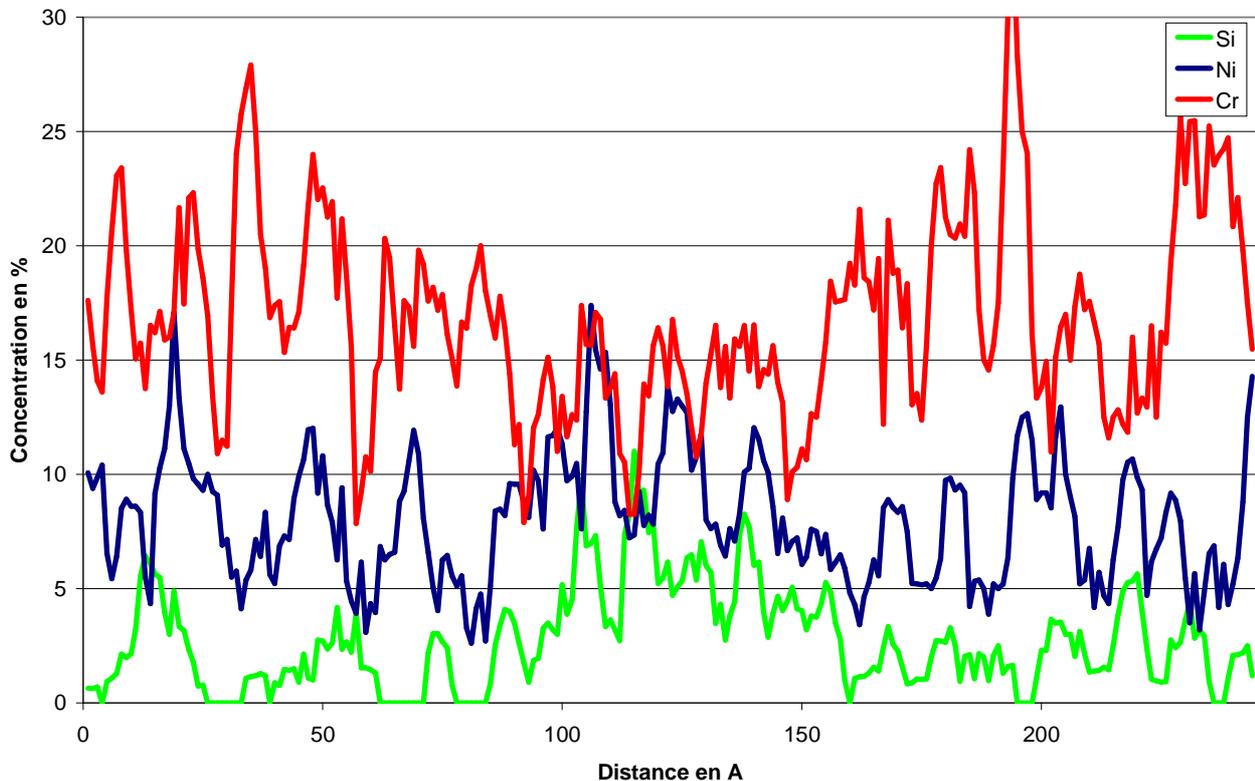


Figure III-25 : Profils de concentration au travers un amas dans l'acier 316E irradié à 5 dpa. Seuls les profils de concentrations du Cr, du Ni et du Si sont représentés.

Comme dans l'acier 316E irradié à 1 dpa, l'enrichissement en Si est clairement associé à un enrichissement en Ni et à un appauvrissement en Cr. Le tableau III-14 donne la composition moyenne des amas en comparaison avec la composition de la matrice.

<i>Elément</i>	<i>Si</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Ni</i>	<i>Fe</i>
<i>Composition de la matrice (% at.)</i>	1,44	17,01	1,23	9,94	68,3
<i>2σ</i>	0,02	0,07	0,02	0,06	0,1
<i>Composition des amas (% at.)</i>	7,7	14,5	0,6	13,6	63,0
<i>2σ</i>	1,3	1,8	0,4	1,7	2,4
<i>Facteur d'enrichissement F</i>	5,4	0,85	0,5	1,4	0,9
<i>ΔF</i>	1,0	0,1	0,4	0,2	0,1

Tableau III-14 : Composition de la matrice, composition moyenne et facteurs d'enrichissement des amas dans l'acier 316E irradié à 5 dpa.

Après irradiation à 5 dpa, on retrouve des amas enrichis en Si et en Ni et appauvris en Cr. Leur taille moyenne (2,5 nm) et leur composition sont similaires à celles des amas observés après 1 dpa. Leur densité ($1,3 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$) est plus élevée qu'après irradiation à 1 dpa.

Un autre type d'enrichissement, représenté sur la figure III-26, est observé.

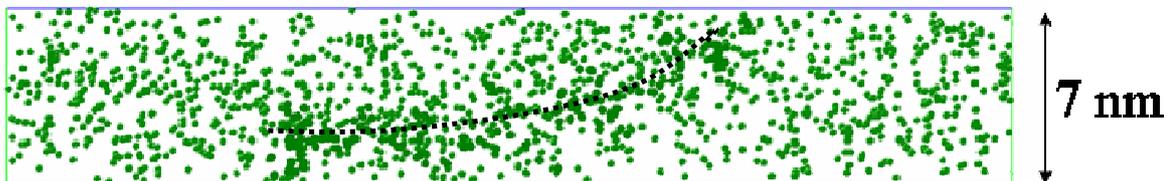


Figure III-26 : Zone enrichie en Si (pointillés noirs) dans l'acier 316E irradié à 5 dpa certainement associée à une ségrégation sur une dislocation. Seuls les atomes de Si sont représentés.

Sa morphologie diffère des amas précédemment décrits. Sa forme est plutôt allongée, ce qui suggère une ségrégation de Si sur une dislocation. Sa longueur est de 17 nm alors que son diamètre est en moyenne de 1,5 nm. La concentration en Si de cette ségrégation est d'environ 5 % at. La concentration en Ni est d'environ 13 % at. alors que celle de Cr est de l'ordre de 12 % at.

- Acier 316-10 :

La composition globale des volumes analysés est donnée dans le tableau III-15.

Elément	C	P	Si	Cr	Ni	Mo	Mn	Cu	Co	V	Fe
% at.	0,19	0,012	0,84	17,23	8,97	1,05	1,24	0,22	0,33	0,06	69,9
2σ	0,01	0,002	0,02	0,07	0,06	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,1

Tableau III-15 : Composition (% at.) de l'acier 316E irradié à 10 dpa.

La concentration en Si est nettement inférieure à la composition nominale. La différence entre la concentration en Ni mesurée et nominale peut être expliquée par le faible gain des galettes de micro-canaux et/ou par le fait que le Ni et le Si sont dans des amas non interceptés.

Aucun amas n'a été détecté dans les volumes reconstruits (figure III-27). Les tests statistiques confirment la répartition aléatoire des éléments, sauf pour le Si où les tests ne permettent pas de conclure.

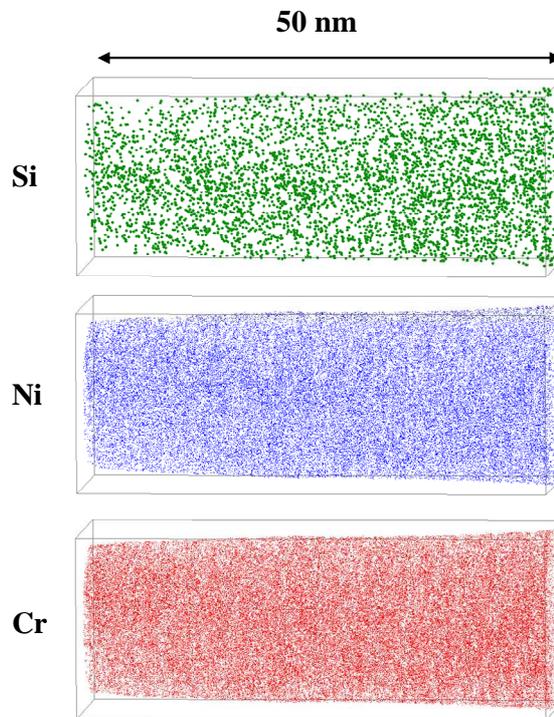


Figure III-27 : Reconstruction d'un volume de l'acier 316 irradié à 10 dpa. Le Si, le Ni et le Cr sont représentés séparément pour plus de clarté.

Le fait que les concentrations en Si et dans une moindre mesure en Ni soient nettement inférieures à celles attendues laisse penser que des amas ont dû se former sous irradiation mais qu'ils n'ont pas été interceptés par les volumes d'analyse. Dans ce cas, leur densité est inférieure à $3,3 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$.

Une zone enrichie en Si, de forme allongée et de 2 à 3 nm de diamètre, suggérant une ségrégation le long d'une dislocation est observée et représentée sur la figure III-28.

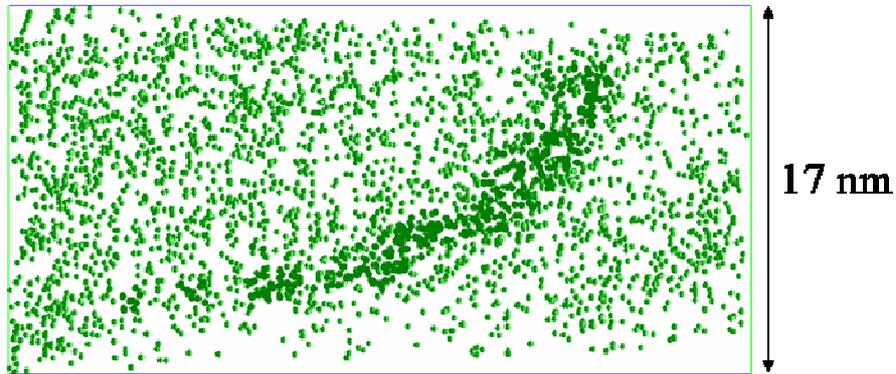


Figure III-28 : Zone enrichie en Si dans l'acier 316E irradié à 10 dpa probablement associée à une ségrégation sur une dislocation.

La figure III-29 représente un profil de concentration tracé au travers cette ségrégation.

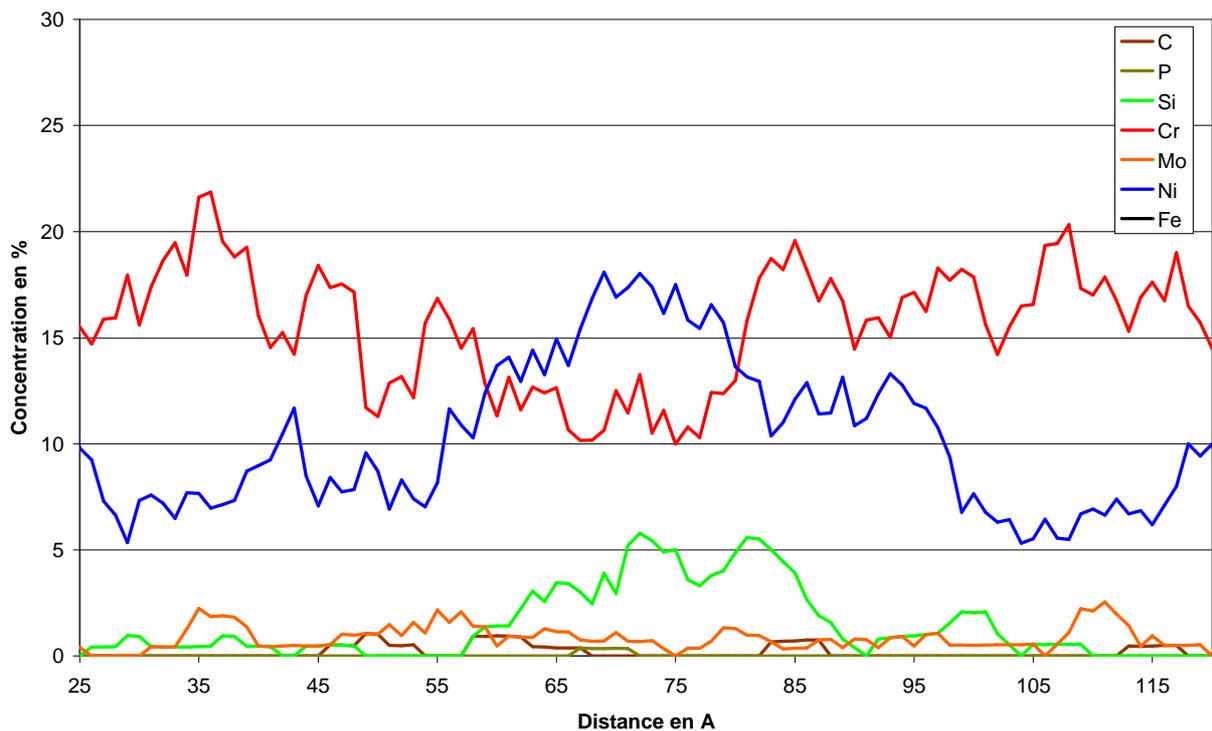


Figure III-29 : Profils de concentration à travers la ségrégation de Si. Seuls les principaux éléments (Cr, Ni, Si) ainsi que le P et le C sont représentés.

De la même façon que pour les amas enrichis en Si et la ségrégation sur une dislocation observés précédemment, la ségrégation est enrichie en Ni et appauvrie en Cr.

- Acier 316-10-BT :

La température d'irradiation de ces échantillons est de 300 °C.

Les concentrations en C sont légèrement plus élevées que celles de la composition nominale. Les concentrations de Ni et de Mo sont légèrement plus faibles (tableau III-16).

	<i>C</i>	<i>P</i>	<i>Si</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>	<i>Mn</i>	<i>Cu</i>	<i>Co</i>	<i>V</i>
% at.	0,78	0,021	1,50	18,2	8,39	1,03	1,22	0,13	0,28	0,07
2σ	0,02	0,002	0,03	0,1	0,05	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01

Tableau III-16 : Composition (% at.) de l'acier 316E irradié à 10 dpa.

Les résultats des tests statistiques indiquent que le Si est réparti de façon non aléatoire dans 75% des volumes. Les zones enrichies en Si observées (figure III-30) ont une morphologie différente de celle des amas. Elles sont semblables à des atmosphères diffuses. Ces zones ont une concentration en Si environ deux fois supérieure à celle de la matrice. Elles s'étendent sur une dizaine de nanomètres.

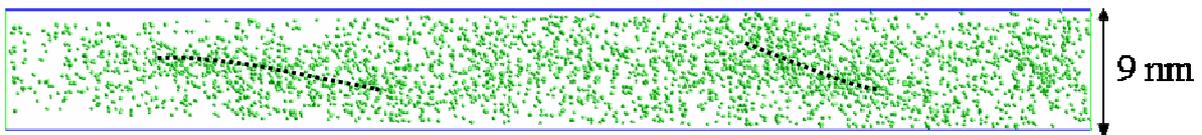


Figure III-30 : Répartition des atomes de Si dans l'acier 316 irradié à 10 dpa à 300 °C. On distingue des zones enrichies en Si indiquées par les pointillés noirs.

Par ailleurs, plusieurs petits amas enrichis en Si sont mis en évidence grâce à l'identification d'amas (figure III-31).

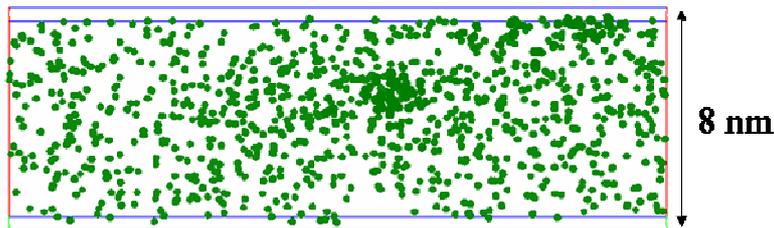


Figure III-31 : Répartition des atomes de Si dans l'acier 316E irradié à 10 dpa. L'identification d'amas permet de mettre en évidence des amas enrichis en Si.

Ces amas ne sont enrichis qu'en Si. Les concentrations en Ni et en Cr ne diffèrent pas de celles de la composition moyenne du volume. Dans le tableau III-17, les dimensions des différents amas observés sont rassemblées. Certains sont sphériques, d'autres plus allongés.

<i>Amas</i>	<i>Taille (nm³)</i>
1	3,7 × 1,8 × 2
2	2 × 1,3 × 1,2
3	1,5 × 1,5 × 1,5
4	2,7 × 1,6 × 4,2
5	1,6 × 1,2 × 2,2
6	1,5 × 1,5 × 1,5
7	1 × 1 × 2

Tableau III-17 : Dimensions des différents amas observés dans l'acier 316 irradié à 10 dpa.

La composition moyenne des amas est donnée dans tableau III-18.

<i>Elément</i>	<i>Si</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Ni</i>	<i>Fe</i>
<i>Composition du volume (% at.)</i>	1,50	18,2	1,22	8,39	68,4
<i>2σ</i>	0,03	0,1	0,02	0,05	0,1
<i>Composition des amas (% at.)</i>	8,8	16,5	1,9	9,3	61,9
<i>2σ</i>	3,0	3,9	1,4	3,0	5,1
<i>Facteur d'enrichissement F</i>	5,9	0,9	1,6	1,1	0,9
<i>ΔF</i>	2,2	0,1	1,2	0,4	0,1

Tableau III-18 : Composition globale, composition moyenne des amas ainsi que le facteur d'enrichissement des amas dans l'acier 316E irradié à 10 dpa.

Ces amas sont semblables, d'un point de vue taille et composition, à ceux observés après 0,5 dpa à 350 °C.

▪ Acier 316-HT :

Ces échantillons ont été irradiés à 400 °C. Le tableau III-19 donne la composition globale mesurée en sonde atomique.

élément	C	P	Si	Cr	Ni	Mo	Mn	Cu	Co	V
% at.	0,22	0,02	1,27	16,7	12,1	0,84	1,40	0,27	0,45	0,09

Tableau III-19 : Composition (% at.) de l'acier 316E irradié à 10 dpa. Les incertitudes ne sont pas reportées car largement sous-estimées, les expériences étant réalisées en LAWATAP.

Les volumes montrent des hétérogénéités, surtout en ce qui concerne le Si. Des amas de Si sont clairement visibles, comme on peut le voir sur la figure III-32.

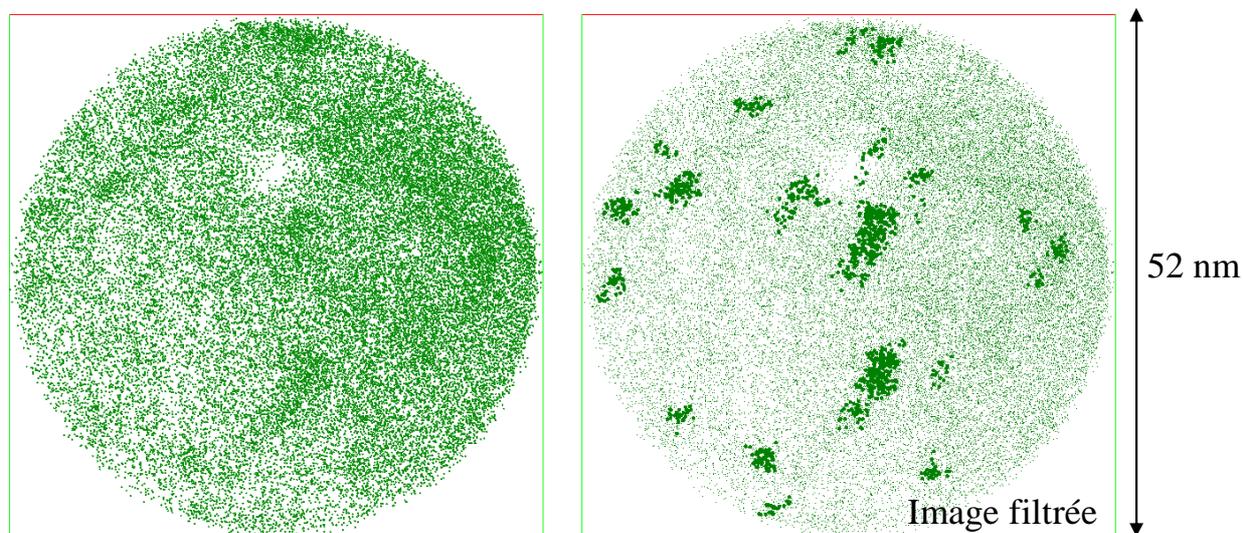


Figure III-32 : Répartition des atomes de Si dans une tranche d'un volume de l'acier 316 irradié à 5 dpa. Les zones enrichies en Si apparaissent clairement sur l'image filtrée. Les régions où la concentration en Si est supérieure à 4,5 % sont accentuées.

Une cinquantaine d'amas a été caractérisée, soit une densité numérique de 2.10^{23} m^{-3} . Leur taille moyenne est de 2,3 nm. La composition moyenne des amas est donnée dans le tableau III-20 ainsi que les facteurs d'enrichissement des principaux éléments.

<i>Elément</i>	<i>Si</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Ni</i>	<i>Fe</i>
<i>Composition de la matrice (% at.)</i>	1,28	17,2	1,44	12,1	66,2
<i>2σ</i>	0,01	0,1	0,01	0,1	0,1
<i>Composition des amas (% at.)</i>	8,9	12,9	1,0	17,0	58,4
<i>2σ</i>	0,8	0,9	0,3	1,0	1,3
<i>Facteur d'enrichissement F</i>	7,0	0,75	0,7	1,4	0,9
<i>ΔF</i>	0,7	0,1	0,2	0,1	0,1

Tableau III-20 : Composition de la matrice et des amas dans l'acier 316 irradié à 5 dpa à 400°C.

On retrouve ici des amas enrichis en Ni et Si et appauvris en Cr.

La composition des amas en fonction de leur taille (en nombre d'atomes de Si) est tracée sur la figure III-33. Seuls le Fe, le Ni, le Si et le Cr sont pris en compte. La composition des amas ne varie pas de manière significative en fonction de leur taille.

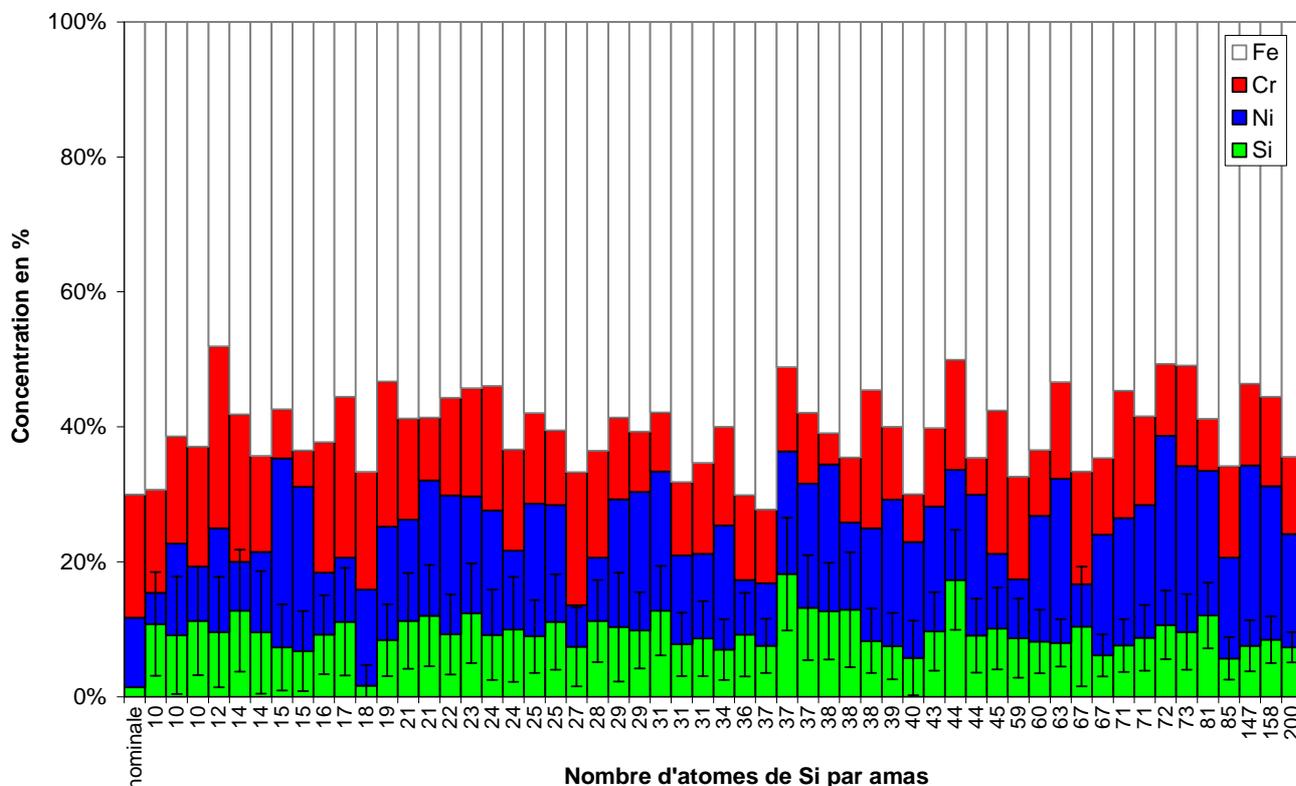


Figure III-33 : Composition des amas en fonction de la taille des amas (en nombre d'atomes de Si).

▪ Bilan des résultats de sonde atomique pour l'acier 316E:

Le tableau III-22 résume les observations faites sur les échantillons d'acier 316E irradiés dans différentes conditions. Dans le cas où des amas sont présents, leur densité ainsi que leur taille sont reportées dans le tableau.

Les amas enrichis en Si, en Ni et appauvris en Cr ne sont pas soumis à un effet de grandissement local (annexe 2). Les tailles et les compositions données ne sont donc pas modifiées par des aberrations de trajectoires.

<i>Echantillons</i>	<i>Amas</i>					<i>Autre objet</i>
	<i>Facteur d'enrichissement</i>			<i>Densité d'amas (m⁻³)</i>	<i>Taille moyenne (nm)</i>	
	Si	Ni	Cr			
<i>316-0,5</i>	6,2 ± 4,0	0,9 ± 0,6	1,0 ± 0,4	(6,8 ± 6,8).10 ²²	Entre 1 et 2 nm	-
<i>316-1</i>	4,0 ± 2,1	1,3 ± 0,4	0,8 ± 0,3	(3,3 ± 3,3).10 ²²	2,9	-
<i>316-5</i>	5,4 ± 1,0	1,4 ± 0,2	0,85 ± 0,1	(1,3 ± 0,7).10 ²³	2,4	Ségrégation sur une dislocation (Si)
<i>316-10</i>	n.d.	n.d.	n.d.	Max = 3,3.10 ²²	-	Ségrégation sur une dislocation (Si) Carbure*
<i>316-10-BT</i>	5,9 ± 2,2	1,1 ± 0,4	0,9 ± 0,1	(4,7 ± 2,0).10 ²²	1,8	Atmosphères Si
<i>316-5-HT</i>	7,0 ± 0,7	1,4 ± 0,1	0,75 ± 0,1	(2,0 ± 0,3).10 ²³	2,3	-

n.d. = non détecté

* Un carbure a été observé dans un échantillon analysé en WATAP. Les résultats ne sont pas présentés ici.

Tableau III-22 : Résumé des observations faites en sonde atomique tomographique sur l'acier 316E irradié aux ions.

L'évolution des facteurs d'enrichissement en Si, en Ni et en Cr des amas en fonction de la dose est reportée sur le graphique III-34.

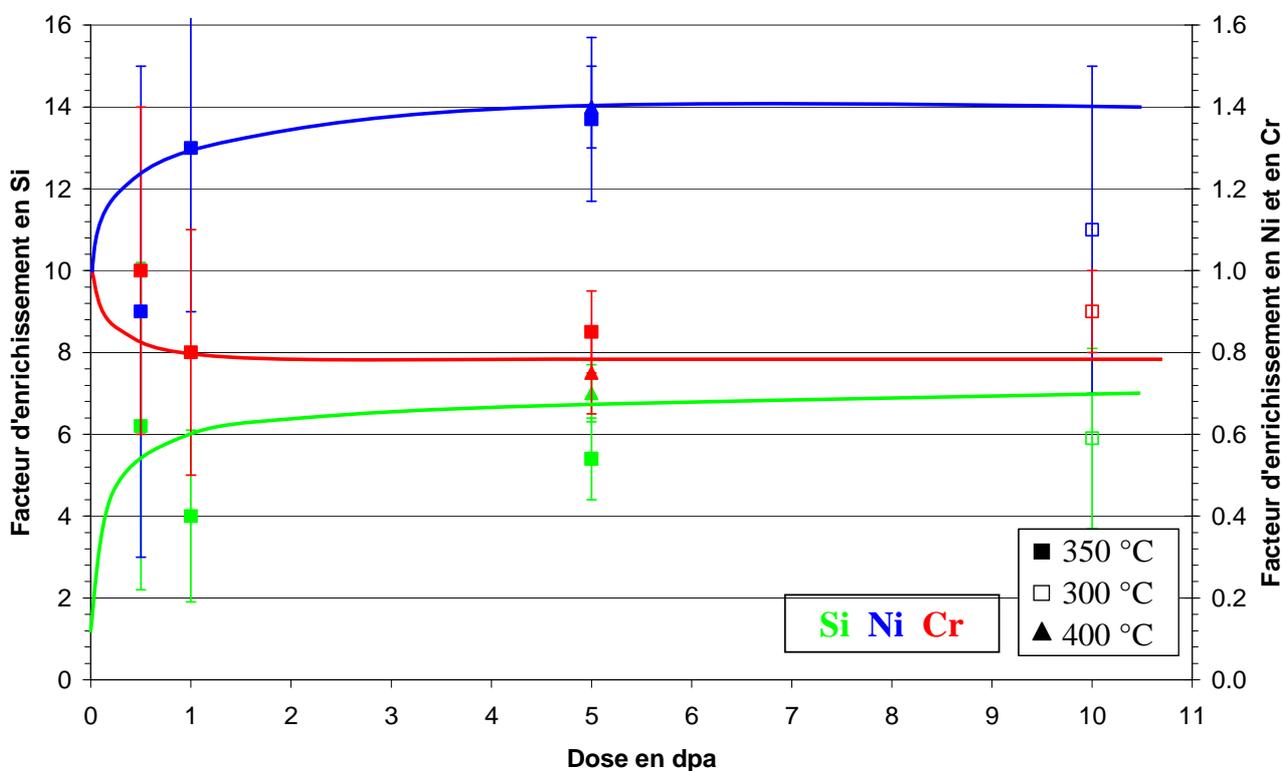


Figure III-34 : Facteurs d'enrichissement en Si, en Cr et en Ni en fonction de la dose et de la température d'irradiation. Le trait plein est donné à titre indicatif.

Pour les trois éléments, les facteurs d'enrichissement évoluent rapidement avec la dose pour ensuite saturer à partir de 1 - 2 dpa. Le facteur d'enrichissement du Si atteint alors 6, celui du Ni est de l'ordre de 1,4 alors que celui du Cr descend à 0,8. Il semble que les facteurs d'enrichissement à 300 °C soient moins importants que ceux à 350 °C.

Les densités d'amas sont comprises entre $3 \cdot 10^{22}$ et $2 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$. La densité d'amas ne semble pas varier en fonction de la dose. De même les densités sont semblables quelque soit la température. Les mêmes remarques peuvent être faites concernant les tailles des amas.

b. Acier 304H

Les conditions d'irradiation sont rappelées dans le tableau III-23.

<i>Echantillons</i>	<i>Flux</i> (ions.m ⁻² .s ⁻¹)	<i>Flux</i> (dpa.s ⁻¹)	<i>Fluence</i> (ions.m ⁻²)	<i>Dose</i> (dpa NRT)	<i>T</i> (°C)	<i>Accélérateur</i>
304-0,5	6,2.10 ¹⁴	1,15.10 ⁻⁴	2,7.10 ¹⁸	0,5	350	Irma
304-1	6,2.10 ¹⁴	1,15.10 ⁻⁴	5,4.10 ¹⁸	1	350	Irma
304-10-BT	2,85.10 ¹⁵	5,3.10 ⁻⁴	5,4.10 ¹⁹	10	~ 300	Jano
304-5-HT	1,56.10 ¹⁵	2,9.10 ⁻⁴	2,6.10 ¹⁹	5	400	Jano

Tableau III-23 : Conditions d'irradiation aux ions Fe⁺ pour l'acier 304H.

▪ Acier 304-0,5:

La composition globale est donnée dans le tableau III-24. Les concentrations en C et en Si sont plus élevées que celles de la composition nominale.

	<i>C</i>	<i>P</i>	<i>Si</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>	<i>Mn</i>	<i>Cu</i>	<i>Co</i>	<i>Al</i>	<i>V</i>
% at.	0,62	0,07	0,86	19,9	9,80	0,24	1,59	0,13	0,10	0,11	0,05
2σ	0,04	0,02	0,05	0,2	0,2	0,03	0,06	0,02	0,02	0,02	0,02
<i>nominale</i>	0,10	0,06	0,71	19,71	9,26	-	1,80	0,22	0,06	-	-

Tableau III-24 : Composition (% at.) de l'acier 304H irradié à 0,5 dpa. Le complément est le Fe. La composition nominale est rappelée.

Comme le montre la figure III-35, aucune hétérogénéité chimique n'est visible dans les volumes.

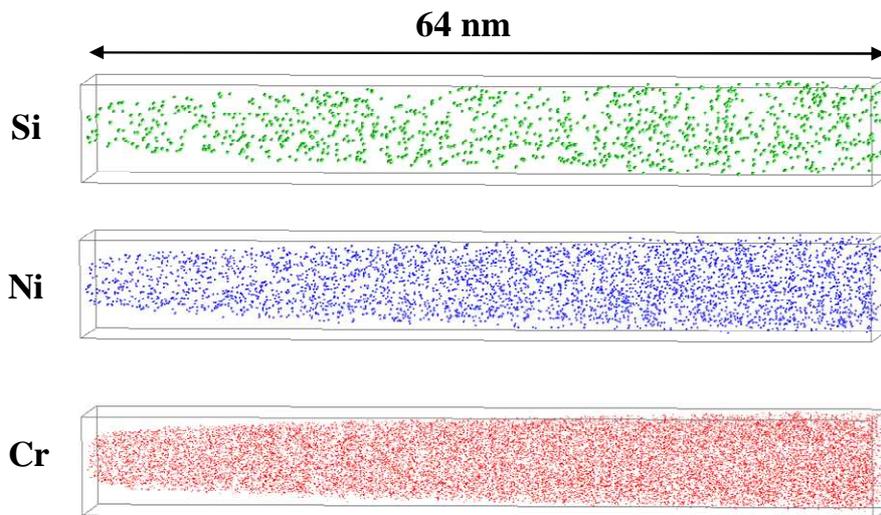


Figure III-35 : Reconstruction d'un volume de l'acier 304H irradié à 0,5 dpa. Le Si, le Ni et le Cr sont représentés séparément pour plus de clarté.

Même si les volumes analysés sont plus petits que les volumes précédents, les tests statistiques ne permettent pas de rejeter l'hypothèse d'une répartition aléatoire des éléments. Aucun amas, ni aucune fluctuation de concentration ne sont mis en évidence dans ces échantillons.

▪ Acier 304-1 :

La composition chimique globale, reportée dans le tableau III-25, est similaire à la composition nominale.

	<i>C</i>	<i>P</i>	<i>Si</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>	<i>Mn</i>	<i>Cu</i>	<i>Co</i>	<i>Al</i>	<i>V</i>
% at.	0,16	0,05	0,79	19,8	9,39	0,31	1,70	0,14	0,10	0,10	0,06
2σ	0,01	0,01	0,02	0,1	0,07	0,01	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01

Tableau III-25 : Composition (% at.) de l'acier 304H irradié à 1 dpa. Le complément est le Fe.

Un volume reconstruit est présenté sur la figure III-36.

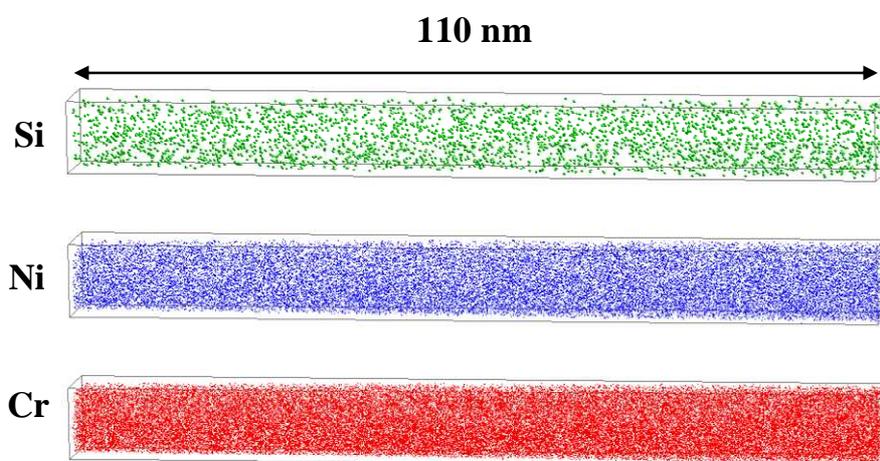


Figure III-36 : Reconstruction d'un volume de l'acier 304H irradié à 1 dpa. Le Si, le Ni et le Cr sont représentés séparément pour plus de clarté.

Contrairement à ce qui a été observé dans l'acier 304H irradié à 0,5 dpa, les tests statistiques suggèrent que la répartition du P, du Si et du Ni n'est pas aléatoire. La distribution de fréquence du Si, comparée à une distribution aléatoire, montre la présence de zones enrichies en Si (figure III-37).

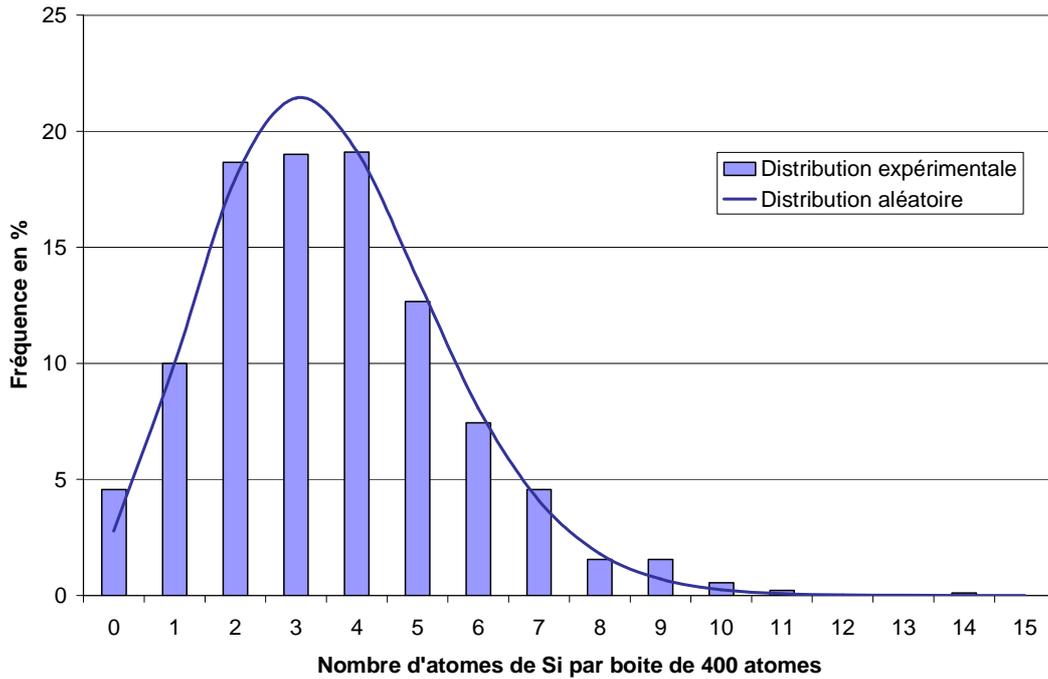


Figure III-37 : Distribution expérimentale des atomes de Si dans l'acier304H irradié à 1 dpa. La distribution est comparée à une distribution aléatoire.

Une zone enrichie en Si dont le profil de concentration est représenté sur la figure III-38 est mise en évidence. Cette ségrégation enrichie à 8 % at. de Si s'étend sur environ 1 nm et n'est couplée à aucune variation de concentration en Cr ou en Ni.

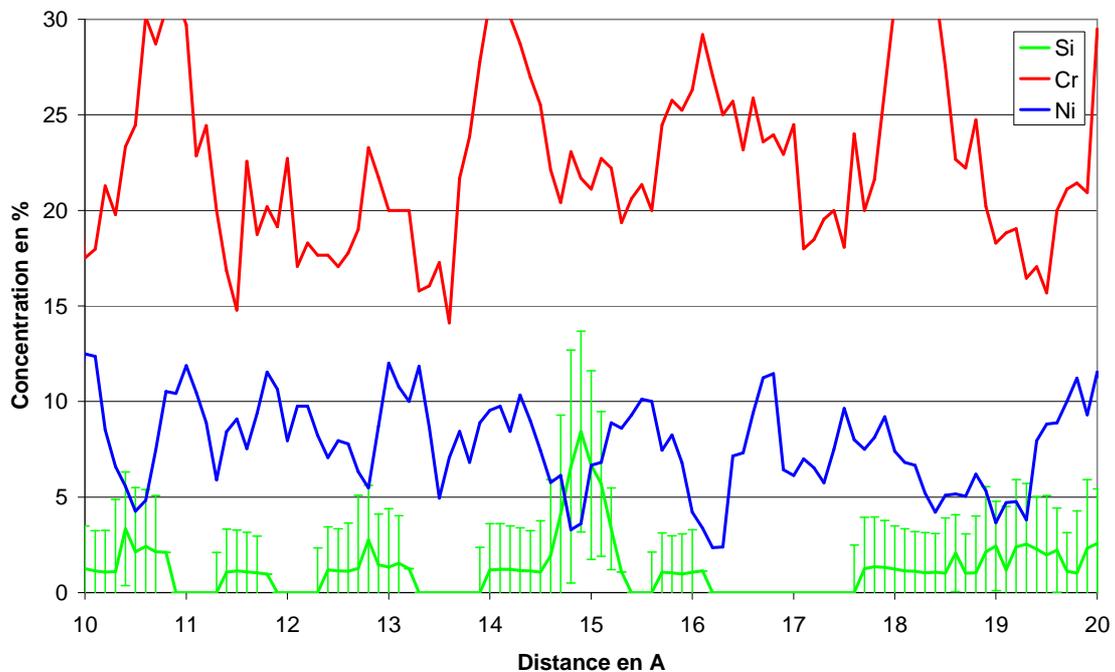


Figure III-38 : Profil de concentration au travers une zone enrichie dans l'acier 304H irradié à 1 dpa. Seuls le Cr, le Ni et le Si sont représentés. Les incertitudes sur le Si sont égales à 2σ .

On retrouve ici ce qui a été observé après irradiation à 0,5 dpa dans l'acier 316E : des zones enrichies en Si d'environ 1 nm avec une densité de $5,9 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$. La plus faible concentration en Si dans l'acier 304H pourrait expliquer l'observation à plus haute dose de ces fluctuations de Si.

▪ Acier 304-10-BT :

La température d'irradiation de cet échantillon est de 300 °C.

La composition chimique, proche de la composition nominale, est donnée dans le tableau III-26. Les concentrations en C et en Si sont légèrement supérieures à celles attendues. La concentration en Ni est quant à elle légèrement plus faible.

	<i>C</i>	<i>P</i>	<i>Si</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>	<i>Mn</i>	<i>Cu</i>	<i>Co</i>	<i>Al</i>	<i>V</i>
% at.	0,25	0,02	0,90	19,6	8,68	0,07	1,87	0,12	0,12	0,03	0,05
2σ	0,02	0,01	0,03	0,1	0,07	0,01	0,04	0,01	0,01	0,01	0,01

Tableau III-26 : Composition (% at.) de l'acier 304H irradié à 10 dpa. Le complément est le Fe.

La répartition du Si ne semble pas homogène comme on peut le voir sur la figure III-39.

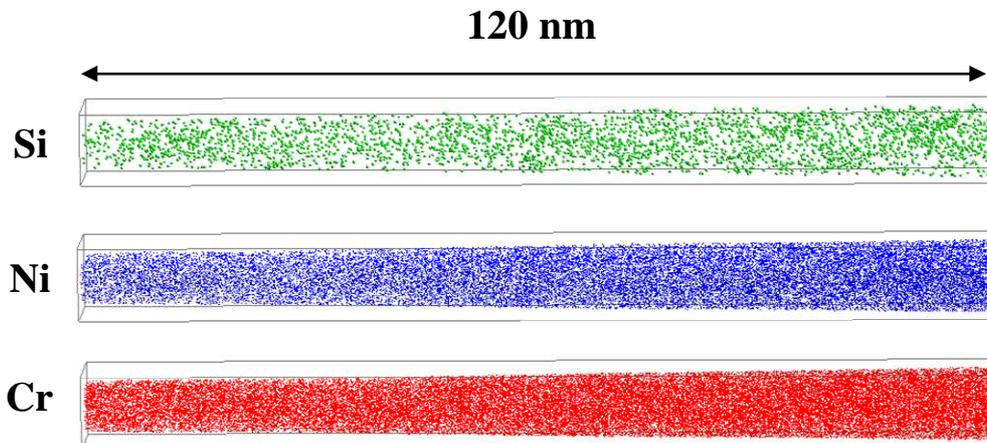


Figure III-39 : Reconstruction d'un volume de l'acier 304H irradié à 10 dpa. Le Si, le Ni et le Cr sont représentés séparément pour plus de clarté.

Ceci est confirmé par les tests statistiques (C, Si et Ni non homogènes). La distribution de fréquence du Si, comparée à une distribution aléatoire indique que des zones enrichies et des zones appauvries en Si sont présentes dans le volume (figure III-40).

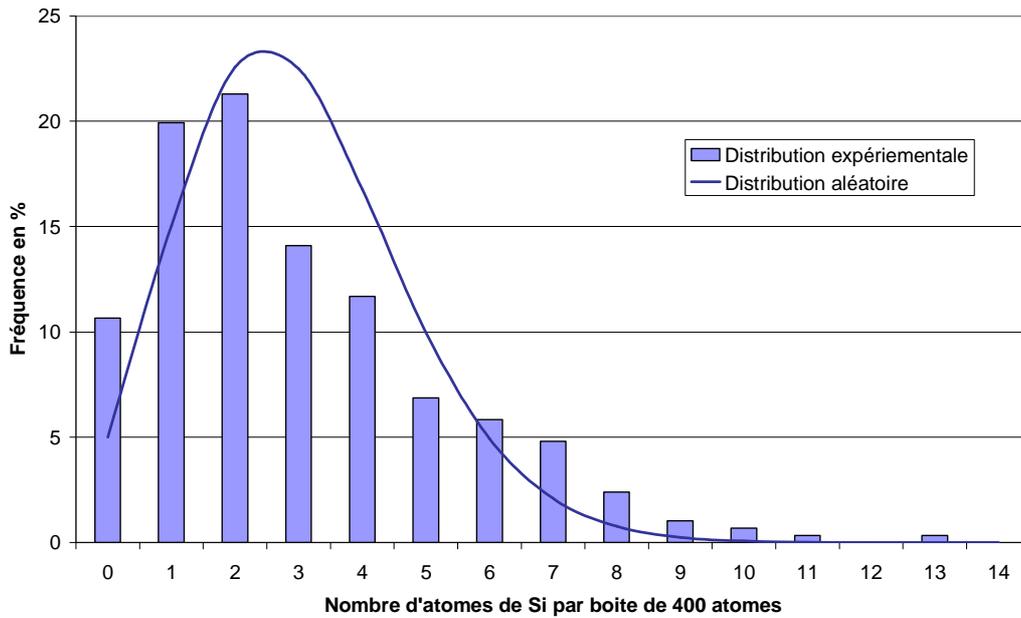


Figure III-40 : Distribution expérimentale des atomes de Si dans l'acier 304H irradié à 10 dpa. La distribution est comparée à une distribution aléatoire.

Les fluctuations de concentration en Si sont effectivement mises en évidence mais elles sont diffuses. Aucun amas enrichi en Si n'est visible. De la même façon que dans l'acier 316E, l'irradiation à 300 °C reproduit ce qui a été observé après une faible dose d'irradiation (0,5 dpa).

▪ Acier 304-5-HT :

La température d'irradiation est de 400 °C.

Une trentaine d'amas enrichis en Si, clairement visibles sur la figure III-41, a été caractérisée. Leur densité est de $1,5 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$. Leur taille moyenne est de l'ordre de 2 nm.

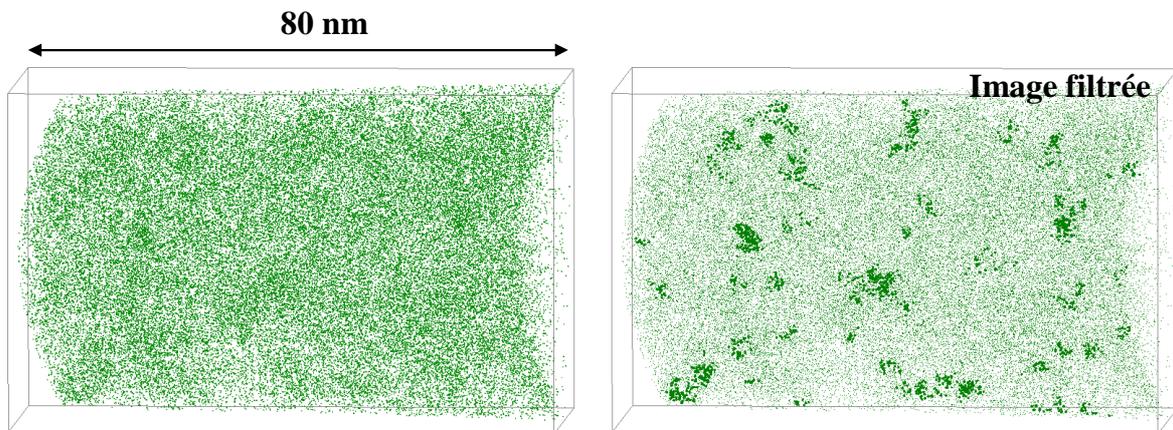


Figure III-41 : Reconstruction d'un volume de l'acier 304H irradié à 5 dpa. Seuls les atomes de Si sont représentés. Les zones enrichies apparaissent sur l'image filtrée, les régions dont la concentration en Si est supérieure à 3 % sont accentuées.

La résolution en masse n'étant pas suffisante pour faire des mesures de composition précises, seules les concentrations en Si et en Cr sont considérées. Il est impossible de faire une mesure quantitative de la concentration en Ni car les pics de ce dernier sont superposés avec ceux du Fe. Le tableau III-27 donne les valeurs de concentration en Si et en Cr dans la matrice et dans les amas ainsi que le facteur d'enrichissement.

<i>Elément</i>	<i>Si</i>	<i>Cr</i>
<i>Concentration matrice (% at.)</i>	0,77	17,52
<i>2σ</i>	0,01	0,03
<i>Concentration amas (% at.)</i>	5,7	13,9
<i>2σ</i>	0,8	1,2
<i>Facteur d'enrichissement F</i>	7,4	0,8
<i>ΔF</i>	1,2	0,1

Tableau III-27 : Concentrations en Cr et en Si dans la matrice et dans les amas dans l'acier 304 irradié à 5 dpa à 400°C.

On retrouve la formation d'amas enrichis en Si (et probablement en Ni) et appauvris en Cr.

▪ Bilan des résultats de sonde atomique pour l'acier 304H :

Le tableau III-28 résume les résultats obtenus sur l'acier 304H irradié aux ions. Des amas enrichis en Si n'ont été observés que dans deux conditions d'irradiation.

