

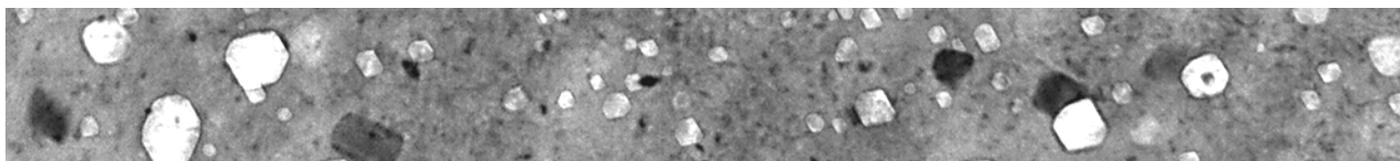
THESE

En vue de l'obtention du grade de docteur délivré par

L'Université Lille 1

Dans la spécialité

Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement



DEVELOPPEMENT D'ACIERS AUSTENITIQUES AVANCES RESISTANT AU GONFLEMENT SOUS IRRADIATION

Soutenue le 16 décembre 2016 par

Baptiste ROUXEL

Directeur de thèse : **Alexandre LEGRIS**

Co-encadrants : **Yann DE CARLAN** et **Caroline BISOR**

Jury :

M. Michel PEREZ , Professeur	Université de Lyon	Rapporteur
Mme. Marie-France BARTHE , Directrice de recherche	Université d'Orléans	Rapporteur
M. Alexandre LEGRIS , Professeur	Université de Lille 1	Examineur
M. Yann DE CARLAN , Docteur	CEA Saclay	Examineur
Mme. Caroline BISOR , Docteur	CEA Saclay	Examinatrice
Mme. Martine BLAT-YRIEIX , Ingénieur	EDF - Les Renardières	Examinatrice
M. Joël MALAPLATE , Docteur	CEA Saclay	Invité
M. Thomas JOURDAN , Docteur	CEA Saclay	Invité



A la mémoire de ma grand-mère Mam, qui a toujours eu la classe !

***« Il vaut mieux regarder là où l'on ne
va pas que là où on va, parce que là où on
va, on verra bien quand on y sera. »***

Jacques Rouxel dans les Shadoks.

Merci à vous !

Je commence par remercier peut-être un peu formellement, mais non sans sincérité, les membres du jury. Merci en particulier à Marie France Barthe et Michel Perez d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse et Martine Blat-Yrieix d'en avoir été examinatrice. Joël Malaplate et Thomas Jourdan, j'ai également beaucoup apprécié vous avoir dans mon jury. Merci à vous tous de m'avoir fait vivre une soutenance qui une fois passée, s'est révélée une magnifique journée que je n'oublierai pas.

Pour arriver à ce moment très appréciable, il faut passer par 3 ans de travail sur le même sujet. Bien qu'on est alors parfois l'impression d'être la seule personne à se soucier de sa petite vague dans l'océan scientifique, rien n'est possible tout seul.

Merci à mon directeur de thèse Alexandre et mes encadrants Yann et Caroline.

Alexandre j'ai aimé nos réunions, tu m'as souvent freiné dans mes surinterprétations pour me ramener dans le chemin de la clarté ! Merci aussi pour ta patience à me réexpliquer dix fois les mêmes petits points de blocage : « Non non non Baptiste ! ouhou Baptiste ! c'est le flux ! ... d'accord ? bien ! »

L'aventure a en fait commencé avec toi Yann, lors d'un entretien improvisé dans un bar à Avon, après m'avoir brièvement accueilli chez toi. J'ai aimé cette simplicité de contact, cette confiance et cette bienveillance qui ont perduré même pendant nos débats plus animés de fin de thèse. Merci aussi pour ce beau sujet d'étude qui m'a donné beaucoup d'opportunités de rencontres, collaborations et voyages... c'était « impec » ! J'écris ces remerciements quelques mois après ma thèse, alors que j'ai commencé mon nouveau job australien. Concentré sur chacun de mes rapports/proposals, j'entends encore ta voix en arrière-plan qui me conseille : « Fais plus simple Baptiste, tu te rends pas compte toi ! Comme ça, les gens ils comprennent et se croient intelligents, fais-leur croire qu'ils le sont ! »

Caroline tu as encadré ma thèse avec Yann coté SEMI. Merci pour ton enthousiasme, ton énergie et ton sourire qui nourrissent le travail des autres ! Merci aussi pour tes corrections orthographiques précises qui m'ont sans doute évitées trop d'exaspération de la part de Yann et Alexandre.

De nous 4, je retiendrai aussi cette instant mémorable, tous dans une petite voiture à la tombée de la nuit en Belgique, après une longue journée de réunion avec nos amis les belges suivie de 2 heures de route, tous plissant les yeux pour lire un panneau d'entrée d'agglomération « Anvers » et ceci à quelques minutes du départ de notre train Lille-Paris... Un peu de bon sens, nous étions effectivement partis à l'envers !

Je remercie aussi tous les gens avec qui j'ai particulièrement aimé travailler et interagir.

Au SEMI, Mikael, on a su différencier nos sujets d'étude et s'entraider. Merci aussi à ton encadrant, ce petit malin de Arnaud, pour s'être beaucoup intéressé à mes travaux. Des chaleureux remerciements pour les microscopistes Bénédicte et Michael qui ont toujours été très bienveillants et aidants.

Je n'oublie non plus la très sympathique équipe de JANNUS pour les irradiations et leur petits-déjeuners conviviales, ni Marie-Hélène pour son aide en DNPA et ses explications pédagogiques : « Tu prends 12 donc c'est 4 et c'est 7 tu vois ? c'est facile ! »

Overseas, many thanks to Nico de Wispeleare in Belgium for the one month internship in OCAS. At IVEM-Chicago thanks to the dream team Meimei, Mark, Pete and Ed for these very productive beamtimes! And finally, Marc and Arthur, I really enjoyed our collaboration with Penn State University. Thanks Marc for your very good job and congrats for the paper!

Au-delà de l'aspect assez professionnel, cette page est maintenant consacrée à tous ceux qui ont contribué à rendre ces 3 années bien chouettes !

Les chercheurs du LA2M, il aurait fallu que je vous remercie aussi dans la page précédente pour votre aide scientifique et technique. Mais ça c'est votre boulot en fait. En revanche, je pense que votre place sur cette page a encore plus de valeur. Merci en particulier au côté west : Le normand Thomas ; les bretons (et donc naturellement sympathiques) Françoise, Stéphane et Didier ; la magnifique Elodie ; le grand sportif Denis ; les adorables Caroline et France ; la mangeuse de durian Alexia ; le père castor Jean-Christophe et le montagnard Dominique. Vous avez fait partie d'une petite routine (café, déjeuner, re-café, goûter, ...) qui me rendait heureux d'aller au CEA.

Naturellement, que serait ma thèse sans cette joyeuse bande de fanfarons que constituent les thésards du laboratoire. Beaucoup sont devenus des amis. On a bien rigolé quand même ! Afin de froisser personne et contrairement à Gilles et Sylvain qui ont choisi des ordres de remerciements complètement absurdes et insensés, j'ai choisi ici de vous nommer par ordre de couleur des yeux. Merci à Sylvain d'avoir rendu un bureau médiocre en un lieu d'occasionnelles bouffonneries où toutes les absurdités intellectuelles étaient permises, Isabelle pour nous avoir tous rassuré sur l'avancement de notre thèse, Juan pour sa classe internationale, Olivier pour son miel que j'attends toujours, et Alexia (seule à avoir l'immense privilège d'être remercié deux fois) pour avoir illuminé mes journées au CEA par son humour et sa bonne humeur, mais aussi pour m'avoir consciencieusement nourri. Je remercie également Pierre, partenaire efficace au badminton pour écraser Bertrand et Vianney, Vianney donc, avec qui j'ai aimé partager des bières gratuites à Lille ou encore des sessions golf à midi, Marine qui apporte un peu de douceur et de finesse d'esprit dans ce monde de brutes, et Esther pour toutes ces émotions. Je n'oublie pas ce gredin de GilleS et pour une fois, ni le S à la fin. Il a son importance pour une personnalité qui est un surprenant mélange entre grand raffinement et vulgaire grossièreté. Merci enfin à Benjamin, seul à qui j'ai manqué suffisamment pour qu'il vienne me voir à l'autre bout du monde et Bertrand, juste pour être un des mecs les plus cool que je connaisse !

Enfin, Au-delà des barbelés du CEA, merci à mes amis parisiens. L'appréhension de vivre à Paris a vite muté en plaisir grâce à vous ! Un merci spécial à Eva pour nos soutiens sur nos thèses respectives et notre passion commune pour les vipères et les chameaux. Mes colocataires successifs, Renaud, Bleuenn, Thomas et finalement Cécilia et Louis, je vous ai gardé la meilleure place. Vous étiez plus que des amis, une deuxième petite famille ! En parlant de famille... aller ! je remercie aussi la vraie, mes parents, mon frère Noé et ma sœur Diane ! j'attends maintenant de vous que vous me remerciez également un jour dans le cadre de votre carrière ! ☺

Voilà, cher lecteur, c'était déjà un bel effort d'avoir osé ouvrir ce manuscrit, j'en suis flatté. Mais les personnes qui ne sont pas passionnées de métallurgie peuvent maintenant s'arrêter là et reprendre une activité normale. Pour tous les autres, Enjoy !

Développement d'aciers austénitiques avancés résistant au gonflement sous irradiation

Dans le cadre des études sur les réacteurs de 4^{ème} génération, le CEA développe de nouvelles nuances d'aciers austénitiques pour le gainage du combustible des réacteurs à neutrons rapides (RNR) à caloporteur sodium. Ces aciers présentent d'excellentes propriétés mécaniques mais leur utilisation peut être limitée du fait de leur gonflement sous irradiation. La formation de cavités est observée dans l'alliage et fragilise le matériau. L'alliage de référence en France est un acier 15Cr/15Ni stabilisé au titane appelé AIM1. Cette étude cherche à comprendre le rôle joué par divers éléments d'alliages et paramètres microstructuraux sur la formation des cavités sous irradiation et contribuer ainsi au développement d'une nuance AIM2 plus résistante au gonflement.

Dans une démarche analytique, des matériaux modèles ont été élaborés avec des compositions chimiques et des microstructures spécifiques. Dix nuances ont été coulées avec des variations chimiques en Ti, Nb, Ni, et P. Quatre microstructures type par alliage mettent en évidence le rôle des dislocations, des solutés ou des nano-précipités sur le gonflement. Ces matériaux ont été caractérisés principalement par MET et DNPA avant d'être irradiés aux ions Fe^{2+} (2 MeV) dans le but de simuler les dommages neutroniques.

Il a été montré que les solutés jouaient un rôle prépondérant sur la formation des cavités. C'est en particulier le titane en solution solide qui réduit le gonflement, alors que le niobium ne possède pas cette qualité. Enfin, une matrice enrichie de 15% à 25% de nickel reste favorable pour limiter le gonflement dans ces aciers avancés.

Development of austenitic stainless steels resistant to voids swelling under irradiation

In the framework of studies about Sodium Fast Reactors (SFR) of generation IV, the CEA is developing new austenitic steel grades for the fuel cladding. These steels demonstrate very good mechanical properties but their use is limited because of the void swelling under irradiation. Beyond a high irradiation dose, cavities appear in the alloys and weaken the material. The reference material in France is a 15Cr/15Ni steel, named AIM1, stabilized with titanium. This study try to understand the role played by various chemical elements and microstructural parameters on the formation of the cavities under irradiation, and contribute to the development of a new grade AIM2 more resistant to swelling.

In an analytical approach, model materials were elaborated with various chemical compositions and microstructures. Ten grades were casted with chemical variations in Ti, Nb, Ni and P. Four specific microstructures for each alloy highlighted the effect of dislocations, solutes or nano-precipitates on the void swelling. These materials were characterized using TEM and SANS, before irradiation with Fe^{2+} (2 MeV) ions in the order to simulate the damages caused by neutrons.

Comparing the irradiated microstructures, it is demonstrated that the solutes have a dominating effect on the formation of cavities. Specifically titanium in solid solution reduces the swelling whereas niobium does not show this effect. Finally, a matrix enriched by 15% to 25% of nickel is still favorable to limit swelling in these advanced austenitic stainless steels.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	17
CONTEXTE SCIENTIFIQUE DE L'ETUDE	17
PROBLEMATIQUE ET OBJECTIFS	18
DEMARCHE	20
CONSTRUCTION DU MANUSCRIT	21

I. CHAPITRE I :..... 23

SYNTHESE ET ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE DU GONFLEMENT DES ACIERS AUSTENITIQUES SOUS IRRADIATION

I.1. INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE	24
I.2. LA METALLURGIE DES ACIERS AUSTENITIQUES	27
I.2.1. COMPOSITIONS CHIMIQUES.....	27
I.2.2. PRECIPITATION DANS LES ACIERS AUSTENITIQUES.....	28
I.2.3. COMPORTEMENT MECANIQUE TYPE DES ACIERS 15Cr/15Ni-Ti	31
I.3. GENERALITES SUR LES EFFETS D'IRRADIATION DANS LES ACIERS ...	33
I.3.1. COLLISIONS PARTICULES - MATIERE.....	33
I.3.2. CALCUL DU DOMMAGE	35
I.3.3. EVOLUTIONS MICROSTRUCTURALES SOUS IRRADIATION	37
I.3.3.1. LES BOUCLES DE DISLOCATIONS.....	37
I.3.3.2. LES DISLOCATIONS	39
I.3.3.3. LA TRANSMUTATION.....	40
I.3.3.4. LA SEGREGATION INDUITE PAR IRRADIATION	40
I.3.3.5. LE GONFLEMENT SOUS IRRADIATION	41
I.4. INFLUENCE DE DIFFERENTS PARAMETRES SUR LE GONFLEMENT	44
I.4.1. EFFETS DES CONDITIONS D'IRRADIATION	44
I.4.1.1. DOSE D'IRRADIATION	44
I.4.1.2. TEMPERATURE D'IRRADIATION	45
I.4.1.3. TAUX DE DOMMAGE.....	46
I.4.1.4. PRESENCE D'HELIUM.....	48
I.4.2. EFFETS DES PROPRIETES DU MATERIAU IRRADIE.....	49
I.4.2.1. RESEAU DE DISLOCATIONS	49

I.4.2.2.	PRECIPITATION	50
I.4.2.3.	COMPOSITION CHIMIQUE.....	51
I.4.2.3.1.	MECANISMES MIS EN JEU PAR LES SOLUTES.....	51
I.4.2.3.2.	ELEMENTS CHIMIQUES MAJEURS : CHROME ET NICKEL.....	54
I.4.2.3.3.	LE CARBONE ET L'AZOTE.....	55
I.4.2.3.4.	LE SILICIUM ET LE PHOSPHORE.....	55
I.4.2.3.5.	LE TITANE	56
I.4.2.3.6.	LE NIOBIUM.....	58
I.5.	IRRADIATIONS AUX IONS.....	60
I.6.	CONCLUSION.....	61