<i>Echantillons</i>	<i>Amas</i>	<i>Densité d'amas (m⁻³)</i>	<i>Taille moyenne (nm)</i>	<i>Autre objet</i>
<i>304-0,5</i>	Non	-	-	-
<i>304-1</i>	Oui	$(5,9 \pm 5,9).10^{22}$	~ 1	-
<i>304-10-BT</i>	Non	-	-	Fluctuations de Si
<i>304-5-HT</i>	Oui	$(1,5 \pm 0,3).10^{23}$	2	-

Tableau III-28 : Résumé des observations faites en sonde atomique tomographique sur l'acier 304H irradié aux ions.

Les taux d'enrichissement des amas semblent similaires dans l'acier 316E et dans l'acier 304H irradié à 5 dpa à 400 °C, bien que la concentration en Si soit plus faible dans l'acier 304H.

Les densités numériques et les tailles d'amas sont du même ordre de grandeur que dans l'acier 316E.

La partie suivante décrit les résultats obtenus en MET.

2. Résultats de microscopie électronique en transmission

Les conditions d'irradiation des lames minces sont rappelées dans le tableau III-29.

Echantillons	Flux (ions.m ⁻² .s ⁻¹)	Flux (dpa.s ⁻¹)	Fluence (ions.m ⁻²)	Dose (dpa NRT)	T (°C)	Accélérateur
316-0,36	3,5.10 ¹⁵	6,5.10 ⁻⁴	2.10 ¹⁸	0,36	350	Madrid
304-1' 316-1'	1,56.10 ¹⁵	2,9.10 ⁻⁴	5,6.10 ¹⁸	1	350	Irma
304-1,25 316-1,25	3,5.10 ¹⁵	6,5.10 ⁻⁴	7.10 ¹⁸	1,25	350	Madrid
304-5 316-5	1,56.10 ¹⁵	2,9.10 ⁻⁴	2,6.10 ¹⁹	5	350	Irma

Tableau III-29 : Conditions d'irradiation aux ions Fe⁺ pour les lames minces d'aciers 304H et 316E.

La figure III-42 représente des images MET des aciers 304H et 316E après irradiation aux ions. La microstructure diffère de celle avant irradiation (décrite dans le chapitre 2) et présente une forte densité de black dots ainsi que des boucles de dislocation résolues.

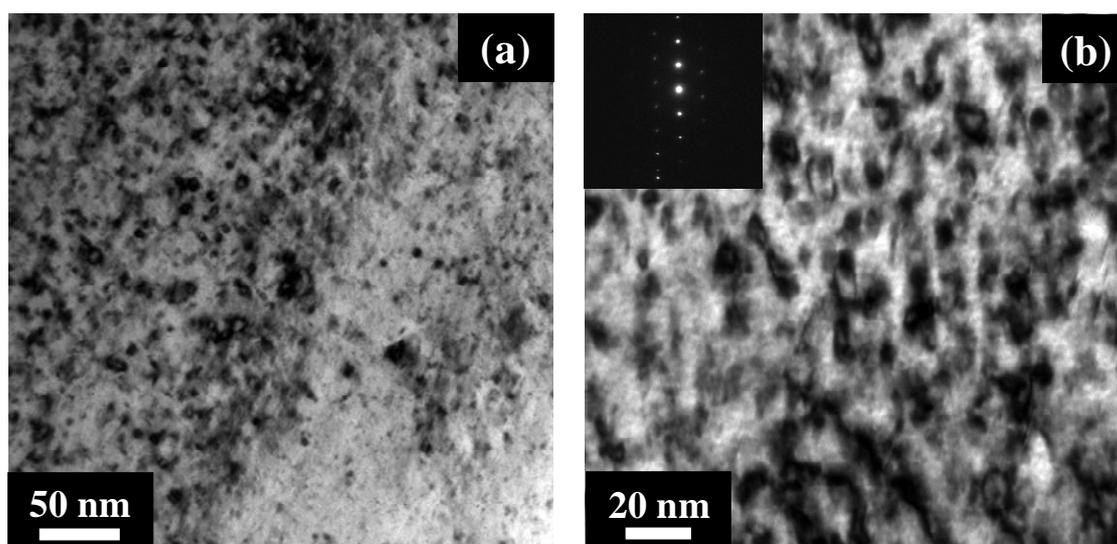


Figure III-42 : Images MET en champ clair en condition 2 ondes proche de l'axe de zone <110> avec g = 200 (a) de l'acier 304H et (b) de l'acier 316E irradiés aux ions Fe⁺.

Les densités et les tailles des boucles de dislocation ont été mesurées à partir des images en champ sombre sur la traînée diffuse (figure III-43).

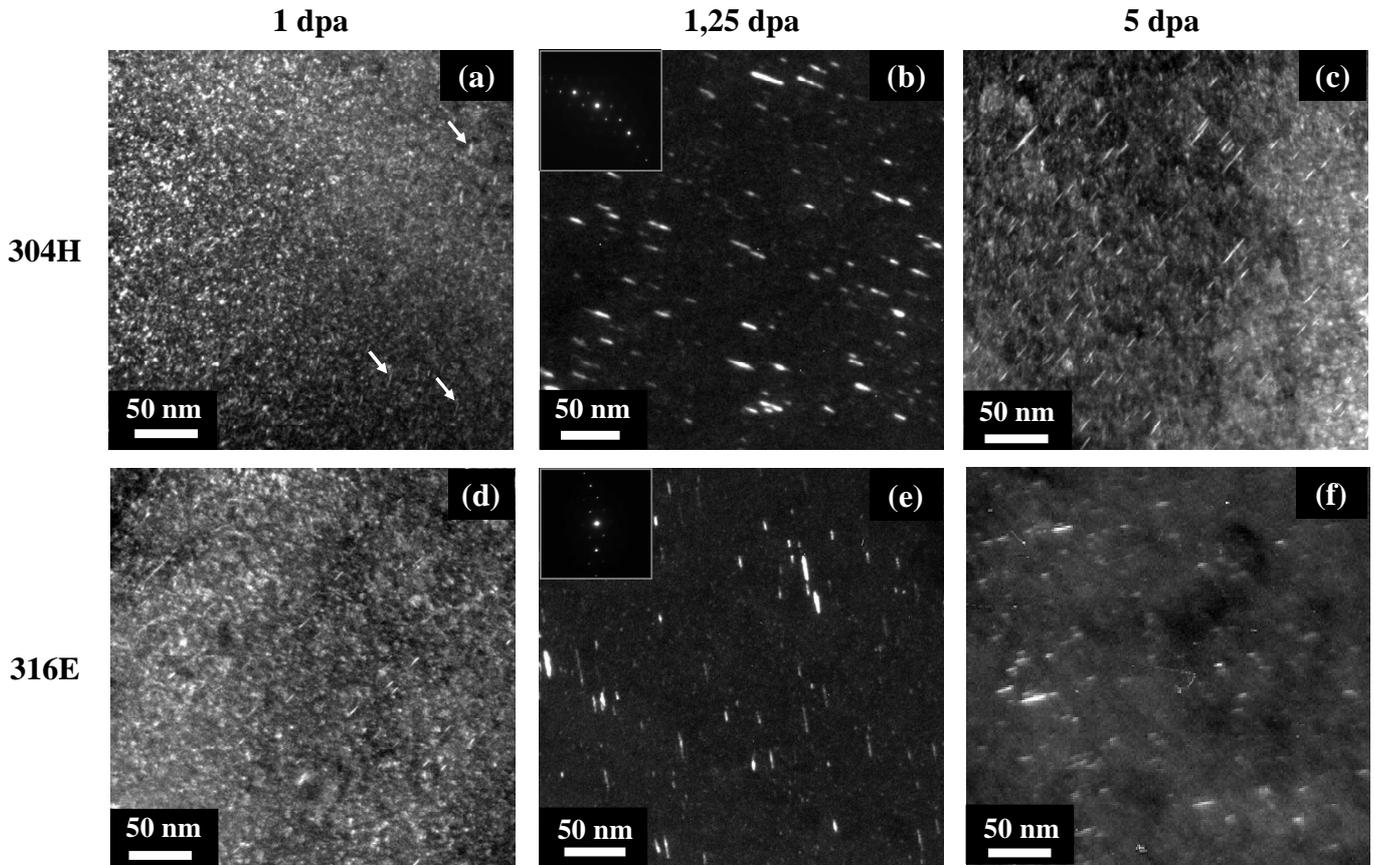


Figure III-43 : Images en champ sombre sur la traînée diffuse pour (a) l'acier 304H irradié à 1dpa, (b) 1,25 dpa, (c) 5 dpa et (d) l'acier 316E irradié à 1dpa, (e), 1,25 dpa et (f) à 5 dpa.

Le contraste des boucles de Frank est moins intense sur les images obtenues dans les échantillons à 1 dpa. Les données du 304H irradié à 1 dpa sont, de ce fait, inexploitable. Ceci est dû à la taille du diaphragme de contraste comme expliqué dans le chapitre 2. Seules les boucles (traits blancs) bien définies ont été mesurées. Les points blancs qui ne sont pas caractérisables n'ont pas été pris en compte. Ces points blancs (white dots) peuvent être des petits amas (black dots) ou des artefacts dus au faible contraste. Un exemple de contraste ne correspondant pas à des amas de DP est visible sur la droite de la figure III-43(c).

La distribution en taille des boucles de Frank est reportée sur la figure III-44 pour les irradiations à 1, 1,25 et 5 dpa. Les distributions sont similaires pour les deux aciers à 1,25 et à 5 dpa. La distribution est plus étroite et décalée vers les plus petites tailles lorsque la dose d'irradiation est de 1 dpa. Il apparaît sur les distributions en taille que peu de boucles dont la

taille est inférieure à 2 nm ont été mesurées. Ceci est lié à la méthode de comptage des boucles.

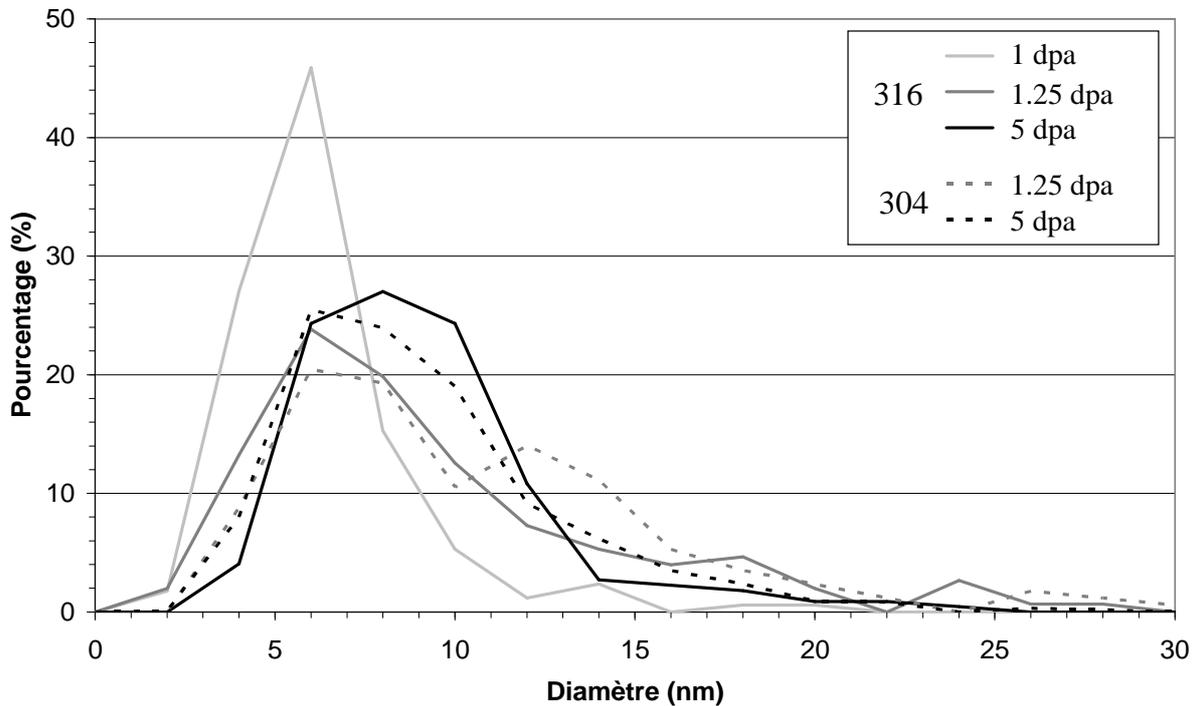


Figure III-44 : Distribution en taille (classes de 2 nm) des boucles de Frank dans les aciers 304H et 316E irradiés à 1, 1,25 et 5 dpa.

Les tailles et les densités de boucles de Frank mesurées sont reportées dans le tableau III-30.

Matériau	Dose (dpa)	Densité (m^{-3})	Diamètre moyen (nm)	Taille maximale (nm)
304H	1,25	3.10^{22}	9,6	28,4
	5	$4,1.10^{22}$	8,1	27,5
316E	0,36	8.10^{21}	n.m.	n.m.
	1	$2,8.10^{22}$	5,3	18,8
	1,25	$2,3.10^{22}$	8,7	32,6
	5	$2,8.10^{22}$	8,3	31,4

Tableau III-30 : Densité, diamètre moyen et taille maximale des boucles de Frank dans les aciers 304H et 316E irradiés aux ions. (n.m. : non mesuré)

L'incertitude sur les diamètres est estimée à 1 nm. Les densités sont calculées en estimant que l'épaisseur de la lame mince est de 100 nm. L'incertitude sur les densités, prenant en compte

l'incertitude sur l'épaisseur (l'épaisseur peut varier d'un facteur 2) et les problèmes de contraste (le nombre de boucles comptées peut également varier d'un facteur 2), est estimée comme étant d'un facteur 4. Dans ce cas, la densité ρ mesurée est comprise entre $\frac{\rho}{4}$ (dans le cas où l'épaisseur est maximale et le nombre de boucles comptées minimal) et 4ρ (cas où l'épaisseur est minimale et le nombre de boucles comptées est maximal).

Les densités sont comprises entre 8.10^{21} et 4.10^{22} m^{-3} . Il semble que la densité de boucles soit plus faible pour des irradiations à 0,36 dpa. La densité numérique est ensuite constante avec la dose. De la même manière, les tailles des boucles sont de l'ordre de 9 nm lorsque la dose est supérieure à 1 dpa. Pour une dose de 1 dpa, la taille est inférieure (5 nm).

IV. Discussion

Les irradiations aux ions ou aux neutrons engendrent une modification de la microstructure des aciers 316E et 304H. Ces modifications ont été caractérisées, en sonde atomique dans le cas des neutrons, et, en sonde atomique ainsi qu'en MET dans le cas des ions. Ainsi, il est possible de comparer les résultats obtenus après irradiation aux neutrons et irradiation aux ions. De même, les observations de MET peuvent être comparées à celles de sonde atomique. Les résultats obtenus en termes de densité numérique et de taille moyenne d'objets observés en sonde atomique ou en MET sont reportés sur la figure III-45.

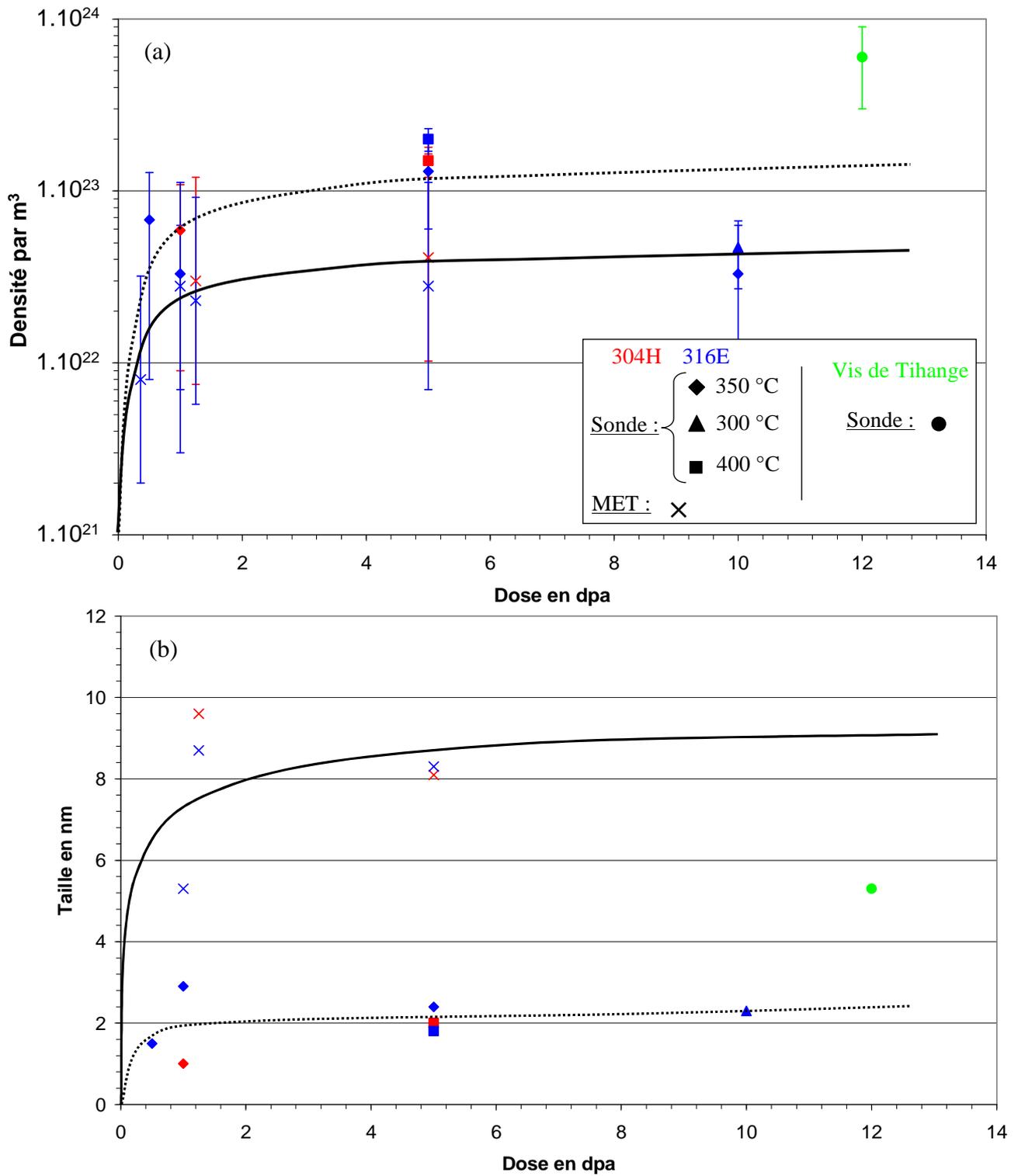


Figure III-45 : (a) Densité numérique et (b) taille des objets observés en sonde atomique tomographique (amas enrichis en Si et amas Ni-Si) et en microscopie électronique en transmission (boucles de Frank) en fonction de la dose d'irradiation aux ions et aux neutrons. Les traits plein et en pointillés, respectivement pour les résultats de MET et de sonde, sont tracés à titre indicatif.

▪ Comparaison entre irradiations aux neutrons et irradiations aux ions :

Bien qu'aucune irradiation aux ions n'ait atteint la même dose qu'aux neutrons (12 dpa), la comparaison entre irradiations aux ions à 10 dpa et irradiations aux neutrons montre clairement une différence entre les amas Ni-Si formés dans chaque cas. D'une part, la densité d'amas est dix fois plus élevée après irradiation aux neutrons qu'aux ions. D'autre part, leur taille et leurs facteurs d'enrichissement diffèrent largement. Dans le cas des irradiations aux neutrons, les amas ont une taille moyenne de $6 \times 4 \times 6 \text{ nm}^3$ et des facteurs d'enrichissement en Si et en Ni, respectivement de 58 et 5,4. Leur facteur d'enrichissement en Cr est de 0,06. La taille des amas après irradiation aux ions est plus petite (entre 2 et 3 nm) et ils sont nettement moins enrichis en solutés. On notera tout de même que l'on retrouve la même tendance dans les deux cas : enrichissement en Si et en Ni et appauvrissement en Cr.

Il existe plusieurs différences entre les irradiations aux ions et les irradiations aux neutrons. Tout d'abord, les particules incidentes sont différentes. Cette différence peut toutefois être négligée dans un premier temps car ces deux particules créent le même type de dommage (cascades de déplacements). Ensuite, les températures d'irradiation sont légèrement différentes. Enfin, la principale différence entre les irradiations aux ions et les irradiations aux neutrons est le taux de dommage et donc le temps d'irradiation pour atteindre une même dose. Pour les irradiations aux ions Fe^+ jusqu'à 10 dpa, le flux est de $5,3 \cdot 10^{-4} \text{ dpa} \cdot \text{s}^{-1}$ et le temps d'irradiation est de 10 heures, alors que pour les irradiations aux neutrons en réacteur, le flux est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-8} \text{ dpa} \cdot \text{s}^{-1}$ et le temps d'irradiation est $15 \cdot 10^3$ fois plus long que lors des irradiations aux ions.

Ces deux différences ont des conséquences importantes sur la diffusion des solutés et des DP :

- A haute température, la diffusion est plus rapide. De plus, le temps, plus long dans le cas des neutrons (du fait du plus faible flux), permet aux solutés et aux DP de se déplacer sur de plus grandes distances.

- A fort flux, le nombre de recombinaisons de DP est bien plus important. Il résulte un nombre plus faible de DP qui peut migrer vers les puits de défauts. Ainsi, dans l'hypothèse d'un mécanisme induit, il est logique d'observer de plus petits amas à fort flux qu'à faible flux.

Cet effet de flux, et dans une moindre mesure de température, pourrait expliquer qualitativement les différences de taille et de facteurs d'enrichissement entre les amas observés après irradiation aux neutrons et irradiation aux ions. En revanche, cela ne permet

pas de conclure quant au mécanisme de formation des amas, car aussi bien la précipitation accélérée que la ségrégation induite doivent conduire à des amas plus gros et plus riches en solutés lorsque le flux diminue ou que la température augmente. Afin de conclure plus précisément sur l'origine des différences entre neutrons et ions, et sur les mécanismes mis en jeu, des calculs à l'aide du code MFVIC sont nécessaires. Ces calculs seront présentés au chapitre 4.

▪ Comparaison entre les différentes doses d'irradiation aux ions :

Lors des irradiations à faibles doses (0,5 dpa dans le cas de l'acier 316E et 1 dpa dans le cas de l'acier 304H), les amas observés sont uniquement enrichis en Si. Les facteurs d'enrichissements en Cr et en Ni sont proches de 1. Lorsque la dose d'irradiation augmente, les concentrations en Ni et en Cr des amas varient. La concentration en Ni augmente légèrement jusqu'à atteindre un facteur d'enrichissement d'environ 1,4 et la concentration en Cr diminue (facteur d'enrichissement de l'ordre de 0,8). Ces valeurs tendent à saturer en fonction de la dose, ces tendances sont visibles dans le cas de l'acier 316E sur la figure III-34.

Le fait que la concentration en Si varie en premier suggère deux mécanismes :

- Les interstitiels sont plus rapides que les lacunes et atteignent donc les puits en premier. Le Si, migrant avec les interstitiels arriveraient donc en premier. Ceci est cohérent avec la littérature [4]. Les concentrations en Cr et en Ni varient lorsque la dose est plus élevée, c'est le mécanisme de diffusion par les lacunes qui semble être dominant pour le Ni et le Cr.
- Le Si diffuse plus rapidement. Le coefficient de diffusion du Si, dans le fer γ , est plus élevée que celui du Cr ou du Ni. A 350 °C, le coefficient de diffusion hors irradiation du Si est égal à $2,9 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ alors que ceux du Ni et du Cr sont respectivement égaux à $2,5 \cdot 10^{-24}$ et $3,6 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [17].

Les calculs MFVIC pourront servir à essayer de trancher entre les deux mécanismes.

▪ Comparaison entre les observations en sonde atomique et en MET pour les irradiations aux ions :

Les figures III-45 et III-46 permettent de comparer directement les observations faites en MET et en sonde atomique dans le cas des irradiations aux ions.

Il semble que l'évolution des densités d'objets vus en sonde et vus en MET ait la même allure : une augmentation de la densité en fonction de la dose pour des faibles doses et ensuite une saturation à relativement faibles doses (1 dpa). Ces tendances restent à confirmer dans le cas des boucles de Frank, les observations en MET n'allant pas au-delà de 5 dpa. Les valeurs de densité à saturation sont de l'ordre de 5.10^{22} m^{-3} pour les boucles de Frank et de 1.10^{23} m^{-3} pour les amas de solutés. La différence entre ces deux densités est inférieure aux incertitudes de mesure.

De la même façon, malgré l'absence d'informations en MET pour des doses supérieures à 5 dpa, les tailles des objets semblent saturer rapidement lorsque la dose augmente. La taille des objets atteint 8-9 nm pour les boucles de Frank alors que les amas de solutés observés en sonde ont un diamètre de l'ordre de 2-3 nm. Cette différence pourrait être expliquée par le fait que la microscopie électronique permet de visualiser uniquement les amas de défauts ponctuels dont la taille est supérieure à 2 nm. Egalement, seuls les amas de défauts ponctuels bien résolus, et donc les plus gros, ont été pris en compte (les black dots notamment n'ont pas été considérés). Une autre explication serait la formation des amas de solutés sur les bords des boucles de dislocation.

Ainsi, il semble difficile de conclure quant à d'éventuelles corrélations entre les amas de défauts ponctuels et les amas de solutés. Ici encore des calculs avec le code MFVIC semblent nécessaires.

V. Conclusion

La sonde atomique tomographique a permis de mettre en évidence la présence d'amas enrichis en solutés après irradiation aux neutrons et après irradiation aux ions. La comparaison entre les résultats après les deux types d'irradiation montre que la différence de flux d'irradiation et donc le temps d'irradiation joue, comme attendu, un rôle important sur la microstructure obtenue. La diffusion des solutés et la différence de taux de création des défauts pourraient expliquer les différences observées dans les deux cas.

L'évolution des amas enrichis en solutés dans le cas des irradiations aux ions laisse penser que (i) le Si diffuse préférentiellement par un mécanisme interstitiel contrairement au Ni et au Cr dont le mécanisme de diffusion serait lacunaire ou (ii) le coefficient de diffusion du Si plus élevé explique que le Si ségrège en premier.

En parallèle, la microscopie électronique en transmission utilisée sur les échantillons irradiés aux ions montre la présence d'une forte densité de boucles de Frank. La comparaison des résultats de sonde atomique et de MET montre que l'allure de l'évolution de la densité d'objets et de leur taille en fonction de la dose est similaire (augmentation rapide puis saturation). Cependant l'écart de taille observé entre les objets semble les distinguer. Le manque d'information sur les objets de taille inférieure à 2 nm peut également gêner la comparaison.

Ainsi, il est nécessaire d'obtenir des informations supplémentaires qui pourraient permettre de compléter les observations expérimentales. Pour cela, le code de simulation en dynamique d'amas MFVIC est utilisé. Il apporte des informations sur les amas de défauts ponctuels y compris ceux dont la taille est inférieure à 2 nm, mais également sur les flux de défauts ponctuels créés vers les puits de défauts.

Cependant ce code de simulation n'a pour l'instant été utilisé que dans le cas d'irradiations aux neutrons. Il est nécessaire d'adapter les paramètres pour les irradiations aux ions. Le chapitre suivant décrit les résultats de dynamique d'amas obtenus avec les différents paramètres existants ou ajustés.

Bibliographie du chapitre 3

- [1] M.K. Miller, G.D.W. Smith, *Atom Probe Microanalysis: Principles and applications to materials problems*, Materials Research Society (1989)
- [2] P. Villars, A. Prince, H. Okamoto, *Handbook of ternary alloy phase diagrams*, ASM International (1994)
- [3] T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett, H. Baker, *Binary alloy phase diagrams-Vol. 2*, ASM Second edition (1987)
- [4] S.J. Zinkle, P.J. Maziasz, R.E. Stoller, *J. Nucl. Mater.* 206 (1993) 266
- [5] P.J. Maziasz, *J. Nucl. Mater.* 205 (1993) 118
- [6] T.M. Williams, J.M. Titchmarsh, *J. Nucl. Mater.* 98 (1981) 223
- [7] C. Pokor, J.-P. Massoud, P. Pareige, J. Garnier, D. Loizard, P. Dubuisson, B. Doisneau, Y. Bréchet, 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems - Water Reactors, The Minerals, Metals and Materials Society, Salt Lake City (2005)
- [8] C. Pokor, communication privée
- [9] D.J. Edwards, E.P. Simonen, F.A. Garner, L.R. Greenwood, B.M. Oliver, S.M. Bruemmer, *J. Nucl. Mater.* 317 (2003) 32
- [10] D. Edwards, F. Garner, E. Simonen, S. Bruemmer, *Characterization of Neutron-Irradiated 300-Series Stainless Steels to Assess Mechanisms of Irradiation-Assisted Stress Corrosion Cracking: Volume 2: Core Components*, EPRI, Palo Alto, CA (2001) 1001497
- [11] C. Pokor, Y. Bréchet, P. Dubuisson, J.-P. Massoud, A. Barbu, *J. Nucl. Mater.* 326 (2004) 19
- [12] D.J. Edwards, E.P. Simonen, S.M. Bruemmer, *J. Nucl. Mater.* 317 (2003) 13
- [13] D.J. Edwards, A. Schemer-kohn, S. Bruemmer, *Characterization of Neutron-Irradiation 300-Series Stainless Steels*, EPRI, Palo Alto, CA (2006) 1009896
- [14] E.A. Kenik, K. Hojou, *J. Nucl. Mater.* 191-194 (1992) 1331
- [15] B. Radiguet, *Etude de la formation d'amas diffuse de solutés sous irradiation dans des alliages modèles ferritiques*, thèse de Doctorat, Université de Rouen (2004)

[16] A. Etienne, *Observation par microscopie ionique en trois dimensions des défauts induits par l'irradiation dans les alliages à base fer*, Rapport de stage Master 2 Recherche, Université de Rouen (2006)

[17] H. Mehrer, *Diffusion in solid metals and alloys*, Landolt-Börnstein - Group III, Ed. Springer-Verlag, Berlin, 26 (1990)

Chapitre 4 : Simulation en dynamique d'amas du dommage intra-granulaire

I. Introduction

L'irradiation neutronique engendre la formation d'amas Ni-Si. Plusieurs mécanismes peuvent expliquer la formation de ces amas. Afin d'obtenir plus d'informations sur de la formation de ces amas, des irradiations aux ions ont été réalisées sur des échantillons de sonde atomique et de MET. Les résultats expérimentaux précédemment présentés montrent la formation d'amas enrichis en Si et Ni et la formation d'amas de DP. L'utilisation du code de dynamique d'amas MFVIC pourrait apporter des informations permettant de faire le lien entre les différents résultats expérimentaux. D'une part, MFVIC peut apporter un complément sur les plus petits amas interstitiels (< 2 nm) et les amas lacunaires difficilement observables en MET. D'autre part, MFVIC peut également apporter des informations complémentaires sur le nombre de DP éliminés sur les puits de défauts pendant l'irradiation, ainsi que sur les concentrations en DP libres, et par conséquent sur la diffusion accélérée des solutés et les couplages de flux. Il est cependant nécessaire de garder à l'esprit que ces données ne sont issues que d'une simulation : les expériences permettent de renforcer le modèle et le modèle permet de donner des informations inaccessibles par ailleurs.

L'utilisation de ce modèle nécessite dans un premier temps de s'assurer que les résultats du modèle sont en accord avec les résultats expérimentaux. Ce travail est présenté dans la première partie de ce chapitre qui s'intéresse aux paramètres utilisés dans le code MFVIC. Ces paramètres sont testés, tout d'abord, dans plusieurs conditions d'irradiation aux neutrons puis ensuite dans les conditions d'irradiation aux ions.

La discussion sur les différents mécanismes envisagés pour la formation des amas enrichis en Ni et Si est présentée dans la seconde partie de ce chapitre. Les résultats expérimentaux décrits dans le chapitre précédents sont interprétés avec l'aide des résultats de la simulation.

II. Paramètres utilisés

Le code MFVIC, décrit dans le chapitre 2, nécessite deux jeux de paramètres d'entrée : les paramètres « matériaux » et les paramètres « irradiation ». Les paramètres « matériaux » sont rappelés dans le tableau IV-1. La calibration des paramètres s'est faite grâce à des résultats expérimentaux obtenus sur des aciers 316E et 304H irradiés aux neutrons dans des réacteurs expérimentaux.

Paramètres		Ajustement Jérôme Garnier	
		304H	316E
E_{mi}	Energie de migration des interstitiels	0,45 eV	0,43 eV
E_{mv}	Energie de migration des lacunes	1,35 eV	1,35 eV
D_{0i}	Coefficient pré-exponentiel pour les interstitiels	$10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
D_{0v}	Coefficient pré-exponentiel pour les lacunes	$0,6 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$0,6 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
E_{fi}	Energie de formation des interstitiels	4,1 eV	4,1 eV
E_{fv}	Energie de formation des lacunes	1,7 eV	1,7 eV
E_{b2i}	Energie de liaison d'un di-interstitiel	0,61 eV	0,61 eV
E_{b2v}	Energie de liaison d'une di-lacune	0,39 eV	0,39 eV
r_{iv}	Rayon de recombinaison entre monomères	0,7 nm	0,7 nm
Z_{1i}^1	Coefficient intervenant dans le facteur de biais des boucles de dislocation pour les interstitiels (Z_i)	81	81
a_{1i}	Paramètre ajustable pour Z_i	0,77	0,77
Z_{1v}^1	Coefficient intervenant dans le facteur de biais des boucles de dislocation pour les lacunes (Z_v)	42	42
a_{1v}	Paramètre ajustable pour Z_v	0,57	0,57
ρ_0	Densité initiale de dislocations	10^{10} m^{-2}	10^{14} m^{-2}
d	Taille de grain	$4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$	$4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$

Tableau IV-1 : Paramètres « matériaux » nécessaires au code MFVIC et leurs valeurs déterminées par J. Garnier [2].

Les paramètres « irradiation » déterminés par C. Pokor [1] et repris par J. Garnier [2] dans le cas d'irradiations aux neutrons dans des réacteurs expérimentaux sont donnés dans le tableau IV-2. Ils sont disponibles pour deux réacteurs expérimentaux : le réacteur BOR-60 à neutrons rapides¹ et le réacteur OSIRIS à flux mixte (neutrons rapides et neutrons thermiques²).

Paramètres	OSIRIS	BOR-60
Efficacité des cascades η	0,30	0,15
$f_i(2)$	0,50	0,50
$f_i(3)$	0,20	0,20
$f_i(4)$	0,05	0,05
$f_v(2)$	0,05	0,10
$f_v(3)$	0,02	0,70
$f_v(4)$	0,02	0,10

Tableau IV-2 : Paramètres « irradiation » dans le cas d'irradiations aux neutrons dans les réacteurs expérimentaux OSIRIS et BOR-60. $f_i(n)$ et $f_v(n)$ sont les fractions d'amas respectivement interstitiels et lacunaires de taille n créés au sein des cascades.

1. Irradiations aux neutrons

De nombreuses données expérimentales, pour des irradiations aux neutrons dans des REP et REB (Réacteur à Eau Bouillante), dans des réacteurs expérimentaux à flux mixte (OSIRIS) et à neutrons rapides (BOR-60 et EBR-II), sont décrites dans la littérature. Des calculs MFVIC ont été effectués dans des conditions similaires afin de comparer les résultats de simulation aux résultats expérimentaux. Quatre séries de calculs ont été effectuées. Les conditions sont reportées dans le tableau IV-3.

¹ Les neutrons rapides ont une énergie comprise entre 0,1 MeV et 50 MeV

² Les neutrons thermiques sont moins énergétiques que les neutrons rapides, leur énergie est inférieure à 10 eV

	REP	REP	Neutrons rapides	Flux mixte
T (°C)	320	275	320	320
Flux (dpa.s ⁻¹)	9,4.10 ⁻⁸	9,4.10 ⁻⁸	9,4.10 ⁻⁷	2,9.10 ⁻⁷
Paramètres « irradiation »	OSIRIS	OSIRIS	BOR-60	OSIRIS

Tableau IV-3 : Conditions d'irradiation aux neutrons utilisées pour les calculs MFVIC.

Le spectre de neutrons du réacteur OSIRIS se rapprochant du spectre de neutrons d'un REP [1], les paramètres « irradiation » η et $f_0(n)$ (où $\theta = i$ ou v) déterminés pour le réacteur OSIRIS sont ceux utilisés pour faire les calculs dans les conditions d'irradiation en REP. De la même façon, les paramètres OSIRIS sont utilisés pour les conditions d'irradiation en REB [3].

Les résultats des simulations sont présentés sur les figures IV-1 et IV-2 respectivement pour l'acier 316E et pour l'acier 304H. Les densités de boucles de Frank ainsi que leur diamètre moyen sont représentés. Globalement, quelles que soient les conditions d'irradiation, la densité expérimentale de boucles de Frank sature rapidement (après 1 dpa) pour atteindre une valeur comprise entre 10^{22} m^{-3} et quelques 10^{23} m^{-3} . La taille observée des boucles semble saturer moins rapidement, les tailles sont comprises entre 5 et 15 nm. Les calculs MFVIC permettent de bien reproduire la tendance en ce qui concerne la densité de boucles de dislocation. La correspondance entre simulation et résultats expérimentaux est moins évidente pour la taille des boucles de Frank. En effet, le modèle a tendance à sous estimer les tailles des boucles interstitielles dans l'acier 316E.

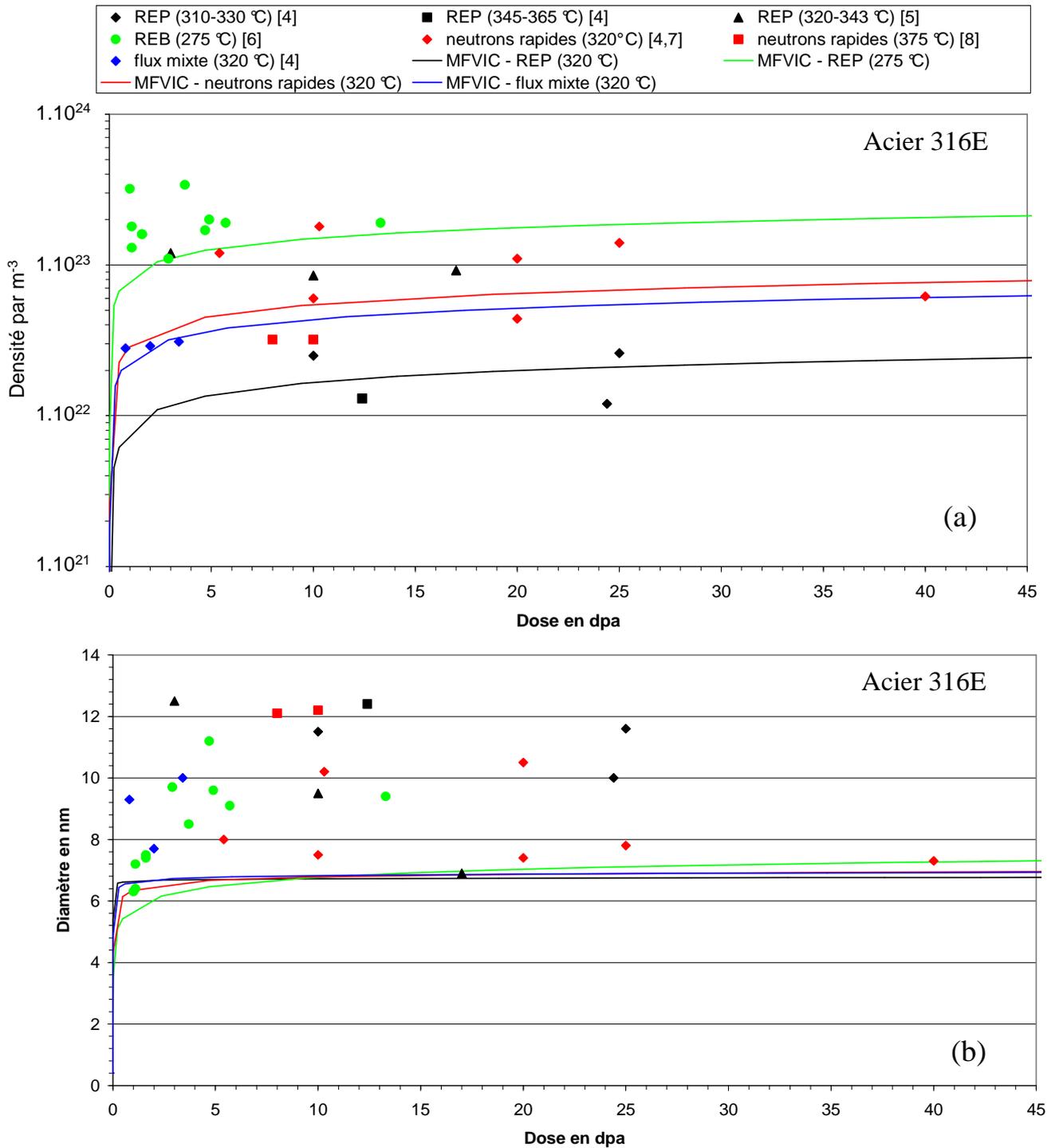


Figure IV-1 : Evolution (a) de la densité de boucles de Frank et (b) de leur taille en fonction de la dose pour l'acier 316E. Les résultats expérimentaux de la littérature [4-8] sont représentés par des points. Les symboles noirs et verts sont associés aux irradiations en REP ou en REB. Les symboles rouges correspondent aux irradiations en réacteur à neutrons rapides et les symboles bleus aux irradiations en réacteur à flux mixte. Les traits pleins correspondent aux résultats de dynamique d'amas.

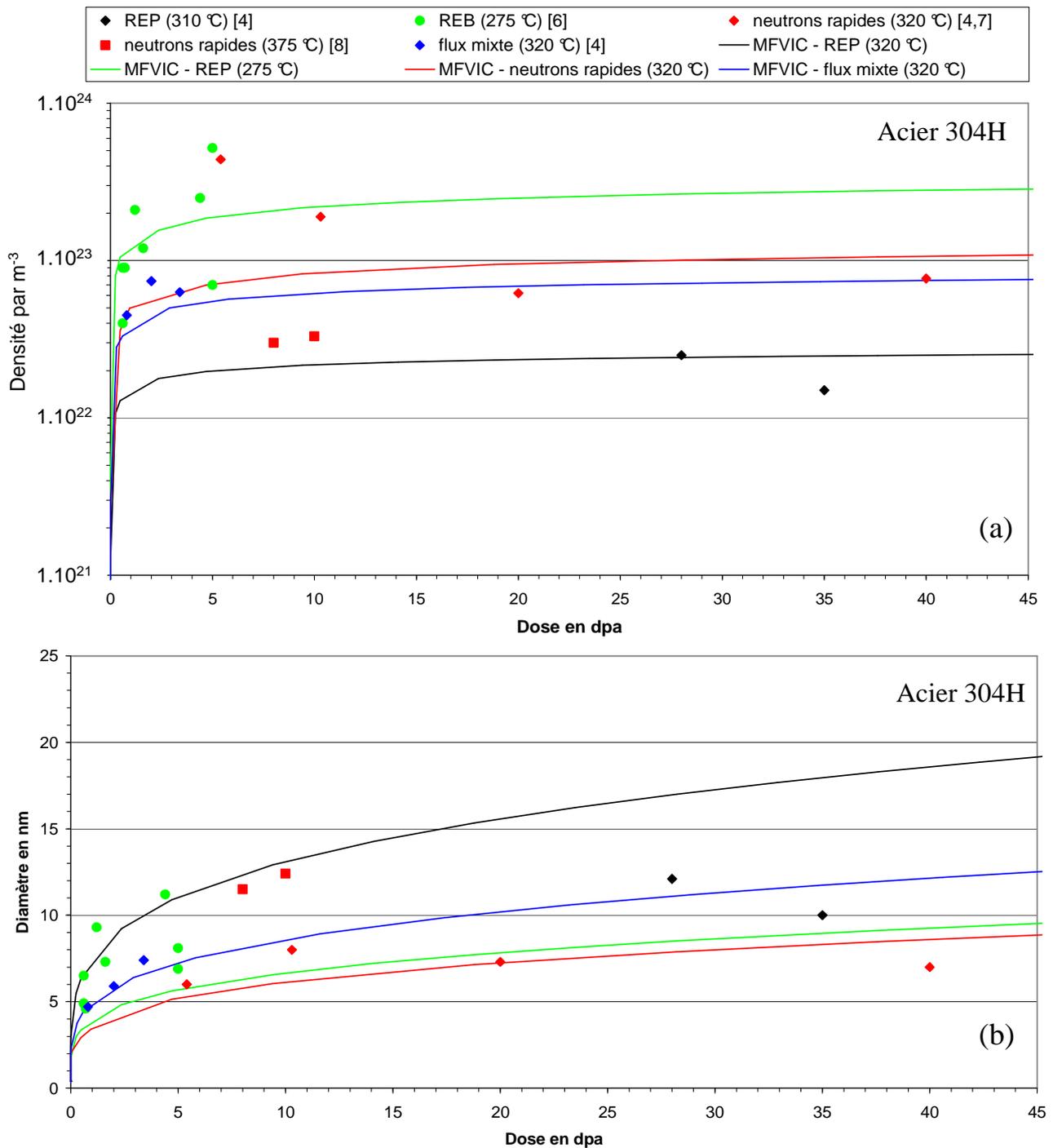


Figure IV-2 : Evolution (a) de la densité de boucles de Frank et (b) de leur taille en fonction de la dose pour l'acier 304H. Les résultats expérimentaux de la littérature [4,6-8] sont représentés par des points. Les symboles noirs et verts sont associés aux irradiations en REP ou en REB. Les symboles rouges correspondent aux irradiations en réacteur à neutrons rapides et les symboles bleus aux irradiations en réacteur à flux mixte. Les traits pleins correspondent aux résultats de dynamique d'amas.

Les résultats expérimentaux concernant les densités de boucles et la capacité des calculs MFVIC à reproduire ces résultats sont d'abord décrits (figures IV-1(a) et IV-2(a)) :

- Effet du matériau : Expérimentalement, peu de différences sont observées entre l'acier 316E et l'acier 304H. La densité de boucles semble légèrement plus élevée dans l'acier 304H mais les différences se trouvent certainement dans les incertitudes expérimentales (non représentées sur les figures IV-1 et IV-2). Les calculs MFVIC reproduisent cette légère différence entre les deux matériaux.

- Effet de la température : Les résultats obtenus pour des neutrons rapides à 320 °C (◆) et à 375 °C (■) permettent d'observer l'effet de la température d'irradiation sur la densité de boucles de Frank. La densité de boucles observée après irradiation à 375 °C est plus faible qu'à 320 °C. Cette tendance est également visible entre les résultats obtenus après irradiation en REP (températures comprises entre 310 et 360 °C -◆) et après irradiation en REB (température de 275 °C -●). D'une manière générale, lorsque la température d'irradiation diminue, la densité de boucles de Frank augmente. Les calculs REP à 320 °C (—) et 275 °C (—) permettent de visualiser l'effet de la température. La tendance est bien reproduite par les calculs MFVIC.

- Effet de flux : A la même température, la principale différence entre des irradiations en REP et en réacteur expérimental à flux mixte est le flux d'irradiation. L'influence du flux est donc visible par comparaison entre les résultats obtenus en REP (◆) et ceux obtenus après irradiation dans OSIRIS (◆). Le flux d'irradiation est environ trois fois plus élevé dans le second cas. La densité de boucles de Frank est légèrement plus élevée après irradiation dans un réacteur à flux mixte. Les calculs MFVIC pour un REP (—) et pour un réacteur à flux mixte (—) reproduisent bien cette différence : lorsque le flux d'irradiation est plus élevé, la densité de boucles de Frank observée est plus élevée.

Les densités de boucles de Frank, quelles que soient les conditions d'irradiation, sont bien reproduites par les calculs MFVIC. La comparaison entre résultats expérimentaux et résultats de simulation pour la taille des boucles est maintenant décrite (figures IV-1(b) et IV-2(b)) :

- Effet du matériau : De même que pour les résultats expérimentaux concernant les densités de boucles, la nature du matériau (acier 304H ou 316E) ne semble pas influencer significativement la taille des boucles de Frank. Les calculs MFVIC ne reproduisent pas cette observation. Dans le cas de l'acier 316E, pour toutes les conditions d'irradiation, le diamètre

moyen calculé des boucles atteint rapidement 7 nm puis sature (après moins de 1 dpa). Les calculs MFVIC pour l'acier 304H ne montrent pas la même tendance. Le diamètre ne semble pas saturer avec la dose et les valeurs de diamètres diffèrent selon les conditions d'irradiation. La densité de dislocations plus élevée dans l'acier 316E pourrait expliquer cette différence. En effet, l'élimination des défauts ponctuels est d'autant plus importante que la densité de dislocations est élevée. Ainsi, la taille des boucles dans l'acier 316E est inférieure à celle des boucles dans l'acier 304H. Dans les deux cas, les tendances diffèrent de celles observées dans la littérature où la saturation de la taille de boucles apparaît après 5-10 dpa.

- Effet de la température : De même que pour les densités de boucles, les résultats obtenus pour des neutrons rapides à 320 °C (◆) et à 375 °C (■) permettent d'observer l'effet de la température d'irradiation sur la taille des boucles. Il apparaît que les boucles sont plus grandes après irradiation à 375 °C (diamètre de 12 nanomètres) qu'après les irradiations à 320 °C (diamètre compris entre 6 et 11 nanomètres). Cette tendance est moins évidente entre les irradiations en REP (températures comprises entre 310 et 360 °C -◆) et après irradiation en REB (température de 275 °C -●). Il apparaît tout de même que lorsque la température d'irradiation augmente, la densité de boucles de dislocations diminue mais leur diamètre augmente. Les calculs MFVIC ne reflètent pas cette tendance pour l'acier 316E. La taille moyenne est identique quelle que soit la température d'irradiation et sous-estime la taille mesurée expérimentalement. Dans le cas de l'acier 304H, il y a une différence de tailles moyennes des boucles entre les calculs REP à 320 °C (—) et les calculs REP à 275 °C (—). Cependant, par rapport aux observations expérimentales, la taille des boucles est sous-estimée à 275 °C et surestimée à 320°C.

- Effet de flux : Il est difficile de conclure quant à un éventuel effet du flux d'irradiation sur la taille des boucles. En effet, la taille des boucles semble saturer pour des doses supérieures à 5 dpa. De plus, les doses après irradiation en REP (◆) et après irradiation en réacteur à flux mixte (◆) sont différentes. Il apparaît tout de même, pour l'acier 316E (à 3 dpa), que la taille des boucles est plus grande lorsque le flux est plus bas. Cette observation est cohérente avec l'effet de température : plus les boucles sont nombreuses, plus elles sont petites. Les calculs MFVIC reproduisent également cet effet de flux pour l'acier 304H, les tailles de boucles sont plus petites pour les irradiations en réacteur à flux mixte (—). Cependant, la taille des boucles après irradiation en REP (—) est surestimée.

Les résultats obtenus par MFVIC montrent une différence avec les observations expérimentales pour la taille des boucles. Les résultats de simulation ne reproduisent pas la saturation en taille des boucles de Frank comme observée dans la littérature. Les effets de température et de flux sont cependant reproduits pour l'acier 304H. Afin de reproduire de façon plus correcte les tailles des boucles de Frank, il serait nécessaire de modifier certains paramètres du code. Cependant, la modification d'un paramètre engendrerait par exemple une variation de la densité de boucles prédite par le modèle. Il faudrait alors modifier plusieurs valeurs du jeu de paramètres du code. Compte tenu du fait que peu (voire pas) de données sur les valeurs existent et que les densités de boucles, les effets de température et les effets de flux étant bien reproduits, les jeux de paramètres sont conservés.

2. Paramètres pour les irradiations aux ions

Ces paramètres ont, dans un premier temps, été utilisés tels quels dans le cas des irradiations aux ions.

a. Paramètres initiaux

Si la différence de particules incidentes n'est pas prise en compte, les seuls paramètres à modifier sont la température et le flux d'irradiation. La température d'irradiation aux ions est de 350 °C et le flux considéré ³, bien plus élevé que pour les irradiations aux neutrons, est de $2,9 \cdot 10^{-4}$ dpa.s⁻¹. Les paramètres « irradiation » d'un réacteur à flux mixte ont été utilisés. Les résultats de MFVIC pour ces paramètres sont représentés sur la figure IV-3.

³ Il est à noter que les irradiations aux ions ont été effectuées à 2 flux d'irradiation différents ($2,9 \cdot 10^{-4}$ et $6,5 \cdot 10^{-4}$ dpa.s⁻¹). Les calculs MFVIC ont tous été réalisés avec un flux de $2,9 \cdot 10^{-4}$ dpa.s⁻¹.

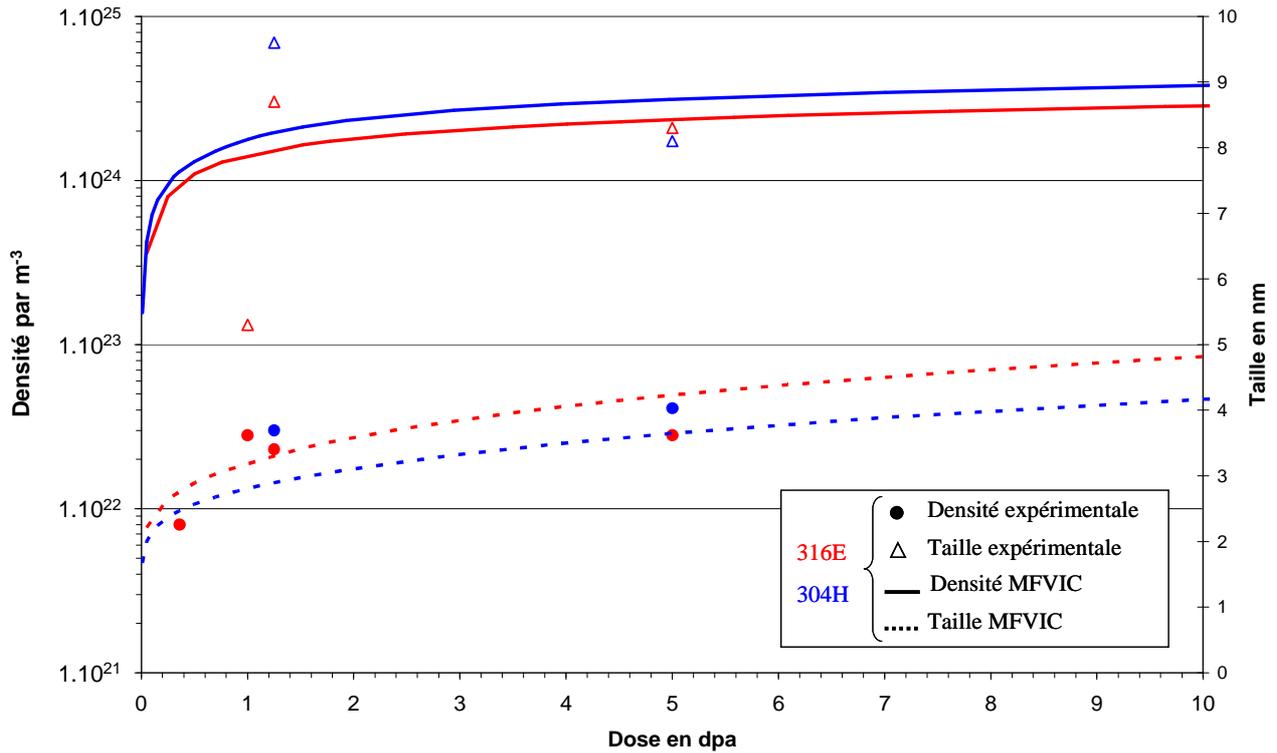


Figure IV-3 : Densité et taille des boucles de dislocation dans l'acier 316E et dans l'acier 304H calculées par MFVIC à partir des paramètres « irradiation » OSIRIS. Ces résultats sont comparés aux observations expérimentales.

La densité de boucles calculée par MFVIC atteint une valeur à saturation supérieure à 10^{24} m^{-3} . Cette valeur est bien au dessus des valeurs obtenues expérimentalement. De même, la taille des boucles calculée par MFVIC est comprise entre 2 et 5 nm. Les tailles déterminées expérimentalement sont de l'ordre de 8 à 10 nm après irradiation à 1 dpa.

Dans ce cas, les calculs MFVIC ne reflètent donc pas du tout les observations expérimentales. Les paramètres utilisés doivent être ajustés pour des irradiations aux ions.

b. Ajustement des paramètres

A priori, les paramètres « matériaux » doivent rester identiques à ceux ajustés par J. Garnier [2], les matériaux utilisés étant les mêmes. Seuls les paramètres « irradiation » sont à ajuster pour les ions. La température et le flux sont fixés par les conditions expérimentales. L'efficacité des cascades η pour des ions Fe^+ de 160 keV est considérée égale à 0,3 [9-11] comme dans le cas des irradiations aux neutrons en REP ou en réacteur à flux mixte. Ainsi, les termes $f_{\theta}(n)$ ont été ajustés de façon à obtenir un bon accord entre simulation et expérience aussi bien en terme de densité que de taille de boucles de Frank. Seuls les paramètres touchant aux interstitiels ont été modifiés. En effet, l'ajout de la modification des paramètres liés aux

lacunes engendrerait un trop grand nombre de paramètres ajustables. De plus, le manque de données ne permet pas d'ajuster le modèle sur les amas lacunaires.

Les valeurs des paramètres qui permettent d'obtenir le meilleur accord sont données dans le tableau IV-4.

Paramètres	Ions Fe ⁺	Neutrons (OSIRIS)
Efficacité des cascades η	0,30	0,30
$f_i(2)$	0,50	0,50
$f_i(3)$	0,02	0,20
$f_i(4)$	0,00	0,05
$f_v(2)$	0,05	0,05
$f_v(3)$	0,02	0,02
$f_v(4)$	0,02	0,02

Tableau IV-4 : Valeurs ajustées de η et $f_{\theta}(n)$ dans le cas des irradiations aux ions Fe⁺ de 160 keV. Les paramètres pour les irradiations aux neutrons en REP sont également rappelés.

Les résultats obtenus à partir de ces paramètres sont présentés et comparés aux valeurs expérimentales sur la figure IV-4.

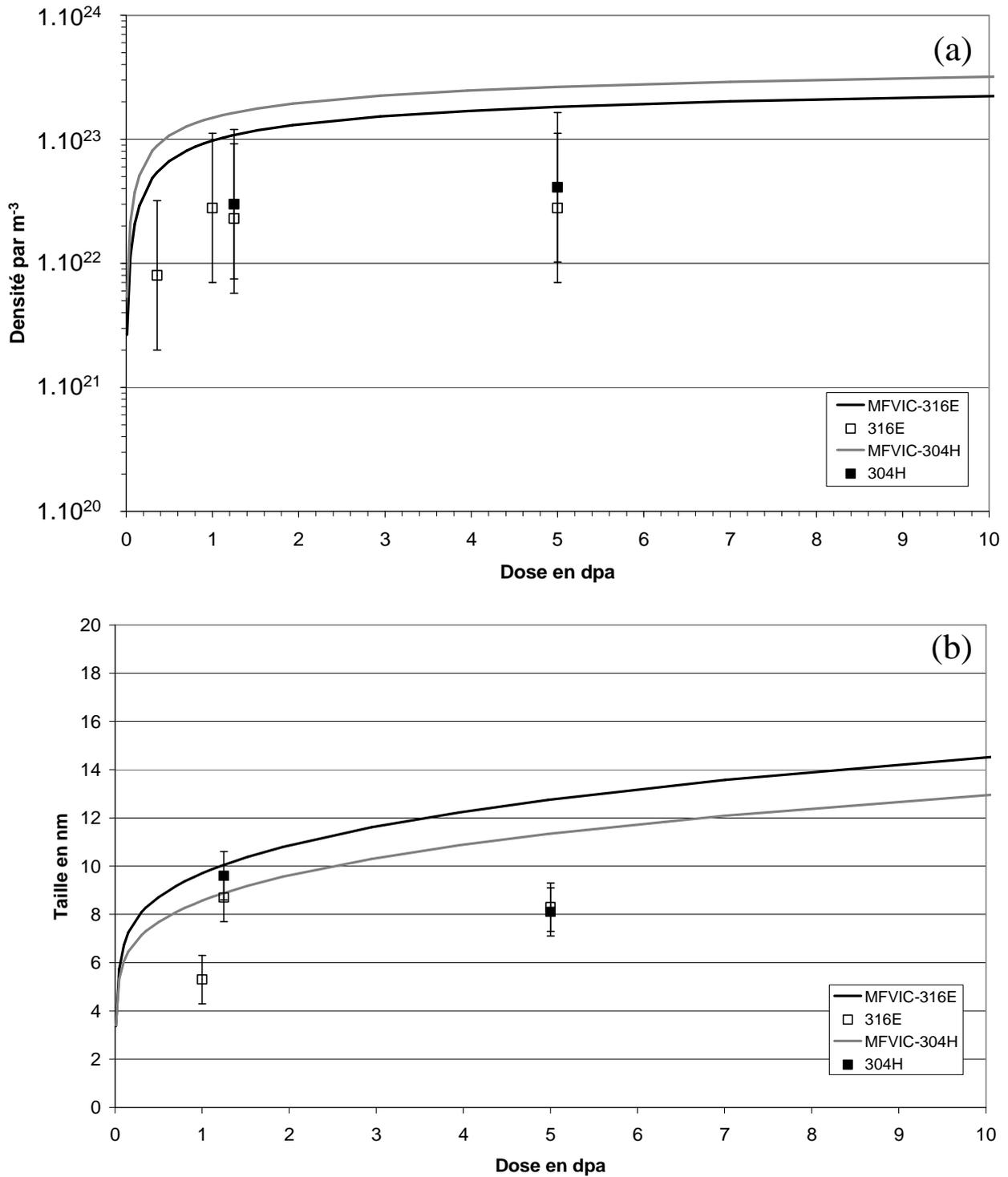


Figure IV-4 : (a) Densité et (b) taille des boucles de dislocation obtenues après ajustement des paramètres « irradiation » dans le cas des irradiations aux ions Fe⁺ de 160 keV. Les résultats des calculs (traits pleins) sont comparés aux résultats expérimentaux (carrés).

Le modèle donne des densités de boucles de l'ordre de 10²³ m⁻³ (figure IV-4(a)). Ces valeurs sont moins d'un ordre de grandeur au-dessus de celles trouvées expérimentalement. Les

incertitudes sur les densités de boucles étant assez importantes, l'accord entre simulation et expérience est satisfaisant.

La taille moyenne des boucles estimée par le modèle croit avec la dose et ne sature pas (figure IV-4(b)), quel que soit le matériau. Ainsi, malgré un bon accord pour une dose de 1,25 dpa, le modèle surestime les tailles moyennes des boucles surtout lorsque la dose augmente (à 5 dpa par exemple). La différence entre expérience et simulation est surtout visible sur les distributions en taille des boucles de dislocation (figure IV-5).

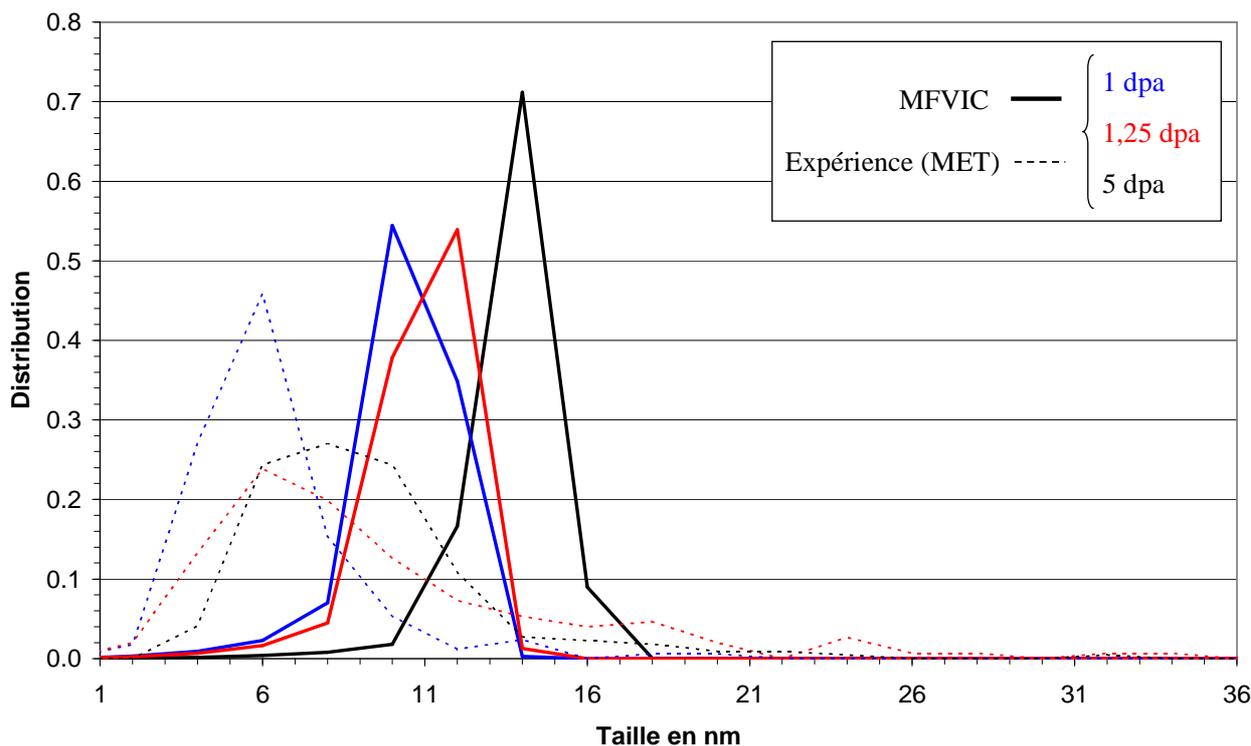


Figure IV-5 : Distributions en taille des boucles de dislocation mesurées expérimentalement et calculées par MFVIC dans l'acier 316E irradié aux ions Fe^+ .

Les distributions calculées par MFVIC sont plus étroites que les distributions expérimentales et sont décalées vers des tailles plus élevées.

Ainsi, les résultats obtenus par MFVIC montrent un bon accord avec les résultats expérimentaux en terme de densité de boucles. Les valeurs de la taille moyenne des boucles ne sont pas exactement reproduites, les valeurs calculées sont plus élevées d'un facteur 2. La différence se situe surtout au niveau des distributions en tailles. Le paragraphe suivant propose des explications concernant ces différences.

c. Discussion concernant les paramètres

Plusieurs raisons sont susceptibles d'expliquer les différences observées entre simulation et expérience.

- Les paramètres « matériaux » : Un intervalle de valeurs pour chaque paramètre a été déterminé d'après les résultats de la littérature par C. Pokor [1]. Les paramètres ont ensuite été ajustés à partir de deux conditions d'irradiation aux neutrons différentes (flux, température et spectre neutronique différents). Pour chaque condition d'irradiation les paramètres « matériaux » et les paramètres « irradiation » (η et $f_0(n)$) ont été ajustés. Les paramètres ont ensuite été testés pour une troisième condition d'irradiation aux neutrons. L'ajustement des paramètres « matériaux » et « irradiation » a été effectué de façon liée. Il est ainsi possible que des incertitudes dans l'ajustement des paramètres « matériaux » soient compensées par d'autres dans les paramètres « irradiation ». Des approximations dans les paramètres « matériaux » permettraient peut être d'expliquer les différences en terme de saturation de la taille des boucles et celles observées pour les irradiations aux ions. Aucune combinaison satisfaisante n'a été obtenue lors de cette étude.
- La mobilité des petits amas de DP : Certains travaux, dans la littérature [12-14], sur des matériaux purs (Ni, Cu), sur des alliages de Ni et Fe-Cr-Ni suggèrent que les petits amas de DP sont mobiles. Dans la version actuelle du code, seuls les monomères sont considérés mobiles. Les amas de taille supérieure ou égale à 2 monomères sont immobiles, ils ne peuvent donc pas aller s'éliminer sur les puits de défauts ou eux-mêmes absorber de petits amas de DP. Ceci pourrait jouer un rôle sur les densités et les tailles moyennes de boucles de dislocation. Des études sont en cours pour introduire cet effet, il est difficile, a priori d'en pressentir les tendances.

d. Conclusion

L'accord entre les résultats expérimentaux et les résultats du modèle ne sont pas parfaits. Le manque de données sur les paramètres « irradiation » et le manque de données expérimentales sur les amas lacunaires ne permettent pas, aujourd'hui (en l'état du modèle), d'ajuster plus que cela le jeu de paramètres.

Cependant, cet accord reste raisonnable. La densité de boucles de Frank calculée par le modèle est globalement du même ordre de grandeur que celle observée en MET. Les tailles des boucles sont légèrement surestimées (facteur 2) par le modèle. Par la suite, le modèle sera

utilisé, avec le jeu de paramètres donné dans le tableau IV-4, afin d'aider à l'interprétation des résultats expérimentaux.

III. Discussion - interprétation des résultats

Comme décrit dans le chapitre 1, l'irradiation peut accélérer la diffusion par l'intermédiaire de la sursaturation de DP. Ainsi, sous irradiation, des phases prévues par la thermodynamique peuvent apparaître en des temps beaucoup plus courts que lors d'un vieillissement thermique à la même température que la température d'irradiation. La sursaturation de DP peut également induire, par l'intermédiaire de couplages entre flux de DP et flux de solutés, la formation de phases non prévues par la thermodynamique, c'est la précipitation induite par l'irradiation. Dans les deux cas, la précipitation peut être soit homogène soit hétérogène. Ainsi, quatre mécanismes peuvent être à l'origine de la formation des amas enrichis en Ni et Si sous irradiation.

- La précipitation homogène accélérée : L'augmentation des coefficients de diffusion par les DP en sursaturation permet d'accélérer la précipitation d'un élément en sursaturation dans la solution solide.

- La précipitation homogène induite : La recombinaison entre interstitiels et lacunes peut être plus importante à proximité de petites hétérogénéités chimiques, dues aux fluctuations de concentration d'origine statistique. Si les recombinaisons sont plus nombreuses au niveau de l'hétérogénéité que dans la matrice, alors la fraction de DP sera plus faible au niveau de l'hétérogénéité, instaurant ainsi un flux de DP. Du fait des couplages entre flux de DP et flux de solutés, la ségrégation, puis la précipitation d'un élément sous-saturé peuvent être induites par l'irradiation [15].

- La précipitation hétérogène accélérée : Les germes des précipités se forment sur des défauts cristallins de façon à réduire l'énergie d'interface et à faciliter la germination. L'irradiation permet d'accélérer la précipitation mais est également responsable de la présence de petits amas de DP sur lesquels viennent germer les précipités.

- La précipitation hétérogène induite : Les DP en sursaturation vont s'éliminer sur les puits de DP. Le couplage entre flux de DP et flux de solutés entraîne une modification de la composition chimique au niveau des puits. La limite de solubilité peut alors être atteinte pour certains solutés au niveau des puits de DP et une nouvelle phase apparaît.

Afin d'apporter des éléments de réponse sur les mécanismes à l'origine de la formation des amas enrichis en Ni et Si, les résultats des irradiations aux ions et de dynamique d'amas sont discutés.

1. Mécanisme homogène ou hétérogène ?

Afin de trancher entre le caractère homogène ou hétérogène du mécanisme de précipitation, il est nécessaire de s'intéresser aux éventuels défauts permettant la précipitation hétérogène. Les irradiations aux ions engendrent la formation d'amas de DP. La comparaison des densités d'amas de défauts et d'amas de solutés pourrait permettre de rejeter la précipitation hétérogène, dans le cas où la densité d'amas de solutés serait très supérieure à la densité d'amas de défauts.

Les amas de DP créés lors des irradiations aux ions Fe^+ peuvent être de nature interstitielle ou lacunaire. D'après les observations faites en MET, la densité d'amas interstitiels est de l'ordre de quelques 10^{22} à $10^{23} m^{-3}$. Les calculs MFVIC permettent de reproduire cette densité (figure IV-6). La présence ou non d'amas lacunaires n'a pas été étudiée en MET. Aussi, les seules informations disponibles sont celles données par le modèle. D'après les calculs MFVIC, leur densité est de l'ordre de $10^{21} m^{-3}$ (figure IV-6).

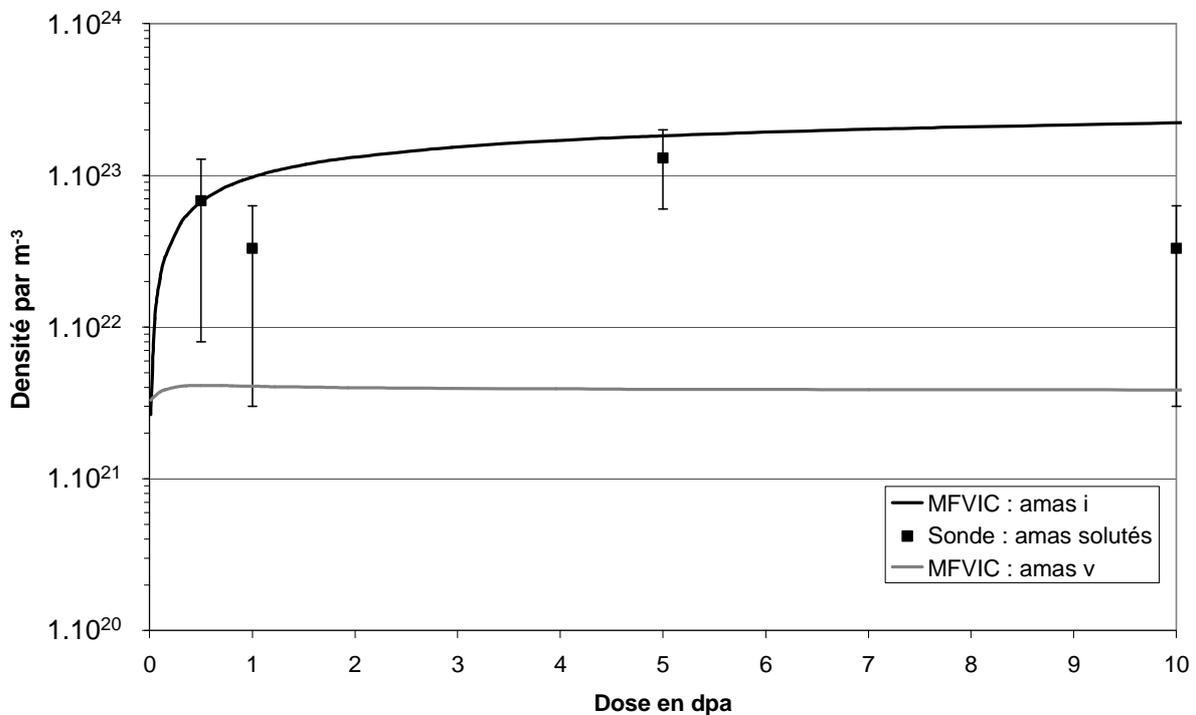


Figure IV-6 : Densités d'amas interstitiels et d'amas lacunaires calculées par MFVIC en fonction de la dose et comparées aux densités d'amas de solutés mesurées en sonde atomique dans l'acier 316E irradié aux ions Fe^+ à 350 °C.

Les densités des amas enrichis en Ni et en Si sont également de l'ordre de quelques 10^{22} à 10^{23} m^{-3} . D'après les densités, si la formation des amas enrichis en Ni et en Si sur les amas interstitiels est possible, il paraît difficile qu'ils soient liés aux amas lacunaires.

Un moyen de confirmer l'hypothèse de la précipitation homogène ou hétérogène serait l'utilisation d'irradiations aux électrons durant lesquelles seules des paires de Frenkel sont créées. L'apparition de précipités dans des conditions où peu d'amas de DP ne se forment pas irait en faveur de la précipitation homogène. Par exemple, d'après des calculs MFVIC, une irradiation aux électrons à 350 °C, avec un flux de $10^{-6} \text{ dpa.s}^{-1}$ pendant 1.10^7 s , crée une densité numérique d'amas interstitiels de l'ordre de 10^{15} m^{-3} et d'amas lacunaires de 10^{19} m^{-3} tout en ayant des fractions de lacunes et d'interstitiels similaires à celles obtenues pendant les irradiations aux ions.

Même s'il n'est donc pas possible de trancher clairement entre les deux mécanismes, la précipitation hétérogène semble privilégiée.

2. Mécanisme accéléré ou induit ?

a. Coefficients de diffusion sous irradiation

Dans le cas où, d'un point de vue thermodynamique, la précipitation serait possible, il est nécessaire que les atomes de solutés aient une mobilité suffisante pour s'agglomérer. Les coefficients de diffusion sous irradiation du Ni, du Si et du Cr ont donc été calculés.

L'évolution de la concentration en défauts ponctuels libres pendant les irradiations aux ions a été calculée grâce à MFVIC. Elle est représentée sur la figure IV-7 pour une irradiation aux ions Fe^+ de 160 keV à 350 °C, avec un flux de $2,9.10^{-4} \text{ dpa.s}^{-1}$, dans l'acier 316E et l'acier 304H. La différence de flux entre les différentes irradiations (de $1,15.10^{-4} \text{ dpa.s}^{-1}$ à $5,3.10^{-4} \text{ dpa.s}^{-1}$) n'engendre qu'une faible différence sur l'évolution de la concentration de défauts ponctuels et est donc négligée.

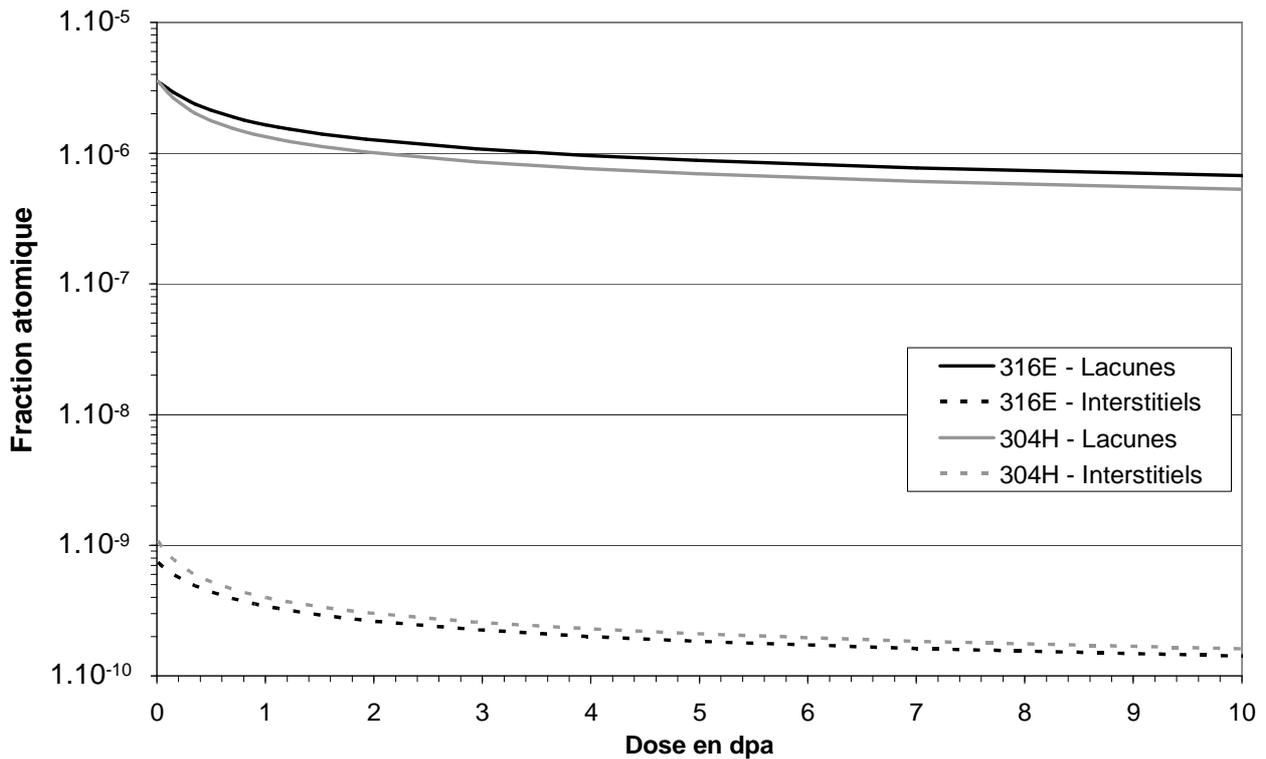


Figure IV-7 : Evolution de la fraction atomique de lacunes et d'interstitiels en fonction de la dose pour une irradiation aux ions Fe^+ de 160 keV ($T = 350\text{ °C}$ et flux de $2,9.10^4\text{ dpa.s}^{-1}$) dans l'acier 316E et l'acier 304H.

Les concentrations en DP diminuent très rapidement après le début de l'irradiation. La taille des échantillons de sonde atomique étant petite, les DP atteignent rapidement les puits de défauts (surfaces). Les interstitiels atteignent plus rapidement les puits puisque leur concentration diminue dès 1.10^{-4} dpa (environ 0,3 s d'irradiation). A 10 dpa, leur concentration atteint $1,4.10^{-10}$ et $1,6.10^{-10}$ respectivement pour l'acier 316E et pour l'acier 304H. Les lacunes, moins mobiles que les interstitiels, atteignent les puits à 7.10^{-3} dpa (soit après 24 s d'irradiation). Leur concentration est de l'ordre de $6,7.10^{-7}$ à 10 dpa dans l'acier 316E. Elle est légèrement plus faible dans l'acier 304H. Les concentrations de DP n'atteignent pas un état stationnaire pendant la durée des irradiations. Cependant, les concentrations de DP restent dans le même ordre de grandeur. Les fractions atomiques de lacunes sont de l'ordre de 10^{-6} alors que celles d'interstitiels sont de l'ordre de 10^{-10} . Les fractions atomiques de DP sont quasiment identiques dans les deux aciers.

Le coefficient de diffusion d'un soluté sous irradiation (D^*) peut ainsi être estimé à partir de l'équation suivante :

$$D^* = D^T \frac{C_v^*}{C_v^T} + \alpha_i D_i C_i^*$$

avec D^T le coefficient de diffusion à la température T hors irradiation, C_v^T la concentration de lacunes à l'équilibre à la température T , D_i le coefficient de diffusion des interstitiels, C_θ^* (avec $\theta = i$ ou v) la concentration de DP sous irradiation et α_i le coefficient d'efficacité pris égale à 0,5 [9].

Les coefficients de diffusion hors irradiation sont calculés à partir des données du tableau IV-5.

	Si	Ni	Cr
D_0 (cm ² .s ⁻¹)	0,07	0,77	10,8
Q (kJ.mol ⁻¹)	243	280,1	291,8

Tableau IV-5 : Facteur pré exponentiel et énergie d'activation de la diffusion du Si, du Ni et du Cr dans le fer γ [16-17].

A partir de ces valeurs, des concentrations en monomères données par MFVIC et des coefficients de diffusion des lacunes et des interstitiels (calculés à partir des énergies de migration utilisées dans le code), les coefficients de diffusion des solutés sous irradiation peuvent être estimés. Les résultats sont reportés dans le tableau IV-6.

		Si	Ni	Cr
D^* (cm ² .s ⁻¹)	Acier 316E	2.10^{-14}	$2,3.10^{-16}$	3.10^{-16}
	Acier 304H	2.10^{-14}	$2,1.10^{-16}$	$2,9.10^{-16}$
D_v^* (cm ² .s ⁻¹)	Acier 316E	2.10^{-14}	$1,7.10^{-16}$	$2,5.10^{-16}$
	Acier 304H	2.10^{-14}	$1,7.10^{-16}$	$2,5.10^{-16}$
D_i^* (cm ² .s ⁻¹)	Acier 316E	$5,6.10^{-17}$	$5,6.10^{-17}$	$5,6.10^{-17}$
	Acier 304H	$3,9.10^{-17}$	$3,9.10^{-17}$	$3,9.10^{-17}$

Tableau IV-6 : Coefficients de diffusion sous irradiation aux ions Fe^+ de 160 keV à 350 °C du Si, du Ni et du Cr (D^) et contribution à ces coefficients des mécanismes lacunaires (D_v^*) et interstitiels (D_i^*).*

Dans les deux aciers, le coefficient de diffusion du Si sous irradiation à 350 °C, est égal à 2.10^{-14} cm².s⁻¹. La contribution des interstitiels pour la diffusion du Si est négligeable, le coefficient de diffusion via les interstitiels (en supposant $\alpha_i = 0,5$) étant dans la gamme 10^{-17}

$\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$. Ce n'est pas le cas pour le Ni et le Cr pour lesquels la diffusion par mécanismes lacunaires et interstitiels sont du même ordre de grandeur.

Les distances parcourues par les atomes de solutés (Si, Ni et Cr) pendant le temps t d'irradiation sont proportionnelles à $\sqrt{D^* t}$. Les distances calculées pour les différentes doses d'irradiation sont données dans le tableau IV-7. Il n'apparaît pas de différence significative entre les deux aciers.

Dose d'irradiation (dpa)	Temps d'irradiation (s)	Distance parcourue (nm)		
		Si	Ni	Cr
0,5	4350	93	10	11
1	8690	132	14	16
5	17240	186	20	23
10	18868	194	21	24

Tableau IV-7 : Distances parcourues par les atomes de solutés lors des irradiations aux ions Fe^+ de 160 keV à 350 °C dans l'acier 316E et dans l'acier 304H.

Durant les irradiations aux ions Fe^+ à la plus basse dose, les ions Si parcourent 93 nm alors que la moyenne des ions Ni et Cr n'est que d'une dizaine de nanomètres. Les analyses en sonde atomique ont révélé, dans les volumes d'aciers irradiés aux ions, que les premiers amas observés sont uniquement enrichis en Si. Ceci est cohérent avec les calculs qui montrent que le Si est le plus rapide et est donc le premier à ségréger. A des doses plus élevées, les amas observés en sonde atomique sont enrichis en Si et en Ni et sont appauvris en Cr. Lors de ces irradiations, les atomes de Si ont parcouru plus d'une centaine de nanomètres. Les atomes de Ni et de Cr se sont eux déplacés d'une quinzaine de nanomètres lors des irradiations à 1 dpa et d'une vingtaine de nanomètres lors des irradiations à 5 dpa.

Le nombre d'atomes de solutés dans une sphère dont le rayon est égal à la distance parcourue par les atomes peut être calculé. Ainsi, dans l'acier 316E, $3,9.10^6$ atomes de Si se trouvent dans une sphère de 132 nm de rayon et 36 000 atomes de Ni dans une sphère de 14 nm de rayon. Ce nombre d'atomes est potentiellement suffisant pour engendrer la formation des amas observés (enrichis à ~ 8 %at. en Si et à ~ 15 %at. en Ni avec une densité de l'ordre de 10^{23} m^{-3}).

La formation des amas par un mécanisme de précipitation accélérée est donc possible et cohérente avec le fait que les amas soient d'abord enrichis en Si.

Cependant, la littérature [18-19] rapporte que la formation de phases riches en Si (phase G ou γ') dans des aciers austénitiques 304 ou 316 est induite par l'irradiation. De plus, les amas observés après irradiation aux ions sont enrichis en Ni et en Si et appauvris en Cr. Ces tendances sont par ailleurs identiques à celles observées au niveau des JG sous irradiation. La modification de la composition des JG est clairement attribuée à un phénomène de ségrégation induite par l'irradiation. Ainsi, la formation des amas enrichis en Ni et en Si a donc probablement une origine induite par l'irradiation. Les effets de la température et du flux d'irradiation doivent alors être compatibles avec cette hypothèse.

b. Effet de température et de flux d'irradiation

- Effet de la température d'irradiation :

D'après les résultats des irradiations aux ions Fe^+ décrits dans le chapitre 3, il semble que l'enrichissement des amas Si-Ni soit stationnaire à partir d'une dose d'irradiation égale à 2-3 dpa (figure III-34). Ainsi, les facteurs d'enrichissement stationnaires, pour des doses supérieures à 3 dpa, peuvent être tracés en fonction de la température (figure IV-8). Dans ce cas, les différences de flux (au maximum d'un facteur 2) sont négligées.

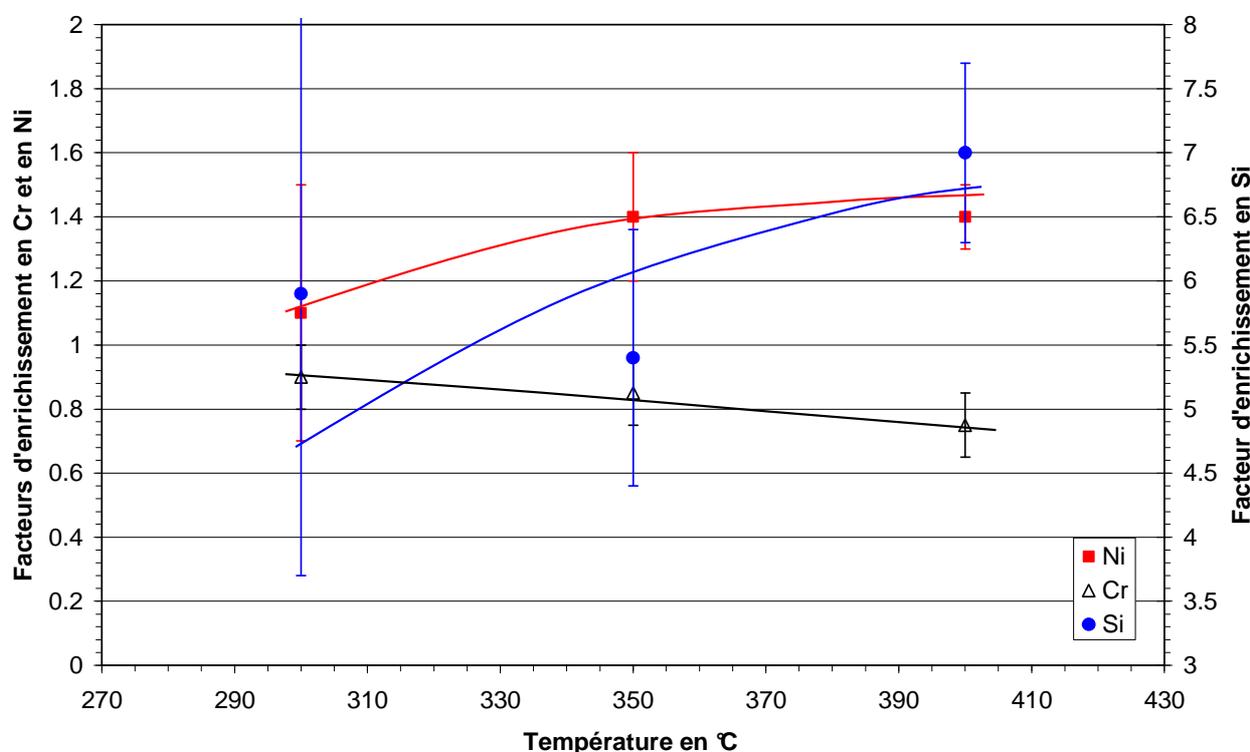


Figure IV-8 : Facteurs d'enrichissement en Ni, Si et Cr en fonction de la température d'irradiation. Les facteurs d'enrichissement à des doses supérieures à 3 dpa sont considérés.

Les facteurs d'enrichissement évoluent en fonction de la température. Lorsque la température augmente, les facteurs d'enrichissement en Ni et en Si augmentent alors que le facteur d'enrichissement en Cr diminue. Cette tendance est cohérente avec un mécanisme de ségrégation induite par l'irradiation. En effet, les taux de ségrégation dépendent de la température. Ainsi, dans le cas où les amas de solutés se formeraient par un mécanisme de ségrégation induite, le taux de ségrégation maximal, dans le cas des irradiations aux ions Fe^+ aurait lieu pour une température supérieure à $400\text{ }^\circ\text{C}$.

- Effet du flux d'irradiation :

Le flux d'irradiation aux neutrons est plus faible ($\sim 10^{-8}\text{ dpa.s}^{-1}$) que celui des irradiations aux ions Fe^+ ($\sim 10^{-4}\text{ dpa.s}^{-1}$). La température d'irradiation est quasiment identique. Les résultats obtenus en sonde atomique montrent que les amas observés après irradiation aux neutrons sont des amas Ni-Si composés de 50 %at. de Ni et de 40 %at. de Si. La teneur en Cr est de l'ordre de 1 %at. Dans ce cas, les facteurs d'enrichissement sont plus élevés que dans le cas des irradiations aux ions. Ainsi, cela suggère que, lorsque que le flux diminue, les taux d'enrichissement stationnaire augmentent.

Or, pour des flux d'irradiation différents, le maximum de RIS ne se produit pas à la même température. La figure IV-9 montre, de façon schématique, l'intensité de la RIS en fonction de la température à des flux différents.

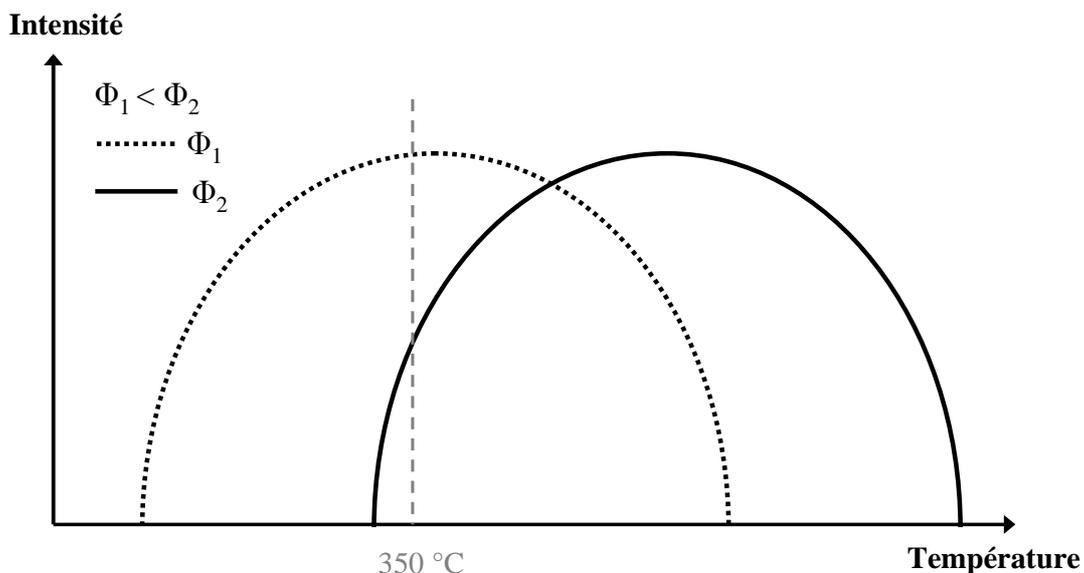


Figure IV-9 : Intensité de la RIS en fonction de la température pour deux flux d'irradiation différents. D'après [20].

Lorsque le flux est plus faible, la courbe d'intensité de la RIS en fonction de la température est décalée vers les basses températures. Pour des irradiations à même température mais à flux différents, les taux de ségrégation seront différents.

Ainsi, dans l'hypothèse de la ségrégation induite par l'irradiation, dans le cas présenté sur la figure IV-9, les variations de température des irradiations aux ions peuvent expliquer une différence de taux d'enrichissement et la différence de flux entre irradiation aux ions et irradiation aux neutrons peut expliquer la différence de composition des amas observés en sonde atomique. Dans ce cas, la précipitation peut être induite homogène ou induite hétérogène.

Dans le cas de la précipitation induite hétérogène, les nombres de DP s'éliminant sur les puits de DP doivent également être compatibles.

c. Nombre de défauts ponctuels éliminés sur les puits

Le nombre de défauts ponctuels créés par l'irradiation qui se recombinent ou qui vont s'éliminer sur les différents puits de défauts peut être calculé à partir des résultats donnés par MFVIC. Dans le cas des puits fixes, le nombre de DP s'éliminant sur un type de puits par unité de volume pendant un intervalle de temps Δt est donné par :

$$N_{10}^{\text{puits}} = \int_t^{t+\Delta t} K_{10}^{\text{puits}} C_{10} dt$$

où K_{10}^{puits} est le taux d'élimination sur les puits, défini dans le chapitre 2.

De même, le nombre de recombinaisons par m^3 pendant Δt s'écrit :

$$N_R = R_{iv} \int_t^{t+\Delta t} C_{10} C_{10'} dt$$

où R_{iv} est le taux de recombinaison, également défini dans le chapitre 2.

Enfin, le nombre de DP éliminés sur les amas de défauts ponctuels (interstitiels et lacunaires) est donné par :

$$N_{10}^x = \sum_{n=2} C_{nx} \int_t^{t+\Delta t} \frac{\sum_{n=2} C_{nx} \beta_{nx}^{10}}{\sum_{n=2} C_{nx}} dt$$

où $x = i$ ou v et β_{nx}^{10} est le taux de capture des amas i ou v de taille n .

Dans le cas de l'acier 316E irradié aux ions Fe⁺ à 350 °C, le nombre de défauts recombinés ou éliminés sur les différents puits par m³ calculé par MFVIC est représenté, dans le cas des interstitiels, sur la figure IV-10. Les tendances sont identiques dans le cas des lacunes.

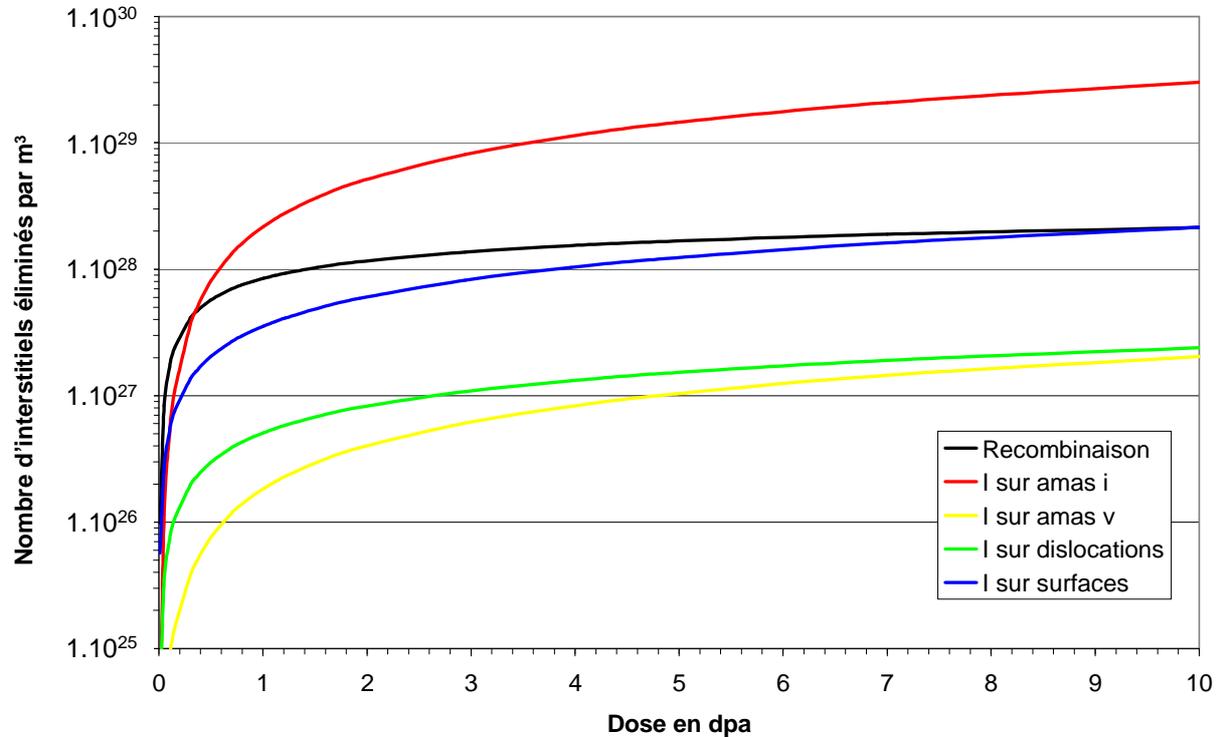


Figure IV-10 : Nombre d'interstitiels éliminés par m³ en fonction de la dose dans l'acier 316E.

Les défauts ponctuels sont majoritairement éliminés sur les amas interstitiels. Le nombre de défauts ponctuels éliminés croît rapidement jusqu'à une dose d'environ 1 dpa pour ensuite croître moins rapidement. Le nombre de DP éliminés sur les amas interstitiels est de l'ordre de quelques 10²⁹ m⁻³. Le nombre de ceux éliminés sur les surfaces ou qui se recombinent est environ un ordre de grandeur plus faible. Les DP éliminés sur les dislocations ou les amas lacunaires sont minoritaires, environ 10²⁷ m⁻³.

Le nombre de DP, lacunes et interstitiels, s'éliminant sur les amas interstitiels, calculé à partir de MFVIC est donné dans le tableau IV-8. Les résultats sont comparés au nombre moyen d'atomes de solutés en excès (Si et Ni) ou en défaut (Cr) dans les amas de solutés observés en sonde atomique. Ces nombres sont calculés en tenant compte de la taille moyenne et de la composition moyenne des amas obtenues à partir des résultats de sonde atomique.

<i>Echantillons</i>	<i>Calculs MFVIC</i>		<i>Sonde atomique</i>		
	N_{li}^i	N_{lv}^i	Nb Si	Nb Ni	Nb Cr
<i>316-0,5</i>	$2,3 \cdot 10^5$	$2,3 \cdot 10^5$	13	0	0
<i>316-1</i>	$5,3 \cdot 10^5$	$5,2 \cdot 10^5$	64	7	- 42
<i>316-5</i>	$7,9 \cdot 10^5$	$7,8 \cdot 10^5$	36	22	- 20
<i>316-10</i>	$8,5 \cdot 10^5$	$8,4 \cdot 10^5$	–	–	–
<i>316-10-BT</i>	$1,5 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^5$	20	17	- 22
<i>316-5-HT</i>	$4,3 \cdot 10^6$	$4,2 \cdot 10^6$	41	38	- 26

Tableau IV-8 : Comparaison entre les nombres d'interstitiels et de lacunes éliminés sur les amas interstitiels, par amas, et les nombres d'atomes de solutés présents dans les amas de solutés, par amas. Les calculs MFVIC ont été effectués à 300, 350 ou 400 °C selon la température d'irradiation.

Pour toutes les conditions d'irradiation, le nombre d'atomes de solutés en excès ou en déficit dans les amas de solutés est bien inférieur au nombre de lacunes et d'interstitiels qui s'éliminent sur les amas interstitiels. Par conséquent, l'enrichissement en Ni et en Si ainsi que l'appauvrissement en Cr, par un mécanisme de couplage de flux entre les atomes de solutés et les DP est possible. Compte tenu du nombre de DP éliminés, très supérieur au nombre d'atomes de solutés présents dans les amas, ce mécanisme peut être à l'origine de la formation des amas même pour une intensité de couplage faible (environ 1 atome pour 10^4 DP).

Ainsi, le mécanisme de précipitation induite hétérogène explique très bien les résultats expérimentaux même s'il n'est pas totalement possible d'exclure un mécanisme homogène.