II. CHAPTITRE II..... 63

CHOIX ET FABRICATION DES MATERIAUX DE L'ETUDE

II.1.	LE CHOIX DES MATERIAUX MODELES	64
II.1.1.	LES COMPOSITIONS CHIMIQUES.....	64
II.1.2.	LES MICROSTRUCTURES	65
II.1.2.1.	L'ETAT HYPERTREMPE : M1	66
II.1.2.2.	L'ETAT ECROUI : M2.....	66
II.1.2.3.	ETATS REVENUS PAUVRES EN SOLUTES : M3 ET M3'	67
II.1.2.4.	LES ETATS VIELLIS AVEC UNE DENSE POPULATION DE MC : M6 ET M6'	68
II.2.	CALCULS D'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE	70
II.3.	FABRICATION DES MATERIAUX MODELES.....	75
II.3.1.	MICROSTRUCTURE DE L'ALLIAGE INDUSTRIEL 15/15-Ti	75
II.3.2.	GAMME DE FABRICATION DES MATERIAUX MODELES	76
II.3.3.	CONTROLE DE LA TAILLE DES GRAINS	79
II.3.3.1.	DESCRIPTION DES ESSAIS REALISES	79
II.3.3.2.	TAILLE DES GRAINS OBTENUE ET CHOIX DE LA GAMME.....	80
II.4.	DESCRIPITON DE LA MATIERE	83
II.4.1.	BILAN DE LA MATIERE A DISPOSITION	83
II.4.1.1.	MESURE DES COMPOSTIONS CHIMIQUES DES ALLIAGES MODELES	83
II.4.1.2.	MATIERE ET PLAN DE DECOUPE.....	83
II.4.1.3.	LES MICROSTRUCTURES OBTENUES	85
II.4.2.	UNE MICROSTRUCTURE HETEROGENE.....	87
II.5.	CONCLUSION.....	90

III. CHAPITRE III 91

CARACTERISATION DES MATERIAUX MODELES ELABORES

III.1. CROISSANCE DES GRAINS.....	92
III.1.1. MECANISMES DE CROISSANCE DES GRAINS	92
III.1.2. EXPERIENCES ET TRAITEMENT DES DONNEES	93
III.1.3. CINETIQUE DE CROISSANCE DES GRAINS.....	95
III.1.4. INFLUENCE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE SUR LA TAILLE DES GRAINS.....	97
III.2. PRECIPITATION DANS LES NUANCES MODELES	102
III.2.1. IDENTIFICATION DES PRECIPITES	102
III.2.1.1. CHIMIE DES PRECIPITES.....	102
III.2.1.2. LA CRISTALLOGRAPHIE DES PRECIPITES.....	103
III.2.2. NANO-CARBURES MC : EXPERIENCES ET TRAITEMENT DES DONNEES.....	106
III.2.2.1. DESCRIPTION DE L'EXPERIENCE.....	106
III.2.2.2. TRAITEMENT DES DONNEES DNPA.....	107
III.2.2.3. COMPARAISON DES RESULTATS DE DNPA ET DES DONNEES OBTENUES AU MET...	110
III.2.3. CINETIQUE DE CROISSANCE DES NANO-PRECIPITES.....	111
III.2.4. INFLUENCE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE SUR LA NANO-PRECIPITATION.....	113
III.3. ELEMENTS EN SOLUTION SOLIDE	118
III.3.1. TENEUR EN TI ET NB DANS LES ETATS SANS NANO-MC.....	118
III.3.1.1. TENEUR EN TITANE/NIObIUM DANS M1 (ET M2)	118
III.3.1.2. TENEUR EN TITANE/NIObIUM DANS M3' (ET M3).....	120
III.3.1.1. VERIFICATION DE L'INCAPACITE DE L'ETAT M3' A FORMER DES NANO-MC.....	121
III.3.2. TENEUR EN TI ET NB DANS LES ETATS QUI CONTIENNENT DES NANO-MC (M6).....	123
III.3.2.1. METHODES MISES EN PLACE.....	123
III.3.2.2. FRACTION VOLUMIQUE DE MC ET PROPORTION MASSIQUE DE TI OU NB	124
III.3.2.3. RESULTAS ET COMPARAISON DES DEUX METHODES : PTE ou DNPA.....	127
III.3.2.3.1. COUPLAGE ICP - DNPA :	127
III.3.2.3.2. COUPLAGE ICP - PTE :	128
III.3.2.3.3. COMPARAISON DES DEUX METHODES :	129
III.3.2.4. UTILISATION DE LA DNPA POUR DETERMINER LE TI ET NB EN SOLUTION	130
III.4. BILAN SUR LES PROPRIETES DES MICROSTRUCTURES MODELES.....	133
III.5. CONCLUSIONS.....	136

IV. CHAPITRE IV..... 139

DEFINITION DES CONDITIONS D'IRRADIATION

IV.1. CAMPAGNES D'IRRADIATIONS REALISEES..... 140

IV.2. CONDITIONS EXPERIMENTALES..... 143

IV.2.1. PREPARATION ET OBSERVATION DES ECHANTILLONS 143

IV.2.1.1. IRRADIATION AUX IONS 143

IV.2.1.2. CHOIX DE LA ZONE D'OBSERVATION AU MET 146

IV.2.2. DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL D'IRRADIATION 147

IV.2.3. CARACTERISATIONS DES MICROSTRUCTURES PAR MET 149

IV.2.3.1. LES CAVITES 149

IV.2.3.2. LES NANO-MC 150

IV.2.3.3. LES BOUCLES DE FRANK 151

IV.2.3.4. LE RESEAU DE DISLOCATIONS..... 151

IV.3. DIFFICULTES EXPERIMENTALES..... 153

IV.3.1. VARIATIONS DE DISTRIBUTION DES CAVITES..... 153

IV.3.1.1. REPRODUCTIBILITE DES CONDITIONS D'IRRADIATION 153

IV.3.1.2. REPARTITION HETEROGENE DES CAVITES 153

IV.3.2. OXYDATION ET IMPLANTATION DE CARBONE 156

IV.3.2.1. OXYDATION 156

IV.3.2.2. IMPLANTATION DE CARBONE..... 156

IV.3.3. EFFET DE SURFACE 157

IV.4. CONCLUSIONS..... 160

V. CHAPITRE V..... 161

RESULTATS D'IRRADIATION ET DISCUSSIONS

V.1. RESULTATS DES QUANTIFICATIONS DE DEFAULTS 162

V.2. MODELISATION DE LA MICROSTRUCTURE SOUS IRRADIATION 163

V.3. EFFETS DE LA MICROSTRUCTURE 164

V.3.1. LES EFFETS DE PUIITS..... 164

V.3.1.1. LES DISLOCATIONS 164

V.3.1.1.1. AVEC UNE MATRICE SUPERSATUREE 164

V.3.1.1.2. AVEC UNE MATRICE APPAUVRIE EN TITANE..... 165

V.3.1.2. LA NANO-PRECIPITATION 166

V.3.1.3. LA PRECIPITATION SECONDAIRE 168

V.3.2. L'EFFET DES SOLUTES..... 170

V.4. EFFETS DE LA TENEUR EN NICKEL 172

V.4.1. EFFET DU NICKEL AUX FORTES DOSES D'IRRADIATION 172

V.4.2. EVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE AUX FAIBLES DOSES 175

V.5. EFFETS DU TITANE ET DU NIOBIUM 178

V.5.1. QUANTITE DE STABILISANT TITANE..... 178

V.5.2. NATURE DU STABILISANT : TITANE OU NIOBIUM 180

V.5.2.1. EFFET A FORTE DOSE D'IRRADIATION..... 180

V.5.2.2. EVOLUTION DE LA MICTROSTRUCTURE AUX FAIBLES DOSES 183

V.5.3. DOUBLE STABILISATION TI/NB..... 184

V.5.4. BILAN DE L'EFFET COUPLE DU TITANE ET DU NIOBIUM..... 186

V.6. EFFET DE LA TEMPERATURE D'IRRADIATION 188

V.7. CONCLUSIONS..... 190

CONCLUSION GENERALE 193

BILAN DES RESULTATS 193

PERSPECTIVES 195

A.	ANNEXE A : EFFICACITE DE L’HYPERTREMPE.....	209
A.1.	EXPERIENCE DE DISSOLUTION SELECTIVE	209
A.2.	DIFFUSION DES NEUTRONS AUX PETITS ANGLES (DNPA)	211
B.	ANNEXE B : COMPORTEMENT MECANIQUE	215
B.1.	ESSAIS DE TRACTION	215
B.2.	RESULTATS ET DISCUSSION	216
C.	ANNEXE C : COMPLEMENTS DE CARACTERISATION	221
C.1.	METALLOGRAPHIES OPTIQUES	221
C.2.	GRAINS APRES LES ESSAIS D’HYPERTREMPE.....	223
C.3.	LA DIFFUSION DES NEUTRONS AUX PETITS ANGLES	227
C.4.	COMPORTEMENT MECANIQUE DES ALLIAGES MODELES	232
C.5.	POUVOIR THERMO-ELECTRIQUE (PTE)	235
D.	ANNEXE D : ECHANTILLONS DE CHAQUE CAMPAGNE	237
E.	ANNEXE E : « RATE THEORY ».....	239
E.1.	THEORIE DE LA CINETIQUE CHIMIQUE.....	239
E.2.	APPLICATION DE « LA RATE THEORY » AU GONFLEMENT.....	242
E.3.	DETERMINATION DU REGIME DANS NOS EXPERIENCES	243
F.	ANNEXE F : IRRADIATIONS IN-SITU A L’IVEM.....	247

INTRODUCTION

CONTEXTE SCIENTIFIQUE DE L'ETUDE

Cette étude s'inscrit dans le cadre du développement des réacteurs nucléaires de 4^{ème} génération et plus spécifiquement, des Réacteurs à Neutrons Rapides refroidis au sodium liquide (RNR-Na). Un schéma de cette technologie est présenté en Figure 1.

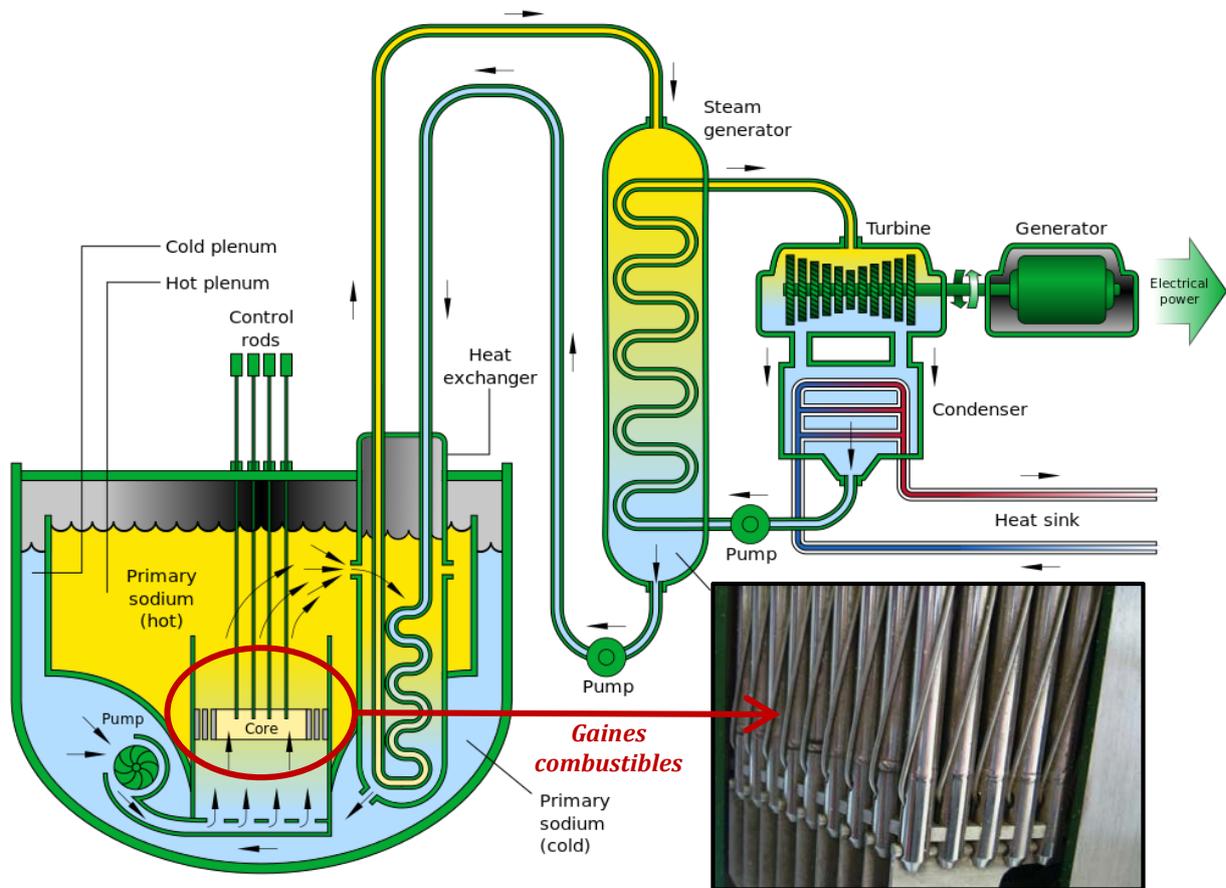


Figure 1 : Schéma d'un réacteur nucléaire à neutrons rapides refroidi au Sodium (RNR-Na) [1] et photo d'un assemblage combustible.

Dans ce type de réacteur, le sodium est utilisé comme fluide caloporteur. Contrairement à l'eau qui est utilisée dans les Réacteurs à Eau Pressurisée (REP), il ne joue pas de rôle modérateur. Les neutrons ne sont donc pas ralentis et conservent des hautes énergies, supérieures à 1 MeV. Ce flux neutronique permet la valorisation de la matière fertile : c'est à dire l'isotope ^{238}U présent à hauteur de 99,3% dans l'uranium naturel [1].

Cette filière présente de nombreux avantages. En termes de ressources, les REP, qui constituent la génération actuelle, consomment principalement de ^{235}U qui n'est présent qu'à 0,7% dans l'uranium naturel. Les RNR-Na, qui brûlent un combustible mixte (^{238}U - ^{239}Pu), pourraient, quant à eux, consommer la quasi-totalité de l'uranium extrait des mines, ainsi que les réserves considérables d' ^{238}U

stockées lors du processus d'enrichissement. Les réserves énergétiques seraient alors multipliées de plusieurs ordres de grandeur. On estime à plusieurs centaines d'années d'exploitation les réserves de combustible ^{238}U déjà stockées en France.

En France, plusieurs réacteurs de ce type ont déjà fonctionnés dans le passé : Rapsodie (1967), Phénix (1973), Superphénix (1986). Un nouveau projet de réacteur de démonstration ASTRID est en cours de développement.

Cette étude porte sur le gainage des assemblages combustibles RNR. Une photo des gaines utilisées dans le réacteur Phénix est présentée en Figure 1. Ces gaines sont des tubes de 4 mètres de long renfermant les pastilles de combustible. Elles constituent la première barrière de confinement et sont soumises à des conditions extrêmes. Plongés dans le sodium liquide, les assemblages sont soumis à des températures comprises entre 400°C et 650°C. De plus, du fait de sa proximité avec le combustible nucléaire, le matériau subit un flux neutronique intense (supérieur à 2×10^{15} n.cm⁻² d'énergie supérieure à 0,1 MeV) [2]. Cette irradiation peut entraîner des modifications de la microstructure et une dégradation des propriétés initiales du matériau. L'unité « dpa », nombre de « Déplacements Par Atome », est l'unité couramment utilisée pour quantifier la dose d'irradiation reçue (Cf. §I.3.2). Dans un RNR-Na, les gaines sont soumises à des doses de l'ordre d'une centaine de dpa.