IV. Conclusion

La première partie de ce chapitre avait pour but de vérifier les paramètres utilisés dans MFVIC et de paramétrer le modèle dans le cas des irradiations aux ions. En utilisant les paramètres existants, MFVIC permet de reproduire les bonnes tendances en ce qui concernent les amas interstitiels dans le cas des irradiations aux neutrons. Dans le cas des irradiations aux

ions, les paramètres irradiations ont dû être ajustés de façon à reproduire les observations expérimentales sur les amas de DP interstitiels. L'ajustement des paramètres permet d'obtenir un accord raisonnable entre résultats expérimentaux et résultats de simulation pour les densités d'amas interstitiels. Une différence est observée en ce qui concerne les tailles moyennes des amas de DP.

La deuxième partie de ce chapitre était consacrée à l'interprétation des résultats expérimentaux à l'aide des résultats de MFVIC.

Les résultats expérimentaux et l'apport de MFVIC tendent à favoriser le mécanisme de précipitation induite hétérogène sur les boucles de Frank. Tout d'abord, les densités de boucles de Frank sont du même ordre de grandeur que celles des amas de solutés. Ensuite, les effets de température et de flux d'irradiation sont compatibles avec un mécanisme de précipitation induite. De plus, les nombres de défauts d'éliminant sur les amas de DP sont également compatibles avec un mécanisme de précipitation induite sur les amas interstitiels. Enfin, comme nous le verrons dans le chapitre suivant, dédiés à l'étude des aciers à grains ultrafins, les amas sont constitués des mêmes éléments que ceux amenés aux JG par ségrégation induite par l'irradiation.

Bibliographie du chapitre 4

- [1] C. Pokor, *Caractérisation microstructurale et modélisation du durcissement des aciers austénitiques irradiés des structures internes des réacteurs à eau pressurisée*, thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble (2002)
- [2] J. Garnier, *Déformation sous flux des aciers austénitiques des structures internes des réacteurs à eau pressurisée*, thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble (2007)
- [3] C. Pokor, communication privée
- [4] C. Pokor, Y. Thebault, J.P. Massoud, M. Delnondedieu, D. Loizard, P. Dubuisson, J. Kocik, E. Keilova, E. Lemaire, N. Ligneau, *Fontevraud 6: Contribution of Materials Investigations to improve the Safety and Performance of LWRs* (2006)
- [5] D. Edwards, F. Garner, E. Simonen, S. Bruemmer, *Characterization of Neutron-Irradiated 300-Series Stainless Steels to Assess Mechanisms of Irradiation-Assisted Stress Corrosion Cracking: Volume 2: Core Components*, EPRI, Palo Alto, CA (2001) 1001497
- [6] D.J. Edwards, E.P. Simonen, S.M. Bruemmer, *J. Nucl. Mater.* 317 (2003) 13
- [7] D.J. Edwards, A. Schemer-Kohn, S. Bruemmer, *Characterization of Neutron-Irradiated 300-series Stainless Steels*, EPRI, Palo Alto, CA (2006) 2009896
- [8] C. Pokor, Y. Bréchet, P. Dubuisson, J.-P. Massoud, A. Barbu, *J. Nucl. Mater.* 326 (2004) 19
- [9] B. Radiguet, A. Barbu, P. Pareige, *J. Nucl. Mater.* 306 (2007) 104
- [10] D.J. Bacon, A.F. Calder, F. Gao, *J. Nucl. Mater.* 251 (1997) 1
- [11] C. Domain, J. Ruste, C.S. Becquart, *Etude par simulation numérique du dommage d'irradiation: Application au fer pur et aux alliages fer-cuivre*, Rapport EdF HT-41/97/010/B (1998)
- [12] N.V. Doan, R. Vascon, *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B : Beam Interactions with Materials and Atoms* 135 (1998) 207
- [13] N.V. Doan, *J. Nucl. Mater.* 283-287 (2000) 763
- [14] V.A. Borodin, A.I. Ryazanov, *J. Nucl. Mater.* 256 (1998) 47
- [15] P. Bellon, G. Martin, *Solid State Phenomena*, 30-31 (1993) 107

- [16] *Handbook of chemistry and Physics*, 61st edition, Ed. R.C. Weast, CRC Press (1980-81)
- [17] *Diffusion in solid metals and alloys, Landolt-Bornstein*, Ed. H. Mehrer, Springer-verlag; Vol. 26 (1990)
- [18] P.J. Maziasz, *J. Nucl. Mater.* 205 (1993) 118
- [19] S.J. Zinkle, P.J. Maziasz, R.E. Stoller, *J. Nucl. Mater.* 206 (1993) 266
- [20] E. Meslin-Chiffon, *Mécanismes de fragilisation sous irradiation aux neutrons d'alliages modèles ferritiques et d'un acier de cuve : amas de défauts*, thèse de Doctorat, Université de Rouen (2007)

Chapitre 5 : Les aciers austénitiques à grains ultrafins

I. Introduction

Comme décrit dans les précédents chapitres, l'irradiation modifie la microstructure des aciers austénitiques inoxydables. Parallèlement aux transformations intragranulaires, la composition des joints de grains est également modifiée par ségrégation induite par l'irradiation. Ainsi, les joints de grains sont appauvris en Cr et enrichis en Ni et en Si. Comme décrit dans le chapitre 1, le mécanisme complexe de l'IASCC trouve son origine dans ces évolutions de la microstructure. Certaines études montrent que seule la simultanéité de ces différentes modifications de la microstructure permet de provoquer ce phénomène. Ainsi, chaque changement microstructural pris séparément ne permet pas de mener à de l'IASCC [1,2]. Par conséquent, il est possible que la suppression ou la modification de l'une de ces composantes puisse permettre de le supprimer ou du moins de le limiter. L'objectif de cette partie du travail était donc d'élaborer un matériau plus résistant à l'irradiation et de tester la stabilité de sa microstructure.

L'élaboration d'un matériau à grains ultrafins, dont les perspectives d'utilisation dans de nombreux domaines [3] sont prometteuses, semble être une solution adéquate pour augmenter la résistance à l'irradiation. En effet, dans un matériau à grains ultrafins, la surface de joints de grains, donc de puits de défauts, est bien plus élevée que dans un matériau classique. L'élimination des DP est donc accentuée, ce qui pourrait limiter leur agglomération au sein des grains, réduire la concentration de DP susceptibles de faire diffuser les solutés et diminuer les flux de DP par unité de surface de JG réduisant ainsi les phénomènes de ségrégation intergranulaire. Il est, a priori, raisonnable de s'attendre, dans un tel matériau, à une diminution des dommages intra et intergranulaires provoqués par l'irradiation [4-7].

En parallèle, la densité de joints de grains ¹ étant plus élevée, la probabilité d'interception d'un joint de grain dans un volume de sonde atomique n'est plus négligeable et l'observation

¹ La densité de joints de grains est définie, par analogie avec la densité de dislocations, en $m^2/m^3 = m^{-1}$.

à l'échelle atomique de la ségrégation intergranulaire induite par l'irradiation devient donc possible.

L'élaboration d'un acier austénitique inoxydable à grains ultrafins est décrite dans la première partie de ce chapitre. La microstructure obtenue est décrite dans la partie 2. Enfin la stabilité sous vieillissement thermique et sous irradiation de l'acier à grains ultrafins a été étudiée. Les résultats sont présentés dans les parties 3 et 4.

II. Elaboration d'un acier austénitique à grains ultrafins

1. Introduction

De nombreuses techniques d'élaboration de matériaux à grains ultrafins, qui ne seront pas détaillées ici, existent, tels que l'électrodéposition, l'utilisation de réactions chimiques ou encore le broyage mécanique [3,8].

La méthode utilisée lors de ce travail est la déformation plastique intense (DPI). Cette méthode consiste à déformer plastiquement un matériau jusqu'à un taux de déformation important (compris en 10 % et 10000 %), facilement contrôlé par les conditions de déformation [3,8]. Elle permet d'obtenir des matériaux nanostructurés dont la taille de grains est comprise entre quelques dizaines de nm et 1 μm . Les deux principaux avantages de cette méthode sont (i) la possibilité d'obtenir un matériau dense (non poreux) et (ii) la bonne ductilité des matériaux obtenus par DPI [8].

Il existe plusieurs techniques d'élaboration par DPI, généralement inspirées des techniques de déformation traditionnelles [9]. Sans entrer dans les détails et sans être exhaustif, l'Accumulative Roll Bonding (ARB) ou le Continuous Cyclic Bending (CCB) sont, par exemple, des techniques dérivées du laminage. L'Equal Channel Angular Pressing (ECAP), le Twist Extrusion (TE) ou encore le Cyclic Extrusion Compression (CEC) sont des techniques inspirées de l'extrusion. Enfin, contrairement aux autres techniques, la torsion sous haute pression (HPT²) n'est, quant à elle, inspirée d'aucun procédé classique de déformation. Les deux techniques les plus couramment utilisées et à partir desquelles un grand nombre de résultats a été obtenu sont l'ECAP [10] et l'HPT [11]. C'est cette dernière technique qui a été utilisée lors de ce travail pour élaborer un acier austénitique à grains ultrafins.

² En anglais : HPT : High Pressure Torsion

2. La torsion sous pression (HPT)

a. Principe

Développée dans les années 80, la torsion sous haute pression a d'abord été mise en place pour étudier les transformations de phases sous fortes déformations ainsi que l'évolution de la structure et la température de recristallisation après de fortes déformations plastiques [11]. A partir des années 90, la HPT a permis l'élaboration de nanostructures homogènes avec des joints de grains fortement désorientés [12,13].

L'échantillon, sous la forme d'un disque de quelques centaines de micromètres d'épaisseur, est placé entre deux enclumes (figure V-1).

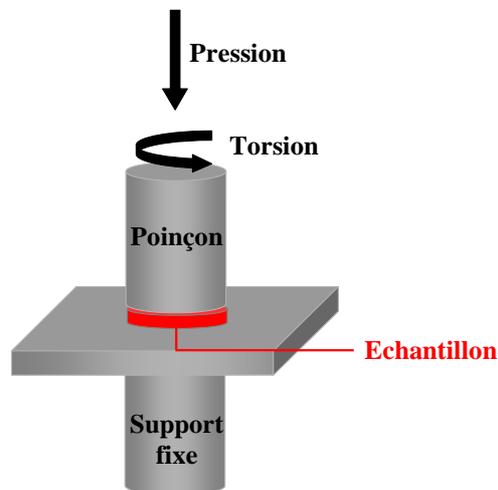


Figure V-1 : Schéma de principe de la torsion sous pression (HPT).

L'une des deux enclumes est fixe (support fixe) tandis que la deuxième peut tourner sur elle-même (poinçon). Une forte pression, de l'ordre de quelques GPa est appliquée entre les deux enclumes de façon à maintenir l'échantillon sous une forte pression hydrostatique. La rotation du poinçon entraîne la déformation par cisaillement de l'échantillon grâce aux forces de friction entre l'échantillon et les enclumes. Grâce aux conditions de pression hydrostatique et malgré les valeurs élevées de déformations atteintes, l'échantillon est déformé sans fissuration [8,11].

La déformation équivalente ε_{eq} , calculée à partir de la déformation par cisaillement, est donnée par la relation suivante [8] :

$$\varepsilon_{eq} = \frac{2 \pi n}{e \sqrt{3}} r$$

où n est le nombre de tours, e l'épaisseur de l'échantillon et r la distance par rapport au centre de l'axe de rotation.

Comme le montre la relation précédente, le taux de déformation dépend de la position par rapport au centre de l'axe de rotation. La déformation est nulle au centre du disque et est maximale à sa périphérie. Les échantillons obtenus présentent donc un gradient de déformation le long de leur rayon. Les microstructures généralement observées sont présentées dans le paragraphe suivant.

b. Exemples de microstructures obtenues après déformation

La déformation plastique intense permet d'obtenir des matériaux avec une faible dispersion de taille de grains (à r donné), dont la taille moyenne peut être inférieure à la centaine de nanomètres. La microstructure d'un échantillon de Fe déformé par HPT ($\epsilon_{eq} \sim 240$) est montrée sur la figure V-2 [14].

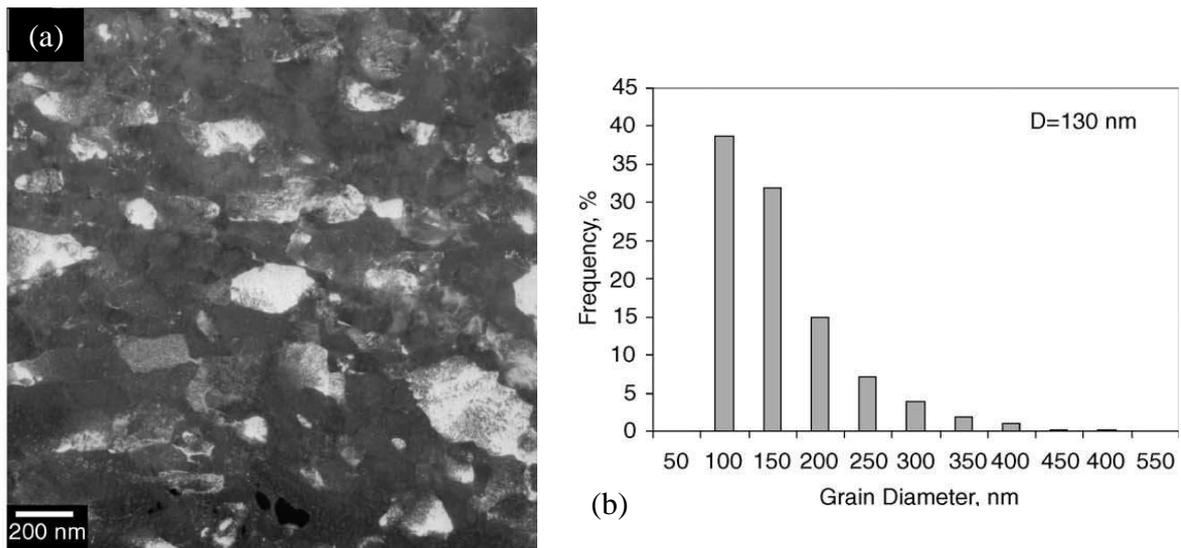


Figure V-2 : (a) Image MET en champ sombre d'un échantillon de Fe déformé par HPT (5 tours, $P=5$ GPa) ainsi que (b) la distribution en taille des grains correspondante [14].

L'évolution de la structure de grains peut être suivie grâce à des études par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD³). La figure V-3 présente des cartographies EBSD pour du Ni pur déformé par HPT en fonction du taux de déformation [8].

³ En Anglais : EBSD : Electron Back Scattered Diffraction

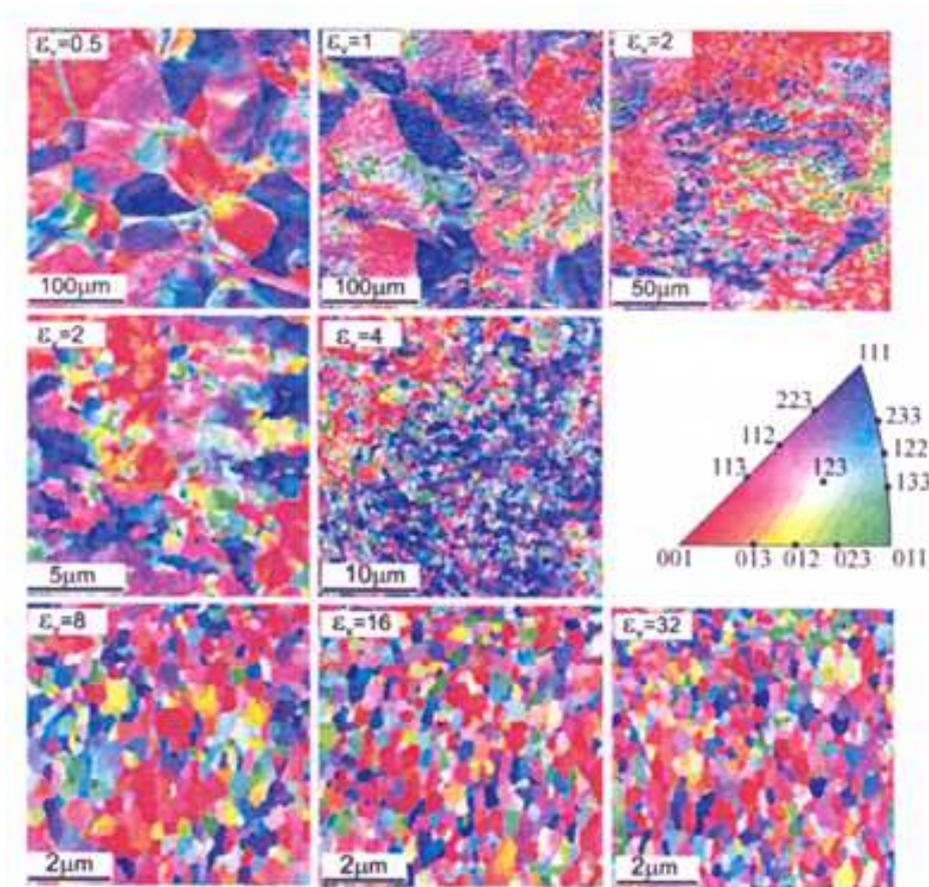


Figure V-3 : Cartographies EBSD de l'orientation cristallographique d'un échantillon de Ni pur, déformé par HPT à différents taux de déformation ($\epsilon_{eq} = 0,5 - 1 - 2 - 4 - 8 - 16 - 32$). Les différentes couleurs correspondent à la nature des plans parallèles au plan de l'image [8].

A faible déformation ($\epsilon_{eq} = 0,5$), les grains initiaux sont clairement visibles. Lorsque la déformation augmente ($\epsilon_{eq} = 1 - 2$), des fluctuations d'orientation au sein des grains sont observées. Ces fluctuations mettent en évidence la fragmentation des grains par la formation de cellules de dislocations à l'intérieur des grains initiaux. En effet, la déformation plastique intense induit la création d'une forte densité de dislocations réparties de façon hétérogène dans le matériau et tendant à s'organiser en parois pour former des cellules de dislocations. La taille de ces cellules diminue avec la déformation alors que leur désorientation augmente ($\epsilon_{eq} = 4$). Enfin, lorsque la déformation devient suffisamment importante ($\epsilon_{eq} = 8$), les domaines cristallographiques sont séparés par des joints clairement visibles et la structure de grains initiale a disparu. La microstructure obtenue est typique d'une texture de déformation par cisaillement (texture et forme des grains). Le matériau alors obtenu est nanostructuré ou à grains ultrafins, bien que certains auteurs préfèrent ne pas parler de grains ni de joints de grains pour ces matériaux. En effet, les frontières entre les domaines cristallographiques ne sont pas des joints de grains classiques mais des arrangements de dislocations. Le terme joints

de grains hors équilibre est donc souvent employé [15]. Au-delà d'un certain taux de déformation, la taille de grains ne varie plus avec l'augmentation de la déformation ($\varepsilon_{eq} = 16 - 32$). Un régime de saturation est alors atteint, comme le montre la figure V-4 [16].

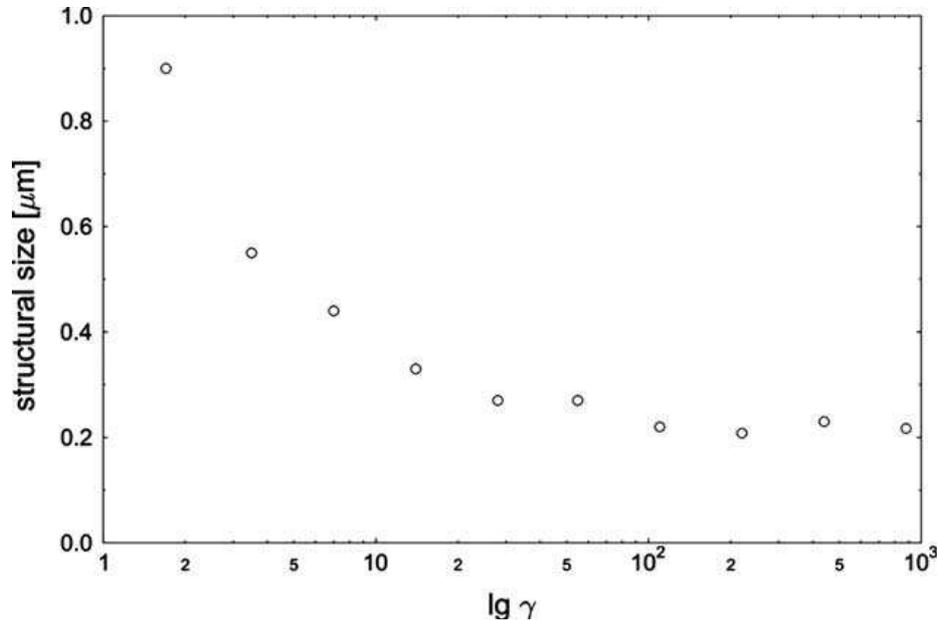


Figure V-4 : Evolution de la taille des domaines en fonction de la déformation par cisaillement $\gamma = \varepsilon_{eq} \sqrt{3}$, (échelle logarithmique) pour un échantillon de Cu déformé par HPT à 2 GPa à température ambiante [16].

La taille de grains à saturation dépend surtout de la température de déformation, mais également de la structure et de la composition du matériau. Des études menées sur du fer pur, un acier ferritique et un acier austénitique [8] montrent une différence de microstructure notamment de taille de grains ($\emptyset_{\text{Fer pur}} > \emptyset_{\text{Ferritique}} > \emptyset_{\text{Austénitique}}$) entre les trois échantillons après déformation dans les mêmes conditions ($\varepsilon_{eq} = 32$, dans le régime de saturation). La principale différence est la proportion d'éléments d'addition, nulle dans le cas du fer pur, de 19,8 % et de 41,5 % dans l'acier ferritique et dans l'acier austénitique respectivement.

c. Conditions d'élaboration

Dans le cadre de ce travail, des pastilles d'acier 316E et d'acier 304H ont été nanostructurées par HPT en collaboration avec Dr. R. Valiev de l'Institut of Physics of Advanced Materials (Ufa, Russie) [11].

Les conditions de déformation sont reportées dans le tableau V-1.

	Acier 316E	Acier 304H
Diamètre de la pastille (mm)	20	11
Epaisseur de la pastille (mm)	0,5	0,5
Pression (GPa)	5	6
Nombre de tours	5	5
Température de déformation	ambiante	ambiante
Déformation ϵ_{eq} maximale	363	200

Tableau V-1 : Conditions de déformation des aciers 316E et 304H par HPT.

Les taux de déformation des aciers austénitiques élaborés sont supérieurs à 10000 %. D'après les résultats de la littérature [8], la microstructure obtenue devrait être dans le régime de saturation de la structure déformée.

3. Conclusion partielle

La déformation plastique intense par torsion sous pression permet d'obtenir un matériau dont la microstructure atteint l'échelle de la centaine de nanomètres. Les échantillons obtenus sont généralement « massifs » et ne présentent pas de fissure due à la déformation. Deux matériaux à grains ultrafins (304H et 316E) ont été élaborés par cette méthode. Les deux échantillons d'aciers austénitiques déformés sont a priori dans le régime de saturation de la microstructure. Leur microstructure après déformation a été étudiée par différentes techniques expérimentales. Les résultats sont présentés dans la partie suivante.

III. Microstructure des aciers austénitiques à grains ultrafins

La microstructure des aciers 316E et 304H déformés (notés respectivement 316-HPT et 304-HPT) a été étudiée grâce à différentes techniques expérimentales : MET, spectroscopie Mössbauer, diffraction de rayons X (DRX) et éventuellement sonde atomique tomographique. La spectroscopie Mössbauer et la DRX sont présentées en annexe 4. Les échantillons analysés par différentes techniques ont été prélevés, dans la mesure du possible, à des distances similaires par rapport au centre de la pastille. Pour un matériau donné (figure V-5), les zones en bord de pastille (périphérie) ont été privilégiées. Notons que la comparaison entre les deux

aciers n'est pas possible car les échantillons de l'acier 304-HPT sont prélevés à une distance au centre plus petite du fait de la différence de taille des pastilles.

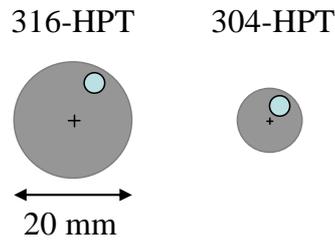


Figure V-5 : Schémas représentant les pastilles de 316-HPT et 304-HPT. Les ronds bleus indiquent les zones où ont été prélevés, dans la mesure du possible, les échantillons.

Les résultats des différentes études sont présentés ci-dessous.

1. Acier 316-HPT

- Microscopie électronique en transmission

Dans un premier temps, la microscopie électronique en transmission a été utilisée afin d'estimer la taille des grains. Une image MET en champ sombre ainsi que la distribution en taille des grains dans l'acier 316-HPT sont présentées sur la figure V-6.

Les grains sont équiaxiaux, du moins dans le plan de la pastille. La taille de grains moyenne est de l'ordre de 40 nm. Cette valeur est cohérente avec les résultats trouvés dans la littérature où une taille de grains moyenne de 30 nm a été observée pour un acier austénitique similaire déformé par HPT à température ambiante [8].

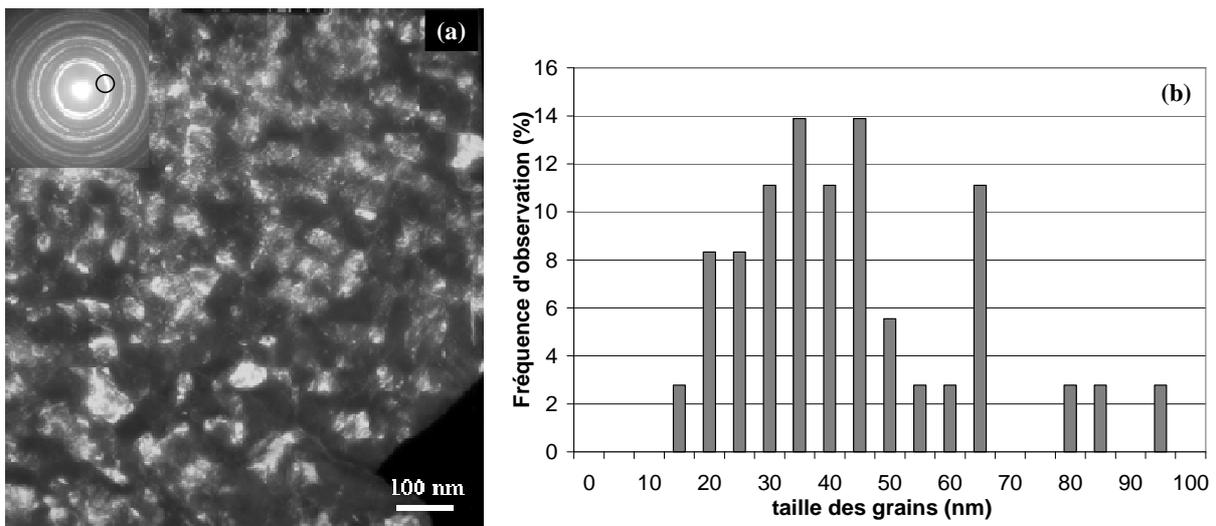


Figure V-6 : (a) image MET en champ sombre et (b) distribution en taille des grains de l'acier 316-HPT.

Le cliché de diffraction, représenté sur la figure V-7, se présente sous la forme de cercles concentriques, indiquant que toutes les orientations cristallographiques sont présentes du fait de la petite taille de grains.

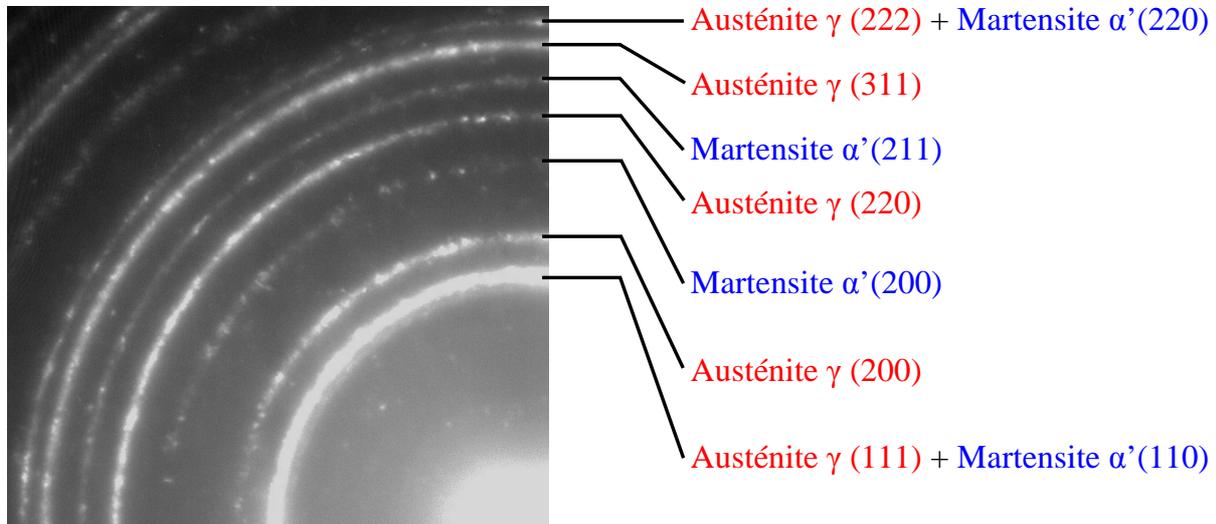
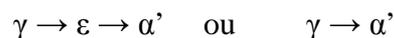


Figure V-7 : Partie du cliché de diffraction de l'acier 316-HPT. Les anneaux de l'austénite et de la martensite α' sont indexés.

En plus des cercles correspondants aux plans atomiques de la structure austénitique (cubique à faces centrées), des cercles appartenant à une structure cristallographique différente apparaissent. Ils correspondent aux plans (220), (211) et (220) de la martensite α' .

En effet, l'acier 316E (ainsi que l'acier 304H qui sera décrit par la suite) est un acier austénitique métastable à température ambiante⁴. Sous l'effet d'une déformation plastique intense, l'austénite métastable peut se transformer en martensite. Le détail des mécanismes de la transformation martensitique est donné en annexe 5.

Deux phases martensitiques peuvent apparaître : la phase ϵ , hexagonale compacte et non ferromagnétique et la phase α' , proche du cubique centré et ferromagnétique [18]. Deux mécanismes de formation de la martensite peuvent être observés, dépendant de la composition de l'acier et de la température :



⁴ Le caractère stable d'un acier austénitique peut être déduit du critère Δ établi par Post et Eberly [17]. Si $\Delta = (\%Ni + 0,5 \times \%Mn + 35 \times \%C - 0,083 \times \%Cr + 1,5 \times \%Mo - 20)^2 - 15$ est positif alors l'austénite est considérée comme stable. Les calculs montrent que $\Delta(304) = -3,6$ et $\Delta(316) = -1,95$. Les deux aciers étudiés sont métastables.

De nombreuses études [19-22] montrent la formation de martensite dans les aciers 304 et 316 sous déformation plastique intense. La plupart montre la présence de martensite α' et ε après déformation selon le mécanisme $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$, cependant les quantités de martensite ε (inférieures à 10 %) sont relativement faibles comparées à la martensite α' [19]. Il est difficile de conclure, uniquement avec le cliché de diffraction, sur la présence de martensite ε .

▪ Diffraction des rayons X

L'échantillon 316-HPT a également été étudié en diffraction de rayons X (DRX) afin de confirmer la présence de martensite et d'essayer de quantifier la fraction volumique de cette phase. Cette technique peut également donner des informations sur la taille des grains.

Le diffractogramme RX obtenu après déformation est présenté sur la figure V-8 et est comparé à celui de l'acier 316E avant déformation.

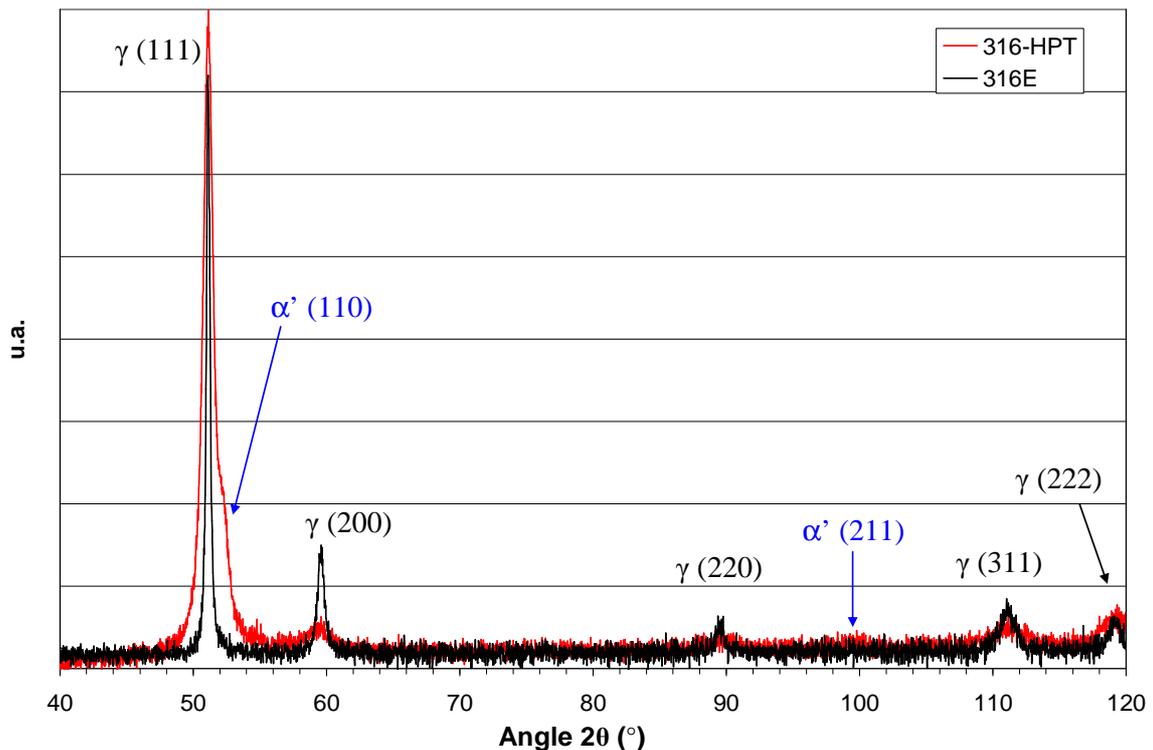


Figure V-8 : Diffractogrammes RX de l'acier 316 avant déformation (316E) et après déformation (316-HPT).

La comparaison entre les deux diffractogrammes montre :

- Un élargissement des pics qui indique une diminution de la taille des objets diffractants et/ou la présence de contraintes internes.
- L'apparition de pics caractéristiques de la martensite α' .

- L'absence de pics caractéristiques de la martensite ϵ .
- Le rapport d'intensité des différents pics de la phase γ est différent après déformation, ce qui suggère que le matériau est texturé.

La présence de martensite α' après déformation est visible grâce à l'apparition des pics caractéristiques de cette structure, en particulier le pic α' (110). La position de ce pic est proche de celle du pic γ (111) de l'austénite, ainsi, le pic α' (110) apparaît comme un épaulement sur le pic γ (111). Les pics de DRX peuvent être modélisés par une combinaison linéaire d'une gaussienne et d'une lorentzienne (fonction de type pseudo-Voigt) [23]. Ainsi, il est possible de séparer les deux contributions (austénitique et martensitique) comme le montre la figure V-9.

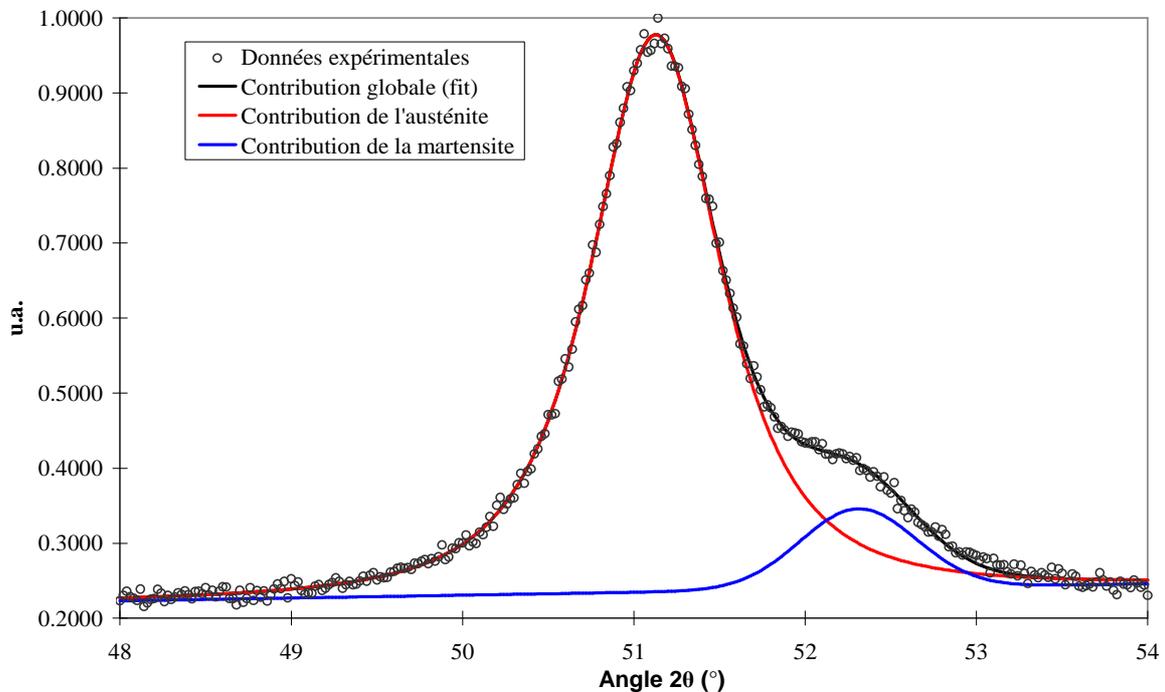


Figure V-9 : Pics γ (111) et α' (110) du diffractogramme RX de l'acier 316-HPT. Les deux contributions sont séparées en modélisant les pics par une combinaison linéaire du type pseudo-Voigt.

L'aire intégrée sous les pics et donc la fraction de martensite peuvent alors être calculées. Le calcul utilisé ici pour obtenir le pourcentage de martensite est donné dans l'annexe 5.

La valeur obtenue n'est cependant qu'une estimation. En effet, la déformation par HPT peut faire apparaître une texture d'orientation cristalline. Les diffractogrammes de la figure V-8 montrent que la déformation engendre une différence de rapport entre les aires intégrées des pics. Cette différence pourrait être expliquée par une texturation dans la direction $\{111\}$ de

l'austénite lors de la déformation. La présence d'une telle texture introduit un biais dans les calculs. En effet, la texture engendre une modification de l'intensité relative des pics. Cela peut conduire à une sous estimation du pourcentage de martensite présent dans l'échantillon comme déjà observé dans certaines études [22,25]. Le pourcentage de martensite dans l'acier 316-HPT, calculé à partir du diffractogramme, est de l'ordre d'une vingtaine de pourcents.

▪ Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer a été utilisée en complément de la DRX, pour estimer la fraction volumique de martensite α' . La martensite α' étant ferromagnétique, son signal diffère de celui de l'austénite (paramagnétique). Il est ainsi possible de remonter au pourcentage de martensite α' à partir des spectres Mössbauer. La spectroscopie Mössbauer a également été utilisée par certains auteurs pour obtenir des informations sur la structure à proximité des joints de grains et sur la diffusion dans les matériaux nanostructurés [11, 24].

Le spectre de l'échantillon 316-HPT (figure V-10) est ajusté à l'aide de deux contributions :

- Une contribution paramagnétique (singulet) dont les paramètres hyperfins correspondent à ceux de l'austénite,
- Une contribution magnétique (sextuplet) à raies larges, correspondant à des atomes de fer dans un environnement magnétique à la température d'analyse.

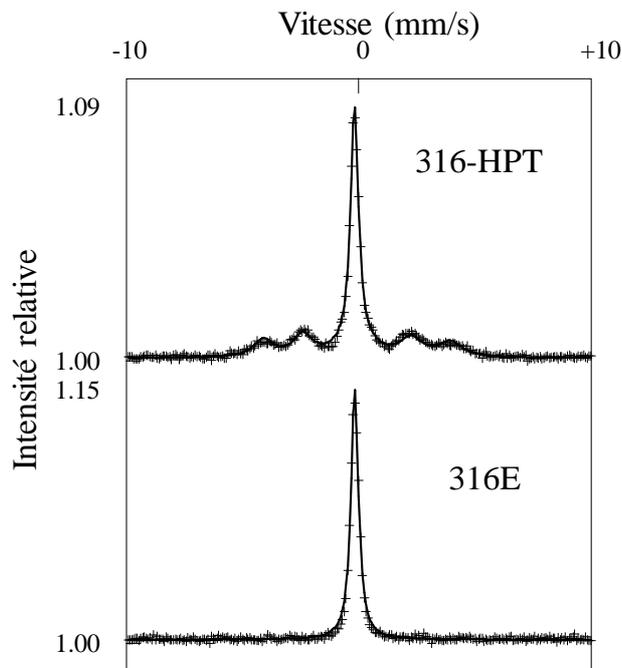


Figure V-10 : Spectres Mössbauer à température ambiante de l'acier 316 avant et après déformation plastique intense.

Le spectre de l'acier 316E n'est constitué que de la contribution paramagnétique de l'austénite. Pour les deux spectres, le déplacement isomérique du singulet paramagnétique est égal à $-0.13 \pm 0.02 \text{ mm.s}^{-1}$.

La comparaison des deux spectres montre que la déformation par HPT conduit à une transformation d'une partie de l'austénite en une phase magnétique à la température ambiante. Cette phase magnétique correspond vraisemblablement à la martensite α' révélée par la DRX et le MET. La largeur importante des raies Mössbauer est attribuée à la petite taille des cristaux ou/et à la présence de nombreux défauts. Le champ hyperfin associé au sextuplet est de 24,9 T. Les intensités intégrées du singulet et du sextuplet représentent 53% et 47% respectivement. Dans l'hypothèse où les facteurs Lamb-Mössbauer sont les mêmes pour les deux phases, cela suggère qu'environ la moitié des atomes de fer se trouve dans un environnement magnétique après déformation.

La différence obtenue sur les mesures de quantification de la martensite par DRX et par spectroscopie Mössbauer peut avoir plusieurs origines :

- Le pourcentage de martensite présent dans l'échantillon est considéré comme égal au pourcentage de la contribution magnétique sur le spectre (intensité intégrée). La structure de la phase martensitique étant différente de celle de l'austénite, il est possible que les facteurs Lamb-Mössbauer soient différents pour les deux phases. Cette différence n'est pas prise en compte dans les calculs de pourcentage de martensite. Néanmoins, les deux phases étant cristallines et de compositions chimiques similaires, il est peu probable qu'une telle différence existe.
- Comme mentionné précédemment, la texture engendrée par la déformation plastique intense introduit un biais dans les mesures quantitatives sur les diffractogrammes de rayons X.
 - Sonde atomique tomographique

L'acier 316-HPT a finalement été étudié en sonde atomique. L'objectif ici est de caractériser chimiquement les joints de grains.

La composition globale des deux volumes analysés est donnée dans le tableau V-2. Quelques différences apparaissent entre la composition mesurée et la composition nominale. Les

concentrations en C et en Mo sont légèrement plus basses que celles attendues. A l'inverse, la concentration en Si est plus élevée.

Elément	C	P	Si	Cr	Ni	Mo	Mn	Cu	Co	V
% at.	0,14	0,04	1,51	18,2	9,32	0,72	1,29	0,11	0,18	0,07
2 σ	0,01	0,01	0,03	0,1	0,06	0,02	0,03	0,01	0,01	0,01
Nominale	0,25	0,048	1,34	17,7	10,02	1,30	1,13	0,21	0,113	-

Tableau V-2 : Composition globale mesurée en sonde atomique de l'acier 316-HPT comparée à la composition nominale. Le fer est le complément.

Dans les volumes obtenus, environ 300 nm de longueur cumulée, plusieurs joints de grains ont certainement été interceptés (une dizaine en moyenne). Cependant, comme le montre la figure V-11, aucun enrichissement ou appauvrissement en soluté sur un joint de grain n'est visible.

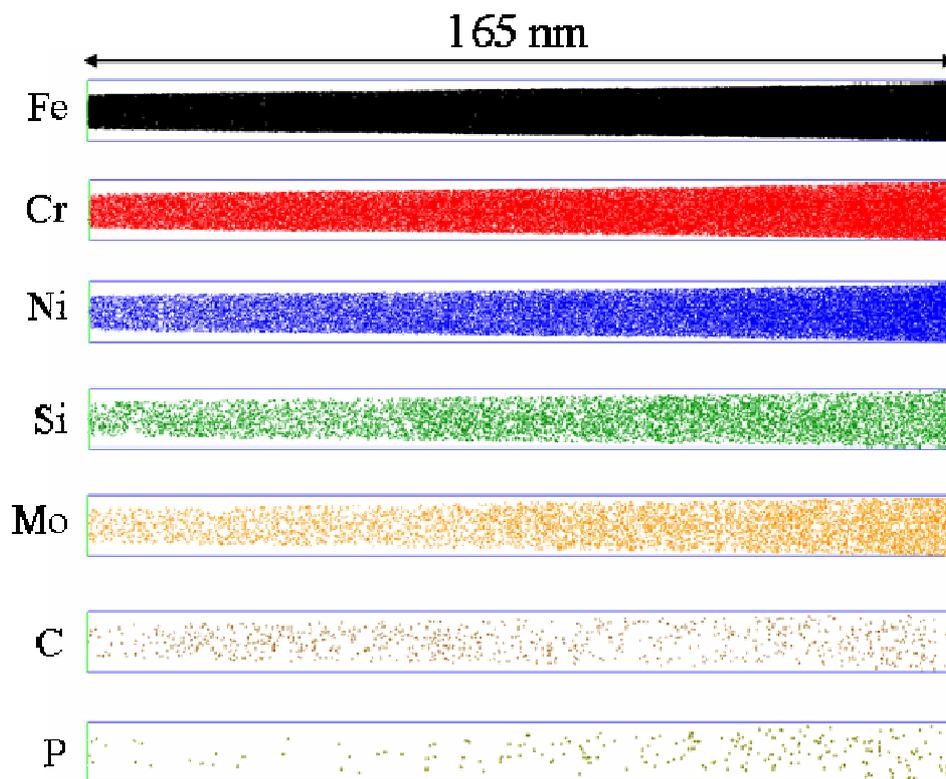


Figure V-11 : Répartition des éléments dans l'acier 316-HPT. Seuls les principaux éléments et les éléments susceptibles de ségréger aux joints de grains sont représentés.

Seul un léger enrichissement en P (qui atteint environ 1,2 % at.) est visible dans une des expériences (figure V-12). Cet enrichissement pourrait être une ségrégation au niveau d'un

joint de grain. Des profils de concentration à travers cette zone enrichie montrent qu'aucun autre élément n'est enrichi ou appauvri à cet endroit.

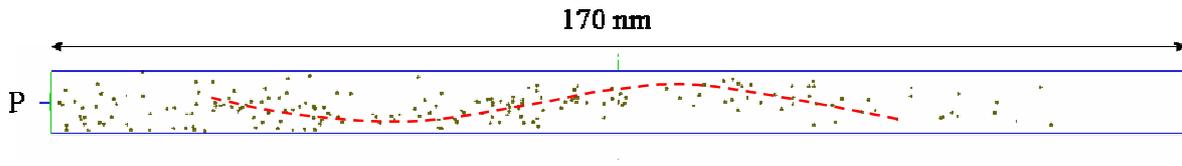


Figure V-12 : Répartition des atomes de P dans l'acier 316-HPT. Un enrichissement, indiqué par le trait en pointillés rouge, pourrait être le signe de la présence d'un joint de grain.

Ces observations indiquent que la composition des joints de grains de l'acier 316-HPT ne diffère pas de celle de la matrice. Ceci diffère de certains résultats de la littérature concernant la composition de joints de grains dans des aciers austénitiques classiques [26]. Ces études (EDX et sonde atomique) montrent que les joints de grains sont enrichis en Cr et en éléments d'addition (C, P, Mo...). Dans notre cas, la composition chimique des joints de grains peut s'expliquer par le fait que :

- Les joints de grains présents dans un matériau déformé par DPI sont des joints de grains hors équilibre. Leur composition peut donc être différente des joints de grains d'équilibre présents dans des matériaux classiques.
- La déformation par HPT a eu lieu à température ambiante, limitant toute diffusion des solutés. Ainsi, les joints de grains formés lors de la déformation n'ont pas eu suffisamment de temps pour atteindre leur composition d'équilibre.

2. Acier 304-HPT

▪ Microscopie électronique en Transmission

La microstructure de l'acier 304-HPT est différente de celle observée dans l'acier 316-HPT. Les observations en MET (figure V-13) montrent une microstructure avec des grains de tailles et de formes hétérogènes. La taille de grains est supérieure à 100 nm. Cette différence avec l'acier 316-HPT est due certainement au fait que les pastilles de MET sont ici prélevées plus près du centre de l'échantillon. La déformation est donc moindre. Il est difficile de donner une valeur moyenne, les grains ayant des formes très différentes et n'étant pas équiaxiaux.

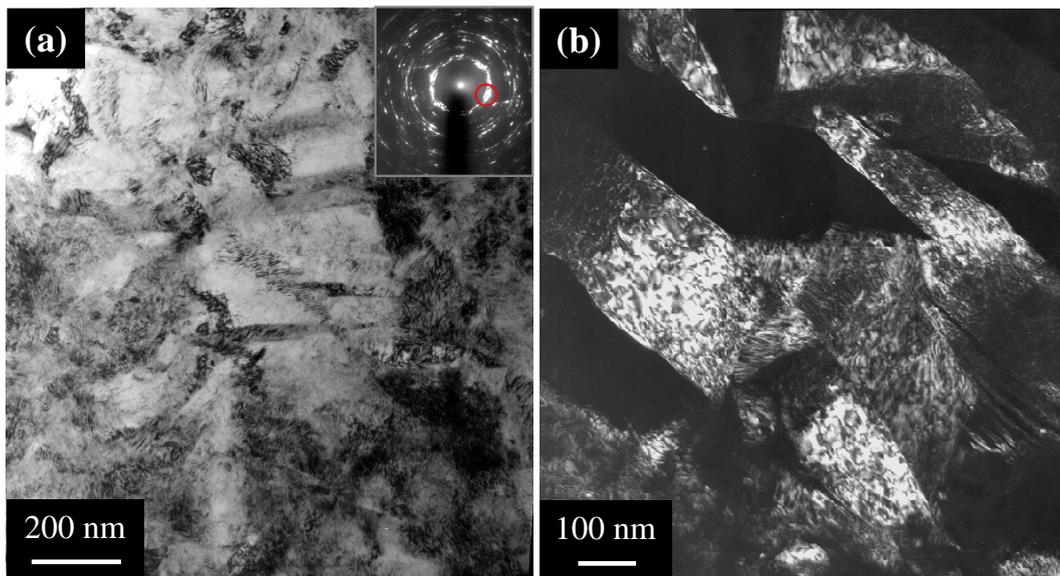


Figure V-13 : (a) Image en champ clair de l'acier 304-HPT et le cliché de diffraction correspondant, (b) image en champ sombre utilisant les réflexions indiquées par le cercle rouge sur le cliché de diffraction.