Le matériau de référence qui a été choisi pour résister à cet environnement dans les premiers cœurs d'ASTRID est un acier austénitique nommé AIM1 (Austenitic Improved Material 1). Les très bonnes propriétés mécaniques des aciers austénitiques, notamment leur comportement en fluage, ainsi que leur bonne résistance à la corrosion et leur faible réactivité avec le sodium en font un choix naturel pour le gainage des RNR-Na [3], [4].

PROBLEMATIQUE ET OBJECTIFS

Les fortes doses d'irradiation que sont amenées à subir les gaines dans les RNR provoquent des modifications microstructurales [5]–[7]. On peut ainsi observer une évolution du réseau de dislocations (§ I.3.3.2), de l'état de précipitation (§ I.3.3.4), localement de la chimie avec des ségrégations induites par irradiation, et enfin l'apparition de nouveaux défauts microstructuraux tels que des boucles de Frank ou des cavités. Tous ces défauts d'irradiation changent les propriétés initiales du matériau et provoquent notamment :

- **Une déformation sous irradiation.** Celle-ci est due au fluage d'irradiation ainsi qu'au phénomène de gonflement qui se caractérise par l'apparition de cavités à l'échelle microscopique.
- **Une fragilisation sous irradiation.** Une augmentation de la température de transition ductile fragile est constatée dans les aciers ferritiques. Dans les aciers austénitiques, la présence des cavités diminue leur ductilité [8] et leur résistance mécanique pour des taux de gonflement supérieurs à 5-10% [9]. Pour cette raison, le seuil d'acceptabilité de gonflement avait été fixé à

6% volumique dans le réacteur Phénix [10]. Celui-ci peut être différent en fonction du réacteur considéré.

Cette étude se concentre sur le gonflement des aciers austénitiques. Les mécanismes de gonflement sont décrits plus précisément dans le chapitre I. Une photographie d'une gaine en acier austénitique 316 est présentée en Figure 2 avant et après irradiation. Elle est accompagnée d'un graphique représentant la déformation de plusieurs aciers en fonction de leur dose d'irradiation (dpa) reçue. Cette déformation est principalement due au gonflement. On cherche à augmenter la résistance au gonflement de ces matériaux pour allonger la durée de vie des assemblages combustibles au-delà de 150 dpa. C'est un enjeu économique fort, mais également écologique puisqu'une plus longue utilisation du combustible implique une diminution de la quantité de déchets nucléaires générés.

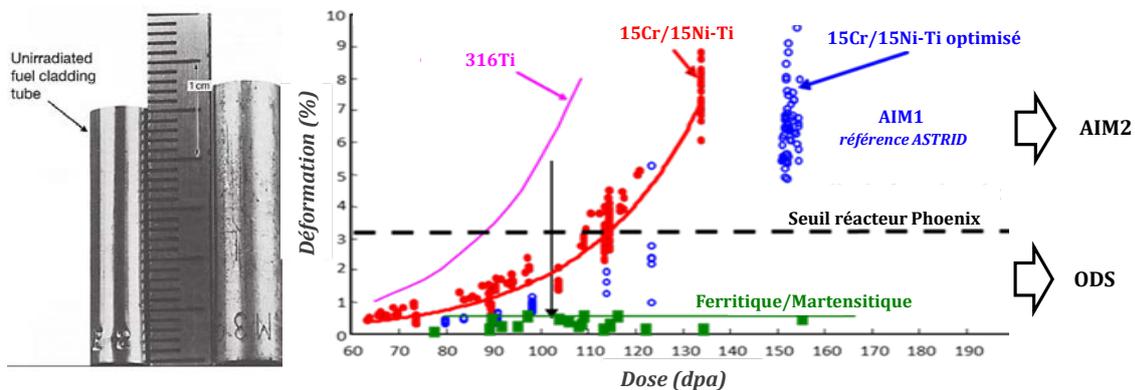


Figure 2 : Photo d'une gaine en acier 316 irradiée [11] et graphique représentant le gonflement de divers aciers en fonction de la dose d'irradiation qu'ils ont reçue [2].

Dans cet objectif d'augmentation des doses d'irradiation supportables par les gaines, plusieurs options sont considérées :

- **Le développement d'un nouvel acier austénitique AIM2** : Cette option fait l'objet de cette étude. Ces matériaux se composent d'une matrice austénitique. Leur maille cristallographique cubique face centrée (FCC) leur procure de très bonnes propriétés mécaniques aux températures de service mais une moins bonne résistance au gonflement sous irradiation.
- **Le développement d'aciers ODS (Oxide Dispersion Strengthened)** : Représentés en vert sur la Figure 2, ces matériaux se composent d'une matrice ferritique renforcée avec des nano-oxides. Leur maille cristallographique cubique centrée (BCC) leur procure une très bonne résistance au gonflement [11]. Ils sont en cours de développement.

En France, de nombreux aciers austénitiques industriels (304, 316L ...) ont déjà été irradiés dans Rapsodie et Phénix. Des progrès remarquables ont permis de disposer d'aciers très performants pour diminuer le gonflement sous irradiation. L'acier le plus optimisé aujourd'hui en France est un acier austénitique appelé AIM1. Son comportement est représenté en bleu sur le graphique, il contient 15% massique de chrome et 15% de nickel. Il est également stabilisé avec 0,4% massique de titane. L'AIM1 équipera les premiers cœurs du réacteur ASTRID.

L'objectif de cette thèse est de mieux comprendre l'influence de la composition chimique et de différents paramètres microstructuraux importants sur les mécanismes de formation des cavités dans les aciers austénitiques. Ces travaux contribuent au développement d'un nouvel acier austénitique « AIM2 », encore plus résistant au gonflement que l'AIM1.

DEMARCHE

Pour mener à bien cette étude, la démarche retenue est schématisée Figure 3.

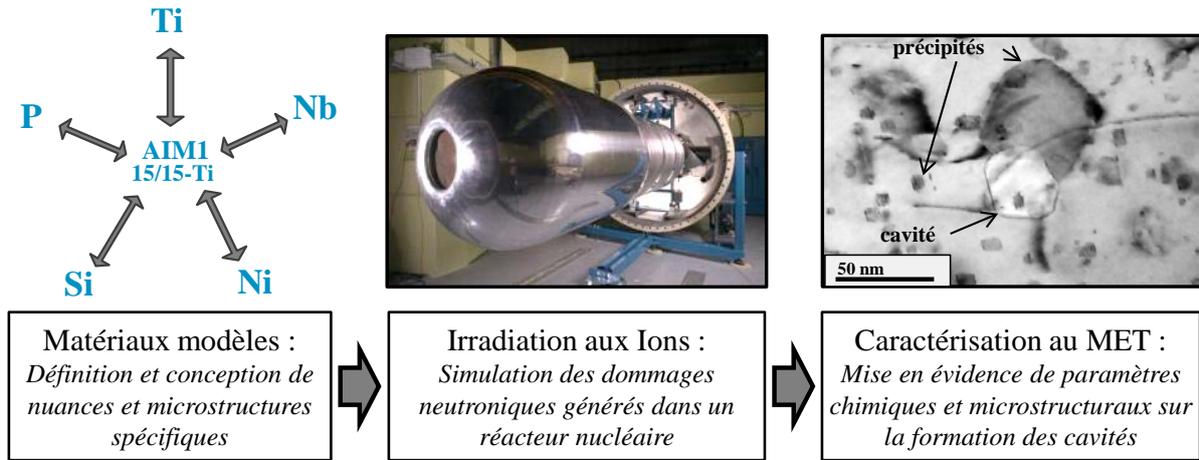


Figure 3 : Schéma de la démarche suivie dans cette étude

Dans un premier temps, un grand nombre de matériaux modèles a été élaboré dans le but d'isoler la contribution de paramètres ciblés sur le gonflement. Le choix de ces aciers et la description de leur fabrication sont présentés dans le chapitre II. Le terme « matériaux modèles » rassemble deux aspects :

- **Compositions modèles :** Dix nuances spécifiques ont été élaborées avec des variations en Ti, Nb, P, Si et Ni par rapport à une nuance de référence ayant une composition chimique équivalente à celle d'un 15/15-Ti industriel.
- **Microstructures modèles :** Chacun des alliages a été élaboré dans différents états métallurgiques dans le but d'isoler l'effet d'éléments de microstructure sur le gonflement : le réseau de dislocations, l'état de précipitation et les éléments en solution solide. Ils ont des effets complexes et combinés sur le gonflement, qui nécessitent d'être isolés pour les étudier individuellement.

L'irradiation neutronique à laquelle sont soumises les gaines dans le cœur d'un réacteur nucléaire, est simulée avec des ions. Des irradiations à forte dose (180dpa) ont été conduites dans l'installation JANNUS à Saclay en utilisant des ions Fe^{2+} avec une énergie de 2 MeV. Ces expériences ont également été complétées, pour quelques échantillons, par des irradiations in-situ à faible dose (0 - 3 dpa), avec des ions Kr^{2+} de 1 MeV, dans l'installation IVEM du Laboratoire National d'Argonne (ANL).

Enfin, les microstructures irradiées sont caractérisées au Microscope Electronique en Transmission (MET). La comparaison du comportement des aciers modèles permet de mettre en évidence l'effet de certains paramètres sur la formation des cavités. Ces informations contribuent finalement à la formulation de recommandations pour une future nuance AIM2, plus résistante au gonflement que l'AIM1.

CONSTRUCTION DU MANUSCRIT

Dans ce manuscrit, un premier chapitre fait un état de l'art et une analyse bibliographique du gonflement sous irradiation des aciers austénitiques. Le choix des matériaux modèles élaborés et la description de leur cycle de fabrication sont présentés dans le deuxième chapitre. La troisième partie traite de la caractérisation avant irradiation des matériaux modèles. Puis, dans le quatrième chapitre, les conditions expérimentales d'irradiation sont expliquées. Finalement, dans le cinquième et dernier chapitre, on présente et discute les effets de différents paramètres sur le gonflement.

CHAPITRE I

ANALYSE ET SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE DU GONFLEMENT DES ACIERS AUSTENITIQUES SOUS IRRADIATION

Ce premier chapitre propose un état de l'art du gonflement sous irradiation des aciers austénitiques. Une première introduction fait le constat du gonflement sous irradiation et présente les premières optimisations pour le diminuer. Elle est suivie d'une revue bibliographique plus technique et détaillée.

Elle se compose de 4 parties. Une première traite de la métallurgie de ce type d'aciers hors irradiation. Elle est suivie d'une présentation des effets d'irradiation sur un matériau de type métallique. Puis, les effets des différents paramètres, tels que les conditions d'irradiation, les éléments d'alliage et la microstructure, sont passés en revue. Enfin, l'utilisation des ions pour simuler l'irradiation neutronique est expliquée dans une dernière partie.

I.1.	INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE	24
I.2.	LA METALLURGIE DES ACIERS AUSTENITIQUES	27
I.2.1.	LES COMPOSITIONS CHIMIQUES.....	27
I.2.2.	LA PRECIPITATION DANS LES ACIERS AUSTENITIQUES	28
I.2.3.	COMPORTEMENT MECANIQUE TYPE DES 15Cr/15Ni-Ti	31
I.3.	GENERALITES SUR LES EFFETS D'IRRADIATION DANS LES ACIERS ...	33
I.3.1.	LES COLLISIONS PARTICULES - MATIERE.....	33
I.3.2.	CALCUL DU DOMMAGE	35
I.3.3.	EVOLUTIONS MICROSTRUCTURALES SOUS IRRADIATION	37
I.4.	INFLUENCE DE DIFFERENTS PARAMETRES SUR LE GONFLEMENT	44
I.4.1.	EFFETS DES CONDITIONS D'IRRADIATION	44
I.4.2.	EFFETS DES PROPRIETES DU MATERIAU IRRADIE.....	49
I.5.	LES IRRADIATIONS AUX IONS	60
I.6.	CONCLUSION.....	61

I.1. INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

Les premières cavités ont été observées sur des aciers 316 irradiés aux neutrons par Cawthorne et Fulton en 1967 [12]. La micrographie en question, prise au MET, est donnée en Figure 4A. Ce sont principalement ces cavités qui sont à l'origine du gonflement et de la déformation macroscopique des aciers sous irradiation. La photo B montre la déformation des gaines après irradiation dans un assemblage combustible. Un schéma d'une gaine irradiée est également donné en graphique C. Outre ces déformations qui posent un problème évident de stabilité dimensionnelle, les cavités fragilisent le matériau et limitent l'utilisation des assemblages combustibles à forte dose d'irradiation [10]. En effet, le gonflement augmente avec la dose d'irradiation, comme en témoigne le graphique précédent (Figure 2).

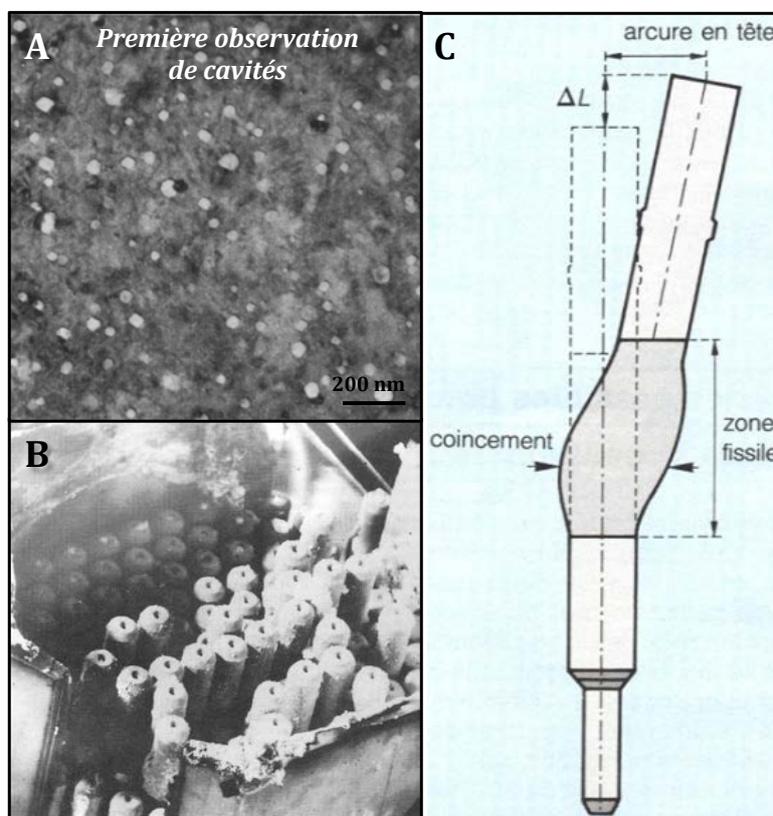


Figure 4 : (A) Première observation de cavités dans un acier 316 par Cawthorne et Fulton ; (B) Allongement de gaines combustibles après irradiation ; (C) Schéma de déformation des gaines dû au gonflement [2], [12].

Le gonflement dépend de très nombreux autres paramètres, ce qui rend son étude difficile. Ils seront passés en revue de manière détaillée dans ce chapitre (§ I.1). Deux catégories peuvent être distinguées : une dépendance par rapport aux conditions d'irradiation et une dépendance concernant les propriétés de l'acier (composition chimique et microstructure).

Dépendance par rapport aux conditions d'irradiation :

La photo Figure 4B montre la grande hétérogénéité de déformation des gaines que l'on peut trouver au sein d'un même assemblage combustible. Ces gaines ne sont en effet pas soumises aux mêmes conditions de température et flux d'irradiation, qui ont des répartitions non homogènes dans le cœur des

réacteurs. Le gonflement est en particulier très sensible à la température d'irradiation. Ainsi, même dans l'épaisseur d'une gaine qui ne fait que 0,45mm, on peut déjà observer des variations de gonflement d'un facteur 20 à cause du gradient de température (Figure 5).

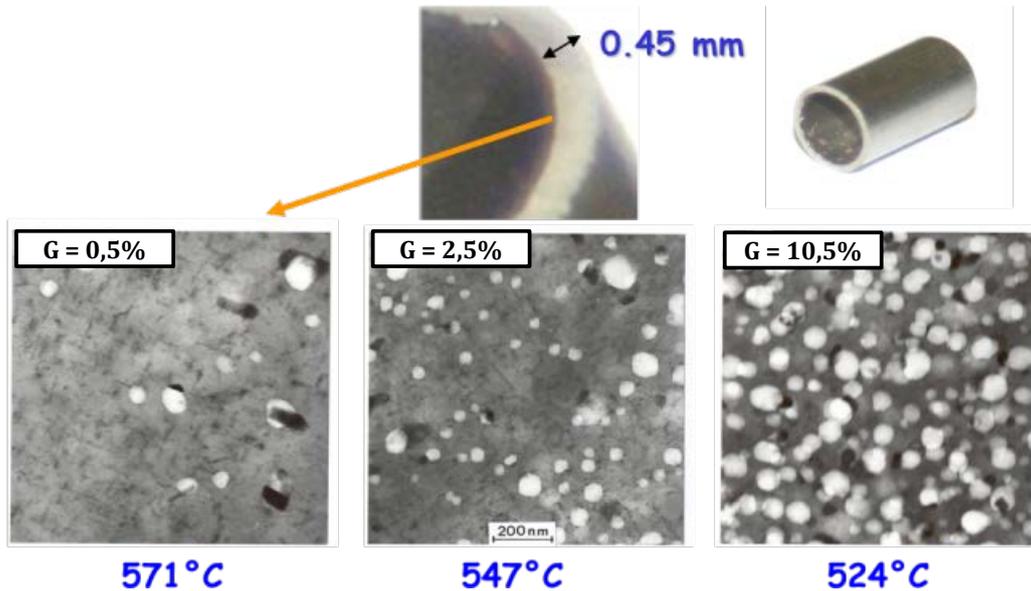


Figure 5 : Variation de gonflement (G) observée par microscopie en transmission sur des lames minces prélevées dans l'épaisseur d'une gaine fissile du réacteur Phénix en 316Ti et irradiées à 77 dpaNRT [13].

Ce gradient de température existe également le long des gaines où la température varie entre 400°C et 650°C tel que schématisé sur la Figure 6. On peut y observer l'évolution en « cloche » du gonflement avec la température, quel que soit le matériau de gainage considéré.

Dépendance par rapport aux propriétés du matériau :

Bien que ces gaines de la Figure 6 soient irradiées dans les mêmes conditions d'irradiation (température et flux), elles présentent un comportement très différent. Ces variations sont la conséquence de compositions chimiques et d'états métallurgiques des différents alliages. Des progrès significatifs ont été réalisés en 50 ans pour optimiser la métallurgie des aciers austénitiques dans le but de réduire leur gonflement sous irradiation. Sur la Figure 6, sont en particulier illustrés les premières améliorations qui ont permises de passer de l'acier commercial 316 hyperefforté (Solution Annealed : SA) au 316Ti écroui (Cold Worked : CW).

Ce graphique montre que l'écrouissage (316 CW), en fournissant un dense réseau de dislocations à la microstructure, permet de réduire considérablement le gonflement par rapport à un acier brut de trempe (316 SA). Cependant, à partir de 550°C, les dislocations se restaurent et l'acier gonfle à nouveau. L'ajout de titane, combiné à un écrouissage (316Ti CW), permet de créer une précipitation nanométrique de TiC qui stabilise le réseau de dislocations et évite sa restauration. La résistance au gonflement est alors conservée même à haute température.

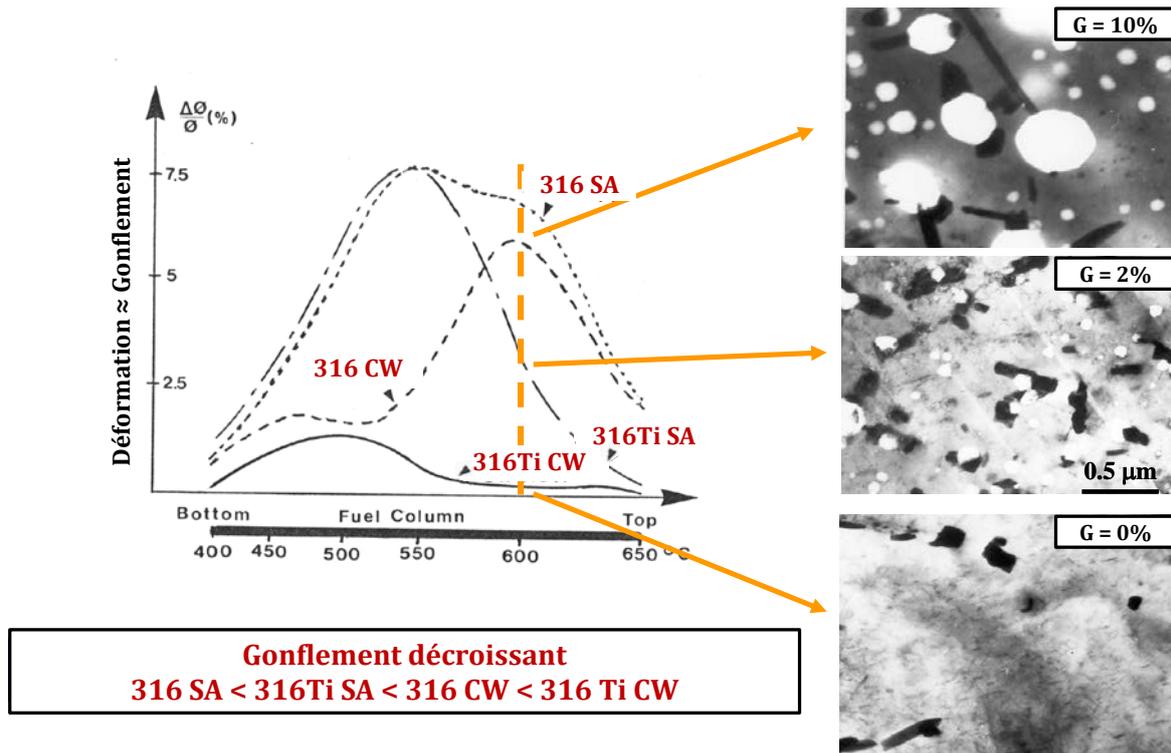


Figure 6 : Déformation de 4 gaines irradiées à la même dose de 60 dpa dans le réacteur Phénix. Micrographies MET données à droite du graphique [2].

Depuis la fin des années 1960, le gonflement des aciers austénitiques a été largement étudié et d'autres optimisations ont permis d'augmenter encore la résistance au gonflement (Figure 2). Des ouvrages font un point sur le gonflement sous irradiation [6], [14], [15]. Dans la suite de ce chapitre, sont repris les mécanismes d'évolution microstructurale sous irradiation dans les aciers. Dans une démarche analytique, l'effet de chaque paramètre métallurgique et élément chimique est passé en revue.

I.2. LA METALLURGIE DES ACIERS AUSTENITIQUES

L'objectif de ce paragraphe est de présenter les principales caractéristiques des aciers austénitiques stabilisés pour les gainages RNR.

I.2.1. COMPOSITIONS CHIMIQUES

Les aciers inoxydables austénitiques sont très utilisés dans de nombreux domaines au-delà de la seule industrie nucléaire. Ils sont très appréciés puisqu'ils combinent à la fois une bonne résistance à la corrosion et de très bonnes propriétés mécaniques.

La résistance à la corrosion est assurée par une teneur en chrome élevée qui s'échelonne entre 15% et 20% massique. Cependant, dans certaines conditions, ces alliages se corrodent préférentiellement aux joints de grains, où la présence de précipités $M_{23}C_6$ appauvrit localement la matrice en chrome. Pour lutter contre ce phénomène, la composition des aciers inoxydables a été ajustée. Une diminution de la teneur en carbone et l'ajout de molybdène limitent la formation de $M_{23}C_6$. De plus, la présence en faible quantité de manganèse et silicium favorise la formation de couches passives qui limitent la corrosion.

C'est la teneur en nickel élevée qui garantit les bonnes propriétés mécaniques de ces aciers, particulièrement en termes de ductilité, résilience et fluage. Le nickel impose à la microstructure une organisation cristallographique cubique à face centrée : l'austénite γ [16]. La maille ainsi que l'empilement compact de la phase γ sont données en Figure 7.

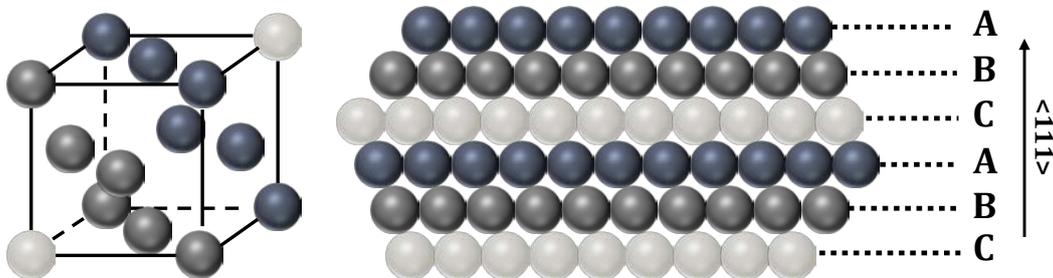


Figure 7 : Schéma d'une maille et d'un empilement compact que l'on observe dans la structure Cubique à Faces Centrées (CFC)

La composition de l'AIM1 est donnée dans le Tableau 1. C'est l'acier français de référence, qui équipera les premiers cœurs du réacteur Astrid. La composition chimique des principaux autres aciers à travers le monde, destinés à la même application est également fournie. On y retrouve le Cr, le Ni, le Mg, le Si et le Mo propres aux nuances standards comme le 316. La présence des autres éléments chimiques se justifie principalement pour la résistance au gonflement sous irradiation qui est discutée dans la partie §I.4.2.3.

Nuances	C	Cr	Ni	Ti	Nb	V	P	Si	Mo	Mn	N	B
AIM1	0,09	14-16	14-16	0,3-0,5	0	0	NC	0,3-0,9	1,2	1,5	NC	NC
DS4	0,057	15	25	0,1-0,3	0,1-0,3	0	NC	0,3-0,9	1,3	1,5	NC	NC
D9	0,052	13,8	15,2	0,23	0	0	0,003	0,92	1,5	1,74	NC	NC
PCA	0,05	14	16,2	0,24	0	0	0,01	0,4	2,3	1,8	NC	NC
HT-UPS	0,08	14	16	0,3	0,1	0,5	0,05	0,4	2,5	2	NC	0,003
1.4970	0,1	15	15	0,5	0	0	0	0,4	1,2	1,5	NC	0,005
PNC 1520	0,06	15	20	0,25	0,11	0	0,025	0,8	2,5	1,90	NC	NC
EI-847	0,05	15-16	15-16	0	< 0,9	0	< 0,02	< 0,4	2,7-3,2	0,4-0,8	NC	NC
CHS-68	0,065	15,5-17	14-15,5	0,2-0,5	0	0,1-0,3	< 0,02	0,3-0,6	1,9-2,2	1,3-2	NC	0,0035
EK-164	0,07	15-16,5	18.19,5	0,2-0,5	0,1-0,4	0,15	0,02	0,3-0,6	2-2,5	1,5-2	NC	0,003

Tableau 1 : Composition des principaux aciers austénitiques développés à travers le monde pour le gainage du combustible des RNR. [3], [17]–[20].

L'état métallurgique de référence pour les aciers de gainage est un état hypereffé puis écroui. Après un traitement thermique entre 1100°C et 1150°C, l'acier est déformé à froid pour augmenter sa densité de dislocations. Celle-ci passe ainsi d'une valeur de proche de $1 \times 10^{12} - 1 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$ pour un état hypereffé, à environ $1 \times 10^{15} - 6 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ pour un état écroui à 20% [21], [22]. Bien qu'obtenant des valeurs légèrement inférieures à celles citées, Voronin montre que la densité de dislocations évolue de manière linéaire avec le taux d'écrouissage jusqu'à 40% de déformation [23]. Dans l'acier D9 écroui à 70%, Tripathy a mis en évidence avec des analyses DSC ($5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$), un début de restauration proche de 540°C et une recristallisation à 800°C [24]. La température de recristallisation augmente quand le taux d'écrouissage diminue, atteignant 950°C pour la nuance PCA écrouie à 15% [25].

I.2.2. PRECIPITATION DANS LES ACIERS AUSTENITIQUES

Les aciers austénitiques avancés présentent une précipitation complexe du fait de leur grand nombre d'éléments d'alliage. De plus, la composition de ces précipités peut évoluer en fonction de la température de recuit, la composition de l'alliage et lorsque l'acier est irradié [26]. Les principales phases que l'on peut rencontrer dans des aciers austénitiques sont reportées dans le Tableau 2, avec leur composition chimique et paramètres cristallographiques [23], [26]–[37].

La composition chimique de quelques phases (MC, phase G et M_2P) peut différer en fonction de la composition de l'alliage. Les informations sont donc fournies pour plusieurs alliages, notés entre parenthèses. Ce tableau a été repris de la thèse de Delalande [26] et mis à jour.

Ces précipités peuvent se répartir en deux familles [26]:

- Des carbonitrides : avec des carbures simples, les TiN, les Ti_2CS , les MC (M=Ti et/ou Nb) et des carbures complexes, les $M_{23}C_6$ enrichis en chrome et les M_6C (M=Cr, Ni et Fe) avec un fort taux de nickel.
- Des phases intermétalliques : Phase G, γ' , M_2P , σ , χ et les phases de lave.

PHASE	STRUCTURE	PARAMETRE (nm)	COMPOSITION DE LA PARTIE METALLIQUE (% en poids)
Matrice	Cubique F _{m3m}	a = 0.359 ± 0.005 : 15/15 a = 0.359 ± 0.005 : 15/25	AIM1 : voir Tableau 1
MC	Cubique F _{m3m}	a = 0.432 ± 0.005 : (Ti,Mo)C a = 0.447 : (Nb,Mo)C a = 654 : (Nb,Ti,Mo)C	65Ti-26Mo-7Cr-2Fe (316Ti) 83Nb-14Mo-2Cr... (15/15-Nb) 35Ti-25Nb-30Mo... (15/15-TiNb) 69Nb-25Ti-2Cr-2Mo... (15/25-TiNb)
TiN/TiCN Ti ₂ CS	Cubic Hexagonal	a = 0.425 ± 0.005 (↗ avec %N) a = 0.321 ± 0.001 c = 1.121 ± 0.001	Proche de 100% de Titane
M ₂₃ C ₆	Cubique F _{m3m}	a = 1.063 ± 0.002	70Cr-15Fe-12Mo-2Ni
M ₆ C	Cubique F _{m3m}	a = 1.080	30Cr-30Ni-25Mo-10Fe-5Si
G	Cubique F _{m3m}	a = 1.120	65Ni-17Ti-12Si-6Mo-4Fe (Stabilisé au Ti) 51Ni-29Nb-14Si-5Fe (Stabilisé au Nb ?)
γ'	Cubique P _{m3m}	a = 0.350	65Ni-20Si-15Fe
M ₂ P	Hexagonale Ou orthogonale	a = 0.608 c = 0.364 a = 0.567 b = 0.357 c = 0.665	27Ti-30Fe-19P-12Ni-7Mo-4Cr (316Ti) 22Fe-17P-17Ti-12Mo-8Nb-8Cr... (316TiNb) 35Nb-23Fe-19P-8Cr-5Ni-6Mo (17/17-TiNb) 30P-19Fe-16Nb-10Cr-8Ni-7Ti-5Mo (15/25TiNbV)
Laves	Hexagonale P ₆₃ /mmc	a = 473 c = 773	45Mo-35Fe-10Cr-5Ni-5Si
σ	Cubique P4/mm	a = 0.883 ± 0.004 c = 0.459 ± 0.005	50Fe-40Cr-5Mo-5Ni
χ	Cubique I _{43m}	a = 0.878	52Fe-22Mo-21Cr-5Ni

Tableau 2 : Phases potentiellement présentes dans des aciers austénitiques stabilisés : compositions et paramètres cristallographiques [23], [26]–[37].