Les anneaux des clichés de diffraction (figure V-14) ne sont pas continus. Ceci est dû à la taille de grains plus grande que dans l'acier 316-HPT. De plus, une série d'anneaux supplémentaires est visible par rapport aux clichés de diffraction obtenus sur l'acier 316-HPT. Ces anneaux proviennent d'une troisième structure cristalline, la structure hexagonale de la martensite ϵ .

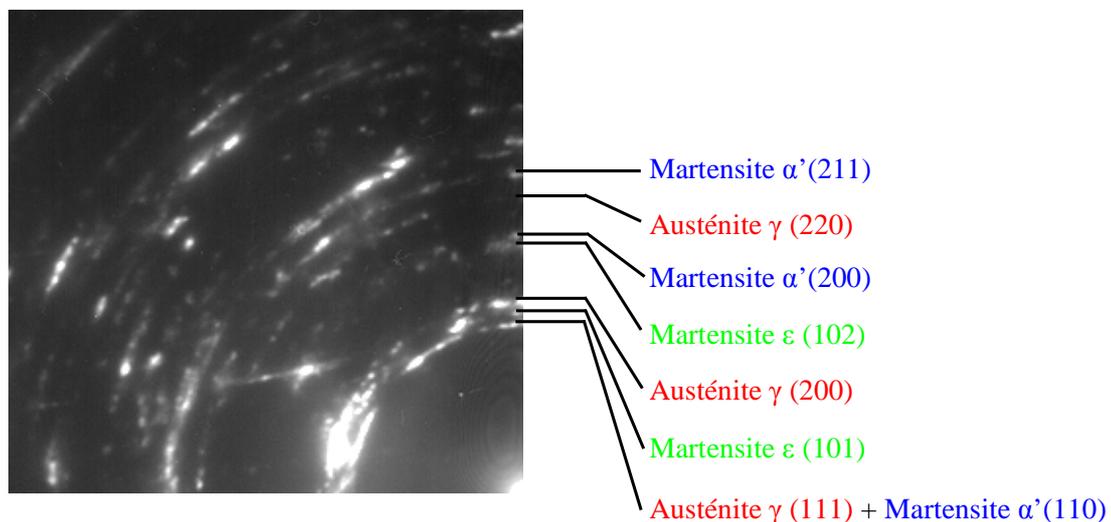


Figure V-14 : Zoom sur une partie d'un cliché de diffraction obtenu sur l'acier 314-HPT. Les anneaux caractéristiques de l'austénite, de la martensite α' et de la martensite ϵ sont visibles.

Notons également que l'acier 304H contient une faible proportion de ferrite α , dont la structure cristalline est très proche de celle de la martensite α' . Ainsi, les anneaux correspondant à α' peuvent également correspondre à la ferrite.

▪ Diffraction de rayons X

Les diffractogrammes de l'acier 304 avant et après déformation sont présentés sur la figure V-15. Ils confirment la présence de la phase hexagonale (ϵ) de la martensite. L'acier 304H contenant de la ferrite, son diffractogramme est composé des pics caractéristiques de l'austénite mais également d'un pic correspondant aux plans (110) de la ferrite α . Comme pour les clichés de diffraction obtenus en MET, les pics de α' et α se superposent. La comparaison entre les deux diffractogrammes montre :

- Un élargissement et un décalage des pics après déformation.
- L'apparition de pics caractéristiques de la martensite ϵ .
- Une différence entre les rapports d'intensité des différents pics de l'austénite après déformation.
- Une augmentation de l'intensité des pics correspondant aux structures cubiques centrées (α/α').

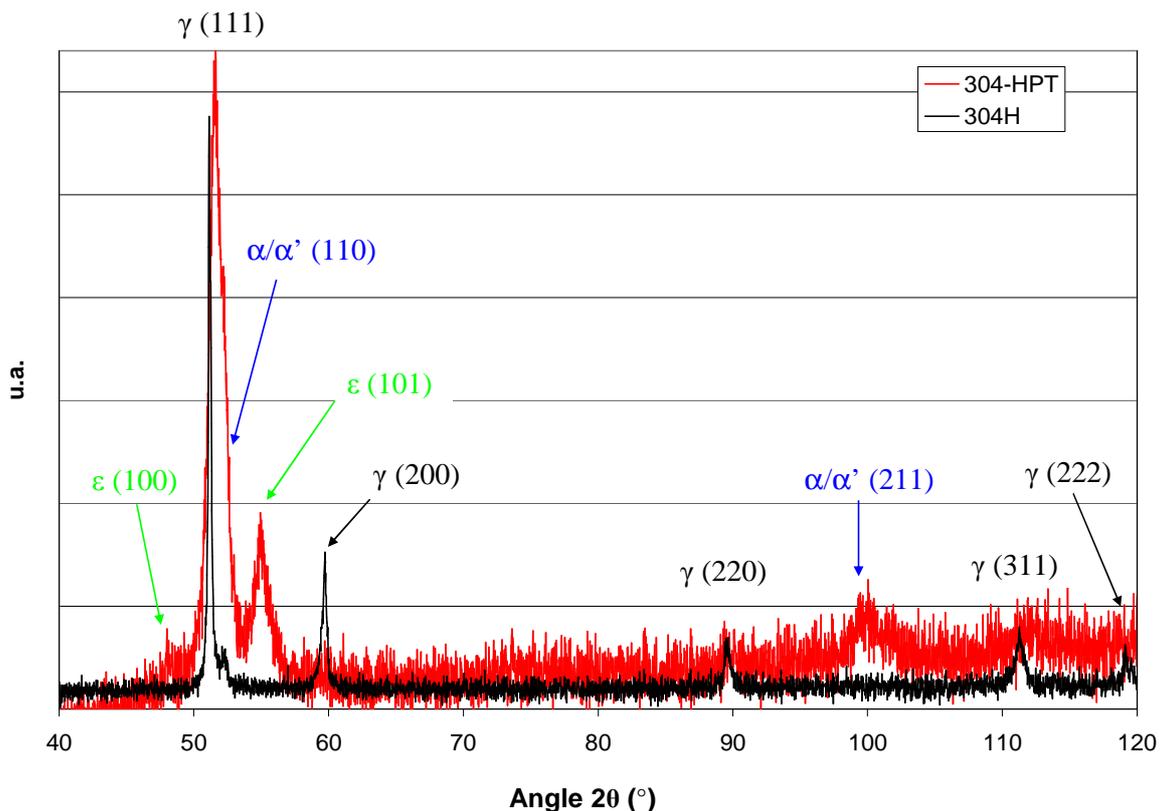


Figure V-15 : Diffractogrammes RX de l'acier 304-HPT et de l'acier 304H.

En reprenant les calculs décrits dans l'annexe 5, les fractions volumiques de chaque phase peuvent être estimées. Elles sont respectivement de 17 et 11 % pour les phases cubiques centrées (martensite α' et ferrite α) et pour la martensite ϵ . Des mesures SQUID

(Superconducting Quantum Interference Device) qui permettent de quantifier la proportion de phase ferromagnétique (α et α') ont également été réalisées sur l'acier 304-HPT. Ces mesures donnent une valeur de l'ordre de 21 %, ce qui est cohérent avec les résultats de DRX.

Contrairement à ce qui a été observé dans l'acier 316-HPT, la déformation par HPT induit la formation de martensite ε dans l'acier 304H. Deux explications peuvent être avancées pour interpréter ce résultat :

- La martensite ε se forme au niveau des chevauchements des fautes d'empilement créées pendant la déformation [19]. L'énergie de faute d'empilement est plus faible dans l'acier 304H que dans l'acier 316E. Ainsi, la formation de fautes d'empilement est vraisemblablement plus importante dans l'acier 304H que dans l'acier 316E, favorisant ainsi la formation de martensite ε .
- D'après les travaux de Tavares et al. [20], la séquence de formation de la martensite à partir de l'austénite est $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$. Ces mêmes travaux montrent que la formation de la martensite ε a lieu au début de la déformation (pour de faibles taux de déformation). Ainsi, la quantité de martensite ε croît en début de déformation pour atteindre un maximum et diminue ensuite, contrairement à la quantité de martensite α' qui croît continûment avec la déformation. Le fait que le taux de déformation soit environ deux fois plus faible pour l'acier 304-HPT que pour l'acier 316-HPT pourrait expliquer la présence de martensite ε dans l'acier 304H et son absence dans l'acier 316E.

▪ Spectroscopie Mössbauer

Le spectre Mössbauer obtenu sur l'acier 304-HPT est donné sur la figure V-16. Une contribution magnétique est observée. Ceci est dû à la présence de martensite α' . Le déplacement isomérique du singulet paramagnétique est égal à $-0.13 \pm 0.02 \text{ mm.s}^{-1}$, comme dans le cas de l'acier 316E. Le champ hyperfin du sextuplet est de 25,7 T.

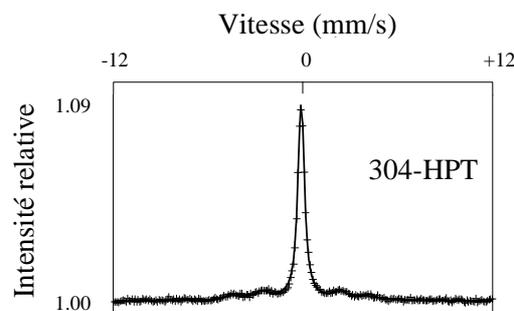


Figure V-16 : Spectre Mössbauer à température ambiante de l'acier 304 après déformation plastique intense.

La contribution magnétique correspond à 27 % de l'intensité. La différence entre les quantifications de martensite en DRX et en Mössbauer est moins élevée que pour l'acier 316. Ceci est peut être expliqué par une texture moins forte de l'acier 304-HPT. L'acier 304H est utilisé hypertrempé alors que l'acier 316E a été préalablement écroui. L'écrouissage peut ainsi engendrer, avant la déformation, une texture. De plus, l'acier 304-HPT a été déformé à taux de déformation plus faible que l'acier 316-HPT.

3. Conclusion partielle

La déformation plastique intense a permis d'obtenir deux aciers austénitiques inoxydables dont la taille de grains est sub-micrométrique.

L'acier 316-HPT obtenu présente une microstructure composée de grains dont la taille est d'environ 40 nm. La composition chimique des JG est identique à celle de la matrice. La déformation plastique intense a cependant déstabilisé l'austénite métastable et a engendré la formation de martensite α' . La quantité de martensite créée est comprise entre 20 (DRX) et 50 % (Mössbauer) selon les techniques employées.

L'acier 304-HPT présente une structure de grains dont la taille est supérieure à la centaine de nanomètres. De la martensite α' ainsi que de la martensite ϵ ont été formées durant la déformation. La quantité de martensite α' est estimée à environ 20 % alors que celle de martensite ϵ à une dizaine de pourcents.

IV. Stabilité de la microstructure sous recuit

L'objectif final de l'étude de ces matériaux est de tester leur comportement à l'irradiation. Or les irradiations sont effectuées à 350 °C. Ainsi, afin de distinguer les effets de l'irradiation de ceux de la température, il est nécessaire d'examiner l'effet de cette dernière sur la microstructure. D'autre part, les générations futures de réacteurs nucléaires fonctionneront à des températures plus élevées. Dans l'hypothèse où ces matériaux se révéleraient intéressants pour de telles applications, il convient de tester leur stabilité microstructurale à haute température. C'est pourquoi leur microstructure a été examinée après différents recuits entre 350 et 900 °C.

1. Conditions de recuits et techniques de caractérisation

Les deux aciers ont été recuits à 350 °C (température moyenne de fonctionnement d'un REP) pendant plusieurs heures afin de tester leur stabilité. Une deuxième série de recuits a été effectuée, uniquement sur l'acier 316-HPT (par soucis de simplicité vis-à-vis de la microstructure), à des températures allant de 500° à 900°C. Ces recuits ont été effectués pour déterminer la température de recristallisation de l'acier 316-HPT. Les conditions de recuits ainsi que les techniques utilisées pour caractériser les échantillons sont résumées dans le tableau V-3.

<i>Température (°C)</i>	<i>Durée</i>	<i>Aciers</i>	<i>Techniques</i>
350	24 heures	316-HPT 304-HPT	MET / Mössbauer
350	288 heures	316-HPT	MET / DRX / Mössbauer
500	10 minutes	316-HPT	MET / DRX / Mössbauer
600	10 minutes	316-HPT	MET / DRX / Mössbauer
700	10 minutes	316-HPT	MET / DRX / Mössbauer
700	30 minutes	316-HPT	MET
800	10 minutes	316-HPT	MET
900	10 minutes	316-HPT	MET

Tableau V-3 : Conditions de recuit des aciers 316-HPT et 304-HPT et techniques utilisées pour caractériser leur microstructure après recuit.

Les recuits ont été effectués dans un four vertical sous atmosphère d'argon afin de limiter l'oxydation. Les échantillons sont introduits à four chaud. Ils sont ensuite trempés à l'air.

2. Microstructure après recuit

Les résultats des recuits à 350 °C sont tout d'abord présentés. Les observations sur les recuits aux autres températures sont décrites par la suite.

a. Stabilité à 350 °C

i) Acier 316-HPT

- Microscopie électronique en transmission

Les observations MET des deux aciers 316-HPT recuits à 350 °C (24 et 288 heures) montrent que les grains sont toujours de taille sub-micrométrique (figure V-17(a) et (b)). Les distributions en taille des grains après recuit sont comparées à celle de l'acier 316-HPT sur la figure V-17(c). Les trois distributions sont similaires.

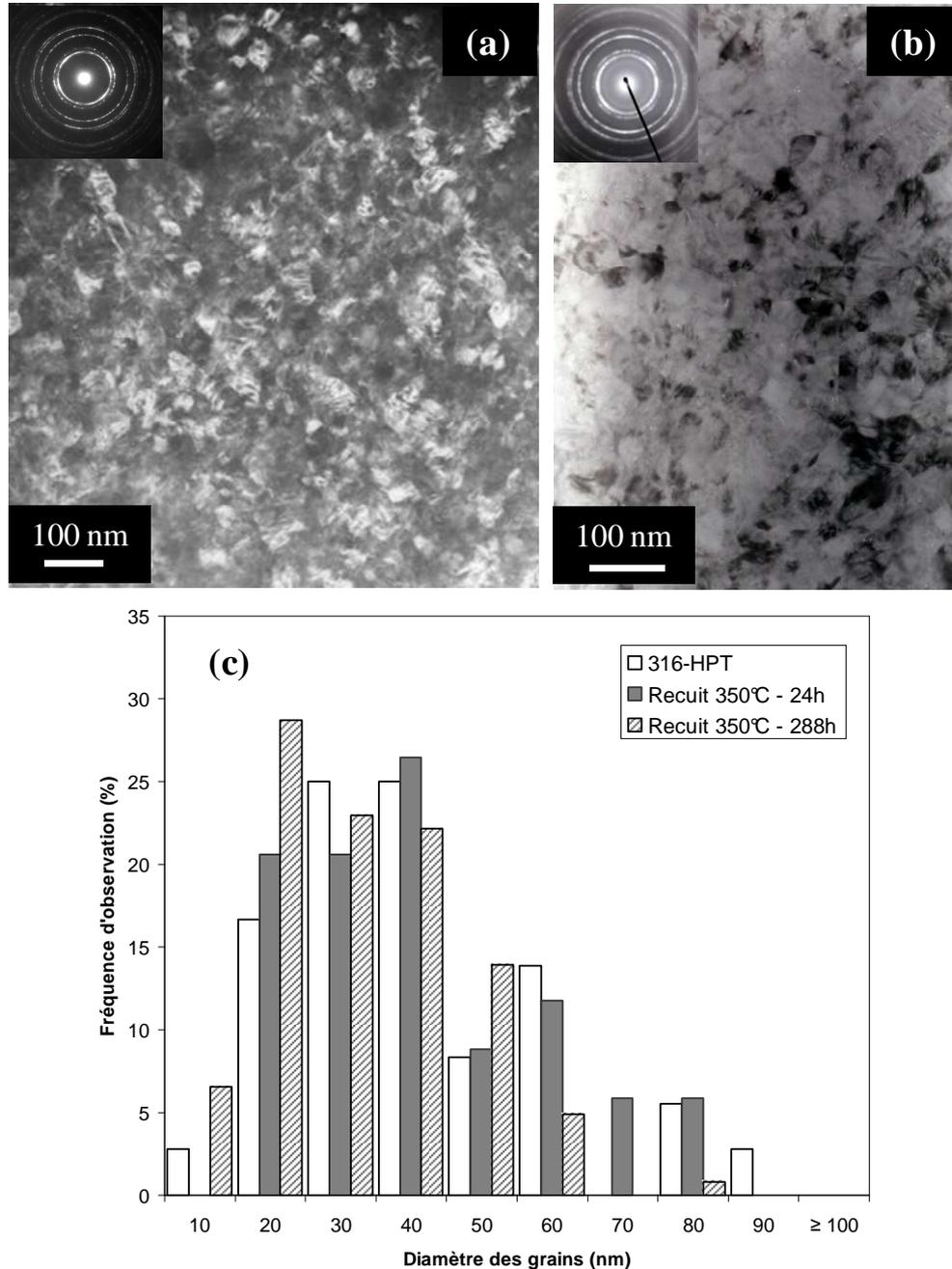


Figure V-17 : Images MET (a) en champ sombre de l'acier 316-HPT recuit à 350 °C pendant 24 heures et (b) en champ clair de l'acier 316-HPT recuit à 350 °C pendant 288 heures. (c) Comparaison de la distribution en taille des grains de ces aciers avec celle de l'acier 316-HPT.

La taille moyenne des grains est de l'ordre de 40 nm dans l'acier 316-HPT recuit à 350 °C pendant 24 heures et d'environ 35 nm pour celui recuit pendant 288 heures. La taille moyenne avant recuit était de l'ordre de 40 nm. Ainsi, le recuit à 350 °C n'engendre pas de modification de la taille des grains aux temps étudiés, temps supérieurs aux durées d'irradiation par la suite.

▪ Diffraction de rayons X

L'échantillon 316-HPT recuit pendant 288 heures a été analysé par DRX. Le diffractogramme obtenu est comparé à celui du 316-HPT (figure V-18).

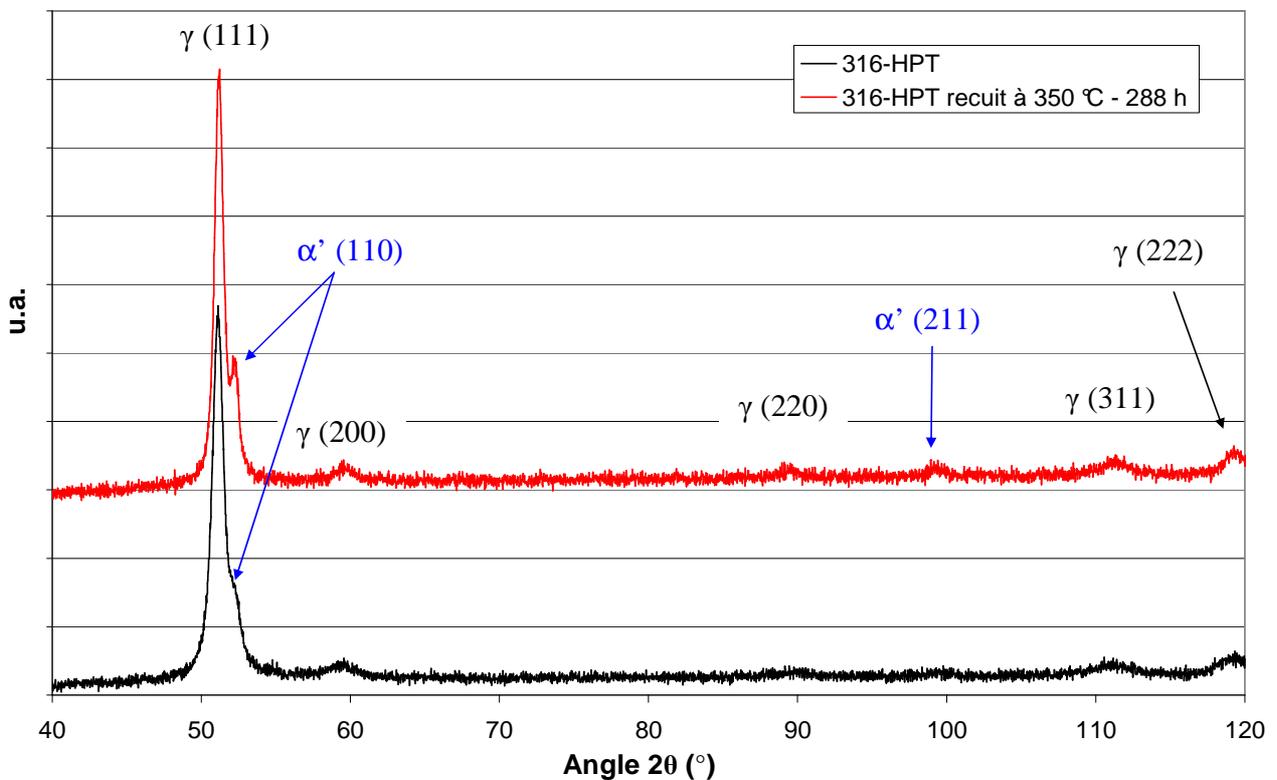


Figure V-18 : Diffractogrammes de l'acier 316-HPT recuit 288 heures à 350 °C (en rouge) et de l'acier 316-HPT (en noir).

Après recuit, la largeur à mi-hauteur des pics a diminué. La variation de largeur des pics d'un diffractogramme de DRX est due à deux contributions provenant du matériau :

- La variation de la taille des grains. Les pics sont d'autant plus larges que les grains sont petits.
- Une modification de la distribution de contraintes au sein des grains ou entre les différents grains [23]. En effet, les contraintes déforment la maille entraînant un décalage

des pics. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, alors une superposition de pics voisins, résultant en un pic plus large, est observée. Ce phénomène est décrit dans l'annexe 5. L'étude en MET a montré que la taille de grains ne variait pas pendant le recuit. La diminution de la largeur à mi-hauteur peut donc être attribuée à la relaxation des contraintes dans le matériau. Ces contraintes sont induites par les joints de grains hors équilibre créés lors de la déformation [11]. Les nombreuses dislocations présentes au niveau des JG sont par exemple source de contraintes internes.

La proportion de martensite déterminée à partir du spectre de DRX est de l'ordre de 26 %. Elle ne semble donc pas varier lors du recuit.

- Spectroscopie Mössbauer

Les spectres Mössbauer des aciers 316-HPT recuits à 350 °C pendant 24 h et 288 h sont représentés sur la figure V-19(a). Les deux contributions (magnétique et paramagnétique) sont toujours présentes après recuit à 350 °C. Le pourcentage de l'intensité du sextuplet magnétique est donné sur la figure V-19(b). Il n'évolue pas de manière significative lors des recuits, ce qui indique que la proportion de martensite reste constante à 350 °C.

Une différence apparaît cependant au niveau du champ hyperfin. Ce dernier est caractérisé par l'écartement entre les raies les plus espacées du sextuplet. Avant recuit, le champ hyperfin est de 24,9 T. Sa valeur augmente pour atteindre 28,2 T après 24 h de recuit puis 29,4 T après 288 h de recuit. Dans un environnement de fer pur ferromagnétique, le champ hyperfin est de 33 T. La présence d'éléments d'addition, tels que le Cr ou le Ni, ont tendance à le réduire. Ainsi, l'augmentation du champ hyperfin lors des recuits à 350 °C suggère une diminution de la concentration en éléments d'addition dans la phase magnétique lors des recuits à 350 °C. Ceci a déjà été observé dans un acier 304 écroui et recuit à 400 °C [27].

Le déplacement isomérique du singulet paramagnétique ne varie pas et est toujours égal à $-0.13 \pm 0.02 \text{ mm.s}^{-1}$. Ceci suggère que la composition de la phase austénitique ne change pas. Ainsi, les solutés quittent la martensite et se regroupent probablement pour former des carbures [27]. Les analyses en MET se sont concentrées sur la taille de grains, la présence de carbures n'a pas été étudiée en détails. Il est possible que la taille de grains rende difficile leur observation. Les solutés ont pu également migrer au niveau des joints de grains.

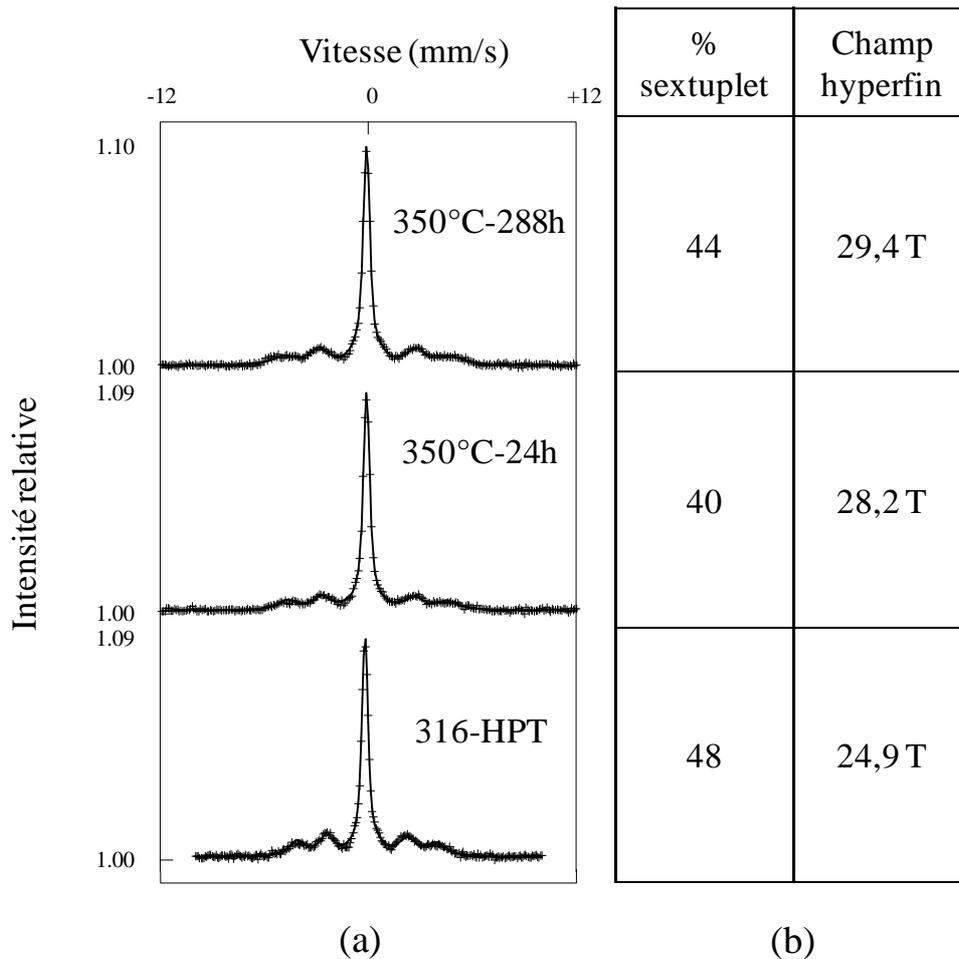


Figure V-19 : (a) Spectres Mössbauer de l'acier 316-HPT avant et après recuit à 350 °C pendant 24h et 288h. (b) Champ hyperfin et contribution en % de l'intensité du sextuplet magnétique calculés à partir des spectres Mössbauer.

ii) Acier 304-HPT

▪ Microscopie électronique en transmission

La microstructure de l'acier 304-HPT après recuit à 350 °C pendant 24 h est représentée sur la figure V-20. La microstructure observée est hétérogène en terme de taille et de forme de grains, semblable à celle de l'acier 304 après déformation. Ici encore, les grains ne sont pas équiaxiaux mais comportent une direction plus longue que les autres. De fait, de même que pour l'acier 304-HPT, la taille de grains est délicate à mesurer. Elle est de l'ordre de la centaine de nanomètres en largeur et de plusieurs centaines de nanomètres en longueur.

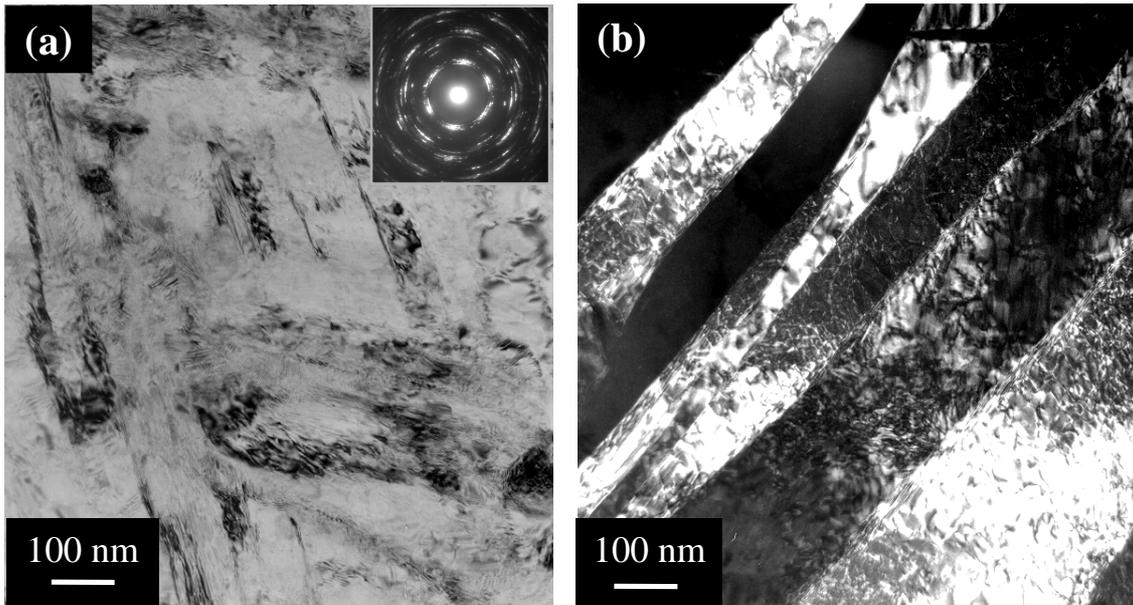


Figure V-20 : (a) Image de MET en champ clair et cliché de diffraction correspondant et (b) image de MET en champ sombre de l'acier 304-HPT recuit à 350 °C pendant 24 h.

- Spectroscopie Mössbauer

Les spectres Mössbauer des aciers 304-HPT brut de déformation et recuit à 350 °C pendant 24 h sont représentés sur la figure V-21(a). Les deux contributions sont toujours présentes après le recuit à 350 °C. Le pourcentage de l'intensité du sextuplet magnétique est donné sur la figure V-21(b). Contrairement à ce qui est observé dans l'acier 316-HPT, la quantité de martensite augmente après recuit à 350 °C. Cette différence peut être expliquée par la présence de martensite ϵ dans l'acier 304-HPT. La martensite ϵ est un site préférentiel de nucléation de la martensite α' . Ainsi, le recuit a pu favoriser la transformation de la martensite ϵ en martensite α' [28,29].

De même que dans l'acier 316-HPT, la valeur du champ hyperfin augmente lors du recuit à 350 °C alors que les paramètres du singulet paramagnétique restent identiques. Il semble qu'ici encore, les atomes de solutés diffusent et sont rejetés de la phase martensitique lors du recuit à 350 °C.

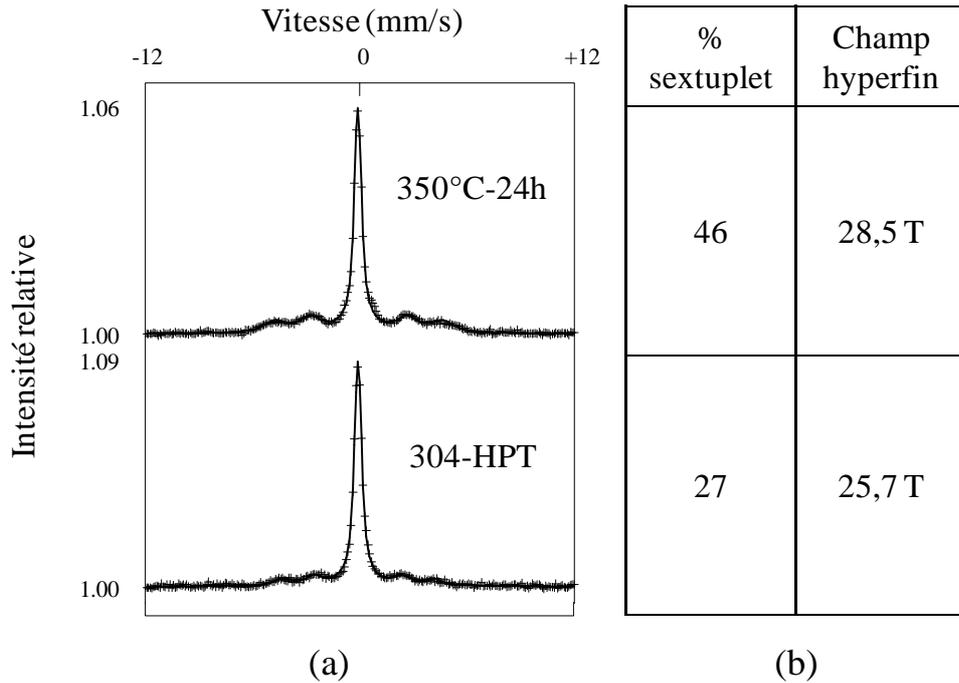


Figure V-21 : (a) Spectre Mössbauer des aciers 304-HPT brut de déformation et recuit à 350 °C pendant 24h. (b) Champ hyperfin et contribution en % du sextuplet magnétique calculée à partir des spectres Mössbauer.

iii) Conclusion

Les analyses de MET et de DRX montrent que, dans l'acier 304-HPT comme dans l'acier 316-HPT, la taille de grains n'évolue pas pendant un recuit court (< 300 h) à 350 °C. La DRX montre, de plus, que pendant le recuit les contraintes engendrées par la déformation plastique intense se relaxent.

Par ailleurs, la MET, la DRX et la spectroscopie Mössbauer mettent en évidence la formation de martensite α' dans les deux aciers lors de la déformation plastique. La présence de martensite ε est également détectée dans l'acier 304-HPT. Alors que la quantité de martensite α' ne varie pas dans l'acier 316-HPT lors des recuits à 350 °C, elle augmente dans l'acier 304-HPT. Ceci est probablement lié à la transformation de la martensite ε en martensite α' pendant le recuit.

Enfin, la microstructure de la martensite α' évolue pendant le recuit. L'augmentation du champ hyperfin mesuré par spectroscopie Mössbauer montre que le nombre d'atomes de solutés diminue au sein de la martensite α' pendant le recuit. Les paramètres du singulet paramagnétique ne varient pas, ce qui suggère que la composition de l'austénite reste inchangée pendant les recuits.

b. Etude de la recristallisation de l'acier 316-HPT entre 500 et 900 °C

La stabilité de la microstructure de l'acier 316-HPT à haute température a été étudiée à l'aide de recuits à 500, 600, 700, 800 et 900 °C pendant 10 minutes. Un recuit à 700 °C pendant 30 minutes a également été réalisé. Les résultats obtenus avec les différentes techniques sont maintenant présentés.

▪ Microscopie électronique en transmission

Tout d'abord, l'acier 316-HPT recuit 10 minutes à 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C et 30 minutes à 700 °C a été observé en MET. Des exemples des microstructures observées à chacune de ces températures sont donnés sur la figure V-22.

Après recuit à 500 et 600 °C (figures V-22(a) et (b)), la microstructure est identique à celle observée avant recuit. Les grains sont toujours équiaxiaux et de taille sub-micrométrique. Les anneaux des clichés de diffraction sont toujours des cercles continus.

Lorsque la température de recuit est de 700 °C (figure V-22(c) et (f)), la microstructure commence à évoluer. Après 10 minutes de recuit, les grains sont toujours équiaxiaux mais leur taille, toujours sub-micrométrique, est légèrement plus élevée. Les anneaux des clichés de diffraction sont toujours continus mais plus ponctués. Lorsque le recuit dure 30 minutes, la microstructure des grains apparaît plus hétérogène en terme de taille de grains. Quelques grains dont la taille est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres apparaissent. Une partie du volume est recristallisée alors que certaines zones présentent encore la structure écrouie due à la déformation plastique intense.

La croissance des grains est clairement visible après recuit à 800 °C (figure V-22(d)). La taille des grains dépasse alors la centaine de nanomètres. Les cercles des clichés de diffraction sont discontinus. Tout le volume a recristallisé.

Après un recuit à 900 °C (figure V-22(e)), la taille des grains est micrométrique. Les anneaux des clichés de diffraction ne sont plus continus.

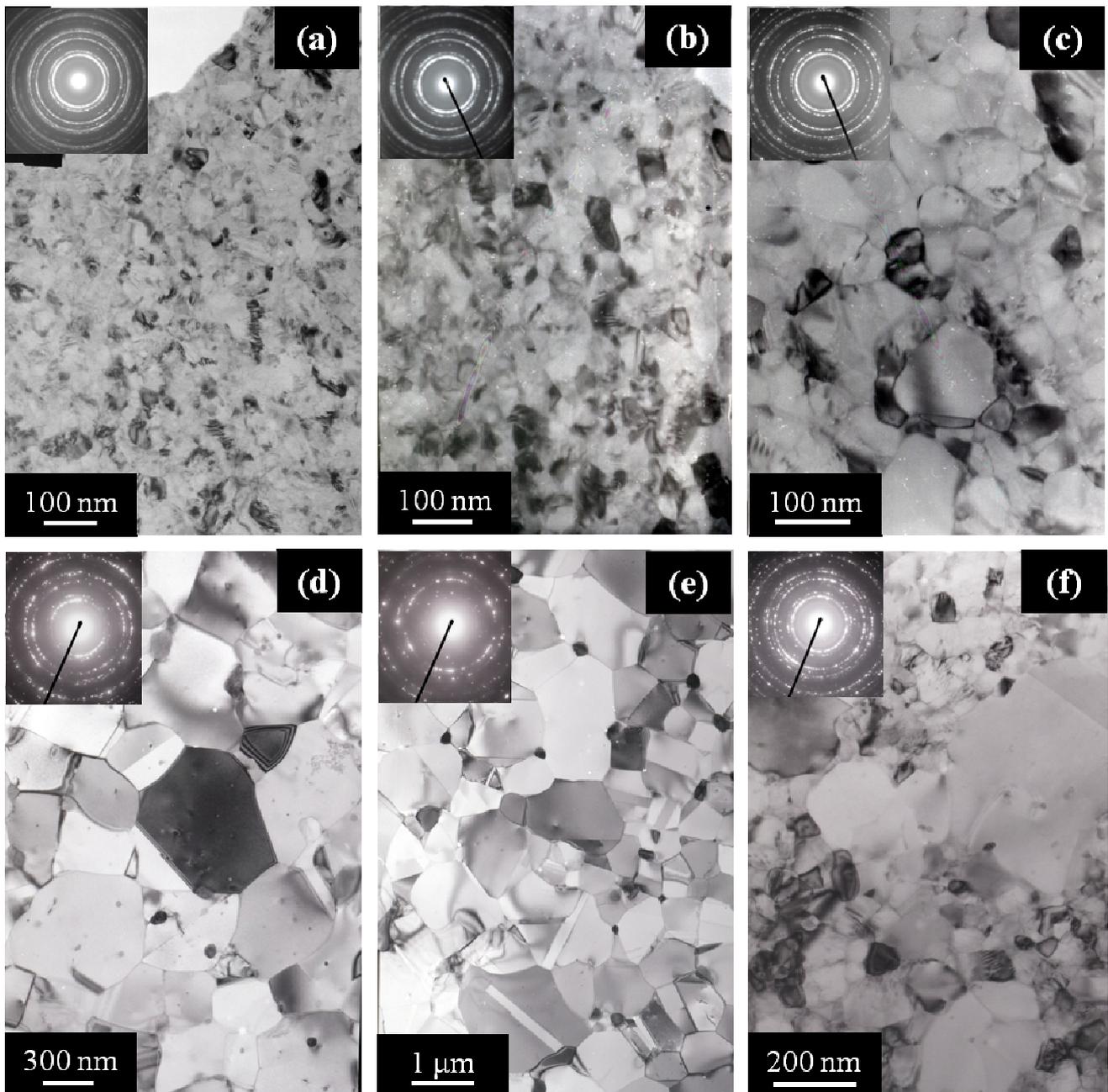


Figure V-22 : Images MET en champ clair de l'acier 316-HPT recuit 10 minutes à (a) 500 °C, (b) 600 °C, (c) à 700 °C, (d) à 800 °C et (e) à 900 °C. (f) Image MET de l'acier 316-HPT recuit pendant 30 minutes à 700 °C.

A partir de ces images, l'évolution de la distribution en taille des grains en fonction de la température de recuit, et de la durée de recuit à 700 °C, a été déterminée (figure V-23).

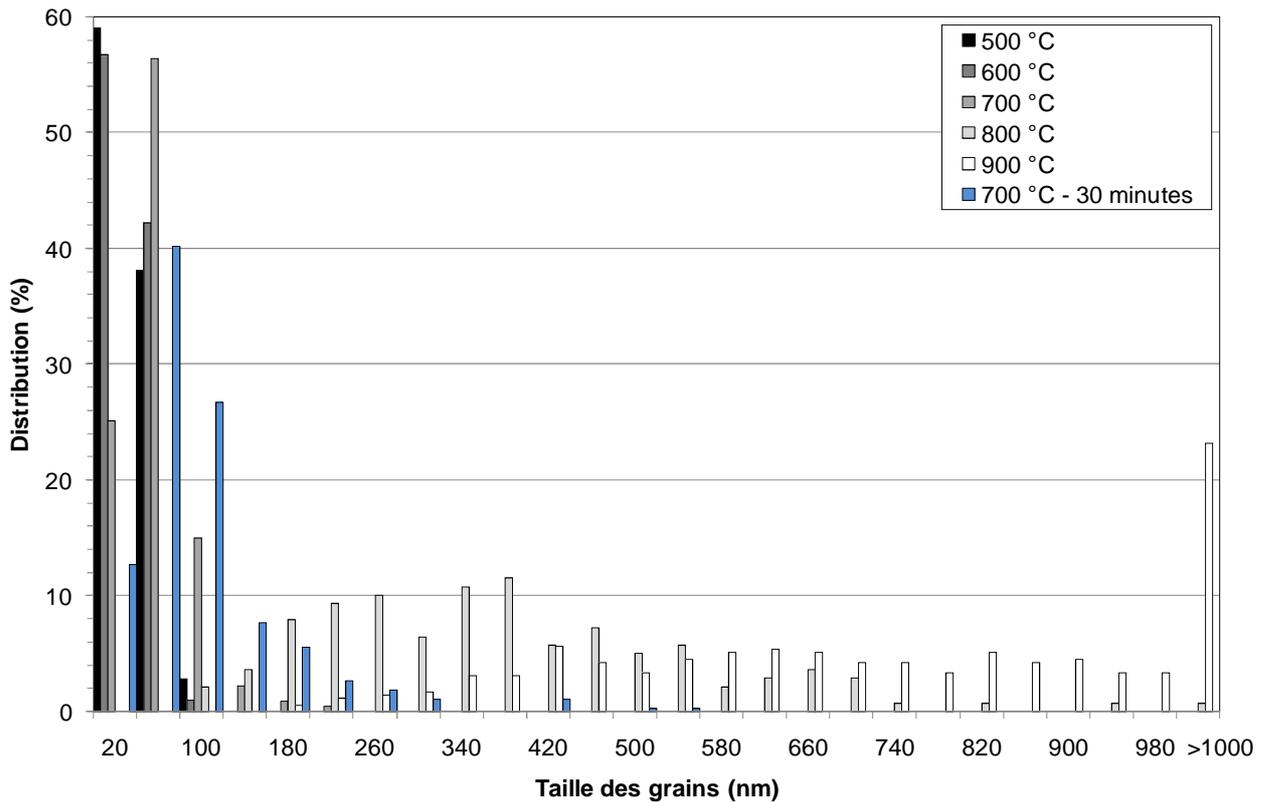


Figure V-23 : Distributions en taille des grains dans les aciers 316-HPT recuits à 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C et 900 °C pendant 10 minutes, et à 700 °C pendant 30 minutes.

Les distributions en taille après un recuit de 10 minutes à 500 °C et à 600 °C sont identiques. La taille des grains est inférieure à 100 nm. Lorsque la température du recuit augmente, la distribution en taille des grains se décale vers les plus grandes tailles de grains et s'élargit. Après un recuit de 10 minutes à 700 °C, les grains ont une taille comprise entre 20 et 200 nm. A 800 °C, les grains sont compris entre 100 et 1000 nm. A 900 °C, la distribution en taille des grains s'étale entre 200 et 1800 nm.

Après un recuit de 30 minutes à 700 °C, la distribution semble s'étaler vers les plus grandes tailles de grains par rapport au recuit de 10 minutes. L'augmentation du temps de recuit entraîne l'apparition de grains de 500 nm.

L'évolution de la taille moyenne des grains, déduite des distributions précédentes est reportée sur la figure V-24.

La taille moyenne des grains ne varie pas lorsque la température de recuit est inférieure ou égale à 600 °C. A partir de 700 °C, la taille des grains commence à croître, pour varier rapidement lorsque la température est supérieure à 700 °C.

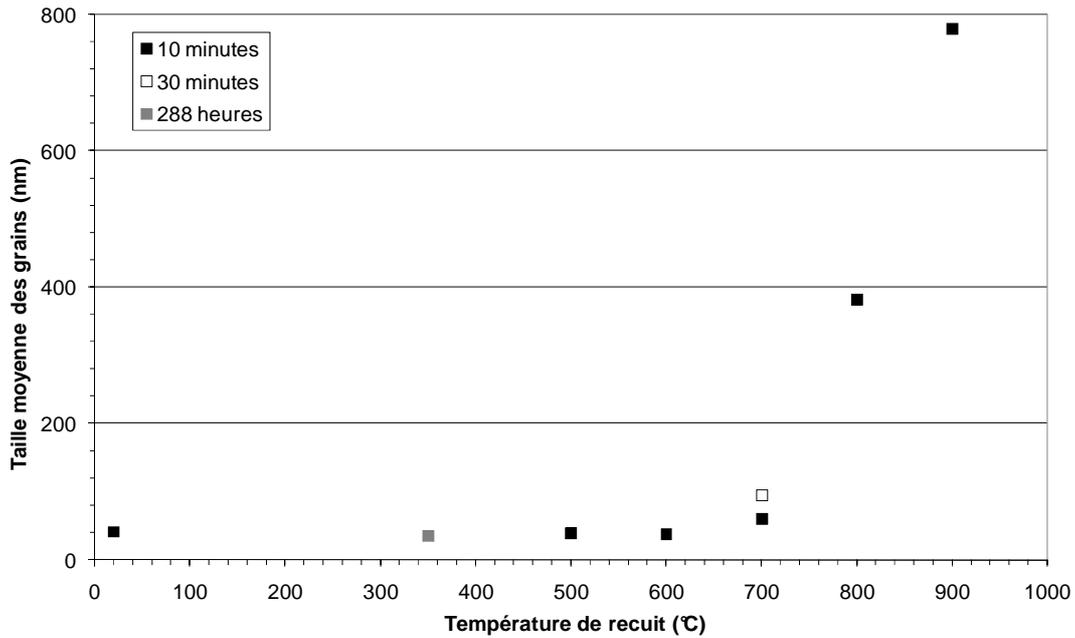


Figure V-24 : Taille moyenne des grains mesurée en MET en fonction de la température de recuit.

Ces observations ont la même tendance de celles faites par Rybal'chenko et al. [22] dans un acier austénitique déformé par HPT et recuit pendant 30 minutes à différentes températures. La taille de grains initiale est d'environ 50 nm, taille quasiment identique à celle de l'acier 316-HPT. A partir de 500 °C, la taille de grains commence à croître légèrement. Lorsque la température de recuit est supérieure à 600 °C, la croissance des grains est importante (figure V-25). Les grains commencent à croître à une température 200 °C plus basse que celle observée dans le 316-HPT. Cette différence peut être expliquée par la durée plus longue du recuit (30 minutes dans les expériences menées par Rybal'chenko) et par une proportion plus faible d'éléments d'addition (29,8 % pds. dans les échantillons de Rybal'chenko et 31,7 % pds. dans l'acier 316E).

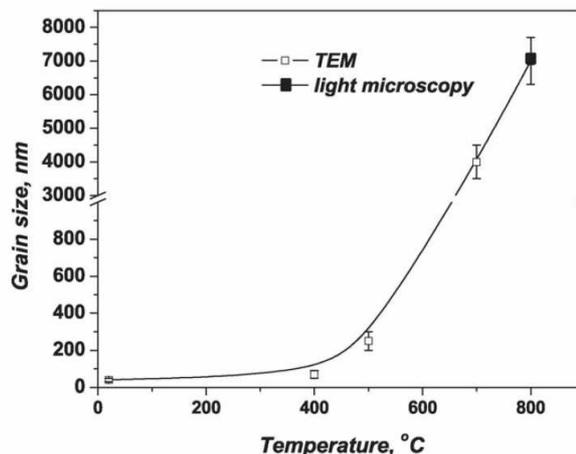


Figure V-25 : Evolution de la taille de grains en fonction de la température de recuit dans un acier austénitique déformé par HPT. La durée des recuits est de 30 minutes [22].

Dans les échantillons recuits à 700 °C pendant 30 minutes et à 800 et 900 °C pendant 10 minutes, les observations en MET ont révélé la présence de précipités et de cavités au niveau des joints de grains mais également dans la matrice (figure V-26).

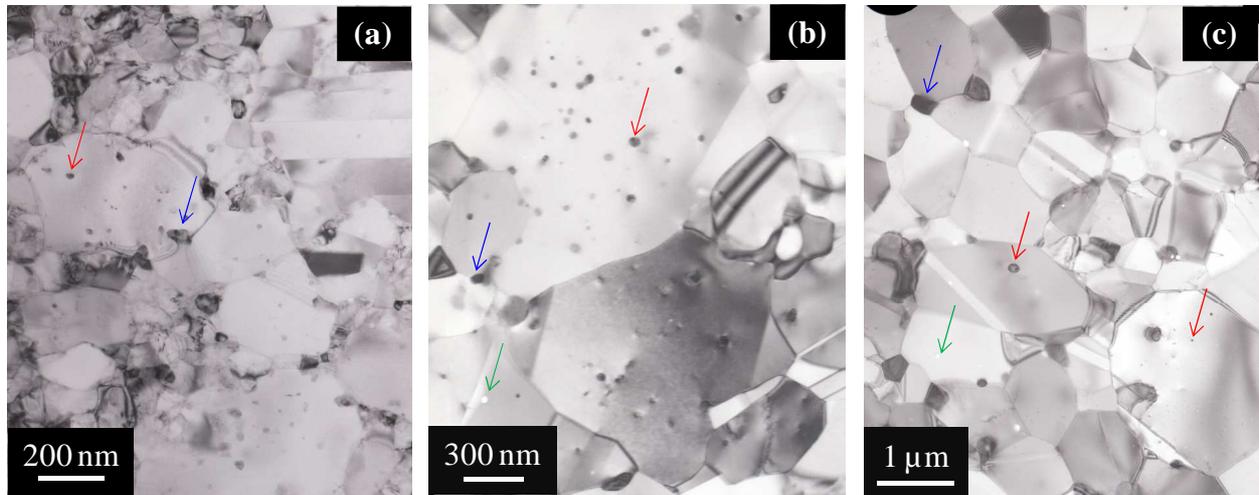


Figure V-26 : Images MET en champ clair de l'acier 316-HPT recuit (a) 30 minutes à 700 °C et 10 minutes à (b) 800 °C et (c) 900 °C. Les flèches rouges et bleues indiquent respectivement les précipités intragranulaires et intergranulaires. Les flèches vertes indiquent les cavités.

Les cavités sont probablement des trous laissés par des précipités qui ont sauté lors du polissage électrolytique.