Les carbonitrides simples sont présents uniquement dans les aciers stabilisés, c'est-à-dire qui contiennent du titane, du niobium ou du vanadium. Les TiN et TiCN contiennent de l'azote. Ils sont très stables, se forment dès la coulée en phase liquide et ne peuvent pas être remis en solution dans la phase solide [38], [39]. Les MC (M=Ti,Mo et/ou Nb) peuvent quant à eux avoir plusieurs modes de formation comme en témoignent les études réalisées sur des 316Ti [40] et sur des PCA [25] :

- Un acier écroui possède un dense réseau de dislocations qui fournit des sites de germination pour la formation de MC de quelques nanomètres [26]. Il sont alors observables au MET grâce à leurs franges de Moirée [25]. En l'absence de dislocations, pratiquement aucun MC ne se forme en position intragranulaire. Les joints de grains deviennent alors des sites de germination pour ces précipités [17], [35], [41]. Une fine précipitation de MC retarde la recristallisation en épinglant les joints de grains [42], [43].
- Au-delà de 800°C - 950°C, la formation des MC est contrôlée par la recristallisation. Des lignes de précipités plus grossiers, qui suivent les anciennes macles, apparaissent derrière le front de recristallisation [25], [40], [44].

D'après la Figure 8, Les (Ti,Mo)C ne pourraient pas se former en dessous de 700°C dans un 1.4970-15%CW, alors que Delalande en forme à 650°C dans un acier écroui [26]. Or, les mesures du TTP ci-dessous ont été réalisées par dissolution sélective. On peut alors penser que seuls les précipités grossiers formés lors de la recristallisation ont été récupérés dans les filtres. Les nano-phases qui se forment sur les dislocations à plus basse température (650°C) sont sans doute passées à travers les filtres lors des études de Padilha [32], [34], [42].

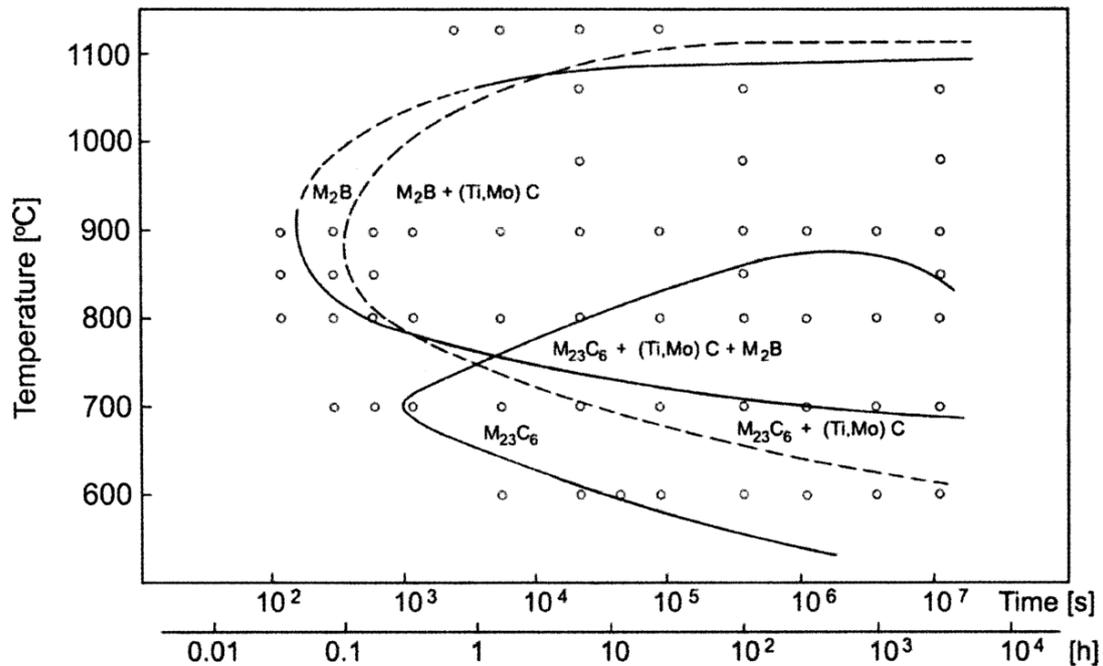
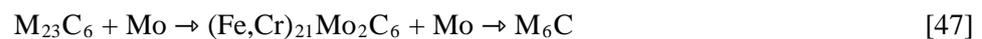


Figure 8 : Diagramme TTP d'un acier 1.4970 après un traitement d'hypertrempe de 30 minutes à 1130°C suivi d'un écrouissage à 15% [32], [34], [42].

Ce diagramme TTP suggère une dissolution des TiC à 1100°C. Aussi, des analyses par DSC sur du D9, réalisées par Tripathy, révèlent un début de dissolution des TiC aux alentours de 1050°C [45].

Les carbures complexes se forment lors d'un maintien en température entre 450 et 900°C [26], [29], [32], [34], [40], [42], [46]. Ils apparaissent principalement sur les joints de grains et sur les macles mais aussi sur les dislocations dans des aciers non stabilisés. Leur morphologie et leur orientation dépendent de leurs sites de germination. Les $M_{23}C_6$ qui se forment aux joints de grains ont généralement une relation d'épitaxie avec la matrice. Alors que les $M_{23}C_6$ sont enrichis en chrome, les M_6C se forment dans un second temps par le mécanisme suivant avec un enrichissement en nickel et molybdène (Tableau 2) :



Une augmentation de la teneur en nickel favorise la formation de ces carbures complexes [26].

Enfin, germant aussi bien en position intragranulaire ou sur les joints de grains, les phases intermétalliques précipitent de manière plus tardive car elle sont généralement associées à des éléments chimiques ayant des coefficients de diffusion plus faibles que le carbone [26], [47]. Toutes les phases

listées dans le Tableau 2 ne précipitent pas systématiquement dans les aciers austénitiques. En particulier, le titane et le niobium, en piégeant le carbone, ont tendance à favoriser la formation des phases intermétalliques au détriment des $M_{23}C_6$. C'est par exemple le cas des phases G et γ' qui ne se forment pas en l'absence d'élément stabilisateur [26]. Le phosphore, quant à lui, modifie peu la précipitation des intermétalliques mais provoque l'apparition de nouvelles phases : les phosphures. En forme d'aiguilles, ils précipitent suivant les directions $\langle 100 \rangle$ de l'austénite en position intragranulaire. Bien que Delalande n'ait observé que des structures orthorhombiques avec b parallèle à l'axe $\langle 100 \rangle$, les phosphures peuvent également adopter une structure hexagonale ou tétragonale dans des aciers mono-stabilisés au titane [26], [31]. Ils précipitent au détriment des MC, pour des teneurs supérieures à 400 ppm de P (dans le 316Ti [31]) ou à 600ppm (dans des multi-stabilisés [26]), mais jouent le même rôle stabilisateur du réseau de dislocations.

I.2.3. COMPORTEMENT MECANIQUE TYPE DES ACIERS 15Cr/15Ni-Ti

Les propriétés mécaniques d'un acier austénitique dépendent de nombreux paramètres tels que la composition chimique, la densité de dislocations, la distribution et la nature des précipités et la taille des grains. Il est donc essentiel de connaître l'état métallurgique du matériau.

Ainsi, la dureté d'un acier 15Cr/15Ni-Ti (15/15-Ti) brut d'hypertrempe (revenu à 1140°C) est de l'ordre de 150Hv_{100g} alors qu'après un écrouissage de 20%, elle s'élève à 300 Hv_{100g} environ [26], [44], [48]. Dans un acier multistabilisé écroui, la dureté diminue avec la température à partir de 650-700°C. Cela s'explique par le début de la restauration du réseau de dislocations, bien que celui-ci soit retardé par la précipitation de nano MC [26], [42], [43], [49]. Aucune baisse de dureté n'est observée pour des températures inférieures à 650°C [26], [42]. Cela peut témoigner d'une absence de restauration des dislocations. Mais la baisse de densité des dislocations peut aussi être compensée par l'apparition d'une fine précipitation de MC qui durcit le matériau.

Sur la Figure 9 nous avons compilé des résultats obtenus par différents auteurs [8], [17], [44]. La courbe noire est une loi polynomiale de degré 5 qui représente le comportement moyen des aciers français écrouis proches de la composition de l'AIM1. Autour de 850 MPa à température ambiante, la contrainte maximale diminue d'abord rapidement avec la température pour se stabiliser légèrement entre 150°C et 500°C. Elle subit alors une rapide décroissance au-delà de 500°C. Sideman obtient également la même tendance sur des tubes d'acier HT-UPS (stabilisés au niobium) [4].

L'acier PCA de Braski (carrés rouges) présente un comportement moins bon que les autres en dessous de 500°C. Ce constat peut trouver son explication dans la géométrie des éprouvettes : utilisation de tôles à la place des tubes.

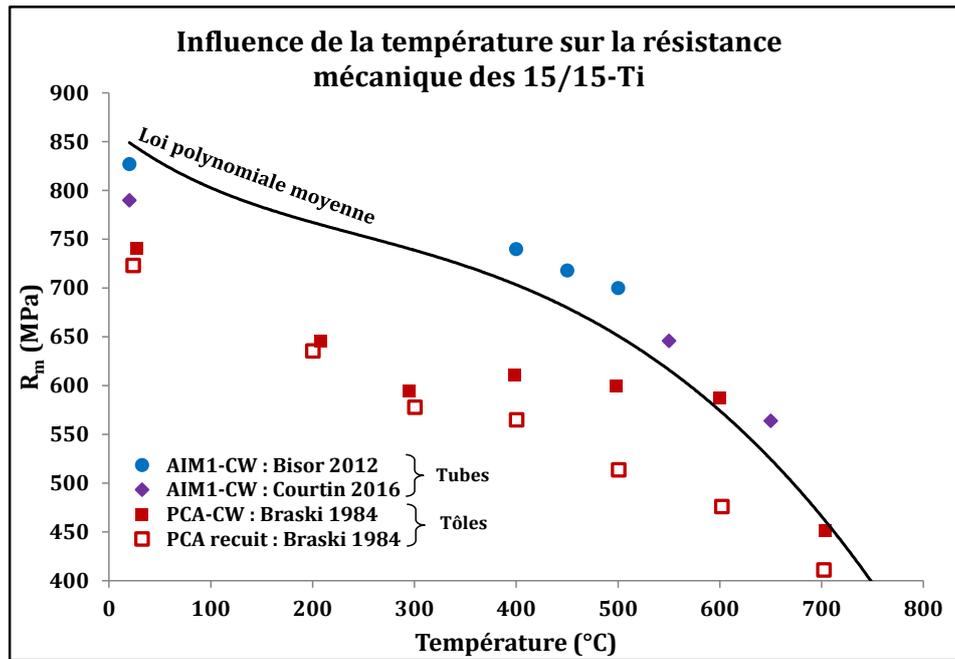


Figure 9 : Résistance mécanique moyenne de divers aciers en fonction de la température. Compilation de plusieurs essais réalisés sur des tubes (vitesse de $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) ou des tôles (vitesse de $4,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). [8], [17], [44]

I.3. GENERALITES SUR LES EFFETS D'IRRADIATION DANS LES ACIERS

Dans cette partie sont présentés les mécanismes élémentaires liés à l'irradiation. Les interactions particules-matière sont décrites, ainsi que les modèles mis en place dans le passé pour calculer un dommage d'irradiation. Les principaux défauts d'irradiation communément observés dans les aciers sont finalement décrits.

I.3.1. COLLISIONS PARTICULES - MATIERE

Lorsqu'une particule entre en collision avec les atomes d'un acier, on observe plusieurs types d'interactions qui dépendent de l'énergie de la particule, ainsi que de sa nature. On différencie [6]:

- **les collisions élastiques** : La particule incidente entre en collision avec le noyau de l'atome cible. On peut assimiler ce phénomène à la collision entre de deux sphères dures. On observe alors un transfert d'énergie cinétique entre la particule incidente et la particule cible. Ceci conduit à la formation de défauts ponctuels
- **Les collisions inélastiques** : La particule incidente interagit avec le nuage électronique des atomes cibles du cristal. Cela génère alors une agitation thermique qui se traduit par un échauffement du matériau qui subit l'irradiation. Dans les matériaux métalliques, aucun atome n'est déplacé de son site cristallographique [6]. Autrement dit, les collisions inélastiques ne génèrent pas de dommage dans ce cas.

On s'intéresse dans la suite principalement aux collisions élastiques qui génèrent un dommage d'irradiation. Lorsqu'un flux de particules ϕ_p passe à travers un solide, il y a une probabilité finie pour que chacune percute un atome du cristal, lui cédant en moyenne une partie de son énergie « T ». Cette probabilité de collision élastique est associée à une section efficace notée : σ_e . Cependant, du fait de leur différence de masse et de charge, les différents types de particules incidentes n'interagissent pas de la même façon avec le cristal cible. Un schéma montrant les différentes morphologies du dommage, créé par différentes particules avec une énergie E_i de 1MeV, est présenté en Figure 10.

Les **neutrons** sont les principales particules irradiantes dans un réacteur nucléaire. Du fait de leur petite taille et de leur neutralité électrique, la section efficace σ_e des neutrons est faible. Ils pénètrent donc profondément dans la matière, créant un endommagement homogène sur plusieurs millimètres dans un acier. Après collision d'un neutron avec un atome du réseau cristallin, si l'énergie T , transférée à l'atome cible, est supérieure à une énergie seuil de déplacement E_d , celui-ci est délogé de son site cristallographique et envoyé à travers le réseau. Il y a création d'une Paire de Frenkel (PF) : interstitiel (SIA : Self-Interstitial Atom) + lacune. Le premier interstitiel généré est appelé **PKA** (Primary Knock-on Atom). Il est maintenant libre d'interagir avec d'autres atomes du réseau. Si le pka a une énergie suffisante ($T \gg E_d$), il heurte, au cours de son trajet, d'autres atomes « secondaires » qu'il éjecte à leur tour de leur site cristallographique et provoque une réaction en chaîne. D'autres PF sont ainsi produites. Lorsque les atomes déplacés ont une énergie trop faible pour provoquer de nouveaux déplacements, ils

s'arrêtent en position interstitielle. Ces déplacements en chaîne sont appelés cascades de déplacement [7], [50]. Des interactions inélastiques provoquent un échauffement local important et une recombinaison spontanée des PF proches. On appelle ϵ sur la Figure 10 le taux de Défauts Ponctuels (DP) qui survivent à la recombinaison spontanée d'une cascade et peuvent diffuser.

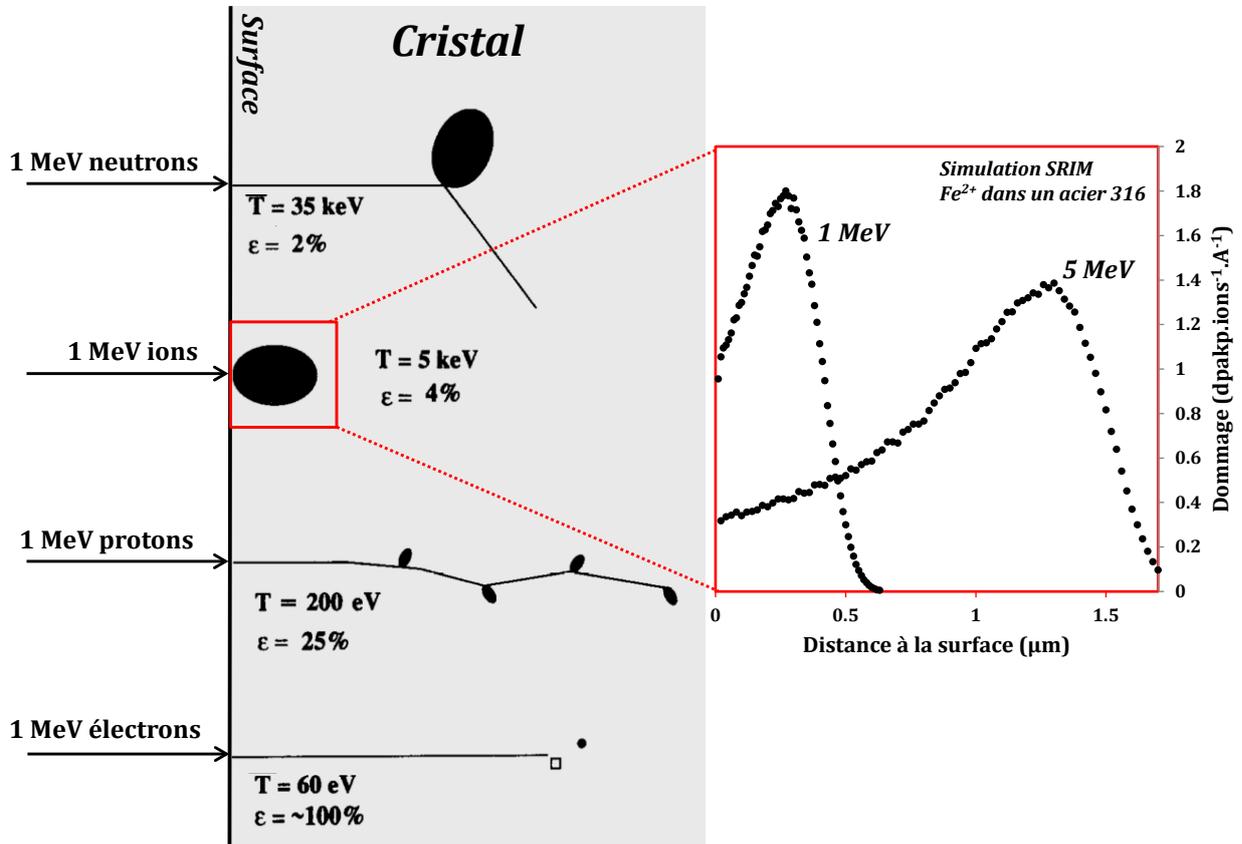


Figure 10 : Description de la morphologie des dommages suivant le type de particules incidentes d'énergie cinétique 1 MeV [51], et profil de dommages type provoqué par des ions de 1 et 5 MeV dans un acier. T est l'énergie moyenne transmise au PKA et ϵ le taux de survie des défauts ponctuels à la recombinaison spontanée dans les cascades.

Les **ions lourds**, beaucoup plus gros que les neutrons, n'ont pas leur pouvoir pénétrant. Considérés directement comme des pka, ils génèrent également des cascades d'irradiations mais uniquement localisées en surface (quelques micromètres). Contrairement aux neutrons, les ions sont des particules chargées et interagissent donc avec le nuage électronique du matériau cible (interactions inélastiques). En pénétrant dans le cristal à haute énergie, l'ion perd ses électrons et voit donc sa section efficace de dommage fortement réduite. Au fur et à mesure qu'il perd de l'énergie par interactions inélastiques, sa section efficace de dommage augmente en regagnant ces électrons perdus. Le dommage qu'il crée est alors de plus en plus important. Quand l'énergie cinétique de l'ion est inférieure au seuil de déplacement E_a des atomes du cristal cible, il ne génère plus de déplacement. Le profil typique de dommage généré par des ions dans un matériau métallique est donné en Figure 10. Le calcul est réalisé avec des ions fer de 1 et 5 MeV dans un acier austénitique 316.

Les **protons** sont également des particules chargées. Plus petits que les ions, ils permettent de créer des cascades de déplacements bien dispersées. Ces cascades sont plus petites, à cause d'une énergie T

transmise plus faible. L'endommagement est homogène et réparti sur quelques micromètres de profondeur.

Enfin, les **électrons**, ne transmettent pas suffisamment d'énergie à l'atome cible (T trop faible) pour créer des cascades de déplacements. Ils ne peuvent générer alors que des PF (Paires de Frenkel).

I.3.2. CALCUL DU DOMMAGE

Le dommage d'irradiation subi par un matériau est mesuré en **dpa** (déplacements par atome). Cette valeur correspond au nombre moyen de fois qu'un atome a été déplacé de sa position cristallographique initiale. On appelle R_d le taux de dommages en $\text{dpa.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$ [6]:

$$R_d = N * \int_{E_i \min}^{E_i \max} \phi_p(E_i) \sigma_d(E_i) dE_i \quad (1)$$

$\phi_p(E_i)$, en $\text{at.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, est le flux de particules incidentes avec une énergie E_i . N est la densité atomique du matériau cible en at.cm^{-3} et $\sigma_d(E_i)$ est la section efficace de dommage en barns ($10^{-24} \text{cm}^2.\text{eV}^{-1}$). Elle correspond à une probabilité de dommage (déplacement) d'un atome et s'écrit de la manière suivante :

$$\sigma_d(E_i) = \int_{T \min}^{T \max} \sigma_e(E_i, T) \nu(T) dT \quad (2)$$

$\sigma_e(E_i, T)$ est la section efficace élastique et correspond à la probabilité que la particule incidente d'énergie E_i entre en collision avec une particule cible et lui cède une énergie T .

$\nu(T)$ est le nombre d'atomes déplacés par ce mécanisme. Il existe plusieurs modèles pour le calculer. Le plus utilisé est celui développé par Kinchin et Pease en 1955 [52]. Il s'appuie sur les hypothèses suivantes :

- Le solide est amorphe : les effets anisotropes dus au réseau cristallin sont ainsi négligés.
- Les collisions se traitent dans le cadre d'un modèle de sphères dures
- Existence d'une énergie seuil E_d . Cette énergie de déplacement a été mesurée pour différents métaux.
- Existence d'un seuil d'ionisation E_c au-dessus duquel toute perte d'énergie est inélastique et n'implique pas de déplacement d'atome. En dessous de cette énergie seuil, toutes les collisions sont élastiques.

Le nombre d'atomes déplacés $\nu(T)$ qui résulte de ces hypothèses dépend de l'énergie T du PKA. Il est donné en Figure 11.

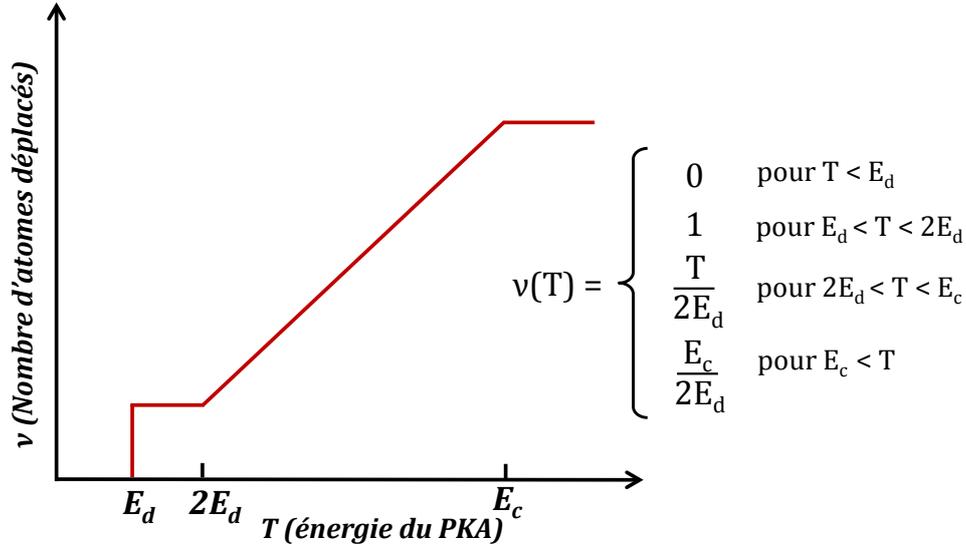


Figure 11 : Modèle de Kinchin-Pease, nombre d'atomes déplacés en fonction de l'énergie du PKA [52][6]

Ce modèle s'est progressivement amélioré [53]–[55]. Aujourd'hui, le modèle standard utilisé pour déterminer le dommage d'irradiation aux neutrons dans les centrales nucléaires est le modèle NRT. Il a été développé en 1975 par Norgett, Robinson et Torrens [56] et fixe notamment E_d à 40eV dans du fer pour être en accord avec les calculs de dynamique moléculaire réalisés par Vineyard. Cette énergie de seuil est donc imposée supérieure à la valeur mesurée expérimentalement dans un acier ($E_{d,exp} \sim 18\text{eV}$ [57]). L'atome arraché de son site cristallographique possède alors une énergie suffisante (Sup. à $40\text{eV} - E_{d,exp}$) pour se déplacer et éviter ainsi une recombinaison spontanée lacune-interstitiel. On peut alors écrire :

$$v(T) = \frac{0,8 * (T - \eta)}{2E_d} = 0,01 * (T - \eta) \quad (3)$$

0,8 est une constante qui représente une efficacité de déplacement. Si T est suffisamment importante, elle ne dépend pas des conditions d'irradiation (matériaux cible, énergie T du PKA, ou température). η est l'énergie perdue par excitation électronique lors de collisions inélastiques. Elle augmente avec T [56], [58]. Les dpa NRT (mesure de référence pour les dommages neutroniques) sont donnés en équation (4), en combinant les expressions précédentes. L'expression est écrite pour une énergie E_i donnée, avec t le temps d'irradiation en secondes. Dans la pratique, un facteur de 5 est couramment utilisé pour convertir la fluence « $t * \Phi_p(E_i)$ » en $dpaNRT$.

$$dpaNRT(E_i) = 0,01 * t * \phi_p(E_i) \sigma_e(E_i) (T - \eta) \quad (4)$$

Pour simuler expérimentalement les irradiations aux neutrons, les ions sont très couramment utilisés. Les avantages et les inconvénients de cette « simulation » de l'irradiation neutronique sont discutés dans la partie §1.5. Pour ce type d'irradiation, le code Monte Carlo SRIM [59] (Stopping and Range of Ions in Materials), développé à l'origine pour modéliser une implantation ionique, est le plus employé pour calculer le nombre de paires de Frenkel généré par des ions. En simulant l'interaction d'un grand nombre

d'ions avec le matériau cible, SRIM fournit le profil dans la profondeur du nombre X de lacunes moyen créées par ions par Å. Ainsi on peut calculer le profil de dommage en dpa de la façon suivante :

$$dpa_{KP} = \frac{X\phi_i t M}{\rho N_a} \quad (5)$$

Φ_i est le flux d'ions incidents par cm^2 par seconde, t le temps d'irradiation, ρ la masse volumique du matériau cible, M sa masse molaire, et N_a le nombre d'Avogadro. Dans le cadre d'une simulation des dommages neutroniques avec des ions, Stoller préconise l'utilisation de SRIM en mode « Kinchin-Pease quick calculation » [60]. Afin d'obtenir une valeur de dpa la plus proche possible des dpa NRT (Calcul de référence aux neutrons) Ed doit être fixé à 40 eV (au lieu d'environ 18 eV mesuré dans un acier austénitique [57]) et l'énergie de liaison des atomes de la matrice fixée à 0 eV.

Il est nécessaire d'insister sur le fait que le dommage calculé de cette façon n'est pertinent que dans l'optique d'une comparaison des dommages créés par des ions et des neutrons. La valeur de dpa calculée ainsi, diffère sans doute du dommage réel subit par le matériau. En effet, ces méthodes de calcul ne prennent pas en compte certaines conditions d'irradiations, comme la température ou encore l'orientation du cristal cible. Les recombinaisons spontanées dans les cascades d'irradiations sont alors sous-estimées. Il est toutefois légitime de penser qu'il puisse y avoir une compensation d'erreurs et que l'estimation de l'ordre de grandeur des dpa_{KP} est correcte.

I.3.3. EVOLUTIONS MICROSTRUCTURALES SOUS IRRADIATION

Lorsque qu'un acier est soumis à un flux d'irradiation, sa microstructure évolue continuellement. Elle n'est alors plus régie par les lois de la thermodynamique classique. Dans cette partie est présentée la création et/ou l'évolution des différents éléments de microstructure que l'on rencontre dans un acier sous irradiation. La formation, la croissance et la dissolution d'agrégats tels que les cavités, les boucles ou les précipités, sont la conséquence de la diffusion des défauts ponctuels et de leur réaction avec ces agrégats. La germination des cavités ou des boucles de dislocations, ils dépendent également de la concentration de défauts ponctuels C_i et C_v , respectivement des interstitiels (SIA) et des lacunes. Ces concentrations sont le résultat d'une compétition entre la production de défauts ponctuels (« naturelle » et celle générée par irradiation) et leur absorption par des puits. Ces derniers sont des discontinuités du réseau cristallin où les défauts ponctuels peuvent s'annihiler. Ils peuvent être linéiques, comme les dislocations, ou surfaciques, comme un joint de grains ou la surface des précipités.

La suite présente les principales évolutions microstructurale qui peuvent s'observer sous irradiation.

I.3.3.1. LES BOUCLES DE DISLOCATIONS

Les boucles de dislocations sont des défauts induits par l'irradiation. Ce sont des agglomérations de DP dans un plan, formant alors un disque et une boucle de dislocation sur son contour. Les boucles peuvent être de type lacunaire ou interstitiel. En Figure 12, est donné le schéma d'une boucle

interstitielle dans un CFC. Dans les aciers austénitiques, c'est principalement ce type de boucle qui est formé dans les plans denses (111) [5], [61], [62]. Des boucles lacunaires ont cependant été observées dans certaines conditions spécifiques lors d'irradiations in-situ sur des lames minces d'aciers austénitiques ternaires enrichis en phosphore [63].