Des clichés de diffraction, dont un exemple est donné sur la figure V-27, ont pu être obtenus sur les plus gros précipités.

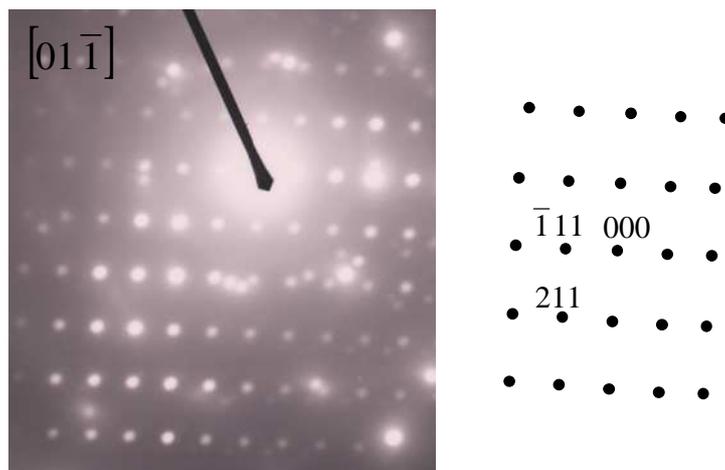


Figure V-27 : Cliché de diffraction en axe de zone $[01\bar{1}]$ obtenu sur un précipité. Les tâches du cliché correspondant au précipité sont schématisées à droite.

L'étude des clichés montre que les précipités sont carbures de type M_6C (structure cubique à faces centrées avec un paramètre de maille de 11,26 Å). La composition chimique de ces carbures n'a pu être déterminée. La nature des précipités de plus petite taille n'a pas pu être étudiée.

Les densités et les tailles moyennes des précipités intergranulaires et intragranulaires sont données dans le tableau V-4.

<i>Echantillon</i>		<i>700 °C - 30'</i>	<i>800 °C - 10'</i>	<i>900 °C - 10'</i>
Précipités intergranulaires	Densité (m ⁻³)	3,8.10 ¹⁹	5,2.10 ¹⁹	6,9.10 ¹⁸
	Taille moyenne (nm)	27,5	79	160
Précipités intragranulaires	Densité (m ⁻³)	1.10 ²⁰	2,1.10 ²⁰	4.10 ¹⁹
	Taille moyenne (nm)	17,5	24,3	25

Tableau V-4 : Densités et tailles moyennes des précipités intergranulaires et intragranulaires dans les aciers 316-HPT recuits à 700°C pendant 30 minutes, à 800 °C pendant 10 minutes et à 900 °C pendant 10 minutes.

Les densités de précipités ne varient pas en fonction du recuit. La taille des précipités intergranulaires augmente avec la température de recuit. Celle des précipités intragranulaires reste autour de la vingtaine de nanomètres.

La formation de carbures de type M_6C après recuit est peu reportée dans la littérature par rapport à celle des carbures $M_{23}C_6$ et MC . Les carbures du type M_6C contiennent en général du Mo [30] et ils sont en général décrits comme une phase dont la composition est très variable [31]. Des carbures M_6C et $M_{23}C_6$ ont été observés dans des aciers 304 et des aciers 316 après des recuits à 650°C dont la durée est supérieure à 5 heures [32]. La proportion de carbures M_6C par rapport aux $M_{23}C_6$ augmente lorsque le temps de recuit augmente. Rozenak et al [33] ont également reporté la présence de carbures M_6C dans un acier 316 recuit 24 heures à 650 °C. Le paramètre de maille des carbures reporté dans cette étude est de 11,20 Å, proche de celle trouvée lors de notre étude.

▪ Diffraction de rayons X

Seul l'acier 316-HPT recuit à 500, 600 et 700 °C pendant 10 minutes a été caractérisé par DRX. Les diffractogrammes correspondants, ainsi que ceux de l'acier brut de déformation et de l'acier initial sont représentés sur la figure V-28.

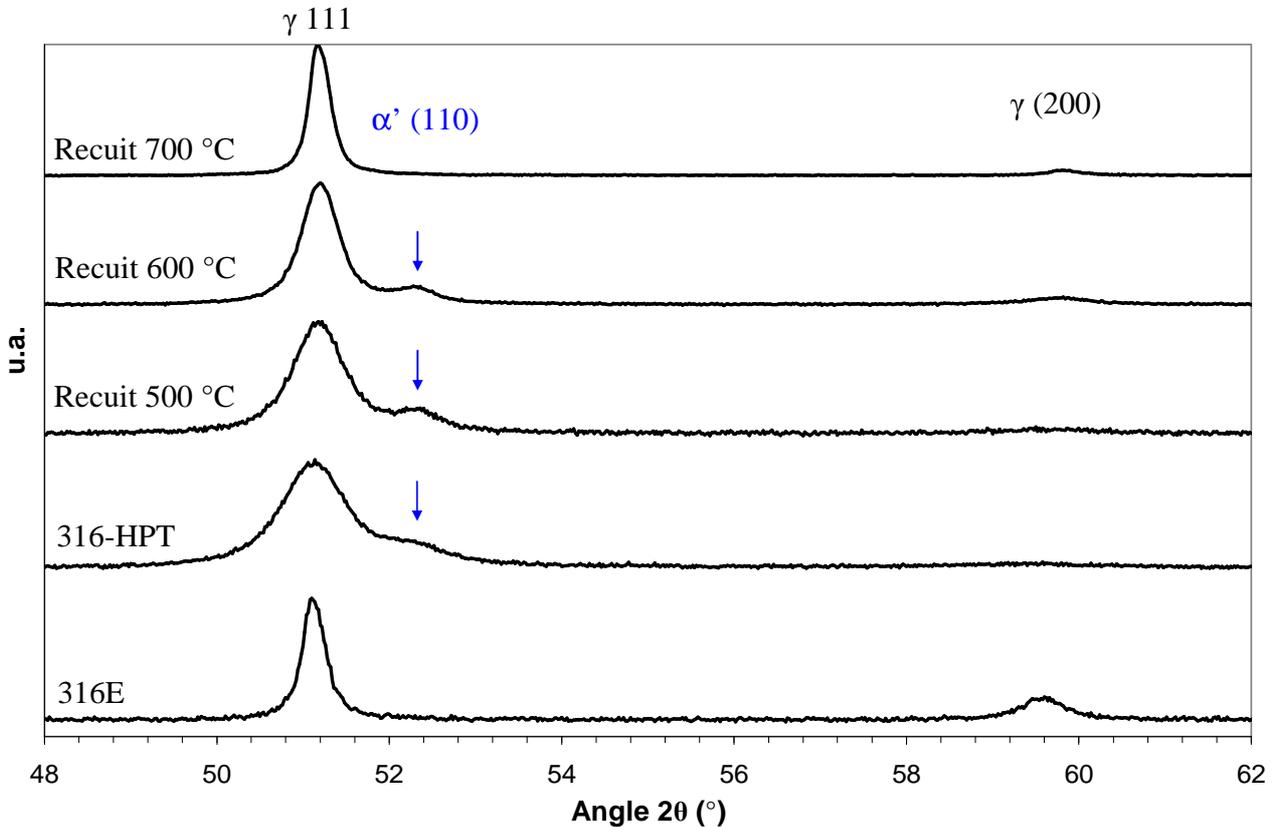


Figure V-28 : Diffractogrammes de l'acier 316-HPT recuit à 500 °C, à 600 °C et à 700 °C comparés à ceux de l'acier 316E et de l'acier 316-HPT.

Comme il a été montré précédemment, la DPI engendre un élargissement des pics (la largeur à mi-hauteur passe de 0,31° dans l'acier 316E à 0,81° dans l'acier 316-HPT), une augmentation de la intensité du pic γ (111) par rapport aux autres pics de l'austénite (signe de la présence d'une texture après déformation) et l'apparition des pics caractéristiques de la martensite α' .

La comparaison des diffractogrammes après les recuits entre 500 et 700 °C apporte plusieurs informations :

- La largeur à mi-hauteur des pics diminue lors des recuits. La diminution est d'autant plus importante que la température de recuit est élevée. En effet, la largeur à mi-hauteur est respectivement de 0,71, 0,51 et 0,29° après recuit 10 minutes à 500, 600 et 700 °C.

Comme il a été dit précédemment, ceci peut être lié soit (i) à l'augmentation de la taille des grains, soit (ii) au relâchement des contraintes internes.

Les observations par MET montrent qu'après recuit à 500 et 600 °C, la taille des grains n'évolue pratiquement pas. Elle est toujours de l'ordre de la quarantaine de nanomètres. La diminution de la largeur à mi-hauteur serait donc liée, dans ce cas, à un relâchement des contraintes internes. En revanche, après un recuit à 700 °C, la microscopie électronique montre que la taille de grains est de l'ordre de 60 nm. Les deux contributions peuvent donc être liées à la diminution de la largeur à mi-hauteur.

Des travaux antérieurs [34] ont déjà montré la diminution des contraintes internes en fonction de la température de recuit et du temps de recuit dans un acier 304 déformé par déformation plastique intense. Lors de recuits durant 450 secondes, les contraintes internes diminuent avec la température jusqu'à être totalement éliminées après un recuit à une température supérieure à 1000 °C.

- La quantité de martensite, évolue en fonction de la température du recuit. Elle est d'autant plus basse que la température de recuit est élevée : 25, 14 et moins de 5 % après recuit à 500, 600 et 700 °C respectivement.
- Après recuit à 700 °C, la largeur à mi-hauteur est identique à celle de l'échantillon 316E (non déformé). Cependant, les intensités relatives des pics sont différentes. Si la déformation a engendré une texture, celle-ci est toujours présente après recristallisation.
- Il semble apparaître un décalage du pic γ_{111} vers la droite lorsque l'échantillon est déformé et ensuite recuit. Une différence maximale de $0,1^\circ$ est par exemple observée entre le 316E et le 316-HPT recuit à 600 °C. Ce décalage peut être dû à des incertitudes de positionnement en hauteur de l'échantillon.

- Spectroscopie Mössbauer

Les échantillons recuits entre 500 et 700 °C pendant 10 minutes ont tous été analysés en spectroscopie Mössbauer. Les spectres obtenus sont représentés sur la figure V-29(a). Les pourcentages de martensite déterminés à partir des spectres ainsi que les valeurs du champ hyperfin sont donnés sur la figure V-29(b). Comme le montre la DRX, la quantité de martensite diminue lorsque la température du recuit augmente. Les champs hyperfins des échantillons recuits sont plus élevés que celui de l'échantillon non recuit. La valeur du champ

hyperfin ne varie pas en fonction de la température de recuit. De la même façon que pour les échantillons recuits à 350 °C, cela suggère une diminution de la concentration en solutés dans la martensite. Aucun carbure n'a été observé dans ces trois échantillons. La taille de grains, toujours de quelques dizaines de nanomètres rend difficile l'observation des carbures. Egalement, les solutés ont pu migrer vers les joints de grains. Les valeurs du champ hyperfin sont cependant plus faibles que dans les échantillons recuits à 350 °C. Cela peut être expliqué par la hausse de la limite de solubilité dans la martensite pour des températures plus élevées. Ainsi, moins de solutés sont rejetés de la martensite.

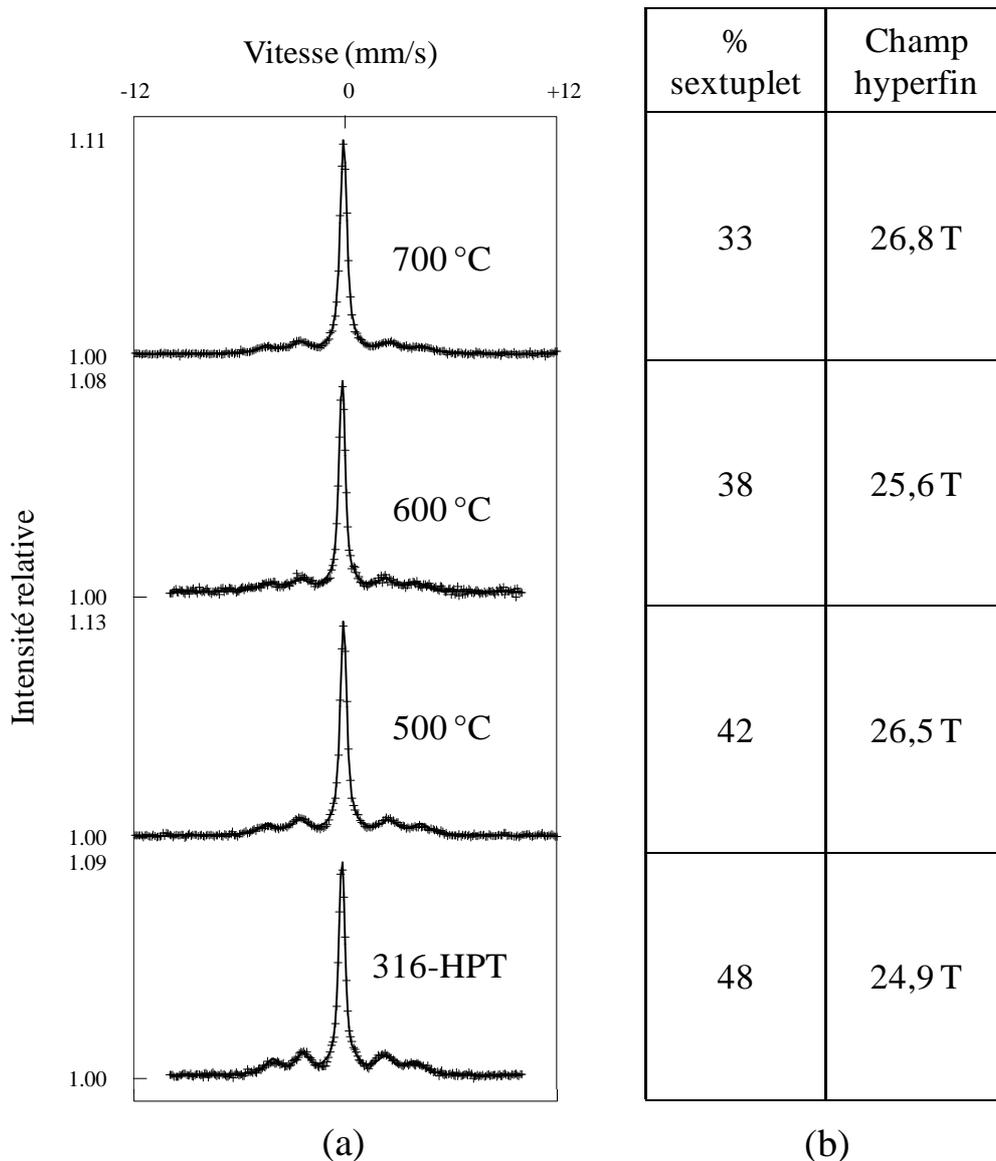


Figure V-29 : (a) Spectres Mössbauer des échantillons recuits à 500 °C, 600 °C et 700 °C comparés à celui de l'acier 316- HPT et (b) Contribution du sextuplet magnétique et valeur du champ hyperfin.

Les pourcentages de martensite et d'austénite obtenus par DRX et par spectroscopie Mössbauer en fonction de la température de recuit sont reportés sur la figure V-30.

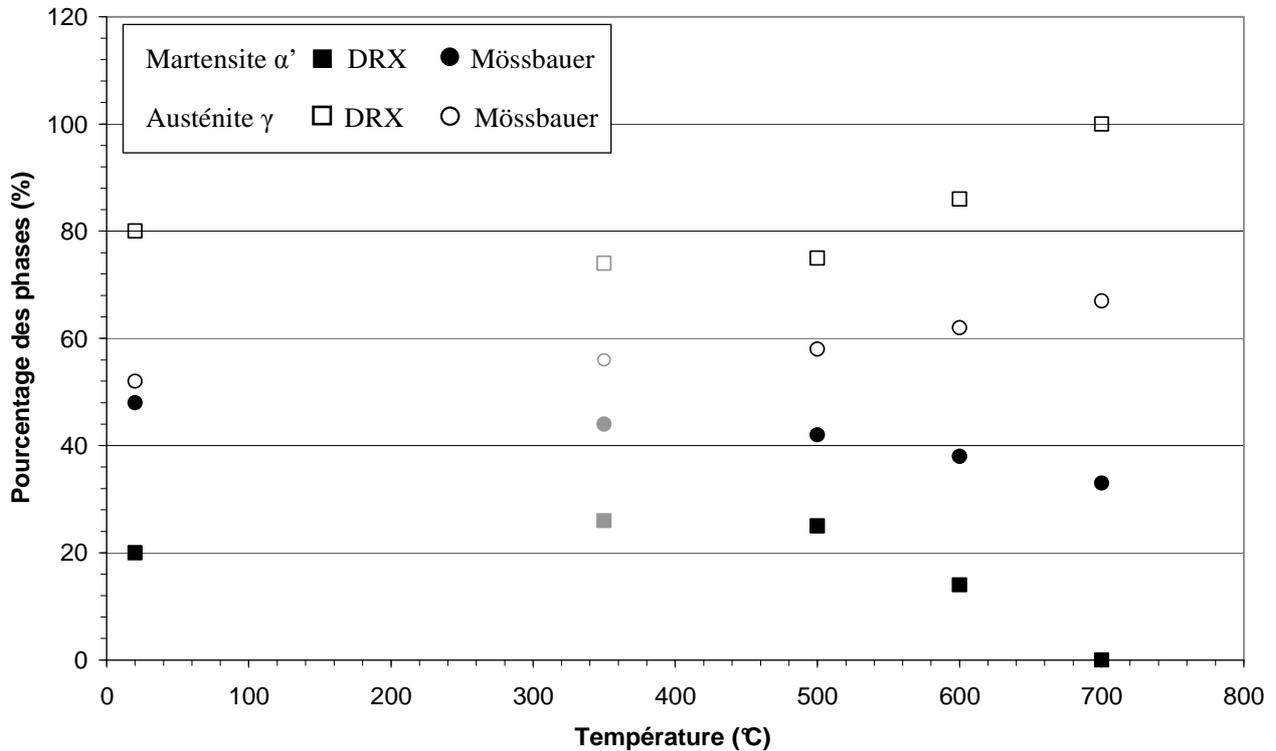


Figure V-30 : Pourcentages de martensite α' et d'austénite en fonction de la température de recuit. Les symboles carrés représentent les mesures faites par DRX et les symboles ronds par spectroscopie Mössbauer. Les symboles gris correspondent à l'acier 316-HPT recuit à 350 °C pendant 288 h.

Bien que les deux techniques soient en désaccord sur le pourcentage absolu de martensite, elles montrent des tendances identiques. Jusqu'à 500 °C la quantité de martensite n'évolue pas. Ensuite, elle diminue lorsque la température de recuit augmente. Ces observations sont cohérentes avec celles observées par Rybal'chenko et al. [22]. Dans un acier austénitique déformé par ECAP, la quantité de martensite commence à diminuer après des recuits à 500 °C pendant 30 minutes.

3. Conclusion partielle

Les aciers 304-HPT et 316-HPT ont été recuits à 350 °C pendant plusieurs heures. Les analyses effectuées à l'aide des différentes techniques expérimentales ont permis de montrer que :

- (i) La taille des grains n'évolue pas à cette température pour des temps de recuits inférieurs à 300 h.

- (ii) La proportion de martensite α' n'évolue pas dans l'acier 316-HPT alors qu'elle augmente dans l'acier 304-HPT. Cette différence a été expliquée par la formation de martensite ε sous DPI dans l'acier 304-HPT. Cette dernière se transformerait en martensite α' lors des recuits.
- (iii) Dans les deux cas, la composition chimique de la martensite α' évolue lors du recuit. Elle s'appauvrit vraisemblablement en solutés par diffusion de ces derniers.

Ces observations permettront de déconvoluer les effets de la température de ceux de l'irradiation dans ces aciers.

D'autre part, la recristallisation de l'acier 316-HPT a été étudiée lors de recuits à plus hautes températures. Lorsque le temps de recuit est de 10 minutes, la croissance des grains commencent à une température d'environ 700 °C. La composition de la martensite varie également lors des recuits. Les recuits à 800 °C et 900 °C ainsi que le recuit à 700 °C pendant 30 minutes induit la formation de carbures, dont une partie est du type M_6C .

V. Effets d'irradiation

Les effets de l'irradiation aux ions à 350 °C sur la microstructure de l'acier 316-HPT et de l'acier 304-HPT ont été observés en MET. L'acier 316-HPT a également été analysé en sonde atomique de façon à comparer les effets de l'irradiation sur la redistribution des espèces chimiques dans l'acier classique et dans l'acier déformé. La sonde atomique a également permis de caractériser la composition des joints de grains après irradiation.

1. Conditions d'irradiation

Les conditions d'irradiation sont données dans le tableau V-5.

<i>Echantillons</i>	<i>Fluence (ions.m⁻²)</i>	<i>Dose (dpa)</i>	<i>Flux (dpa.s⁻¹)</i>	<i>T (°C)</i>	<i>Accélérateur</i>	<i>Techniques d'analyse</i>
316-HPT 304-HPT	2,7.10 ¹⁸	5	2,9.10 ⁻⁴	350	Irma	MET
316-HPT	5,4.10 ¹⁹	10	5,3.10 ⁻⁴	350	Jano	Sonde

Tableau V-5 : Conditions d'irradiation des lames minces d'aciers 304-HPT et 316-HPT et des pointes de sonde atomique en acier 316-HPT.

2. Microstructure après irradiation

Les résultats de MET sur les aciers à grains ultrafins irradiés sont tout d'abord présentés. Les observations en sonde atomique sur l'acier 316-HPT irradié sont ensuite décrites.

a. Microscopie électronique en transmission

Les microstructures des aciers 316-HPT et 304-HPT après irradiation sont présentées sur la figure V-31. Elles sont toujours caractéristiques de la microstructure d'un acier à grains ultrafins. Cependant, des différences entre les aciers HPT avant et après irradiation apparaissent. Dans le cas de l'acier 316-HPT, les anneaux du cliché de diffraction sont moins continus, ce qui pourrait être lié à une augmentation de la taille de grains. Cette observation est cohérente avec la distribution en taille des grains (figure V-32) qui montre un élargissement de la distribution vers les tailles de grains plus élevées.

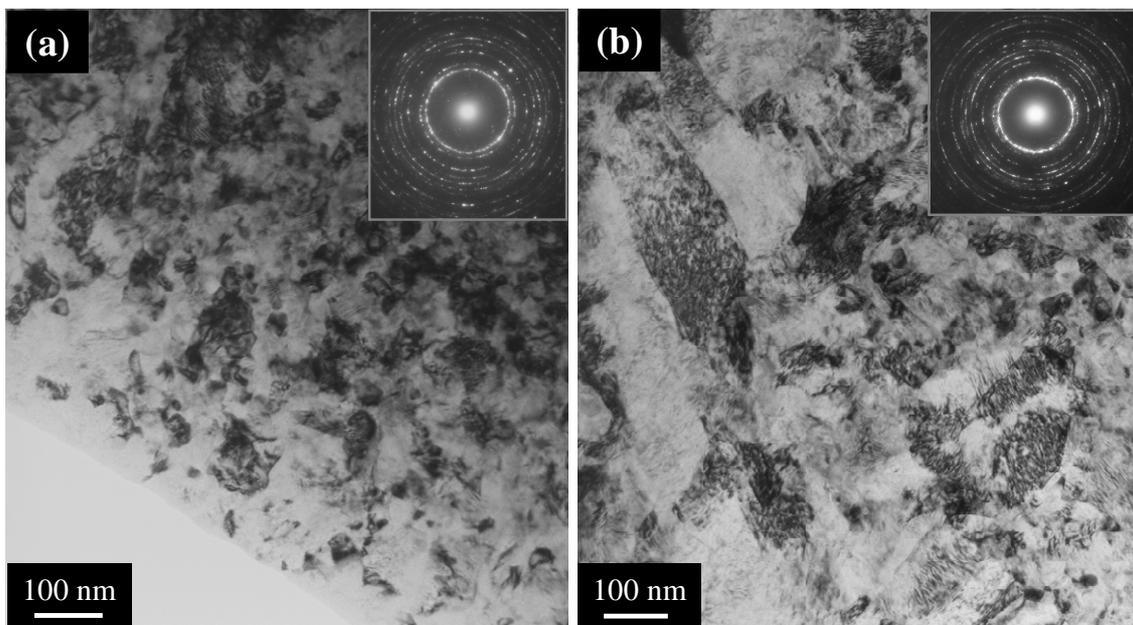


Figure V-31 : Images MET en champ clair et clichés de diffraction associés pour (a) l'acier 316-HPT et (b) l'acier 304-HPT irradiés tous deux aux ions Fe^+ à 5 dpa, à 350 °C.

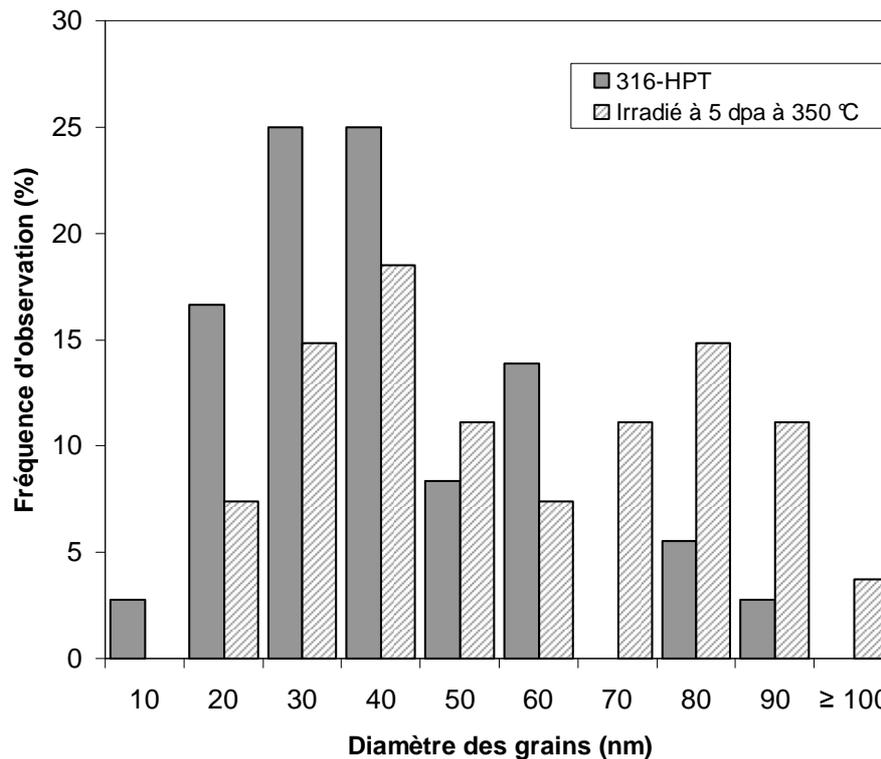


Figure V-32 : Distribution en taille des grains dans l'acier 316-HPT irradié à 5 dpa à 350 °C. La distribution est comparée à celle de l'acier 316-HPT non irradié.

La taille moyenne des grains après irradiation est d'environ 60 nm dans l'acier 316-HPT irradié. Comme l'a montré l'étude des échantillons recuits à 350 °C, cette augmentation de la taille de grains n'est pas due uniquement à la température. L'irradiation aux ions induit donc une croissance des grains. Plusieurs travaux expérimentaux [5,35] ou de simulation [36,37] aboutissent à la même conclusion. D'après Kaoumi [37], la croissance des grains induite par l'irradiation aux ions comporte trois régimes, dépendants de la température d'irradiation :

- Un régime purement thermique où ce sont les effets thermiques qui induisent le processus de croissance des grains. Ce régime est observé pour des températures ⁵ supérieures à $0,3 \times T_f$.
- Un régime thermiquement assisté dans lequel une combinaison des effets d'irradiation et de la mobilité thermiquement activée participe à la croissance des grains
- Un régime dit « basses températures » ou « non thermique » où les effets d'irradiation sont prédominants dans le processus de croissance des grains. La cinétique de croissance

⁵ La température de fusion T_f d'un acier austénitique inoxydable est de l'ordre de 1450°C [18]

ne dépend pas de la température d'irradiation. La température de transition entre le régime athermique et le régime thermiquement assisté est comprise entre $0,15$ et $0,20 \times T_f$.

Les irradiations aux ions Fe^+ ont été effectuées à 350 °C , soit environ $0,25 \times T_f$. La croissance des grains a donc lieu dans le régime thermiquement assisté. D'après plusieurs études, la croissance des grains, même dans le régime thermiquement assisté, est provoquée par l'intersection des cascades de déplacement avec les joints de grains [36,37]. La croissance induite par l'irradiation ne dépend pas du flux d'irradiation mais de la dose. Les auteurs suggèrent donc que le mécanisme intervenant dans la croissance n'est pas dû à un mécanisme classique de diffusion accélérée par l'irradiation. Ainsi, les cascades de déplacement joueraient un rôle important dans la croissance des grains. Ceci est appuyé par des résultats expérimentaux montrant que l'irradiation aux électrons n'engendre pas de croissance des grains [37].

Pour ce qui est de l'acier 304-HPT irradié, il est difficile de conclure quant à une éventuelle augmentation de la taille des grains. Ceux-ci sont toujours compris entre 70 et 250 nm . La différence avec l'acier 304-HPT non irradié est surtout visible au niveau du cliché de diffraction. Les anneaux semblent plus homogènes et l'intensité des anneaux correspondant à la martensite ϵ est faible voire même nulle. Ce résultat mène à deux hypothèses sur la quasi disparition de la martensite ϵ :

- La lame mince n'étant pas d'excellente qualité, une plage relativement réduite a pu être observée. Or, la microstructure après déformation est hétérogène. Les hétérogénéités sont plus grandes que les zones observées en MET. La zone observée serait alors une zone où il y a moins voire peu de martensite ϵ .
- Durant l'irradiation, la transformation $\epsilon \rightarrow \alpha'$ a lieu. Cet effet a été observé par DRX dans l'acier 304-HPT recuit à 350 °C . La température d'irradiation est de 350 °C . Il est probable que cette transformation se produise pendant l'irradiation, simplement du fait de la température. Bien que rien ici ne permette de conclure, il est possible que l'irradiation modifie la cinétique de cette transformation.

Aucun défaut d'irradiation (boucles de dislocation, black dots) n'a pu être observé dans les échantillons HPT. Plusieurs raisons peuvent être évoquées :

- La difficulté à observer les défauts éventuellement présents. Surtout dans le cas de l'acier 316-HPT, la taille des grains, de l'ordre de 40 nm rend difficile la visualisation des

défauts à l'intérieur des grains. La présence de contraintes dans les grains engendre également des contrastes à l'intérieur des grains.

- L'objectif en élaborant des matériaux nanostructurés était d'augmenter la surface de puits de défauts afin d'augmenter l'élimination des DP sur ces puits. Ainsi, le nombre d'amas de DP pourrait être plus faible que dans un matériau classique. Leur taille, s'ils sont présents, pourrait également être suffisamment petite pour qu'ils ne soient pas visibles en MET. Matsuoka et al. [7] concluent après des observations en MET, qu'il ne subsiste pas de défauts d'irradiation dans les grains, après irradiation aux neutrons d'un acier 316 à grains ultra fins (< 300 nm). Des études menées par Rose et al. [4] ont montré, dans du Pd irradié aux ions Kr de 240 keV à la température ambiante, que la densité de défauts dans les grains est dépendante de la taille de grains (figure V-33). Lorsque la taille de grains est inférieure à 30 nm, aucun amas de défauts n'est visible.

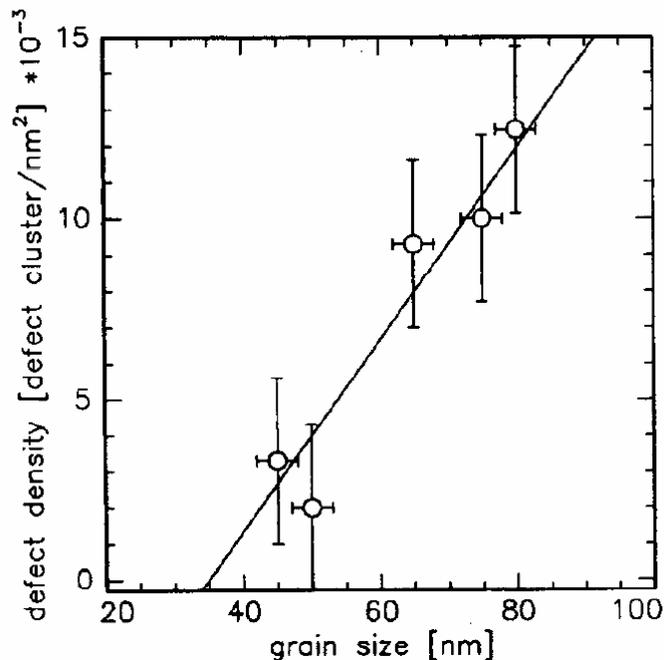


Figure V-33 : Densité de défauts en fonction de la taille de grains dans un échantillon de Pd irradié aux ions Kr de 240 keV [4].

b. Sonde atomique tomographique

Seul l'acier 316-HPT irradié à 10 dpa a été analysé en sonde atomique (TAP). Deux volumes ont été analysés. La composition globale des volumes est reportée dans le tableau V-6. La composition mesurée est proche de la composition nominale. La concentration en Ni est légèrement plus élevée que celle attendue alors que celles en Mo, Cu et Co sont plus basses.

Elément	C	P	Si	Cr	Ni	Mo	Mn	Cu	Co	V
% at.	0,32	0,04	1,42	17,6	11,45	1,01	1,33	0,14	0,02	0,20
2 σ	0,01	0,01	0,02	0,1	0,06	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
Nominale	0,25	0,048	1,34	17,7	10,02	1,30	1,13	0,21	0,113	-

Tableau V-6 : Composition globale de l'acier 316-HPT irradié à 10 dpa mesurée en sonde atomique. Le fer est le complément.

▪ Ségrégation aux joints de grains

Dans chaque volume, les joints de grains sont clairement visibles (figure V-34) grâce, notamment, à la ségrégation du Si. L'enrichissement en Si, indiqué par des flèches sur la figure V-34, est accompagné d'un enrichissement en Ni, également indiqué. Les concentrations en Mo et en C ne varient pas au niveau du joint de grain alors que la répartition hétérogène du P coïncide avec la présence du joint.

Les observations sont complétées par un profil de concentration à travers le joint de grain et représenté sur la figure V-35. Le profil a été tracé en mesurant la composition dans une boîte orientée parallèlement au joint de grain et déplacée le long de l'axe de l'analyse. De la même façon que pour les amas enrichis en Si, des mesures de densités réduites ont été effectuées afin de vérifier l'importance de l'effet de grandissement local (annexe 2). L'effet de grandissement local ne semble pas engendrer d'importantes modifications de la composition ou de la morphologie des joints de grains.

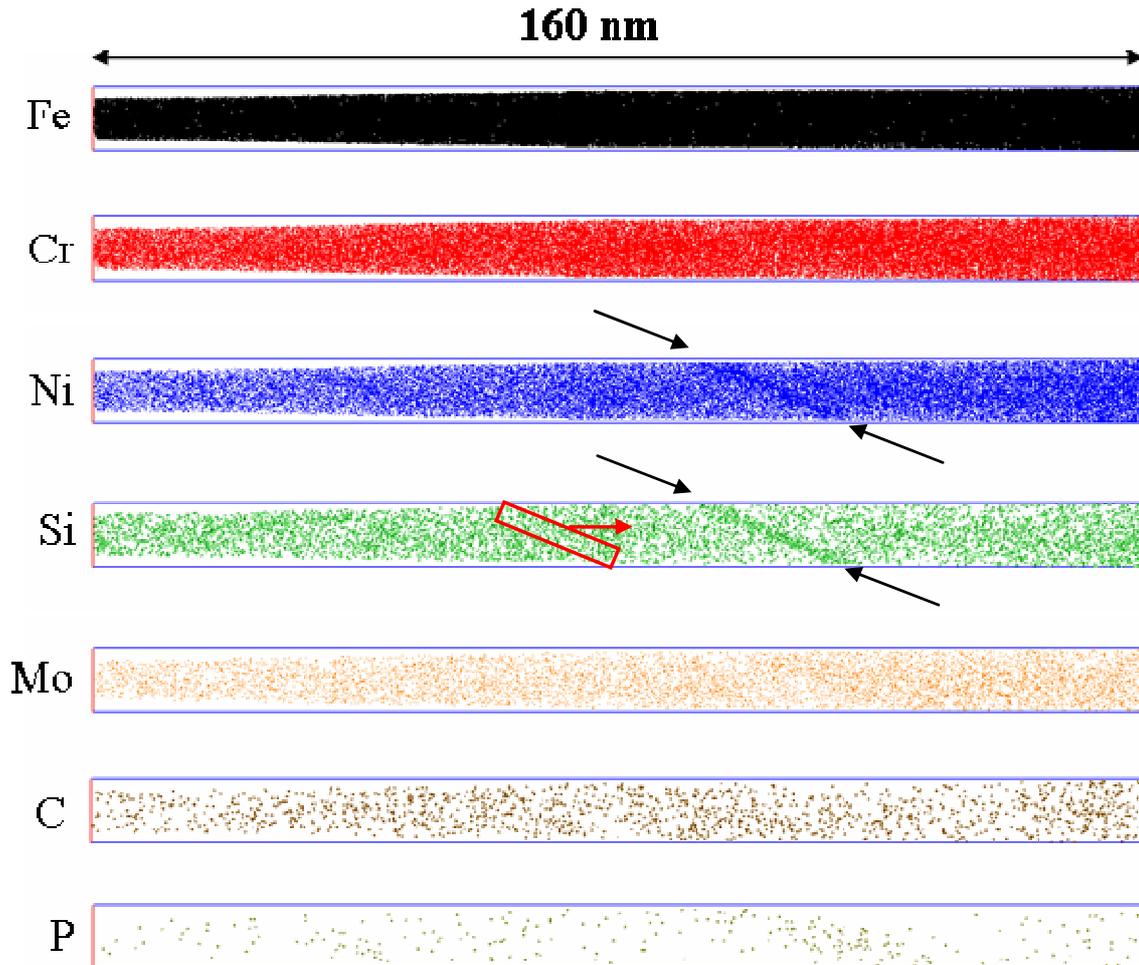


Figure V-34 : Répartition des principaux éléments et des éléments susceptibles de ségréger aux joints de grains. Un joint de grain est visible grâce à un enrichissement en Si et en Ni. Le profil de concentration a été tracé en mesurant la composition dans la boîte rouge.

Les enrichissements en Si et en Ni sont clairement visibles sur le profil de concentration. La concentration en Si atteint 4 % at. alors que celle en Ni monte à environ 15 % at. La concentration en Cr chute nettement pour atteindre 12 % at. au niveau du joint de grain. La ségrégation s'étend sur environ 3 nm. Le profil de concentration n'est pas symétrique de part et d'autre du JG. Ceci pourrait être lié à la migration des joints de grains. Ce phénomène est reporté par Sakaguchi et al. [38] dans un Fe-20Ni-15Cr irradié aux électrons. Les profils de ségrégation sont asymétriques lorsque les joints de grains migrent sous irradiation.

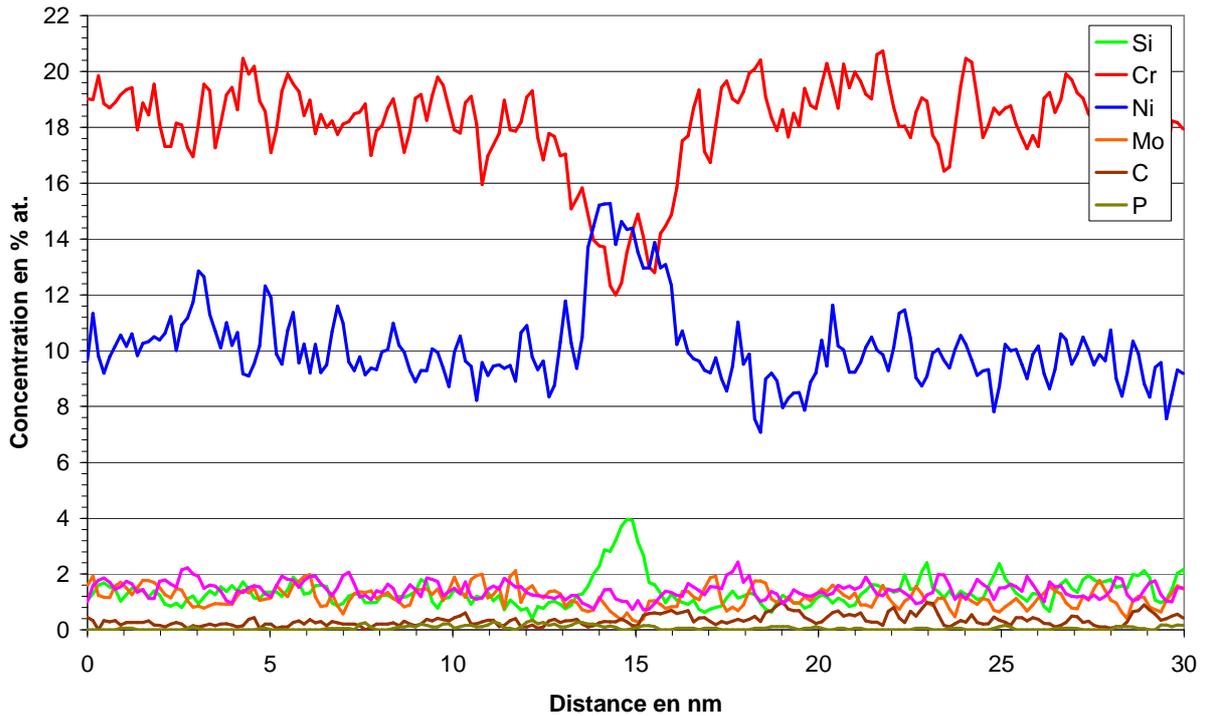


Figure V-35 : Profil de concentration à travers le joint de grain visible sur la figure V-34, dans l'acier 316-HPT irradié à 10 dpa, à 350 °C. Seuls les principaux éléments sont représentés, excepté le Fe.

Un deuxième joint de grain a été intercepté dans le second volume. Les mêmes tendances sont observées. La concentration en Cr chute à environ 14 % at. alors que les concentrations en Si et en Ni atteignent respectivement 17 et 4,6 % at. La composition moyenne au niveau des deux joints de grains est donnée dans le tableau V-7.

Élément	Si	Ni	Cr	Fe
% at.	4,6	17,4	13,4	~ 60
2σ	1,3	2,1	2,5	-
F	3,2	1,5	0,8	-
ΔF	0,9	0,2	0,2	-

Tableau V-7 : Composition moyenne en % at. et facteurs d'enrichissement des joints de grains dans l'acier 316-HPT après irradiation aux ions Fe⁺ à 10 dpa.

L'évolution de la concentration en Cr et en Ni au niveau des joints de grains d'aciers 316 conventionnels irradiés aux protons ou aux neutrons est reportée sur la figure V-36 [39-46]. Les résultats obtenus par sonde atomique dans l'acier 316-HPT irradié aux ions Fe⁺ (cette

Les variations de concentration en solutés observés au niveau des deux joints de grains suivent les mêmes tendances que dans les aciers 316 classiques irradiés (hausse de la concentration en Ni et baisse de la concentration en Cr). Ainsi, le mécanisme conduisant aux ségrégations observées dans l'acier 316-HPT irradié aux ions Fe^+ est sans doute similaire à ce qui se produit dans les matériaux à grains micrométriques (RIS). Il est cependant surprenant que l'intensité de la RIS soit la même dans un acier conventionnel et dans un acier à grains ultrafins, où la densité de JG est très élevée.

La composition des joints de grains dans l'acier 316-HPT irradié aux ions est similaire à la composition des amas enrichis en Ni et en Si observés après irradiation aux ions dans l'acier 316 classique. Cette observation est un argument supplémentaire en faveur de la formation de ces amas par ségrégation induite par l'irradiation. En effet, c'est ce mécanisme qui engendre les changements de composition aux joints de grains.

- Distribution des solutés dans les grains

La distribution des éléments à l'intérieur des grains de l'acier 316-HPT irradié a été étudiée. Les tests statistiques ne permettent pas de conclure quant à la répartition aléatoire ou non des éléments. Les recherches d'amas n'ont pas permis de mettre en évidence la formation d'amas enrichis en Si et/ou en Ni (figure V-37). Ainsi, il est possible que l'augmentation de la fraction volumique de joints de grains inhibe la formation des amas de solutés observés dans les matériaux à grains nanométriques. Des observations en MET ont été effectuées par Matsuoka et al. [7] dans des aciers 316 irradiés aux neutrons à 290 °C et dont la taille de grains varie entre 0,1 et 50 μm . L'auteur montre que le durcissement ne varie pas pendant l'irradiation et que les défauts d'irradiation (black dots) ne sont plus visibles lorsque la taille de grains est inférieure à 300 nm.

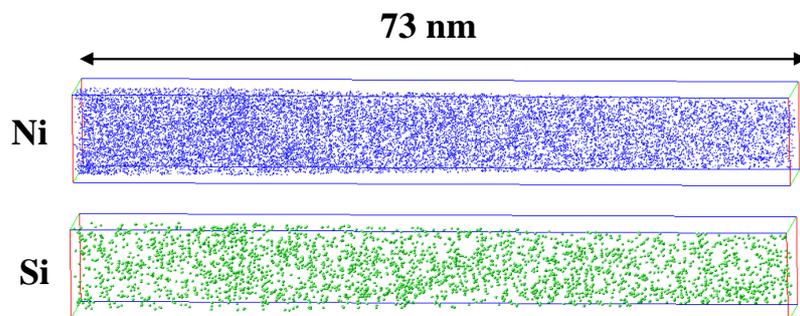


Figure V-37 : Répartition des atomes de Ni et de Si dans un grain de l'acier 316-HPT irradié aux ions Fe^+ à 10 dpa.

3. Modélisation MFVIC

Afin d'essayer de comprendre les résultats expérimentaux décrits précédemment, des calculs MFVIC ont été effectués.

a. Ségrégation aux joints de grains

Les profils de concentration aux joints de grains montrent une ségrégation similaire dans un acier 316 irradié dans BOR-60 [47] et dans l'acier 316-HPT irradié aux ions Fe^+ . Ainsi, un premier jeu de paramètres correspondant à un acier 316 classique, irradié aux neutrons dans BOR-60 à 320 °C a été comparée à une irradiation aux ions Fe^+ à 350 °C d'un acier 316-HPT.

Il est à noter que la concentration de dislocations dans l'acier 316-HPT est faible car les dislocations libres ne sont pas stables et s'organisent en cellules de dislocation pour créer les joints de grains hors équilibre. Ainsi, la densité de dislocations utilisée lors de ce calcul est négligeable, elle a été choisie de façon arbitraire égale à $10^5 m^{-2}$. En revanche, la taille de grains et donc la présence de JG sont prises en compte. En toute logique, étant donnée la taille de grains, des cascades de déplacements "tombent" sur des JG. Leur efficacité est donc différente d'une cascade en volume. Ce phénomène n'est pas pris en compte dans les calculs MFVIC ci-après.

A partir des résultats du modèle, les pourcentages d'interstitiels et de lacunes qui se sont éliminés sur les différents puits ou qui se sont recombinaés, en fonction de la dose ont été calculés. Les résultats sont représentés, dans le cas des interstitiels, sur la figure V-38 (les lacunes ne sont pas représentées ici mais les tendances sont identiques).

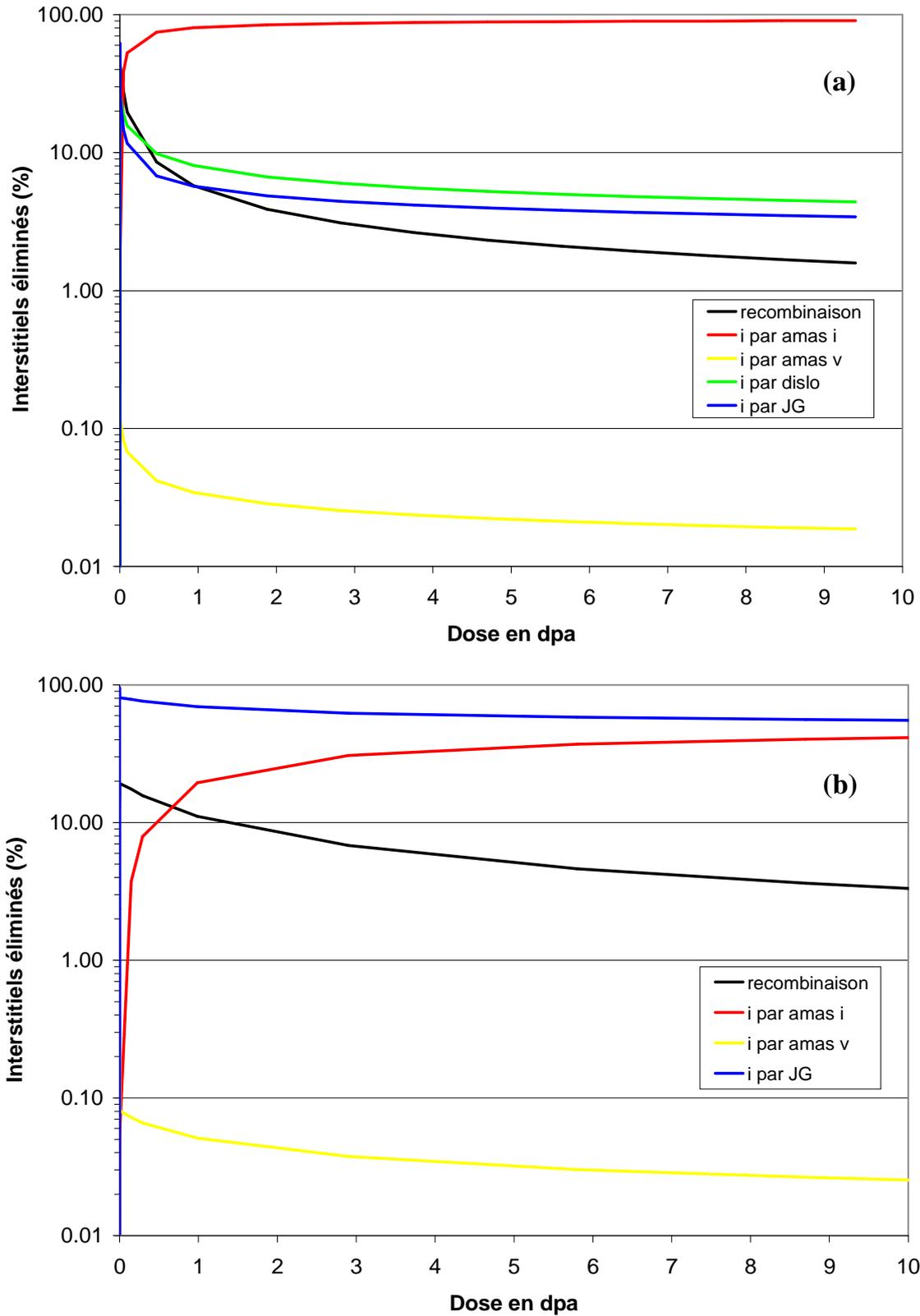


Figure V-38 : Proportion (en %) d'interstitiels éliminés sur les puits de défauts ou recombinaison avec des lacunes en fonction de la dose pour (a) un acier 316E irradié aux neutrons à 320 °C et (b) un acier 316-HPT irradié aux ions à 350 °C.