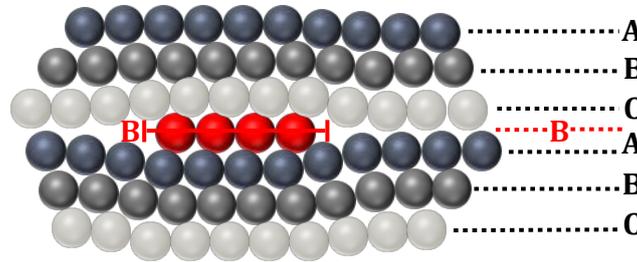


Figure 12 : schéma d'une boucle fautive interstitielle dans une maille CFC

L'apparition d'un nouveau plan cristallin qui représente une boucle interstitielle, génère 2 fautes d'empilement. Sur la figure : C//B et B //A. On parle alors de boucles fautes. Elles possèdent un vecteur de burger $b=a/3\langle 111 \rangle$ perpendiculaire au plan du disque. Ces boucles peuvent se défauter, créant des boucles parfaites avec un vecteur de burger $b=1/2\langle 110 \rangle$. La littérature identifie 2 mécanismes de défautement principaux, impliquant soit le glissement de dislocations partielles, soit une interaction de la boucle avec une ligne de dislocation [62], [64]. Ces défautements alimentent ainsi le réseau de dislocations de la matrice.

Dès les faibles doses d'irradiation (1 dpaNRT), des points noirs (traduction de « black dots ») sont observables au MET et évoluent rapidement en boucles. Sur la Figure 13A est représentée l'évolution de la densité (haut) et taille (bas) de boucles en fonction de la dose pour différents aciers irradiés aux neutrons.

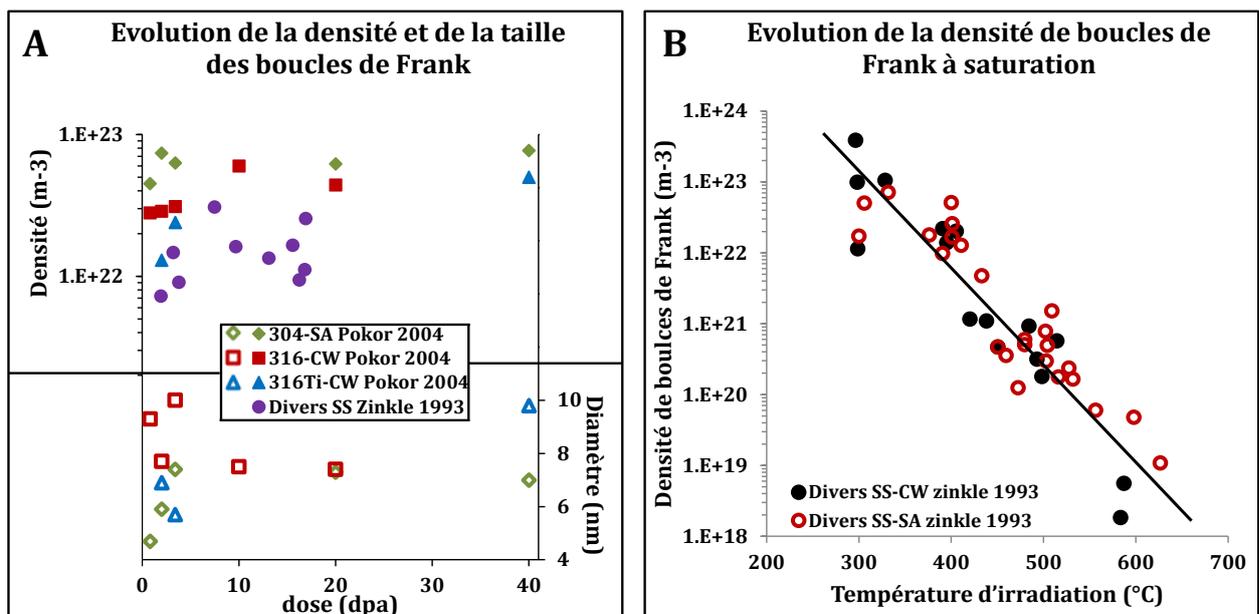


Figure 13 : (A) Effet de la dose sur la taille et la densité de boucles ; (B) Effet de la température sur la densité de boucles après irradiation aux neutrons pour des doses supérieures à 10 dpa [61], [65], [66]

Tous les auteurs observent une densité et une taille de boucles qui sature, dès les faibles doses (1-10 dpaNRT) [67]. Cette dose d'irradiation augmente cependant lorsque le taux de dommages augmente [68]. La densité à saturation ne semble pas dépendre de la nature du matériau. Le résultat présenté par Zinkle (ronds violets) montre des densités de boucle légèrement plus faibles que les résultats Pokor mais cela peut s'expliquer par une température d'irradiation légèrement plus haute : 375°C-400°C (Zinkle) contre 320°C-330°C (Pokor).

En effet, la densité à saturation (dose < 5-10 dpaNRT) diminue linéairement avec la température comme le montre la Figure 13B reproduite à partir du même article de Zinkle [61]. Les observations montrent que cette densité est également indépendante de l'état métallurgique de l'acier. Cependant, pour les faibles doses (< 5 dpaNRT), les dislocations sont des puits pour les défauts ponctuels et la densité de boucles peut être moindre dans un acier écroui que dans un acier hypereffé [69].

I.3.3.2. LES DISLOCATIONS

La Figure 14 représente l'évolution de la densité de dislocations sous irradiation dans divers aciers austénitiques. Elle est tracée en fonction de la dose d'irradiation dans le graphique A et en fonction de la température d'irradiation dans le graphique B. Le graphique de droite ne concerne qu'un acier PCA qui est très proche du matériau français : AIM1 (Tableau 1). Il reprend les travaux de Maziasz en 1992 [70]. Dans le graphique de gauche cependant, nous avons compilé des résultats de plusieurs auteurs et mis ainsi en parallèle le comportement de divers aciers irradiés avec des neutrons ou des ions. Nous avons converti en dpaNRT les valeurs de doses tirées de la publication de Brager en 1977, initialement en neutrons par centimètres carrés (§ I.3.2).

Comme pour les boucles, la densité de dislocations sous irradiation sature avec la dose d'irradiation (Figure A) : par exemple à une valeur proche de $1 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ pour une température de 400°C. La saturation est atteinte plus tardivement que pour les boucles, à des doses comprises entre 10 et 20 dpa. Elle ne semble pas dépendre de la composition chimique de l'acier austénitique, ni de son état métallurgique.

Un acier brut de trempe, qui possède une densité de dislocations de l'ordre de $5 \times 10^{12} \text{ m}^{-2}$, voit cette densité augmenter par défautement des boucles de Frank qui viennent alimenter le réseau de dislocations. Ce mécanisme est expliqué dans la partie précédente (§I.3.3.1). Un acier écroui cependant, qui possède une forte densité de dislocations (de l'ordre de $5 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$), voit cette densité diminuer avec la dose d'irradiation. L'absorption préférentielle des SIA par les dislocations faciliterait leur montée, par conséquent leur mobilité et leur restauration. La valeur de saturation est le résultat de l'équilibre entre la restauration du réseau de dislocations qui tend à les faire diminuer et leur accroissement par le mécanisme de défautement des boucles de Frank.

Bien que la densité à saturation semble peu dépendre de l'acier, à partir de 400°C elle dépend fortement de la température, comme le montre la Figure 11B (triangles bleus). L'augmentation de la température facilite la restauration du réseau de dislocations. En compilant plusieurs travaux, Zinkle et Garner arrivent à la même conclusion que Maziasz: la densité de dislocations pourrait perdre un ordre de grandeur, passant dans le cas présenté de $1 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ à $1 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ entre 400°C et 600°C [61], [71].

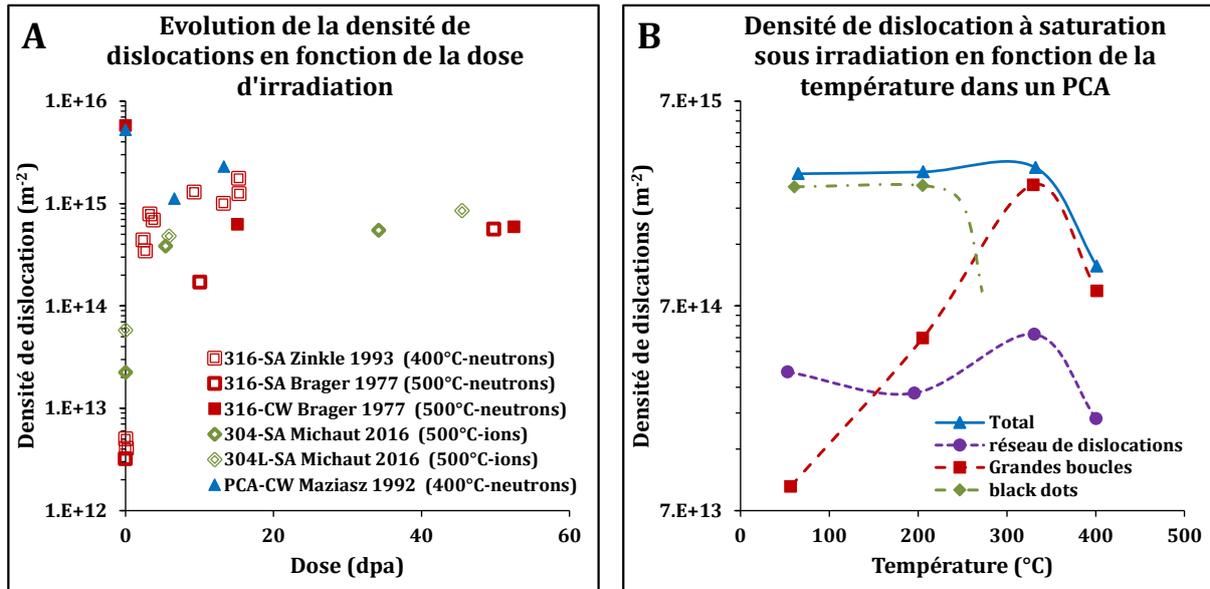


Figure 14 : Evolution de la densité de dislocations (A) en fonction de la dose d'irradiation en dpa, dans divers aciers austénitiques [22], [61], [70]–[72] (B) en fonction de la température dans un acier PCA [70]

I.3.3.3. LA TRANSMUTATION

En marge de ces évolutions microstructurales, un acier qui est soumis à un flux de neutrons peut subir des réactions nucléaires. La plus présente dans les aciers austénitiques en réacteur est la transmutation (n, α) qui conduit à la production d'hélium. La transmutation (n, α) s'opère principalement avec le nickel, qui possède une section efficace très importante pour cette réaction. [73]. Elle s'écrit de la manière suivante :



La transmutation (n, α) est importante puisqu'elle conduit à la production d'hélium qui joue un rôle majeur sur le gonflement. Cet aspect est développé dans la suite (§ I.4.1.4). Dans les réacteurs de génération actuelle, les REP, la production d'hélium par transmutation est d'environ 15-25 appm.dpa⁻¹ et 3-10 appm.dpa⁻¹ dans les réacteurs à fusion [37], [74], [75]. Elle est cependant 100 fois plus faible dans les RNR (0,1-0,5 appm.dpa⁻¹), réacteurs concernés par cette étude [3].

I.3.3.4. LA SEGREGATION INDUITE PAR IRRADIATION

On appelle RIS (Radiation Induced Segregation) les ségrégations d'éléments chimiques induites par irradiation et RIP (Radiation Induced Precipitation) la précipitation induite par l'irradiation. Ces phénomènes sont causés par des nouvelles forces motrices absentes hors irradiation. La première est la surconcentration de défauts ponctuels (DP). La sursaturation lacunaire augmente la diffusion de tous les éléments chimiques qui se déplacent en substitution. Les interstitiels (SIA) modifient également la mobilité des espèces chimiques en créant des liaisons SIA-soluté.

La seconde force motrice est appelée effet Kirkendall. Il est provoqué par la différence de diffusivité des éléments chimiques d'un alliage et d'une variation de concentration de défauts ponctuels autour des puits. Dans un acier austénitique, $D_{Cr} > D_{Fe} > D_{Ni}$ [76]–[78]. Comme schématisé sur la Figure 15A, le gradient de concentration de lacunes provoque la ségrégation des éléments d'alliages « lents » vers les puits. Ainsi sur les graphiques B et C, est présentée la ségrégation de nickel sur un joint de grains et autour d'une cavité. Les effets de la migration interstitielle sont ici négligés.

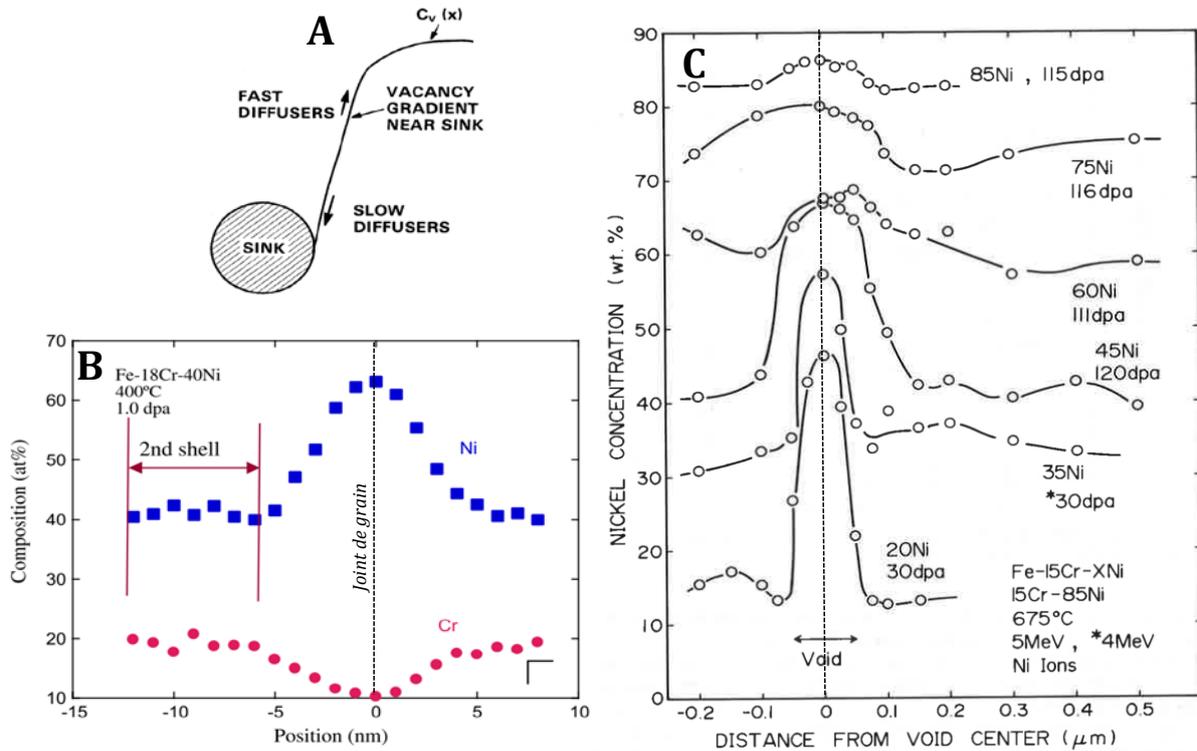


Figure 15 : (A) Schéma de l'effet Kirkendall ; (B) Ségrégation aux joints de grains dans un acier Fe-18Cr-40Ni irradié aux neutrons ; (C) Ségrégation autour d'une cavité dans des ternaires Fe-15Cr-xNi irradiés aux ions [15], [79], [80]

I.3.3.5. LE GONFLEMENT SOUS IRRADIATION

Cette partie se focalise sur le phénomène de gonflement sous irradiation, par la formation de cavités. Les mécanismes conduisant à la formation de ces cavités sont résumés en Figure 16.