Dans l'acier classique irradié aux neutrons, l'élimination des interstitiels a lieu préférentiellement sur les amas interstitiels (agglomération sous la forme de boucles de dislocation). Environ 90 %, des interstitiels s'éliminent par ce mécanisme. Dans une moindre mesure, les recombinaisons, l'élimination sur les JG ou les dislocations participent également à l'élimination des interstitiels. Pour l'acier 316-HPT irradié aux ions, la proportion d'interstitiels s'éliminant sur les joints de grains est bien plus élevée dans le cas de l'acier 316. Alors que seulement 3 % des interstitiels s'éliminent sur les JG dans le cas de l'acier classique irradié aux neutrons, environ 50 % d'entre eux s'éliminent sur les JG dans l'acier 316-HPT irradié aux ions. L'élimination des interstitiels sur les amas interstitiels est le second mécanisme d'élimination (40 % des interstitiels éliminés). La concentration de dislocations étant faible dans l'acier 316-HPT, l'élimination sur les dislocations est négligeable.

Afin de pouvoir comparer les taux de ségrégation (liés aux flux de défauts ponctuels allant d'éliminer) au niveau des joints de grains à une dose d'irradiation donnée, il est nécessaire de calculer le flux de défauts allant s'éliminer sur les joints de grains par unité de surface de joints de grains. La surface de JG par m^3 a été calculée dans le cas des deux aciers (à grains micrométriques et à grains ultrafins) en considérant simplement des grains cubiques. Pour une dose de 10 dpa, dans le cas de l'acier 316 classique irradié aux neutrons, le flux de DP éliminés par unité de surface de JG est $8.10^{15} \text{ m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, il atteint $6.10^{16} \text{ m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ pour l'acier 316-HPT (en supposant un flux constant tout le long de l'irradiation). Il existe donc un facteur 8 entre les flux de DP sur les JG entre l'acier classique irradié aux neutrons et l'acier 316-HPT irradié aux ions. Or, les taux de ségrégation observés expérimentalement sont similaires. Ainsi, il semble qu'une variation d'un facteur 8 sur les flux de DP n'engendre pas de modification des taux de ségrégation.

b. Amas de défauts ponctuels

Pour aller plus loin dans la compréhension des mécanismes de formation des amas de solutés, des calculs MFVIC sur un acier 316 classique et un acier 316-HPT irradié aux ions sont présentés sur la figure V-39. Les calculs ont été effectués en considérant que les puits de DP sont les surfaces et non les JG pour l'acier 316E. En effet, le calcul a été réalisé dans le cas d'une pointe de sonde atomique. Les résultats montrent que la densité d'amas est légèrement plus faible dans l'acier 316-HPT après irradiation à la même dose.

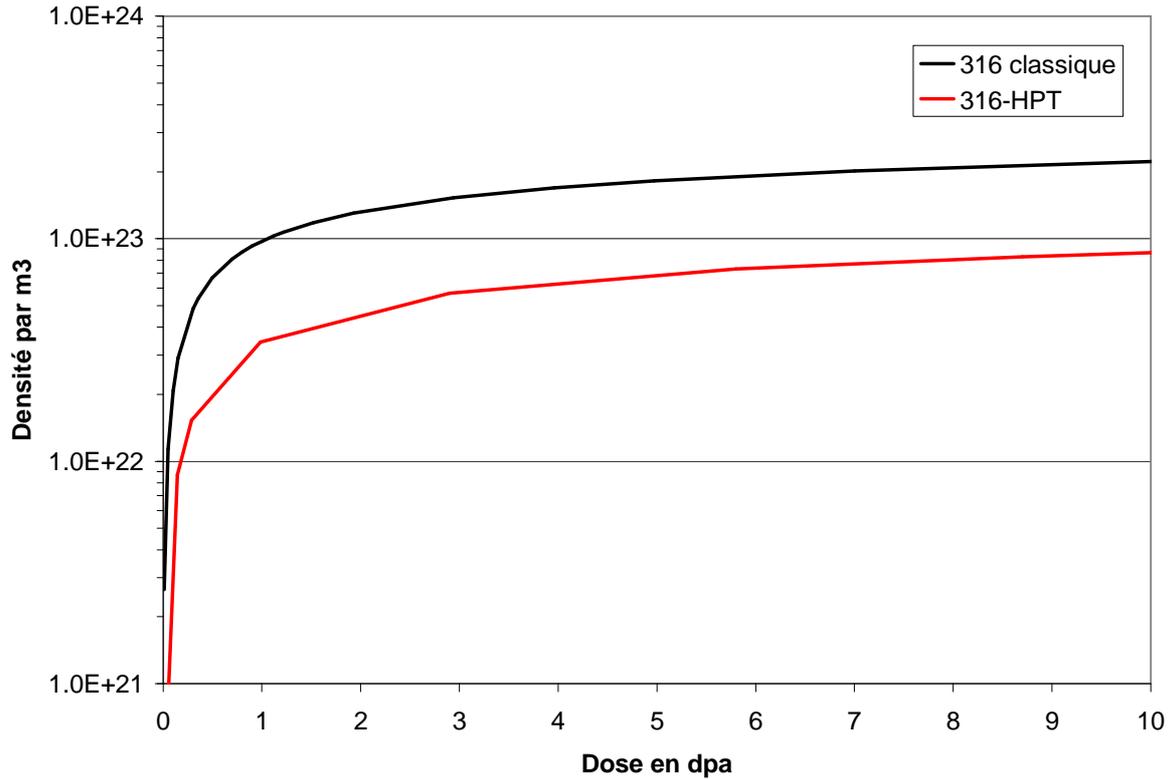


Figure V-39 : Evolution de la densité d'amas interstitiels dans les aciers 316-HPT et 316 classique irradiés aux ions Fe^+ .

Ainsi, l'augmentation de la fraction volumique de joints de grains permet d'éliminer plus de défauts ponctuels et donc de limiter la formation d'amas de défauts ponctuels. La figure V-40 donne les proportions d'interstitiels éliminés dans le cas des deux aciers. Seulement 40 % des interstitiels participent à la formation des amas interstitiels dans le cas de l'acier 316-HPT alors que 87 % y participent dans le cas de l'acier 316 classique. La majeure partie des interstitiels dans le cas de l'acier 316-HPT s'éliminent sur les JG.

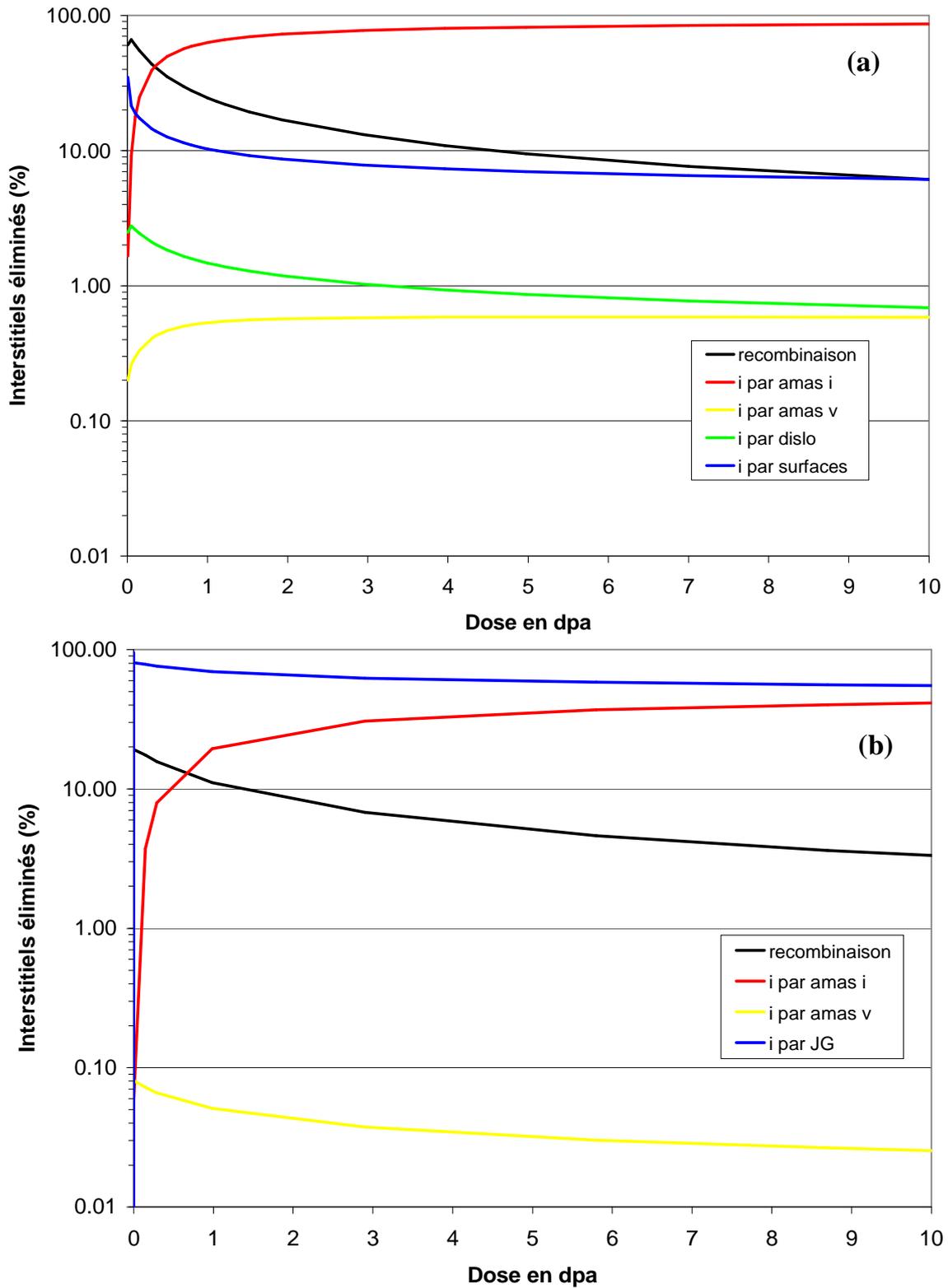


Figure V-40 : Proportion (en %) d'interstitiels éliminés sur les puits de défauts ou recombinaison avec des lacunes en fonction de la dose pour (a) un acier 316E classique et (b) un acier 316-HPT irradiés aux ions à 350 °C.

Si la ségrégation induite par l'irradiation est bien responsable de la formation des amas Ni-Si, il est alors cohérent de ne pas observer ces amas dans les grains de l'acier 316-HPT irradié aux ions.

4. Conclusion partielle

L'irradiation aux ions Fe^+ de 160 KeV engendre une croissance des grains de 40 à 60 nm. Cette croissance est probablement due aux cascades de déplacements engendrées par l'irradiation qui interceptent les joints de grains.

La ségrégation induite par l'irradiation aux joints de grains a été observée par sonde atomique tomographique. Les joints de grains après irradiation sont enrichis en Si et en Ni et appauvris en Cr. Les taux de ségrégation sont semblables à ceux observés dans des aciers austénitiques à grains sub-micrométriques irradiés aux protons ou aux neutrons, alors que les calculs MFVIC indiquent que l'élimination des DP aux joints de grains est plus importante dans les aciers à grains ultrafins.

Enfin, aucun amas de solutés n'a été observé après irradiation dans les aciers à grains ultrafins. La présence d'une forte densité de joints de grains a probablement empêché la formation d'amas de solutés.

VII. Conclusion

Deux aciers austénitiques 304 et 316 à grains ultrafins ont été élaborés par HPT. L'acier 316-HPT présente une microstructure avec une taille de grains inférieure à la centaine de nanomètres et composée d'austénite et de martensite α' . L'acier 304-HPT possède une taille de grains supérieure à 100 nm. De la martensite ϵ est présente en plus de l'austénite et de la martensite α' .

Différents recuits ont été effectués afin de tester la stabilité des microstructures.

Après recuit à 350 °C, la taille de grains ne varie pas. Les contraintes engendrées par la déformation ont tendance à diminuer. La quantité de martensite α' ne varie pas dans l'acier 316-HPT alors qu'elle augmente dans l'acier 304-HPT. La transformation de la martensite ϵ , présente après déformation uniquement dans l'acier 304-HPT, en martensite α' lors du recuit pourrait expliquer cette observation. La composition chimique de la martensite α' semble

évoluer pendant le recuit, la concentration en solutés dans la martensite diminuant au cours du recuit.

Lors de recuits courts (10 minutes), la microstructure évolue lorsque la température de recuit est supérieure à 600 °C. La taille de grains augmente alors avec la température. La composition chimique de la martensite évolue également. Des carbures se forment dans les grains et également au niveau des joints de grains pour les recuits dont la température est supérieure à 700 °C.

La stabilité de la microstructure a également été étudiée sous irradiation aux ions Fe^+ de 160 keV à 350 °C. La taille de grains augmente légèrement sous irradiation entre l'état brut de déformation et l'état irradié. La composition des joints de grains varie : un enrichissement en Si et en Ni et un appauvrissement en Cr sont observés. Les taux de ségrégation au niveau des JG sont identiques à ceux reportés dans la littérature dans les aciers classiques.

Par ailleurs, aucun amas de défauts ponctuels ni aucun amas de solutés n'ont été observés en MET ou en sonde atomique au sein des nanograins. En effet, dans les aciers à grains ultrafins, l'élimination des DP sur les JG est plus importante, ce qui limite la formation d'amas de DP ainsi que la diffusion des solutés.

Bibliographie du chapitre 5

- [1] J.T. Busby, G.S. Was, E.A. Kenik, J. Nucl. Mater. 302 (2002) 20
- [2] K. Fukuya, M. Nakano, K. Fujii, T. Torimaru, J. Nucl. Sci. Technol. 41 (2004) 594
- [3] C.C. Koch, I.A. Ovid'ko, S. Seal, S. Veprek, *Structural Nanocrystalline Materials, Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press (2007)
- [4] M. Rose, A.G. Balogh, H. Hahn, Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B, 127-128 (1997) 119
- [5] N. Nita, R. Schaeublin, M. Victoria, J. Nucl. Mater. 329-333 (2004) 953
- [6] S. Wurster, R. Pippan, Scripta Mater. 60 (2009) 1083
- [7] H. Matsuoka, T. Yamasaki, Y.J. Zheng, T. Mitamura, M. Terasawa, T. Fukami, Mater. Sci. and Eng. 449-451 (2007) 790
- [8] R. Pippan, F. Wetscher, M. Hafok, A. Vorhaeur, I. Sabirov, Adv. Eng. Mater. 8 (2006) 1046
- [9] X. Queleennec, *Nanostructuration d'un composite Cu-Fe par déformation intense : vers un mélange forcé à l'échelle atomique*, thèse de Doctorat, Université de Rouen (2008)
- [10] R.Z. Valiev, T.G. Langdon, Prog. in Mater. Science 51 (2006) 881
- [11] R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov, Prog. in Mater. Science 45 (2000) 103
- [12] R.Z. Valiev, A.V. Korznikov, R.R. Mulyukov, Mat. Sci. and Eng. A 168 (1993) 141
- [13] O.V. Mishin, V.Y. Gertsman, R.Z. Valiev, G. Gottstein, Scripta Mater. 35 (1996) 873
- [14] Y. Ivanisenko, R.Z. Valiev, H.-J. Fecht, Mater. Sci. and Eng. A 390 (2005) 159
- [15] A.A. Nazarov, A.R. Romanov, R.Z. Valiev, Acta Metall. Mater. 41 (1993) 1033
- [16] T. Hebesberger, H.P. Stüwe, A. Vorhauer, F. Wetscher, R. Pippan, Acta Mater. 53 (2005) 393
- [17] C.B. Post, W.S. Eberly, Trans. A.S.M. 39 (1947) 868
- [18] P. Lacombe, B. Baroux, G. Béranger, *Les aciers inoxydables*, Les éditions de Physique (1990)
- [19] A.K. De, D.C. Murdock, M.C. Mataya, J.G. Speer, D.K. Matlock, Scripta Mater. 50 (2004) 1445

- [20] S.S.M. Tavares, D. Gunderov, V. Stolyarov, J.M. Neto, Mater. Sci. and Eng. A 358 (2003) 32
- [21] V. Seetharaman, R. Krishnan, J. Mat. Science 16 (1981) 523
- [22] O.V. Rybal'chenko, S.V. Dobatkin, L.M. Kaputkina, G.I. raab, N.A. Krasilnikov, Mat. Sci. and Eng. A 387-389 (2004) 244
- [23] B. Fultz, J.M. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, Second edition, Springer (2002)
- [24] V. Popov, Defect and Diffusion Forum, 273-276 (2008) 506
- [25] R.L. Miller, Transactions of the ASM, 61 (1968) 592
- [26] E.A. Kenik, J.T. Busby, M.K. Miller, A.M. Thuvander, G. Was, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 540 (1999) 445
- [27] F. Gauzzi, R. Montanari, G. Principi, A. Perin, M.E. Tata, Mat. Sci. and Eng. A 273 - 275 (1999) 443
- [28] A.P. Bentley, G.C. Smith, Metal. Trans. A, 17A (1986) 1593
- [29] J.A. Venables, Phil. Mag., 7 (1962) 35
- [30] K.H. Lo, C.H. Shek, J.K.L Lai, Mater. Sci. and Eng. R 65 (2009) 39
- [31] T. Sourmail, Mater. Sci. Techno. 17 (2001) 1
- [32] M. Dománková, P. Marek, R. Moravčík, Acta Metal. Slovaca 13 (2007) 52
- [33] P. Rozenak, E. Eliezer, J. Mater. Sci. 21 (1986) 3065
- [34] A. Belyakov, T. Sakai, H. Miura, R. Kaibyshev, K. Tsuzaki, Acta Mater. 50 (2002) 1547
- [35] M. Rose, G. Gorzawski, G. Miehe, A.G. Balogh, H. Hahn, NanoStruct. Mater. 6 (1995) 731
- [36] W. Voegeli, K. Albe, H. Hahn, Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B 202 (2003) 230
- [37] D. Kaoumi, A.T. Motta, R.C. Birtcher, J. Appl. Phys., 104 (2008) 073525
- [38] N. Sakaguchi, T. Shibayama, H. Kinoshita, H. Takahashi, J. Nucl. Mater. 307-311 (2002) 1003
- [39] T.R. Allen, J.T. Busby, G.S. Was, E.A. Kenik, J. Nucl. Mater. 255 (1998) 44

- [40] G. Was, J. Busby, T. Allen, E. Kenik, A. Jenssen, S. Bruemmer, J. Gan, A. Edwards, P. Scott, P. Andresen, J. Nucl. Mater. 300 (2002) 198
- [41] G.S. Was, T.R. Allen, J.T. Busby, J. Gan, D. Damcott, D. Carter, M. Atzmon, E.A. Kenik, J. Nucl. Mater. 270 (1999) 96
- [42] K. Asano, K. Fukuya, K. Nakata, M. Kodoma In: D. Cubicciotti, Editor, Proc. of the 5th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems Water Reactors, Monterey, CA, American Nuclear Society, La Grange Park, IL (1992) 838
- [43] J. Walmsley, B.P. Spellward, S. Fisher, A. Jenssen In: R.E. Gold and E.P. Simonen, Editors, Proc. of the 7th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems Water Reactors, NACE International, Houston, TX (1995) 985
- [44] K. Fukuya, M. Nakano, K. Fujii, T. Torimaru, J. Nucl. Science and Tech. 41 (2004) 594
- [45] J.F. Williams, T.R. Mager, P. Spellward, J. Walmsley, M. Koyama, I. Suzuki, H. Mimaki, 8th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Amelia Island, FL, USA, August 10–14 (1997) 725
- [46] D.J. Edwards, E.P. Simonen, F.A. Garner, L.R. Greenwood, B.M. Oliver, S.M. Bruemmer, J. Nucl. Mater. 317 (2003) 32
- [47] D.J. Edwards, A. Schemer-kohn, S. Bruemmer, *Characterization of Neutron-Irradiation 300-Series Stainless Steels*, EPRI, Palo Alto, CA (2006) 1009896

Conclusion et perspectives

Ce travail participe à la compréhension des phénomènes de vieillissement sous irradiation des structures internes, en aciers austénitiques inoxydables, des réacteurs à eau pressurisée. De nombreuses études montrent la formation d'amas de défauts ponctuels (boucles de Frank, cavités et/ou bulles de gaz) sous irradiation neutronique ainsi que la modification de la composition chimique des joints de grains par ségrégation induite par l'irradiation. Ces modifications microstructurales participent à la dégradation des propriétés macroscopiques des matériaux des structures internes. Cependant, les travaux existants ne prennent pas en compte la redistribution intragranulaire des solutés sous irradiation.

Ainsi, le premier objectif de cette étude était l'observation et la compréhension des mécanismes de redistribution des solutés sous irradiation dans des aciers austénitiques inoxydables.

Dans un premier temps, l'étude d'un acier austénitique inoxydable 316E irradié dans des conditions réelles de fonctionnement d'un REP a permis de mettre en évidence, grâce à l'apport de la sonde atomique tomographique, la formation d'amas enrichis en Si et en Ni et appauvris en Cr et en Fe. Leur composition ne correspond à aucune phase d'équilibre prédite par le diagramme de phases Ni-Si. La taille et la densité de ces amas sont du même ordre de grandeur que la taille et la densité des boucles interstitielles formées dans le même acier, irradié dans des conditions similaires.

Dans un second temps, afin d'identifier les mécanismes à l'origine de la formation de ces amas Ni-Si, des irradiations modèles aux ions Fe^+ ont été mises en place sur des échantillons d'aciers 304H et 316E. Les analyses de sonde atomique montrent la présence d'amas de solutés après irradiation. Ces amas sont uniquement enrichis en Si pour les plus faibles doses (< 1 dpa). Ils sont ensuite enrichis en Si et en Ni et appauvris en Cr lorsque la dose d'irradiation augmente. L'analyse en MET d'échantillons irradiés dans les mêmes conditions révèle la présence de boucles interstitielles. Les densités numériques d'amas de solutés sont du même ordre de grandeur que les densités de boucles de Frank. Seule la taille des amas de solutés et des amas de DP diffère.

Un modèle de dynamique d'amas a été utilisé, en complément des résultats expérimentaux. Les paramètres « irradiations » de ce modèle, déjà existants pour des irradiations aux neutrons, ont dû être ajustés pour les irradiations aux ions. Les résultats de simulation

permettent de reproduire correctement les résultats expérimentaux en terme de densités de boucles de Frank. Une différence est néanmoins observée en ce qui concerne les tailles des boucles.

L'interprétation des résultats expérimentaux à l'aide des résultats de simulation suggère que les amas de solutés se forment par précipitation induite hétérogène sur les amas de défauts, sans pour autant exclure sans ambiguïté les autres mécanismes de formation.

Le second objectif de ce travail était d'étudier la microstructure ainsi que le comportement sous recuits et sous irradiation d'un nouveau matériau élaboré par déformation plastique intense, un acier austénitique à grains ultrafins. Deux aciers ont été fabriqués par torsion sous pression, un acier 316-HPT qui présente une taille de grains de l'ordre de 40 nm et un acier 304-HPT dont la taille de grains est de l'ordre de la centaine de nanomètres. Dans les deux cas, la déformation a engendré la formation de martensite, uniquement α' dans l'acier 316-HPT, α' et ϵ dans l'acier 304-HPT.

Deux types de recuits ont été effectués sur l'acier 316-HPT. D'une part, des recuits à 350 °C afin de déconvoluer les effets de la température de ceux de l'irradiation lors d'irradiations à 350 °C. D'autre part, des recuits de 10 minutes à plus hautes températures (500 à 900 °C) afin d'étudier la recristallisation. L'analyse de ces matériaux au moyen de techniques complémentaires (MET, DRX, Mössbauer) montre que la taille de grains n'évolue pas pour des recuits à 350 °C, du moins pour des temps inférieurs à 300 h. La martensite semble s'appauvrir en solutés lors des recuits.

Lors des recuits de 10 minutes, la taille de grains commence à augmenter lorsque la température est de 700 °C puis croît ensuite rapidement. La présence de carbures (de type M_6C pour les plus gros) inter et intragranulaires a été mise en évidence après recuit à 800 et 900 °C. La martensite est également appauvrie en solutés.

Après irradiation aux ions Fe^+ à 350 °C, la taille de grains augmente de 40 à 60 nm, probablement par l'interaction directe des cascades de déplacements avec les JG, dans un régime thermiquement assisté. Les études en sonde atomique ont permis de quantifier la ségrégation induite au niveau des joints de grains. Les taux de ségrégation apparaissent similaires à ceux obtenus par d'autres méthodes dans des aciers classiques irradiés aux neutrons. En revanche, contrairement à ce qui a été observé dans les aciers classiques irradiés aux ions, aucun amas de solutés n'a été détecté dans les grains de l'acier 316-HPT. Ainsi, l'augmentation de la surface de joints de grains permet de limiter le dommage intragranulaire.

En résumé, ce travail :

- a permis la mise en évidence **de la formation d'amas Ni-Si dans l'acier austénitique 316 sous irradiation aux neutrons dans des conditions réelles de fonctionnement.**
- a apporté, grâce à une démarche « expériences modèles - modélisation » des éléments de réponse quant au mécanisme de formation de ces amas. Celle-ci suggère **un mécanisme de précipitation induite hétérogène sur les amas de défauts ponctuels.**
- a permis d'étudier le comportement sous recuits et sous irradiation d'un nouveau matériau. La recristallisation des grains débute à partir de recuits de 10 minutes à 600 °C. Les recuits à plus hautes températures engendrent la formation de carbures de type M_6C . Cette étude a permis de montrer **la limitation du dommage intragranulaire induit par l'irradiation dans ce matériau à grains ultrafins.**

De nombreux compléments et perspectives à ce travail peuvent être envisagés.

Pour la première partie de ce travail, des études complémentaires sont à mener afin de confirmer le caractère hétérogène et induit de la formation des amas Ni-Si. Ainsi, l'étude d'échantillons irradiés aux électrons, dans des conditions n'engendrant pas la formation d'une forte densité numérique d'amas de défauts mais assurant une mobilité suffisante aux solutés du fait de la sursaturation en DP, apporterait des informations complémentaires sur le caractère homogène ou hétérogène du mécanisme de formation des amas de solutés. La difficulté est purement technique : disposer un accélérateur et d'un temps d'irradiation suffisant.

Egalement, un ajustement plus précis des paramètres d'entrée du code MFVIC (matériau et irradiation) ainsi que l'introduction de la mobilité des petits amas de défauts ponctuels, permettraient d'obtenir des résultats plus proches des résultats expérimentaux, notamment en terme de tailles de boucles. Ces paramètres peuvent être obtenus grâce à des résultats de modélisation ab-initio ou de dynamique moléculaire. Néanmoins, des données expérimentales sur des systèmes plus simples, en comparaison d'un acier commercial, sont nécessaires pour valider les modèles. Aussi, la même démarche que celle adoptée lors de ce travail (irradiations modèles sur des échantillons de sonde atomique, de MET, et éventuellement de techniques complémentaires telle l'annihilation de positons) devrait être appliquée à des alliages modèles (Fe-Cr-Ni, Fe-Cr-Ni-Si,...). Ce travail sera effectué dans le programme Européen PERFORM60, programme dans lequel EDF et le GPM participent et où une thèse sur ce sujet débute.

Enfin, l'analyse en sonde atomique de joints de grains d'un matériau classique irradié pourrait être envisagée grâce à la méthode de " lift-out " utilisant un faisceau d'ions focalisés (FIB). Ceci constituerait une première dans l'analyse des joints de grains irradiés dans des aciers austénitiques. Des expériences sont planifiées dans un futur proche.

L'étude des aciers nanostructurés devrait être complétée à court terme par la fabrication d'une vis d'internes et d'éprouvettes de traction en acier 316 à grains ultrafins. L'élaboration de cette vis est envisagée, à partir d'une barre transformée par ECAP. Cette technique permet, en effet, d'obtenir des matériaux massifs sous forme de barres de plusieurs centimètres de diamètre. L'étude des propriétés mécaniques ainsi que des tests de corrosion permettraient d'avoir une idée plus précise sur le comportement de ces aciers en conditions extrêmes. Enfin la mise en place d'éprouvettes en réacteur nucléaire expérimental permettrait de compléter l'étude sur la résistance à l'irradiation de ce nouveau matériau. L'étude de faisabilité pour placer ces échantillons en réacteur est en cours.

Annexe 1 : Préparation des échantillons

I. Lames minces de microscopie électronique en transmission

Les échantillons de microscopie électronique en transmission doivent être préparés sous la forme de lames minces. Leur épaisseur ne doit pas dépasser la centaine de nanomètres, de façon à ce qu'ils soient transparents aux électrons.

La préparation des échantillons se fait en trois étapes. Tout d'abord, les échantillons sont découpés sous la forme de pastilles de 3 mm de diamètre à l'aide d'une carotteuse et de pâte diamantée. Les pastilles sont ensuite polies à l'aide d'un papier abrasif (SiC de granulométrie 1000) jusqu'à une épaisseur d'environ 100 μm . La dernière étape consiste à former un trou au milieu de l'échantillon. Les bords du trou constituent la zone observable en MET. Ils doivent être suffisamment fins (épaisseur < 100 nm) pour laisser passer les électrons. Pour cela, les pastilles sont amincies par polissage électrolytique, par un bi-jet, dans un Ténupol. L'amincissement s'arrête automatiquement lorsqu'un trou se crée dans la pastille. Les électrolytes et les conditions de polissage utilisés ici sont donnés dans le tableau 1.

	Electrolyte	Conditions
1	70 % éthanol 20 % éthermonobutylique d'éthylène glycol 10 % d'acide perchlorique	T = 5 °C V = 30 V I = 150 mA
2	90 % acide acétique 10 % acide perchlorique	T = 14 °C V = 20 V I = 60 mA

Tableau 1 : Conditions de préparation des lames minces par polissage électrolytique.

La qualité des échantillons a souvent été meilleure avec les conditions 2.

II. Pointes de sonde atomique

Le champ électrique intense (quelques dizaines de volts par nanomètre), nécessaire à l'évaporation des atomes des échantillons de sonde atomique est obtenu par effet de pointe. Les échantillons sont donc préparés sous la forme de pointes dont le rayon atteint des valeurs

extrêmement réduites (de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres). Deux techniques sont principalement utilisées : la double couche et la microboucle.

1. Méthode de la double couche

Cette méthode permet d'obtenir une pointe de faible rayon de courbure à partir d'un bâtonnet de 1 à 2 cm de longueur et de section carrée inférieure au mm². Elle comprend deux étapes.

La première consiste à former un col le long du bâtonnet. L'échantillon (anode soluble) est plongé dans une fine couche d'électrolyte (75 % d'acide acétique et 25 % d'acide perchlorique dans le cas d'alliages à base fer) flottant sur une solution inerte plus dense (Galden). La cathode est constituée d'un anneau en or plongé au fond du bécher. L'échantillon est soumis à un mouvement de va et vient de façon à créer le col (Figure 1). Le potentiel appliqué entre les deux électrodes lors de cette première étape est d'une quinzaine de volts environ.

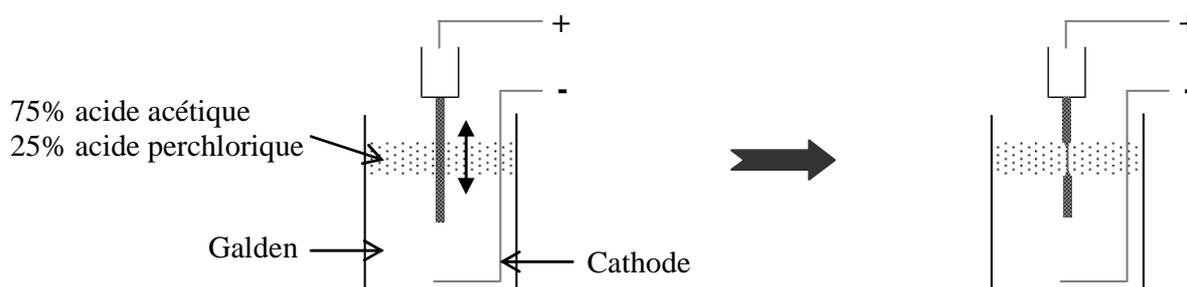


Figure 1 : Méthode de la double couche. Première étape : formation du col.

Lorsque le col est suffisamment mince, l'échantillon est placé dans un électrolyte composé de 98% d'éther monobutylique et de 2% d'acide perchlorique, de façon à le dissoudre de manière homogène sur toute sa longueur (Figure 2). Le bâtonnet finit par se rompre là où le col est le plus mince. Le courant doit être arrêté au moment même de la rupture afin d'obtenir le plus faible rayon de courbure possible à l'extrémité de la pointe. Au moment de la rupture du col, la tension entre les deux électrodes est de quelques volts seulement, afin que la réaction d'électrolyse soit suffisamment lente pour ne pas dégrader le rayon de courbure de la pointe.

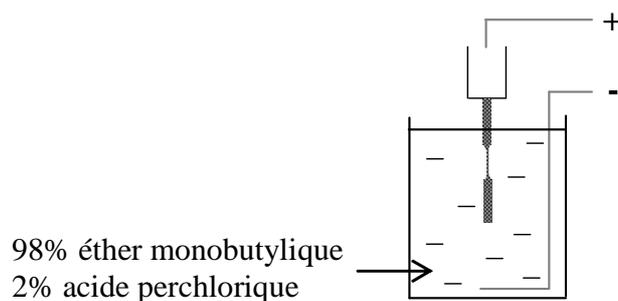


Figure 2 : Méthode de la double couche. Deuxième étape : finition jusqu'à la rupture.

Si la partie inférieure du bâtonnet est suffisamment longue, elle peut être récupérée pour réaliser une seconde pointe à l'aide de la méthode la microboucle.

2. Méthode de la microboucle

La microboucle permet de retailler des pointes abîmées ou déjà analysées en sonde atomique ou trop courte pour être taillées par la méthode de la double couche. Il est ainsi possible de minimiser la quantité de matériau nécessaire à la réalisation d'une étude par sonde atomique. Ceci peut s'avérer très utile, notamment dans le cas où les échantillons sont radioactifs.

Afin de former une pointe grâce à la méthode de la microboucle, l'échantillon est positionné au centre d'une goutte d'électrolyte (98% d'éther monobutylique + 2% d'acide perchlorique) suspendue dans un petit anneau en platine (Figure 3). Une tension est appliquée entre l'échantillon (anode soluble) et l'anneau de platine (cathode) afin de polir la partie de l'échantillon dans la goutte d'électrolyte.

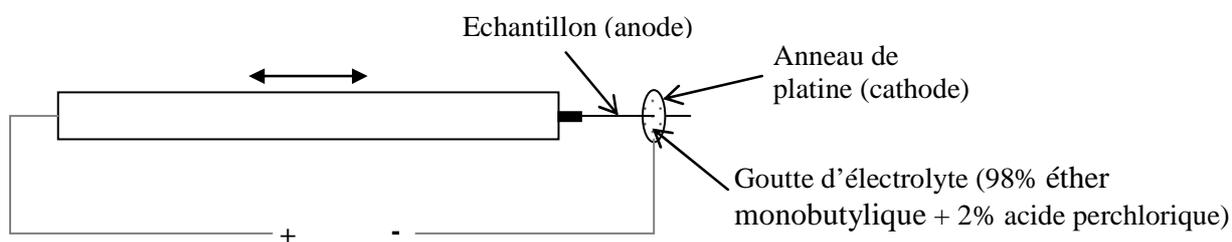


Figure 3 : Schéma de principe de méthode de la microboucle.

De la même façon que pour la méthode de la double couche, un col est formé sur l'échantillon en lui appliquant un mouvement de va-et-vient (figure 4a). Lorsque le col est prêt de se rompre, l'extrémité de l'échantillon est placée dans la goutte d'électrolyte, et la tension n'est appliquée que lorsque le col ressort de l'électrolyte (figure 4b). L'extrémité de

l'échantillon doit toujours se trouver dans la goutte jusqu'à la rupture du col, afin d'éviter qu'il se replie sous l'action de son poids.

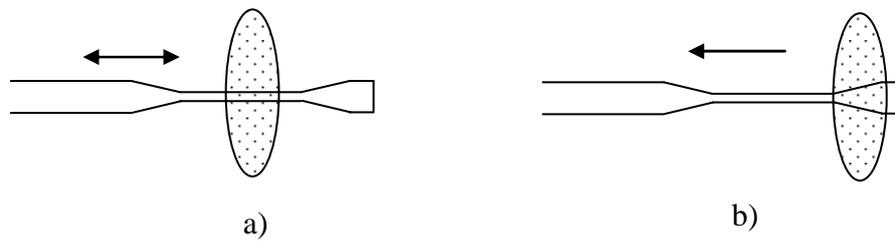


Figure 4 : Méthode de la microboucle. a) Formation d'un col par mouvement de va et vient. b) Finition jusqu'à la rupture, le bout de l'échantillon doit toujours rester dans la goutte.

Bibliographie de l'annexe 1

- [1] M.K. Miller. *Atom Probe Tomography-Analysis at Atomic Level*, Kluwer Academy/Plenum Publishers, 2000.

Annexe 2 : Effet de grandissement local

I. Principe de l'effet de grandissement local

La sonde atomique tomographique est basée sur le principe de l'évaporation par effet de champ. Le champ d'évaporation des atomes (champ nécessaire pour évaporer un atome de la surface de la pointe) dépend de leur nature chimique. Au sein d'un échantillon, les champs d'évaporation de deux phases distinctes peuvent donc être différents. L'un des exemples les plus connus est celui des précipités de cuivre au sein d'une matrice ferritique dans les alliages Fe-Cu. Le champ d'évaporation du cuivre (30 V.nm^{-1}) est inférieur à celui de la matrice ferritique (35 V.nm^{-1}) [1].

Du fait de cette différence de champ d'évaporation, un amas émergeant à la surface développe localement un rayon de courbure d'équilibre différent du rayon de courbure moyen de la pointe. Le rayon de courbure local, au niveau de l'amas, R_p , satisfait à l'équation $V = E_p \cdot \beta_p \cdot R_p$ où V est le potentiel appliqué, E_p et β_p sont respectivement le champ d'évaporation et le facteur de forme de l'amas. De même, le rayon de courbure de la matrice suit la relation $V = E_m \cdot \beta_m \cdot R_m$. En supposant que les facteurs de forme de la matrice et de l'amas sont

approximativement les mêmes, il vient :
$$\frac{R_p}{R_m} \approx \frac{E_m}{E_p}$$

Deux cas se présentent alors (figure 1). Si le champ d'évaporation de l'amas est supérieur à celui de la matrice, le rayon de courbure local de la pointe, à l'endroit où émerge l'amas, est inférieur à celui de la matrice. De même, si le champ d'évaporation de l'amas est inférieur à celui de la matrice, le rayon de courbure local est plus grand que celui de la matrice.

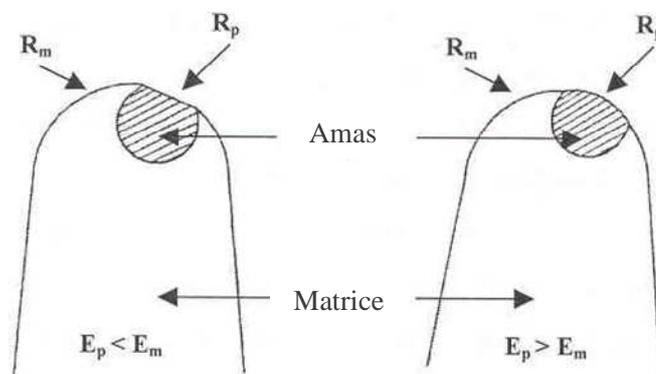


Figure 1 : Modification du rayon de courbure local de la pointe au niveau d'un précipité dont le champ d'évaporation diffère de celui de la matrice environnante.

L'effet de grandissement local est un artefact dû à ces variations locales du rayon de courbure à la surface de l'échantillon. Ces différences de rayon local induisent une légère déviation des trajectoires des ions comme le décrit la figure 2 [1].

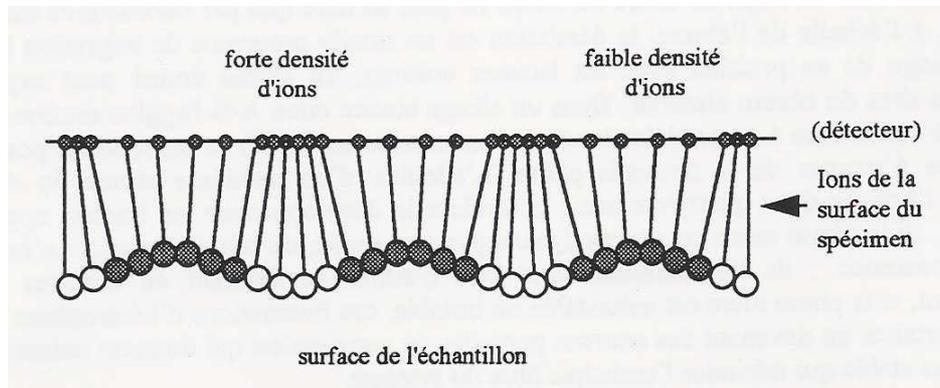


Figure 2 : Représentation schématique de la variation du rayon de courbure de la pointe provoquant une modification de la trajectoire des ions : effet de grandissement local [1].

Ainsi, des différences de densités atomiques sont observées au niveau du détecteur. Dans ce cas, les dimensions d'un amas dans les directions perpendiculaires à la direction d'analyse sont modifiées et la composition de l'amas peut, dans certains cas, être biaisée.

Lorsque des amas sont détectés dans un volume d'analyse, il est toujours nécessaire de vérifier que cet effet ne modifie pas leur composition chimique. La partie suivante décrit pour chaque type d'objets rencontrés dans les aciers austénitiques irradiés, l'importance de l'effet de grandissement local.

II. L'effet de grandissement local dans les aciers austénitiques irradiés

1. Les amas Ni-Si

Les amas Ni-Si sont observés après irradiation aux neutrons, dans la vis de REP. Ces amas sont, en moyenne, composés de 50 % at. Ni et 40 % at. Si. Leur forme est lenticulaire et leur taille est d'environ $6 \times 4 \times 6 \text{ nm}^3$.

Un profil de densité d'atomes tracé perpendiculairement à la direction d'analyse au travers de ces amas permet de vérifier s'ils sont sujets à l'effet de grandissement local et de quantifier son importance. La figure 3 représente des profils de densité réduite (rapport entre la densité

atomique dans l'amas et dans la matrice) et de concentration tracés perpendiculairement à la direction d'analyse, au travers d'un amas.

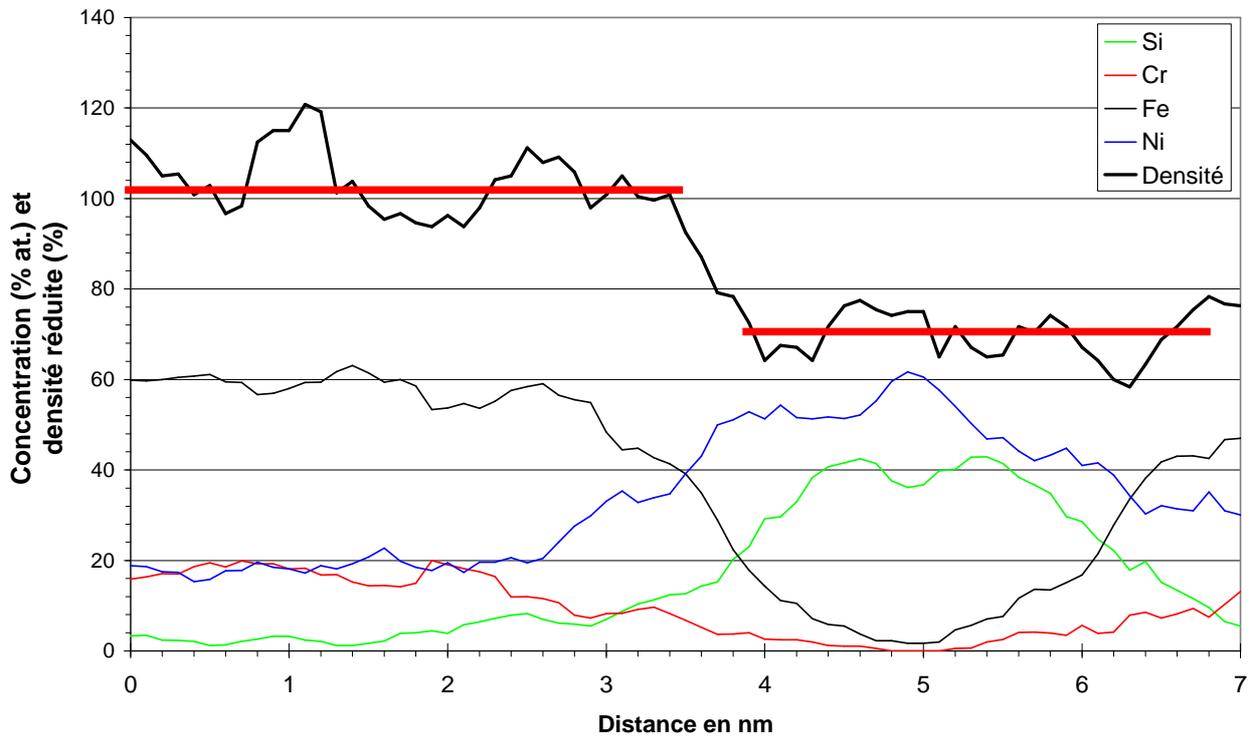


Figure 3 : Profil de concentration et profil de densité réduite au travers un amas Ni-Si.

La densité d'atomes dans l'amas est inférieure à celle dans la matrice. Le profil représenté ici a été tracé au travers l'amas pour lequel la différence de densité d'atomes entre l'amas et la matrice est la plus élevée. La densité réduite d'atomes est de 70 % dans l'amas.

La figure 4 donne la relation entre la densité réduite au sein d'un amas pur en atomes B situé dans une matrice pure en atomes A et le champ d'évaporation réduit des atomes B, ε_B (rapport entre le champ d'évaporation des atomes B et celui des atomes A). Cette relation a été obtenue en simulant l'évaporation par effet de champ d'une pointe contenant une particule sphérique de 2 nm, pure en atomes B, dans une matrice pure en atomes A [3]. Bien que cette relation ait été obtenue pour un cas idéal, elle permet, dans notre cas, d'estimer le champ réduit des amas à partir de leur densité réduite.

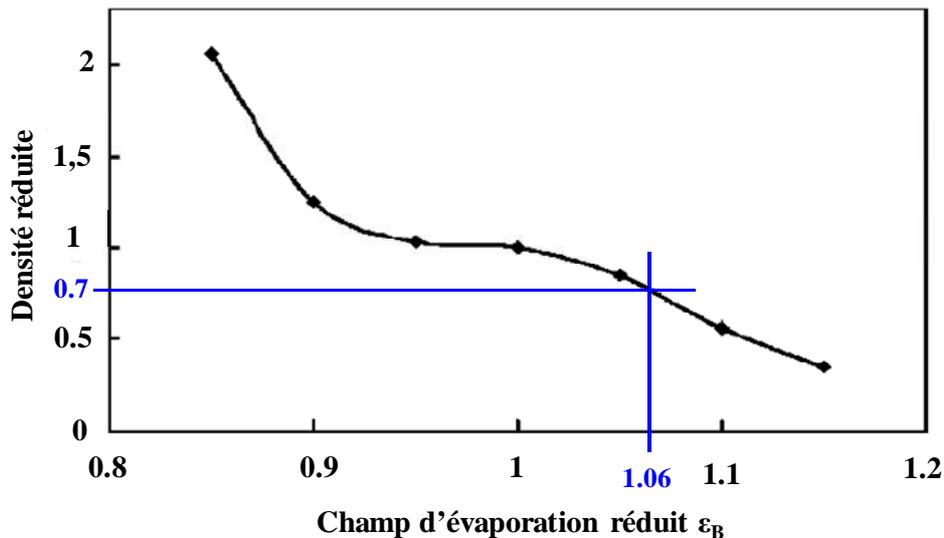


Figure 4 : Densité réduite en fonction du champ d'évaporation réduit [3-4].

D'après la figure 4, le champ réduit ϵ_B est de l'ordre de 1,06. La figure 5 représente les projections simulées sur le détecteur des atomes évaporés en fonction du champ réduit d'évaporation.

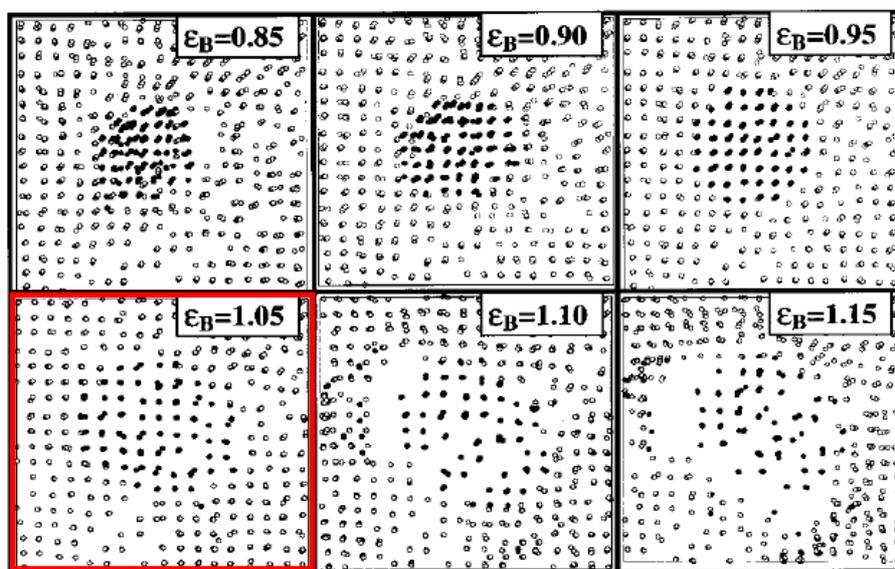


Figure 5 : Projections simulées sur le détecteur des atomes évaporés en fonction du champ d'évaporation réduit [3-4].

Lorsque le champ réduit est compris entre 0,95 et 1,05 les aberrations de trajectoires sont relativement peu importantes et ne modifient pas ou peu la morphologie du précipité. Dans le cas des amas Ni-Si, le champ réduit est de 1,06. Il est donc raisonnable de considérer que les amas Ni-Si ne sont que légèrement déformés par grandissement local. Ainsi, les dimensions et les compositions mesurées peuvent être utilisées sans avoir recours à des corrections.

2. Les amas riches en Si

L'irradiation aux ions induit la formation de petits amas enrichis en Si et en Ni. De la même façon que dans l'acier 316 irradié aux neutrons, il est nécessaire de vérifier que l'effet de grandissement local n'engendre pas de biais dans la mesure de la taille et de la composition de ces amas. La figure 6 représente la densité réduite ainsi que la concentration en Si à travers un amas enrichi en Si et en Ni. La densité réduite ne varie pas de manière significative au niveau de l'amas.

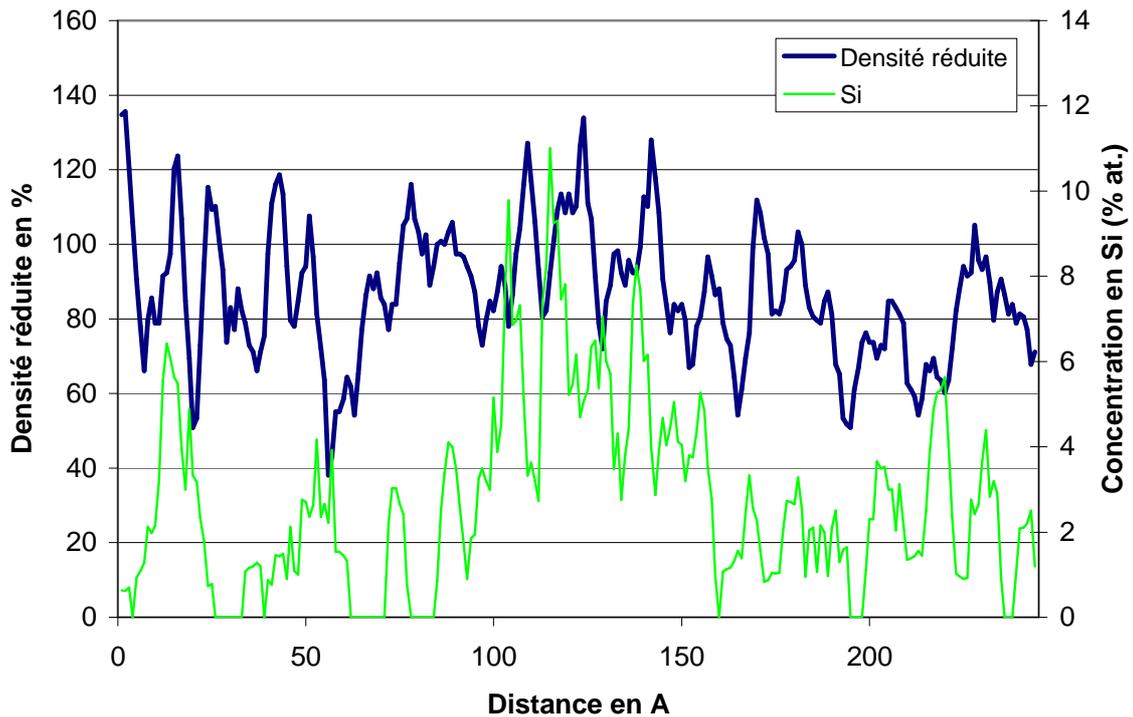


Figure 6 : Profils de densité réduite et de concentration en Si au travers un amas enrichi en Si et en Ni dans l'acier 316E irradié aux ions Fe^+ à 5 dpa à 350 °C.

Ce résultat est logique, les taux d'enrichissement des amas enrichis en Si et en Ni observés après irradiation aux ions sont plus faibles que ceux des amas formés pendant l'irradiation aux neutrons. L'effet de grandissement local est donc moins important, voire quasi nul.

3. Les joints de grains

L'élaboration d'un acier 316 à grains ultrafins par HPT a permis l'analyse en sonde atomique de la ségrégation induite par l'irradiation aux joints de grains. La figure 7 représente un profil de densité réduite tracé perpendiculairement au joint de grain. A titre indicatif, le profil de concentration en Si correspondant est également représenté.

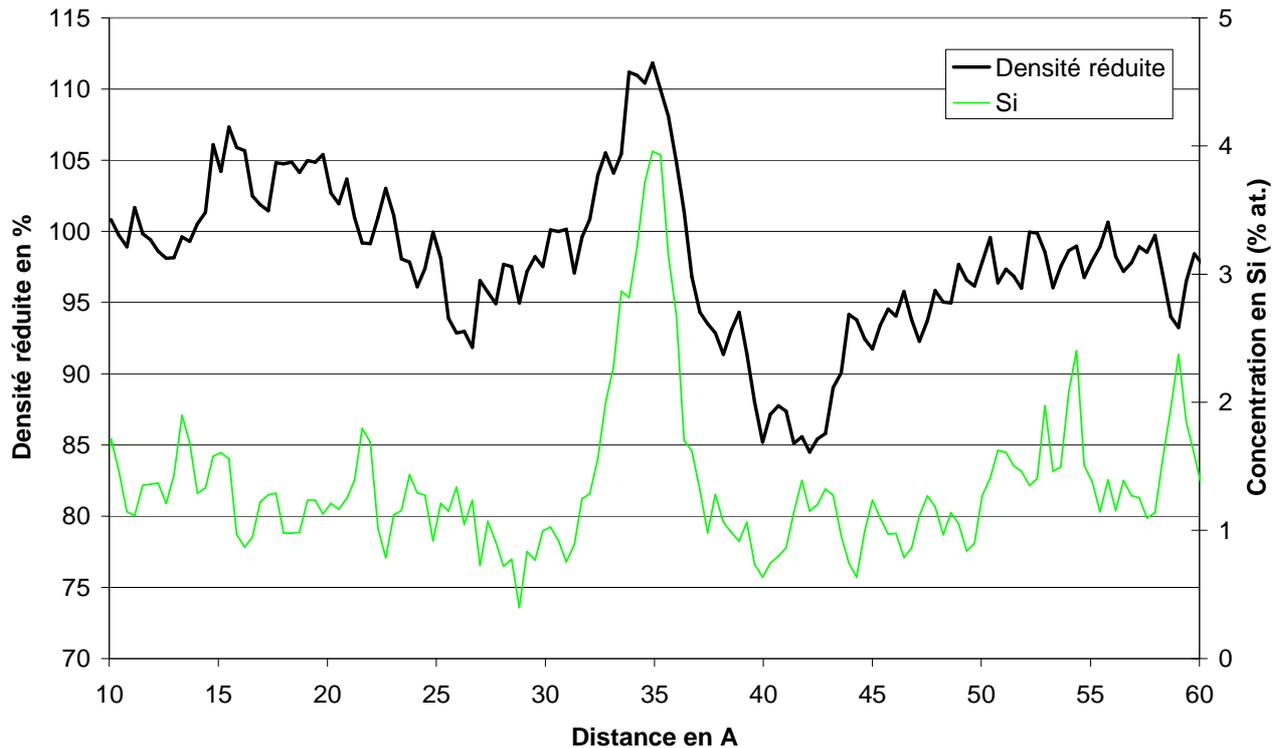


Figure 7 : Profils de densité réduite et de concentration en Si tracés perpendiculairement à un joint de grain dans l'acier 316-HPT.

Contrairement à ce qui a été observé précédemment pour les amas de solutés, la densité réduite est plus élevée au niveau du joint de grain et légèrement inférieure à 100 % de part et d'autre du JG. Les joints de grains et les amas de solutés présentent des taux d'enrichissement en solutés similaires, or l'étude de l'effet de grandissement local sur les amas de solutés observés après irradiation aux ions montre que celui-ci est quasi nul. Ainsi, la différence de densité réduite dans le cas des JG peut être expliquée par un effet de la structure cristalline (cohérence, paramètre de maille,...) qui influence l'évaporation locale.

La densité réduite atteint un maximum de 115%. En reprenant la figure 4, le champ d'évaporation réduit est compris entre 0,90 et 0,92. La figure 5 montre que pour un champ d'évaporation compris entre 0,90 et 0,95, les aberrations de trajectoires ne modifient pas de façon importante la morphologie d'un précipité. Ainsi, l'effet de grandissement local peut être négligé dans le cas des joints de grains.

Bibliographie de l'annexe 2

- [1] M.K. Miller, G.D.W. Smith, *Atom Probe Analysis: Principles and Applications to Materials Problems*, Materials Research Society (1989)
- [2] F. Vurpillot, *Etude de la fonction de transfert pointe-image de la sonde atomique tomographique*, Thèse de doctorat, Université de Rouen (2001)
- [3] F. Vurpillot, A. Bostel, D. Blavette, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 3127

Annexe 3 : Traitement des données de sonde atomique

I. Démarche

L'irradiation est susceptible d'engendrer des modifications de la répartition des espèces chimiques au sein des matériaux. Ces modifications peuvent être importantes et aboutir à la formation d'amas clairement visibles dans les volumes de sonde atomique tomographique. Elles peuvent également être plus fines et ne pas apparaître clairement dans les reconstructions tridimensionnelles. L'utilisation de tests statistiques et d'algorithmes de détection d'amas est alors nécessaire.

La démarche de traitement des données adoptée dans tous les cas est la suivante :

1. Mesure de la composition chimique globale du volume (si la résolution en masse est suffisante).
2. Observation de la répartition des atomes dans le volume analysé, de façon à repérer d'éventuelles hétérogénéités. Si des amas sont visibles, détermination de leurs caractéristiques (voir partie IV) et calcul de la composition chimique de la matrice.
3. Si aucun amas n'est visible, utilisation de tests statistiques. La distribution de fréquences des principaux solutés (Cr, Ni, Si) est tracée et comparée à une distribution aléatoire (binomiale) au moyen du test du χ^2 . Deux cas peuvent alors se présenter.
 - a. Les tests statistiques ne permettent pas de rejeter l'hypothèse d'une distribution aléatoire. Dans ce cas, le traitement des données s'arrête là. Le volume analysé n'est constitué que de matrice.
 - b. Les tests statistiques indiquent que la répartition de certains éléments, notamment du Si et du Ni, n'est pas aléatoire. Les outils de détection d'amas sont alors utilisés. S'ils permettent de mettre en évidence la présence d'amas, ces derniers sont caractérisés et la composition chimique de la matrice est calculée.

Deux méthodes sont utilisées pour détecter d'éventuels amas : l'isoposition et l'identification d'amas. Le principe de ces deux outils est décrit dans les parties suivantes, à partir de l'exemple d'amas riches en un élément A dans une matrice de B. Comme pour tout outil, le choix des paramètres de détection est important et spécifique à chaque cas. Après la description du principe de chaque outil, les paramètres utilisés dans le cas des aciers austénitiques irradiés aux ions sont reportés.

II. L'outil isoposition

1. Principe

Le volume d'analyse est découpé en boîtes dans lesquelles la concentration en atomes A (ou le nombre d'atomes A) est déterminée. Au centre de chaque boîte est associée la concentration en atomes A, C_A^i . Chaque atome du volume analysé, repéré par ses coordonnées x, y et z, se voit alors attribué une concentration en A, $C_A^{x,y,z}$, calculée grâce à une interpolation linéaire (principe du barycentre) des concentrations associées à chaque boîte. Pour plus de clarté, un schéma de principe, en deux dimensions, est représenté sur la figure 1.

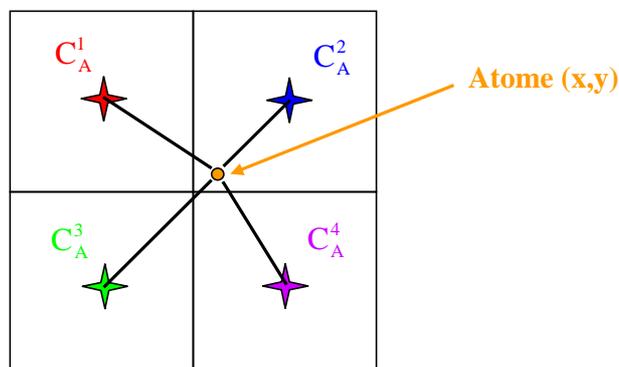


Figure 1 : Schéma de principe en deux dimensions de l'outil isoposition. [1]

Si la concentration $C_A^{x,y,z}$ est supérieure à une concentration seuil fixée C_A^0 , alors l'atome situé en (x,y,z) est sélectionné. Si, au contraire, $C_A^{x,y,z}$ est inférieure à C_A^0 , l'atome n'est pas pris en compte. Une cartographie des atomes se trouvant dans une zone où la concentration en A est supérieure à C_A^0 est ainsi obtenue.

L'identification des amas se fait ensuite grâce à un critère de distance. Les atomes sélectionnés éloignés d'une distance inférieure à une distance seuil appartiennent au même amas. Sinon, ils sont étiquetés dans deux amas différents.

L'avantage majeur de cette méthode est sa rapidité. En effet, seules deux boucles sur les N atomes du volume sont effectuées, soit 2 N calculs.

2. Paramètres utilisés

L'isoposition a été utilisée pour mettre en évidence d'éventuelles zones enrichies en Si. La concentration seuil en Si utilisée dans le cas de l'acier 316 E est de 4 % at. Cette valeur est déduite des distributions de fréquence du Si comme le montre la figure 2.

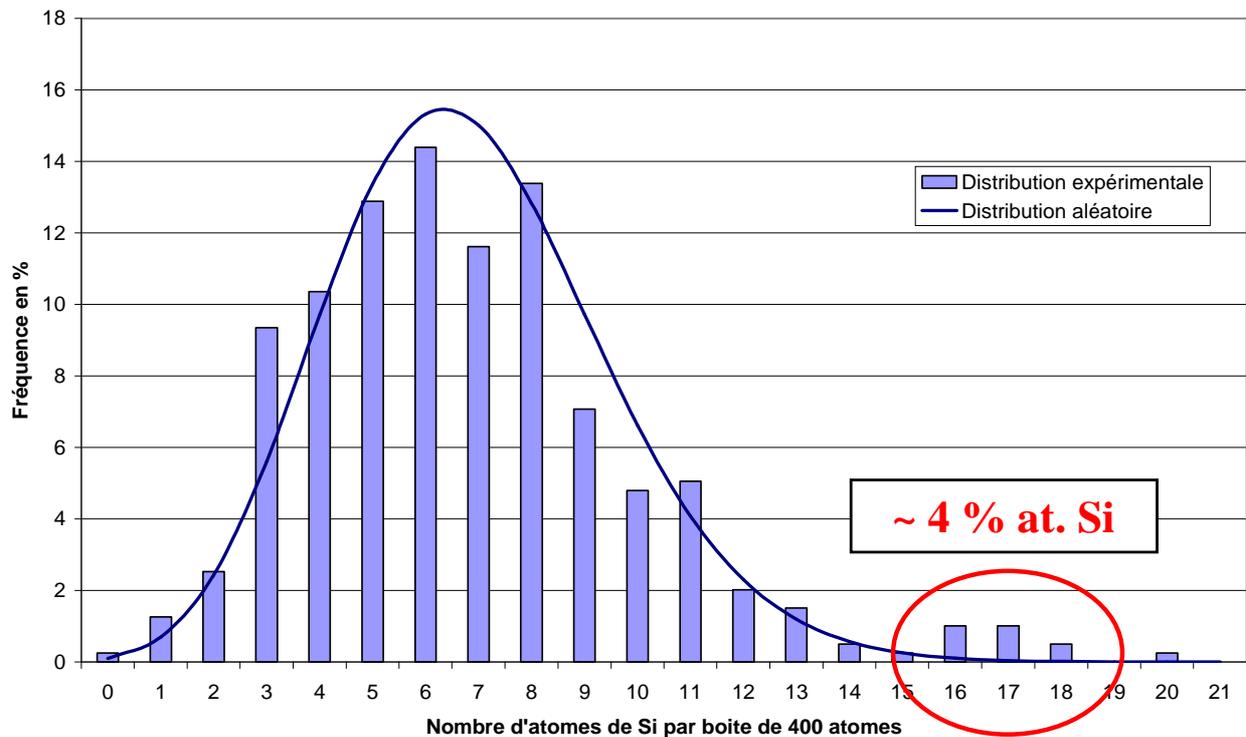


Figure 2 : Distribution de fréquence du silicium dans un échantillon d'acier 316E irradié aux ions Fe^+ .

La concentration en Si étant plus faible dans l'acier 304H, la concentration seuil est différente. Elle est comprise entre 2,5 et 3 % at.

Cette méthode étant rapide, elle a été préférée à l'identification d'amas lorsque le nombre d'atomes était important, surtout dans les volumes analysés en LAWATAP.

III. L'identification d'amas

1. Principe

Le centre d'une sphère de rayon r_0 est placé sur chaque atome du volume. Dans chaque sphère i , la concentration en atomes A, C_A^i , est calculée. Si la concentration C_A^i est supérieure à la concentration seuil fixée C_A^0 alors l'atome situé au centre de la sphère est considéré comme appartenant à un amas. Si, au contraire, C_A^i est inférieure à C_A^0 , l'atome est déclaré comme un atome de la matrice. Les atomes sont ainsi répartis en deux catégories : les atomes situés dans un amas et ceux de la matrice. Il convient ensuite d'attribuer un numéro d'amas à chaque atome appartenant à un amas. Lorsqu'un atome considéré comme appartenant à un amas, se situe à l'intérieur de la sphère centrée sur un autre atome également étiqueté comme appartenant à un amas, alors les deux atomes font tous les deux partie du même amas. Dans le cas contraire, ils appartiennent à deux amas différents.

Cette méthode s'avère beaucoup plus coûteuse en temps car environ N^2 opérations sont nécessaires. L'utilisation de l'identification d'amas est raisonnable lorsque le nombre d'atomes n'est pas trop important (maximum 500 000 atomes).

2. Paramètres utilisés

La concentration seuil utilisée est la même que pour l'outil isoposition. Le rayon de la sphère sonde est fixé à 8Å. Cette distance est un compromis entre une sphère contenant un nombre suffisant d'atomes pour calculer une concentration et suffisamment petite pour pouvoir séparer deux amas proches.

IV. Caractérisation des amas

Lorsque des amas sont détectés soit visuellement, soit par l'un ou l'autre des deux algorithmes, ils sont caractérisés de la façon suivante :

1. Mesure de leur taille en ne prenant en compte que les atomes de Ni, de Cr et de Si
2. Mesure de la composition à cœur en plaçant une boîte à l'intérieur de l'amas

3. Mesure de la densité numérique d'amas dans les volumes analysés. L'incertitude $\Delta\rho$ sur la densité ρ est estimée par $\Delta\rho = \frac{\rho}{\sqrt{N}}$ où N est le nombre d'amas détectés.

Bibliographie de l'annexe 3

- [1] G. Da Costa, G. Da Costa, *3D Data processing for atom probe*, Atom Probe Tomography School, GPM - Rouen (2008)

Annexe 4 : Autres techniques expérimentales

Les techniques les plus utilisées lors de cette thèse (sonde atomique et MET) sont décrites dans le chapitre II. D'autres techniques apportant des informations complémentaires ont été utilisées : la diffraction de rayons X et la spectroscopie Mössbauer. Elles sont décrites dans cette annexe.

I. La diffraction de rayons X

1. Principe [1]

La diffraction de rayons X est utilisée dans des matériaux cristallins pour identifier les différentes phases présentes, les quantifier, déterminer leur distances réticulaires... L'échantillon est éclairé par un rayonnement X dont la longueur d'onde est inférieure au nanomètre. Le rayonnement incident est réfléchi par les plans réticulaires. Le rayonnement réfléchi présente des maxima d'intensité lorsque les interférences entre les rayons réfléchis par les plans d'une même famille sont constructives. C'est le phénomène de diffraction (figure 1).

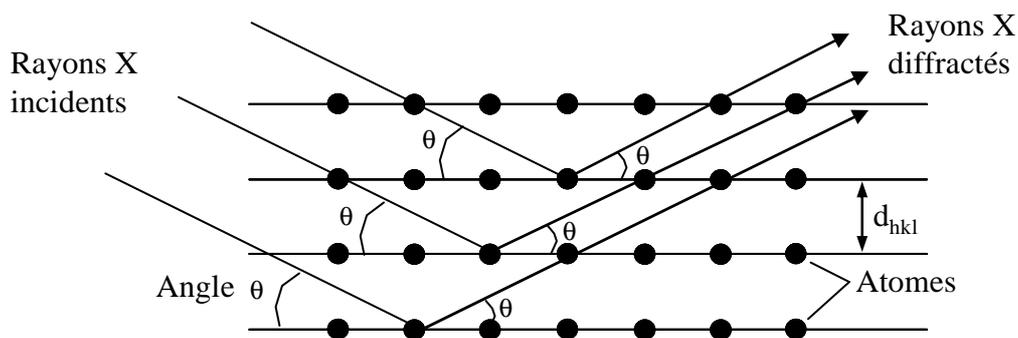


Figure 1 : Famille de plans (hkl) de distance réticulaire d_{hkl} , sur lesquels diffracte un faisceau de rayons X [2]

Un spectre de diffraction de RX est donc composé de pics d'intensité dont la position (angle de diffraction θ) est caractéristique de la famille des plans diffractants. La position des pics est donnée par la relation de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = \lambda$$

où d_{hkl} est la distance réticulaire d'une famille de plans (hkl) diffractants et λ la longueur d'onde des rayons X.

La position des pics peut être modifiée par une contrainte uniforme. Comme le montre la figure 2, la dilatation ou la compression uniforme induit une modification du paramètre de maille qui se traduit par un décalage des pics sur le diffractogramme.

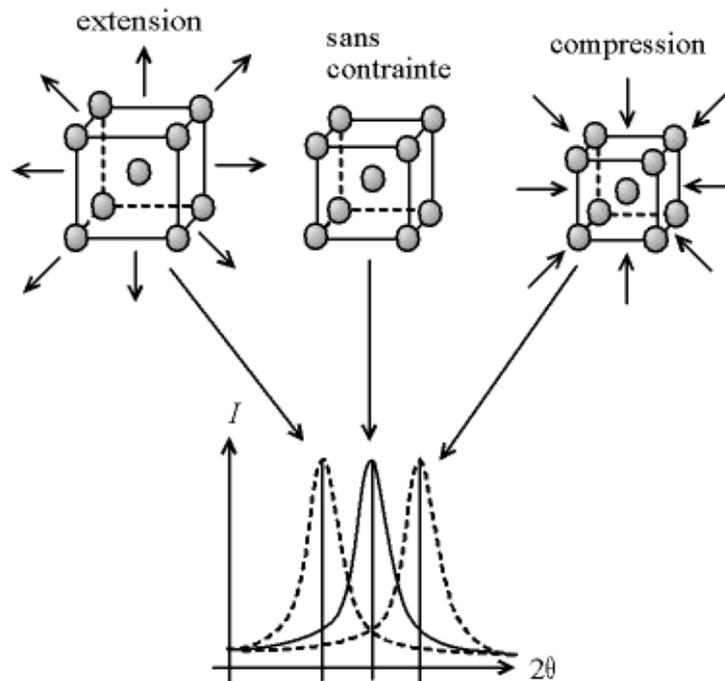


Figure 2 : Schématisation de l'effet d'une contrainte uniforme sur la position des pics du diffractogramme.

La largeur des pics est liée à plusieurs paramètres. Elle dépend du dispositif expérimental et du matériau étudié. L'effet du matériau est lié à :

- La taille des cristallites diffractantes : plus les cristallites diffractantes sont petites, plus les pics sont larges. La largeur à mi-hauteur B des pics, en fonction de la taille des cristallites d, est donnée par l'équation de Scherrer :

$B = \frac{K \lambda}{d \cos(\theta)}$ où λ est la longueur d'onde des rayons X, θ l'angle de diffraction et K la constante de Scherrer ($K = 0,89$). Cette relation ne tient pas compte de l'effet des contraintes.

- La distribution de contraintes : Une distribution de contraintes non uniforme dans les cristallites ou entre les différentes cristallites peut induire un élargissement des pics. En effet, comme le montre la figure 2, les contraintes déforment la maille entraînant un décalage des pics. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, alors une superposition de pics voisins, contribuant à l'élargissement du pic est observée. Ce phénomène est représenté schématiquement sur la figure 3. Les diffractogrammes schématisés de la série 1 indique une faible dispersion des contraintes alors que la série 3 est obtenue pour une large distribution de contraintes. Si la valeur moyenne de la contrainte ne varie pas, alors la position du pic reste identique.

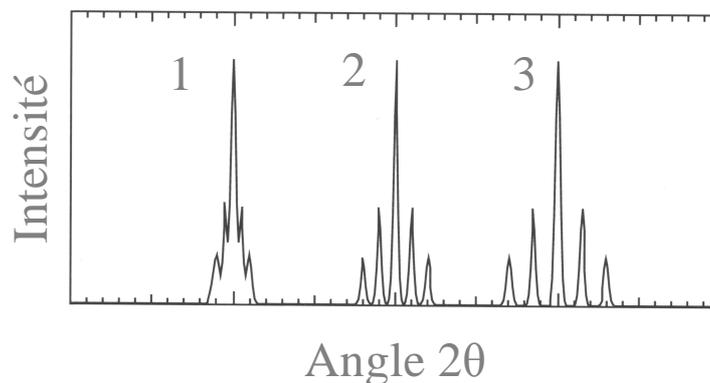


Figure 3 : Diffractogramme schématisé pour un matériau contenant 5 régions sous différents états de contraintes. La série 1 correspondant à une faible dispersion de contraintes alors que la série 3 correspond à une large distribution de contraintes [1].

Lorsque toutes les orientations cristallines sont distribuées statistiquement dans l'échantillon (pas de texture), toutes les orientations cristallines sont représentées sur le diffractogramme car toutes les familles de plans diffractent. Dans le cas où le matériau est texturé (écrouissage, déformation...), la diffraction a lieu préférentiellement sur certaines familles de plans et l'intensité relative entre les pics est modifiée.

2. Dispositif expérimental utilisé

Les diffractogrammes ont été obtenus sur un diffractomètre Brucker D8. Le montage utilisé est le montage θ - 2θ (figure 4), le tube à rayons X reste fixe alors que l'échantillon et le détecteur se déplacent.

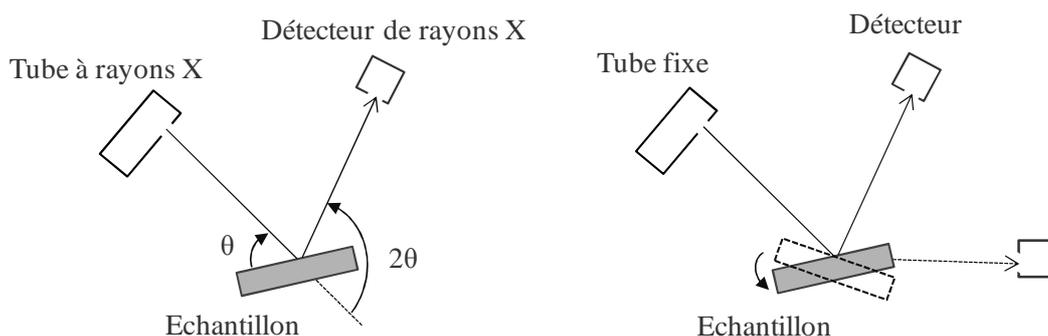


Figure 4 : Schéma de principe du montage en θ - 2θ .

II. La spectroscopie Mössbauer [3-6]

La spectroscopie Mössbauer est une technique d'analyse non destructive qui permet d'étudier l'environnement local (structural et magnétique) d'un élément, sur des volumes relativement importants ($\sim \text{cm}^3$).

1. Principe

La spectroscopie Mössbauer est basée sur le principe de résonance gamma (γ) nucléaire entre un noyau émetteur et un noyau absorbant. Lorsqu'un noyau émetteur passe d'un état d'énergie excité E_e à un état d'énergie fondamentale E_f , il émet un photon γ dont l'énergie est $E_0 = E_e - E_f$ (figure 5). Le photon émis peut alors être absorbé par un noyau absorbant identique qui passe alors dans un état excité d'énergie E_e .

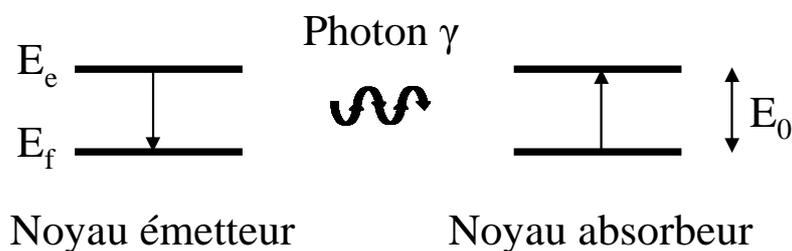


Figure 5 : Schéma de principe de la résonance γ nucléaire.

Si le photon γ est émis et absorbé par des atomes libres ou faiblement liés, alors l'émission et l'absorption s'accompagnent d'un effet de recul du noyau. Dans ce cas, l'énergie d'un photon émis est $E_0 - E_R \pm \frac{\Gamma}{2}$ où E_R est l'énergie de recul et Γ la largeur naturelle du niveau nucléaire

excité. L'énergie absorbée par le noyau absorbeur est $E_0 + E_R \pm \frac{\Gamma}{2}$. L'énergie de recul étant bien plus élevée que la largeur naturelle Γ , le phénomène de résonance ne peut pas être observé comme le montre la figure 6. L'agitation thermique engendre un élargissement des raies permettant un recouvrement de celles-ci mais le domaine de résonance γ est peu étendu et son observation est difficile.

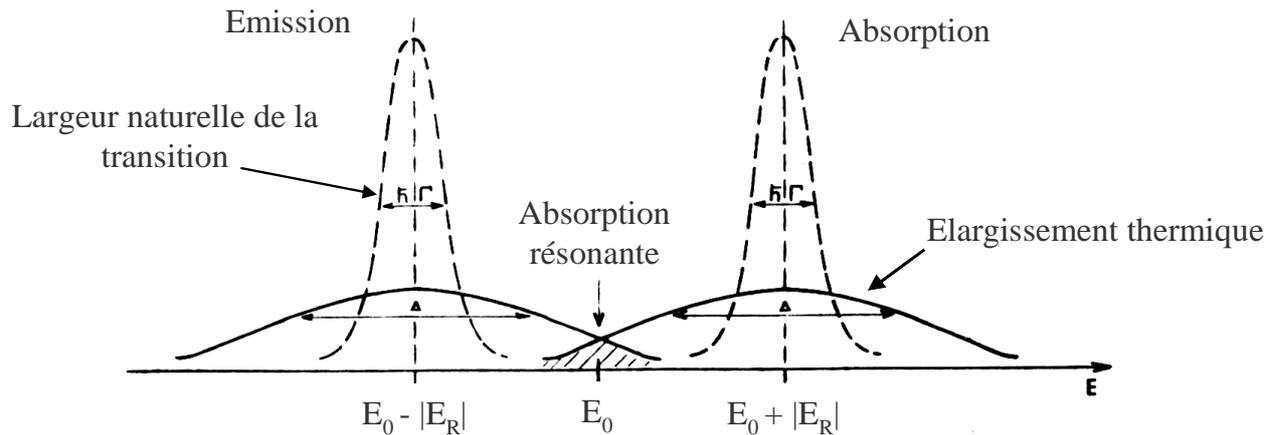


Figure 6 : Position en énergie des raies d'émission et d'absorption d'un photon γ pour des atomes libres. L'effet de recul empêche la superposition des raies et donc le phénomène de résonance n'est pas observable. L'agitation thermique permet un faible recouvrement des raies. [3]

Le phénomène de résonance γ est possible lorsque les atomes ne sont plus libres. En 1958, Mössbauer a montré qu'une fraction f de noyaux pouvait émettre ou absorber des photons γ sans effet de recul, l'énergie de recul étant absorbée par l'ensemble du cristal. Cette fraction de noyaux dits « Mössbauer » est donnée par le facteur de Lamb-Mössbauer :

$f = \exp(-k^2 \langle x^2 \rangle)$ où k est le module du vecteur d'onde du rayonnement γ et $\langle x^2 \rangle$ est la valeur quadratique moyenne du déplacement du noyau par rapport à sa position d'équilibre.

Pour observer le phénomène de résonance γ , il faut utiliser des éléments dont la fraction f est élevée. Les éléments les plus courants sont le ^{57}Fe et le ^{119}Sn . Lors de ces travaux, c'est l'isotope 57 du Fe qui a été utilisé.

2. Les interactions hyperfines

Dans un noyau isolé, les transitions se font entre le niveau fondamental et un niveau excité non perturbé. Dans le cas du ^{57}Fe , les transitions ont lieu entre les niveaux nucléaires de spin $I=3/2$ et $I=1/2$. Dans les solides, les niveaux d'énergies sont perturbés par les champs électriques et magnétiques créés par l'environnement électronique d'un noyau dans la matière. Ces perturbations sont appelées interactions hyperfines. Ces interactions sont au nombre de trois :

- L'interaction monopolaire électrique : elle résulte de l'interaction entre les charges nucléaires et les électrons présents dans le noyau. Elle provoque un déplacement des niveaux d'énergie fondamental et excité de l'absorbeur et de l'émetteur. Cela se traduit sur les spectres expérimentaux par une translation appelée déplacement isomérique δ (figure 7-a). La valeur de δ dépend de la structure électronique, elle permet donc d'accéder à des informations chimiques telles que l'état d'oxydation, la coordinence ou la valence.
- L'interaction quadripolaire électrique : c'est l'interaction entre le moment quadripolaire du noyau et le gradient de champ électrique dû aux charges extérieures au noyau. La dégénérescence du niveau excité ($I=3/2$) est partiellement levée, pour donner deux niveaux séparés $m = \pm 1/2$ et $m = \pm 3/2$. Comme le montre la figure 7-b, il y a alors deux transitions possibles, séparées sur le spectre expérimental par la séparation quadripolaire Δ (noté ΔE_Q sur la figure 7). L'interaction quadripolaire électrique apporte des informations sur la symétrie de l'environnement et la structure locale.

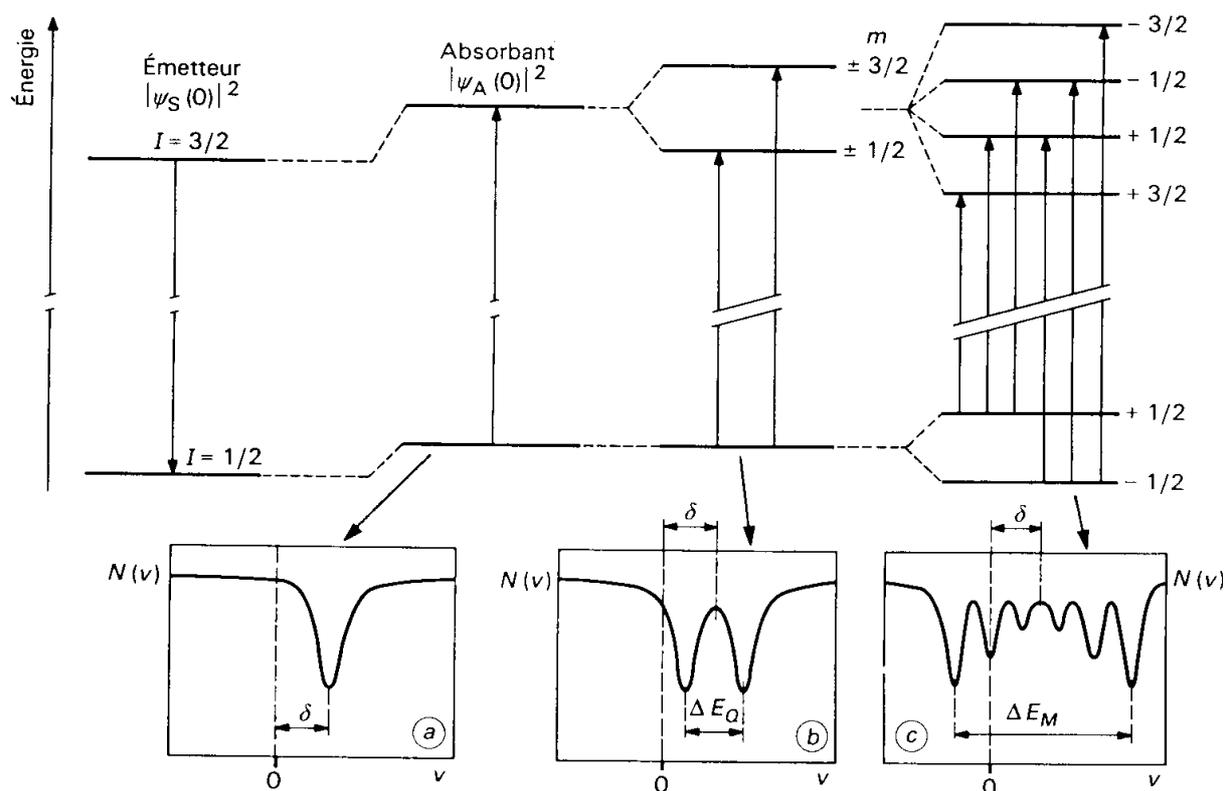


Figure 7 : Transitions entre les niveaux d'énergie dans le cas de la transition entre les états de spins $I=3/2$ et $I=1/2$ du noyau de ^{57}Fe et leurs dégénérescences pour (a) l'interaction monopolaire électrique, (b) l'interaction quadripolaire électrique et (c) l'interaction magnétique Zeeman [4].

- L'interaction magnétique Zeeman : elle représente l'interaction entre le moment dipolaire magnétique du noyau (μ) et l'induction magnétique hyperfine B_{hf} créée au noyau par la distribution de charges électroniques environnante. L'interaction magnétique Zeeman lève complètement la dégénérescence sur chaque niveau de spin, permettant ainsi six transitions différentes (figure 7-c). Le spectre expérimental est donc constitué de six raies. L'écart entre les raies extrêmes, noté ΔE_m , est proportionnel à B_{hf} et permet d'obtenir des informations sur l'ordre et les structures magnétiques.

3. Dispositif expérimental

La source d'émission de photons γ est une source radioactive contenant l'isotope « Mössbauer » dans un état d'énergie excité. La source utilisée pour sonder les atomes de Fe est composée de l'isotope radioactif ^{57}Co dans une matrice de rhodium. Par capture d'un

électron K, l'atome de ^{57}Co devient un atome de ^{57}Fe . La désexcitation du ^{57}Fe entre le niveau $I=3/2$ et le niveau fondamental $I=1/2$ engendre l'émission d'un photon γ de 14,4 keV. Afin d'explorer toutes les transitions possibles, un balayage en énergie des photons γ est réalisé par effet Doppler en déplaçant la source d'une vitesse v (en $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) par rapport à l'absorbeur.

Le montage utilisé lors de ce travail est un montage en réflexion, compte tenu de l'épaisseur des échantillons. La spectroscopie Mössbauer en réflexion consiste à détecter les électrons émis par l'échantillon absorbeur lors de la désexcitation des noyaux Mössbauer (électrons de conversion). Cette méthode appelée CEMS (Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy) permet d'analyser une couche de quelques centaines de nanomètres à la surface de l'échantillon.

4. Spectres expérimentaux

Les spectres obtenus représentent l'intensité du signal en fonction de la vitesse de déplacement de la source (liée à l'énergie des photons γ).

Il est nécessaire de déterminer les paramètres hyperfins pour connaître l'environnement des atomes de Fe de l'échantillon. Les spectres expérimentaux ont été ajustés par J.M. Le Breton à l'aide d'un logiciel (Mosfit) développé au laboratoire par J. Juraszek à partir d'un code de calcul développé par J. Teillet et F. Varret. Les paramètres hyperfins sont affinés à partir d'un ensemble de spectres théoriques.

Plusieurs contributions peuvent constituer un spectre expérimental lorsque les atomes de Fe se trouvent dans des environnements différents. Le programme permet également de déterminer la proportion relative de chaque contribution.

Dans le cadre de ces travaux, l'objectif est de déterminer la quantité de martensite α' formée pendant la déformation plastique intense d'un acier austénitique. La figure 8 présente les signaux Mössbauer d'un échantillon d'austénite (figure 8-a) et d'un échantillon de ferrite (figure 8-b).

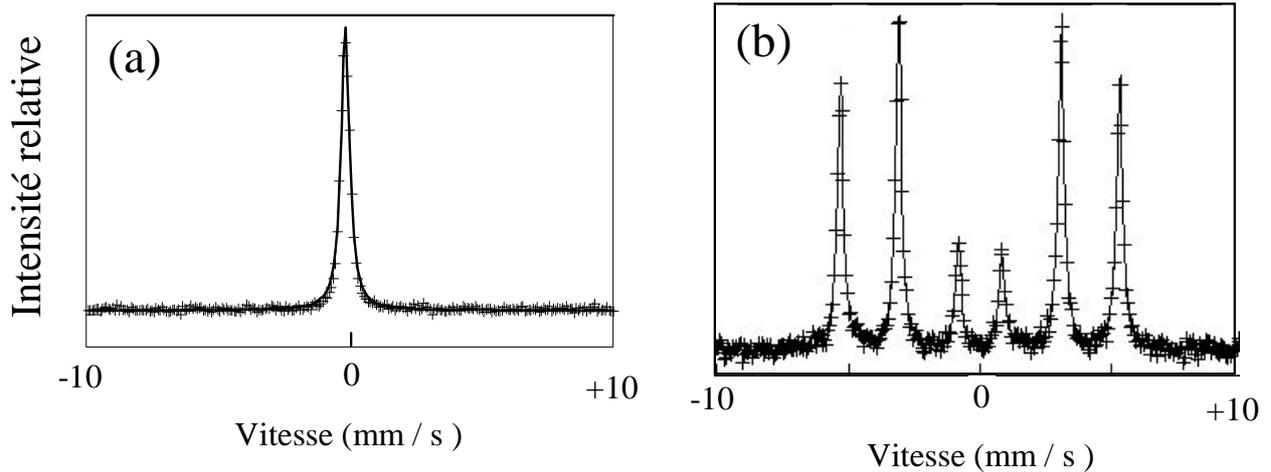


Figure 8 : Spectres Mössbauer obtenus en mode CEMS (a) d'un échantillon d'acier austénitique et (b) d'un échantillon de Fe pur [7].

L'austénite est paramagnétique, elle est donc caractérisée par un singulet sur les spectres Mössbauer [8]. La martensite α' est quant à elle ferromagnétique, comme la ferrite. Le signal de la martensite α' ou de la ferrite se traduit par un sextuplet magnétique [6,8].

Bibliographie de l'annexe 4

- [1] B. Fultz, J.M. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, Second edition, Springer (2002)
- [2] C. Kittel, *Physique du solide*, Ed. Dunod (1998)
- [3] C. Janot, *L'effet Mössbauer et ses applications*, Masson (1972)
- [4] J.P. Eymery, J. Teillet, *Spectrométrie Mössbauer*, Techniques de l'ingénieur, P2-600 (1998)
- [5] X. Queleu, *Nanostructuration d'un composite Cu-Fe par déformation intense : vers un mélange forcé à l'échelle atomique*, thèse de doctorat, Université de Rouen (2008)
- [6] R. Lardé, *Etude d'alliages granulaires Cu-Fe-Co : corrélation microstructure - comportements magnétiques - propriétés magnéto-résistives*, thèse de Doctorat, Université de Rouen (2005)
- [7] Site internet de l'Université de Liège <http://www.phg.ulg.ac.be>
- [8] F. Gauzzi, R. Montanari, G. Principi, A. Perin, M.E. Tata, *Mater. Sci. and Eng. A* 273-276 (1999) 443

Annexe 5 : Transformation martensitique

La déformation plastique intense induit la formation de martensite dans les aciers austénitiques inoxydables métastables comme les deux aciers étudiés ici. Cette annexe décrit, sans entrer des les détails, la transformation martensitique dans les aciers austénitiques inoxydables.

I. La transformation martensitique

1. Généralités

La transformation martensitique est une transformation displasive (sans diffusion) se manifestant par un changement de structure cristalline. La transformation martensitique est quasi-instantanée. La composition chimique de la martensite (phase fille) est identique à celle de l'austénite (phase mère) [1-3]. C'est une transformation de phase du 1^{er} ordre : les phases mère et fille coexistent séparées une interface (plan d'habitat ou plan d'accolement) entre les deux phases.

Il existe dans les aciers austénitiques inoxydables deux types de martensite [4] :

- La martensite α' , ferromagnétique, dont la structure est quadratique centrée proche du cubique centré.
- La martensite ε , paramagnétique, dont la structure est hexagonale compacte.

Dans les aciers à basse teneur en carbone (% C < 0,5 %) les plans d'habitats sont les plans de type {111}. Les relations d'orientation (relations de Kurdjumov-Sachs [2, 3, 5]) entre les réseaux de l'austénite et de la martensite sont :

$$\begin{aligned} \{111\}\gamma \parallel \{011\}\alpha \parallel \{0002\}\varepsilon \\ \langle 1\bar{1}0 \rangle\gamma \parallel \langle 1\bar{1}1 \rangle\alpha \parallel \langle 1\bar{2}10 \rangle\varepsilon \end{aligned}$$

La martensite la plus répandue est la martensite α' . C'est une solution sursaturée de carbone dans une structure proche de celle du fer α (cubique centrée). Les atomes de carbone sont répartis sur les sites octaédriques (milieu des arêtes parallèles à l'axe c ou centre des bases).

2. Transformation de Bain

La transformation martensitique peut être expliquée d'un point de vue cristallographique par la transformation de Bain (figure 1) [3]. A partir de deux mailles cubiques de l'austénite, une maille quadratique centrée définie par les vecteurs $\frac{a_0}{2}[1\bar{1}0]_\gamma$, $\frac{a_0}{2}[110]_\gamma$ et $a_0[001]_\gamma$ peut être décrite. Une déformation par cisaillement (appelée Déformation de Bain) est nécessaire pour obtenir la maille de la martensite. Cette déformation implique une compression de $\sim 17\%$ selon l'axe $[001]_\gamma$ et une élévation de $\sim 12\%$ dans toutes les directions du plan $(001)_\gamma$.

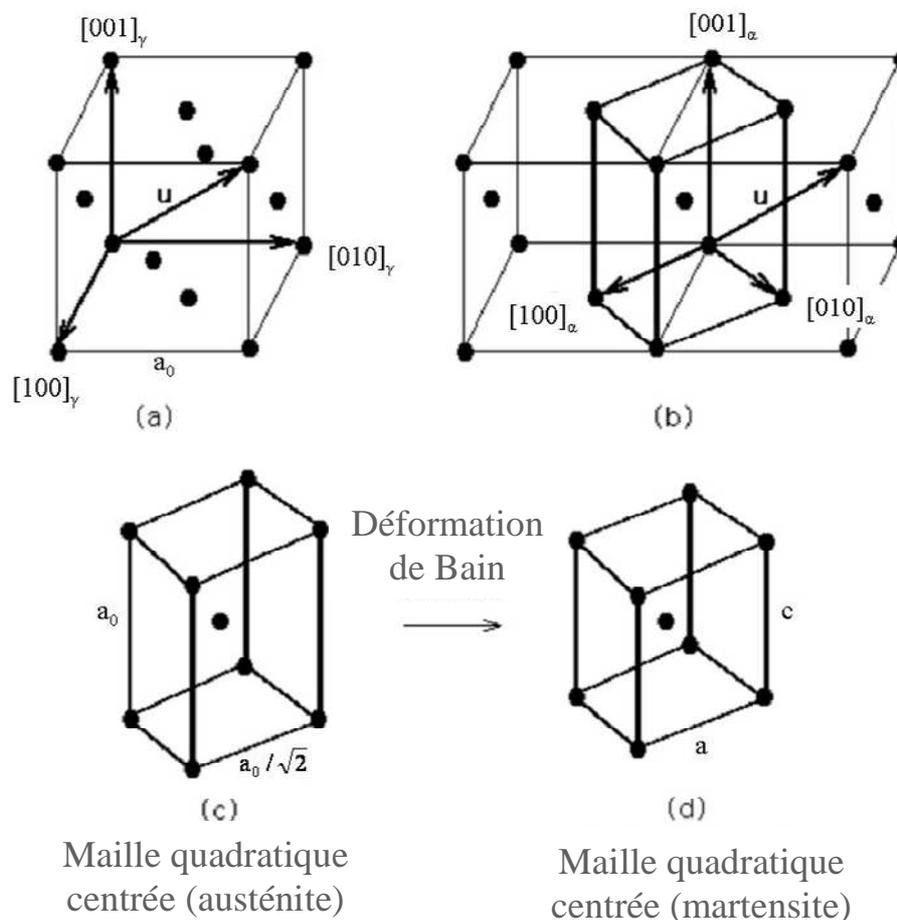
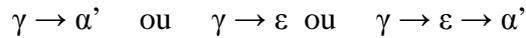


Figure 1 : Théorie de Bain. (a) Maille cubique à faces centrées de l'austénite. (b) Maille quadratique de l'austénite définie à partir de deux mailles cubiques à faces centrées. (c) et (d) Déformation de Bain pour former la maille de la martensite à partir de la maille quadratique de l'austénite [3]

3. Séquences de formation dans les aciers austénitiques inoxydables

Plusieurs séquences de formation de la martensite sont envisageables [6-8] :



La martensite ε se forme au niveau des chevauchements des fautes d'empilement [9, 10]. Ainsi, la martensite ε se forme dans les aciers austénitiques à basse énergie de faute d'empilement [4].

La martensite α' se forme au niveau des empilements de dislocations, c'est-à-dire aux intersections des bandes de déformations [9].

De nombreuses études [8] montrent que la séquence de formation prédominante est la séquence $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$. La martensite ε se forme au début de la déformation (ou pour de faibles déformations) pour ensuite se transformer en martensite α' . Lorsque la déformation est avancée (ou à forts taux de déformation), la martensite ε devient quasi inexistante. Par ailleurs, les taux de martensite ε formés en début de déformation sont relativement faibles. Ils atteignent, au maximum, une dizaine de pourcents.

II. Quantification de la martensite

Plusieurs techniques sont employées pour quantifier la martensite. La plus utilisée est la diffraction de rayons X. Des méthodes utilisant le caractère ferromagnétique de la martensite α' peuvent également être utilisées telles que la spectroscopie Mössbauer ou le SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). Le principe de la diffraction de rayons X et de la spectroscopie Mössbauer sont présentées dans l'annexe 4.

L'estimation, en diffraction de rayons X, de la quantité d'une phase est basée sur le fait que l'intensité intégrée totale sous les pics d'une phase est proportionnelle à la fraction volumique de cette phase. Il est cependant nécessaire de tenir compte des différences de facteurs de diffusion entre les deux phases.

Dans le cas de la martensite et de l'austénite, les deux phases possèdent la même composition chimique et la même densité. Des relations semi empiriques ont été déterminées pour estimer le pourcentage d'austénite dans un acier contenant de la martensite α' et de l'austénite γ [11] :

$$f_{\gamma} = \frac{0,65 (I_{311\gamma} + I_{220\gamma})}{I_{211\alpha} + 0,65 (I_{311\gamma} + I_{220\gamma})}$$

où $I_{311\gamma}$, $I_{220\gamma}$ et $I_{211\alpha}$ sont respectivement les aires intégrées des pics (311) et (220) de l'austénite et (211) de la martensite. Cette relation a été utilisée dans ce travail.

Dans le cas de l'acier 304-HPT, l'aire sous les pics 211 α' ou 220 γ n'a pas pu être mesurée et une troisième phase (martensite ϵ) est présente. Les pics 111 γ , 110 α' et 101 ϵ ont été utilisés. La relation suivante a été utilisée.

$$f_{\alpha} = \frac{I_{110\alpha}}{I_{110\alpha} + I_{111\gamma} + I_{101\epsilon}}$$

Cette relation ne tient pas compte des facteurs de diffusion. Les deux types de calculs ont été effectués, les résultats obtenus sont similaires à ceux obtenus en tenant compte de ces facteurs.

Cependant, il est nécessaire de faire attention aux résultats obtenus car l'apparition d'une texture peut induire des erreurs dans les mesures de quantification de phases [12]. En effet, la présence d'une texture fait varier l'intensité intégrée des pics.

Bibliographie de l'annexe 5

- [1] A. Cornet, F. Hlawka, *Métallurgie mécanique*, Technosup Ed. Ellipses (2006)
- [2] R.W.K. Honeycombe, *Steels, microstructure and properties*, Metallurgy and Materials Science Series Ed. Arnold (1981)
- [3] H.K.D.H. Bhadeshia, *Worked examples in the geometry of crystals*, 2nd édition publiée de façon électronique (2001)
- [4] P. Lacombe, B. Baroux, G. Béranger, *Les aciers inoxydables*, Les éditions de Physique (1990)
- [5] M. Humbert, B. Petit, B. Bolle, N. Gey, *Mater. Sci. and Eng. A* 454-455 (2007) 508
- [6] I.V. Kireeva, Y.I. Chumlyakov, *Mater. Sci. and Eng. A*, 481-482 (2008) 737
- [7] V. Mertinger, E. Nagy, F. Tranta, J. Sólyom, *Mater. Sci. and Eng. A*, 481-482 (2008) 718

[8] S.S.M. Tavares, D. Gunderov, V. Stolyarov, J.M. Neto, Mater. Sci. and Eng. A 358 (2003) 32

[9] A.K. De, D.C. Murdock, M.C. Mataya, J.G. Speer, D.K. Matlock, Scripta Mater. 50 (2004) 1445

[10] J.W. Brooks, M.H. Loretto, R.E. Smallman, Acta Metall. 27 (1979) 1829

[11] B. Fultz, J.M. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, Second edition, Springer (2002)

[12] R.L. Miller, Transactions of the A.S.M., 61 (1968) 592