Comme cela est décrit dans la partie §I.3.1, lorsqu'un matériau est soumis à un flux de particules, des atomes du cristal peuvent être éjectés de leur site cristallographique. Des interstitiels (SIA) et des lacunes sont alors créés. On parle de Paires de Frenkel (PF).

Une fois ces défauts ponctuels générés, trois principaux mécanismes sont possibles :

1. Les PF peuvent se recombiner et rétablir ainsi le cristal d'origine : c'est la « recombinaison ».

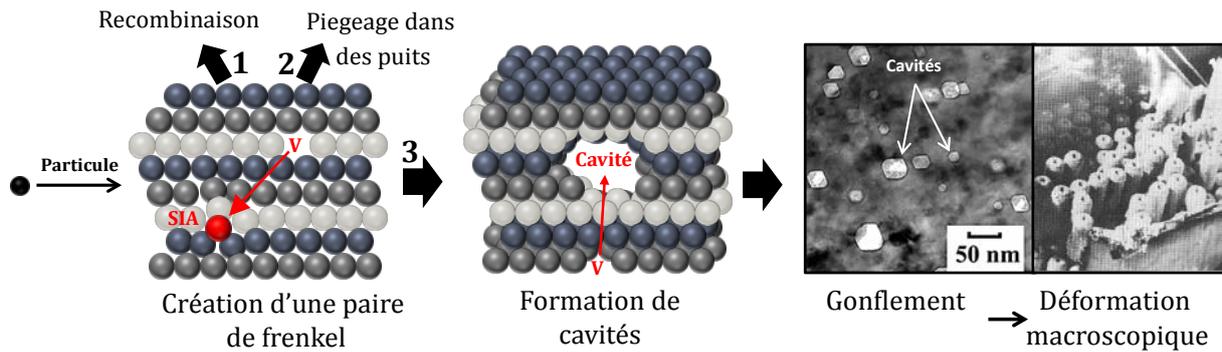


Figure 16 : Schéma du mécanisme de gonflement sous irradiation

2. Si la température est assez élevée pour leur fournir la mobilité nécessaire, les PF diffusent sur des plus longues distance et sont piégés dans des puits, qui sont d'autres défauts immobiles. Ces puits sont des discontinuités du réseau cristallin dans lesquels les défauts ponctuels peuvent disparaître. Ils peuvent avoir différentes géométries : linéiques (lignes de dislocations) ou surfaciques (surfaces des précipités ou des cavités, joints de grains, boucles).
3. Enfin les PF peuvent s'agglomérer en amas. Les SIA se regroupent en disques entre deux plans du cristal et forment ainsi des boucles de Frank (§ I.3.3.1). Les boucles lacunaires ne sont que très rarement observées dans les aciers austénitiques. Les lacunes se regroupent cependant en amas tridimensionnels et forment des cavités. Les cavités sont les principaux défauts d'irradiation qui induisent un gonflement macroscopique du matériau. Elles ont été observées pour la première fois en 1967 par Cawthorne et Fulton dans un acier austénitique de type 316 [12].

La formation des cavités s'opère en deux étapes. On peut distinguer leur germination, puis leur croissance.

Germination des cavités :

Deux conditions sont nécessaires à la germination des cavités [81]. Une condition thermodynamique impose une concentration minimum de lacunes C_v^{eq} dans la matrice pour permettre la germination et la croissance de cavités (regroupement de lacunes). Si C_v est supérieur à cette concentration, on parle de sursaturation lacunaire. De plus, la mobilité des lacunes et des atomes de la matrice doit être suffisante pour permettre leur diffusion. C'est la condition cinétique.

Croissance des cavités :

La condition cinétique est également essentielle à leur croissance. Pour qu'une cavité croisse, le flux net de lacunes absorbées par la cavité doit être supérieur à celui des SIA. Or, l'efficacité d'absorption des SIA et des lacunes par les cavités est identique. Etant produits en même quantité, pour que la cavité absorbe un surplus de lacunes, il faut que le flux d'interstitiels vers d'autres puits soit supérieur à celui des lacunes. Ces puits doivent donc avoir une efficacité de piégeage des interstitiels supérieure à celle

des lacunes. On parle de puits biaisés en faveur des interstitiels, ce qui est le cas des dislocations et des boucles. Finalement, dans la théorie classique, c'est le biais des dislocations et des boucles qui est responsable de gonflement [7], [82]–[87]. De même, le déséquilibre de concentration des défauts ponctuels limite également leur recombinaison mutuelle et facilite l'accumulation de lacunes jusqu'à sursaturation.

Enfin, d'autres modèles se sont également développés supposant un déséquilibre de concentration directement dans la production de DP dans les cascades : Production Bias Model (PBM) [88]–[90]

I.4. INFLUENCE DE DIFFERENTS PARAMETRES SUR LE GONFLEMENT

Dans cette partie, les effets sur le gonflement de différentes conditions d'irradiation, paramètres métallurgiques et éléments chimiques sont listés et expliqués. On distingue cependant les conditions d'irradiation des propriétés du matériau irradié.

I.4.1. EFFETS DES CONDITIONS D'IRRADIATION

I.4.1.1. DOSE D'IRRADIATION

Sur la Figure 17 nous avons représenté l'évolution du gonflement de divers aciers austénitiques, ternaires et plus complexes (D9), en fonction du dommage d'irradiation en dpa [91]–[94]. Pour les irradiations aux neutrons (traits pleins), nous avons converti la fluence en dpaNRT dans le but de les comparer avec des irradiations aux ions (traits pointillés). Chaque couleur représente un acier austénitique différent.

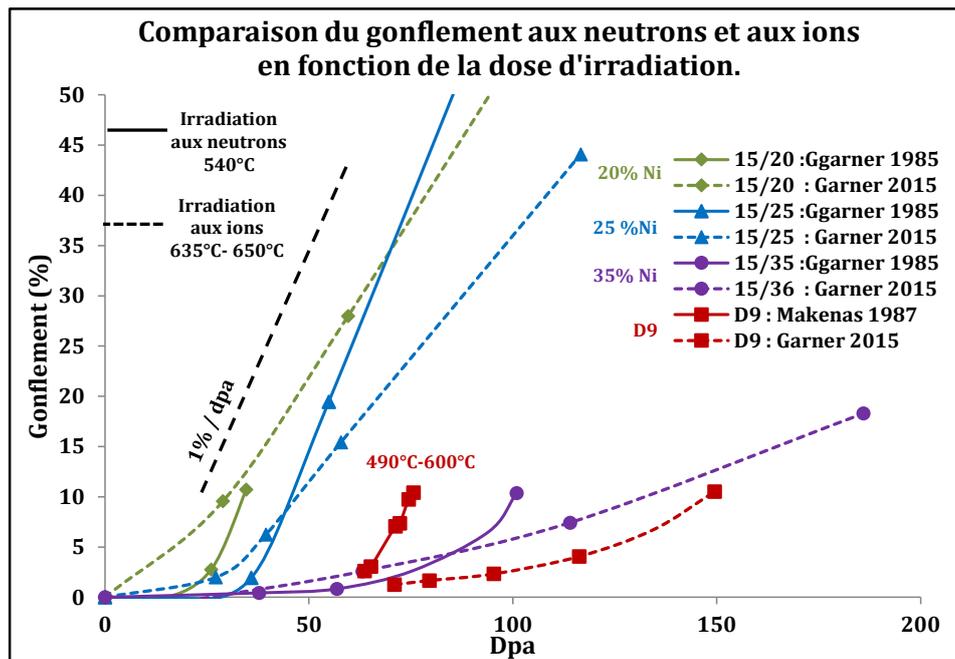


Figure 17 : Evolution du gonflement de divers alliages avec la dose d'irradiation aux ions et aux neutrons. [91]–[94]

Le gonflement augmente avec la dose d'irradiation. Cette évolution peut se décomposer en trois régimes : une phase d'incubation, où très peu, voire aucune déformation macroscopique n'est observable ; un régime transitoire ; et un régime stationnaire où Garner suggère un taux de gonflement constant de $1\% \cdot \text{dpa}^{-1}$ [74], [91], [95].

On remarque immédiatement que ces régimes évoluent en fonction des matériaux irradiés et des conditions d'irradiation. A supposer que l'hypothèse de Garner est exacte ($1\% \cdot \text{dpa}^{-1}$ de gonflement en

régime stationnaire), l'objectif est donc d'allonger les périodes, d'incubation et du transitoire, pour limiter le gonflement. Ces régimes sont encore mal compris. Ainsi, Okita défend par exemple que la fin du régime transitoire coïncide avec le défautement des boucles de Frank [68], [96].

Enfin, la dose d'irradiation fait peu varier la température de gonflement maximum [13] (Figure 18).

I.4.1.2. TEMPERATURE D'IRRADIATION

Une augmentation de température étale le régime transitoire [95]. En effet, la température est un paramètre clé dans l'évolution microstructurale sous irradiation puisqu'elle régit la mobilité des défauts ponctuels.

Le gonflement présente une évolution en cloche avec la température (Figure 18). Ceci aussi bien lors d'irradiations aux particules chargées [97]–[103] qu'aux neutrons [5], [13], [104]–[107] et quelle que soit la composition de l'acier. Cette cloche est centrée à 45% de la température de fusion du matériau dans un CFC, pour un taux de dommages de 10^{-6} dpa.s⁻¹ [5]. Un bon aperçu de l'évolution en cloche est visible sur la Figure 18.

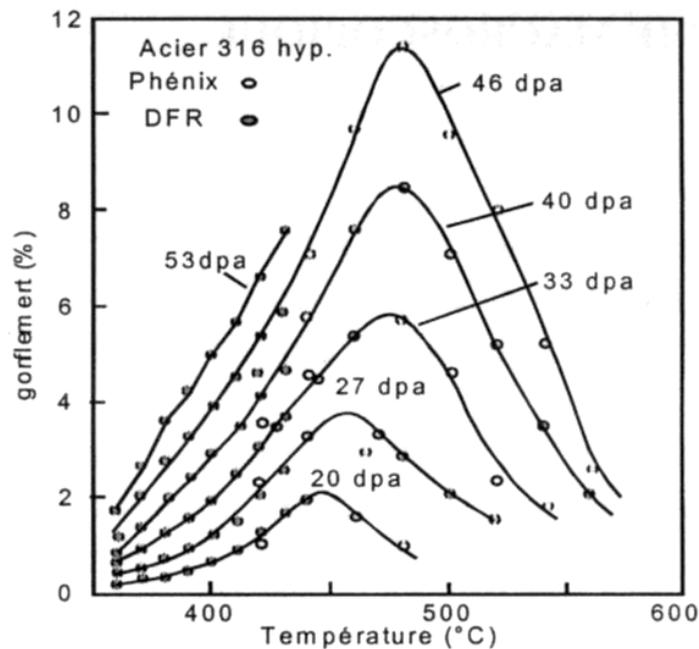


Figure 18 : Courbe des gonflement pour différentes doses d'un acier 316 hypereffort irradié aux neutrons dans les réacteurs DFR et Phénix [13]

Ce comportement s'explique naturellement [6], [81]. En dehors d'une gamme de températures donnée, les conditions cinétiques et thermodynamiques citées précédemment ne sont pas remplies (§ I.3.3.5). A trop haute température, la mobilité des DP est très importante. Ils diffusent rapidement vers les puits pour s'annihiler et l'accumulation de dommage est faible. De plus, la solubilité des lacunes est plus importante, la concentration stationnaire de lacunes sous irradiation ne dépasse pas l'équilibre thermique. Autrement dit, la sursaturation n'est pas atteinte et la germination de cavités devient

impossible. A trop faible température, c'est la mobilité des DP, et en particulier des lacunes, qui est trop faible pour diffuser et permettre la formation des cavités.

Egalement, une augmentation de température agit sur la distribution des défauts : elle augmente la taille des cavités [108] et des boucles mais diminue leur densité [61], [109], [110].

I.4.1.3. TAUX DE DOMMAGE

Une augmentation du débit de dose (ou taux de dommage) est la plupart du temps associée à l'utilisation d'ions pour simuler l'irradiation aux neutrons. Cet intérêt est évoqué dans la suite (§I.5).

Une augmentation du débit de dose, couramment exprimée en $\text{dpa}\cdot\text{s}^{-1}$, est compensée par une augmentation de la température, dans l'objectif d'accroître la mobilité des défauts ponctuels et ainsi d'augmenter leur diffusion entre deux collisions. Mansur établit une expression pour calculer l'augmentation ($T_2 - T_1$) de température nécessaire pour compenser une augmentation de débit de dose de K_1 à K_2 [111], [112].

$$T_2 - T_1 = \frac{(k_b T_1^2 / (E_v^m + 2E_v^f)) \ln(K_2 / K_1)}{1 - (k_b T_1 / (E_v^m + 2E_v^f)) \ln(K_2 / K_1)} \quad (7)$$

de sorte à ce que le rapport de flux net de lacunes absorbées par les cavités soit constant en passant d'un taux de dommages K_1 à K_2 . En Figure 19 est calculée la température T_2 en fonction du débit de dose pour simuler le gonflement d'un acier qui présente un gonflement maximal à $T_1 = 500^\circ\text{C}$ pour un taux de dommages $G_2 = 1 \times 10^7 \text{ dpaNRT}\cdot\text{s}^{-1}$. Trois énergies de migration des lacunes différentes ont été utilisées : 0,5 eV, 1 eV et 1,5 eV. On peut alors y lire que la température du pic de gonflement augmente avec le débit de dose. Toutes les études sur le taux de dommage montrent bien une augmentation de la température du pic de gonflement avec le taux de dommage [97], [102], [107], [113].

Ainsi, pour des débits de dose caractéristiques d'irradiation aux ions, une température d'environ 570°C permettrait d'obtenir le même gonflement qu'après une irradiation neutronique à 500°C avec un débit de dose de $1 \times 10^{-7} \text{ dpaNRT}\cdot\text{s}^{-1}$. Soit un décalage de la température d'environ 70°C pour un taux de dommage 4 ordres de grandeur supérieur.

Cette information est à comparer avec notre compilation de résultats tirée de la littérature, présentée en Figure 20. L'évolution du gonflement en fonction de la température est tracée pour un acier 304 (bleu), 316 (vert) et D9 (rouge). On y retrouve des irradiations aux neutrons (traits pleins) et des irradiations aux ions (traits pointillés) avec des taux de dommage plus importants. On constate en particulier que les résultats sur le D9 semblent en bonne cohérence avec les calculs ci-dessus, les taux de dommages obtenus dans le HFIR étant proches de $10^{-7} \text{ dpa}\cdot\text{s}^{-1}$ pour des aciers, avec un ΔT de l'ordre de 70°C .

Cependant, il nous apparaît que l'approche de Mansur qui considère un matériau pur (même coefficient de diffusion pour tous les éléments) ne suffit pas à prédire le décalage en température dans

les alliages complexes concernés par cette étude (Tableau 1). En effet, une simple variation d'énergie de migration des lacunes ne peut pas expliquer les différences observées sur la Figure 20 entre les différents alliages. Par exemple, pour des taux de dommages comparables, l'acier 316 (vert) devrait avoir un ΔT supérieur à celui de 304 (bleu), car il gonfle avec des neutrons à une température plus importante (TI plus grand). Or ΔT augmente avec TI . Pour l'acier 304, la valeur théorique de ΔT , calculée à partir de l'équation (7) est de 107°C alors qu'expérimentalement, elle s'élève à 170°C (Figure 20).

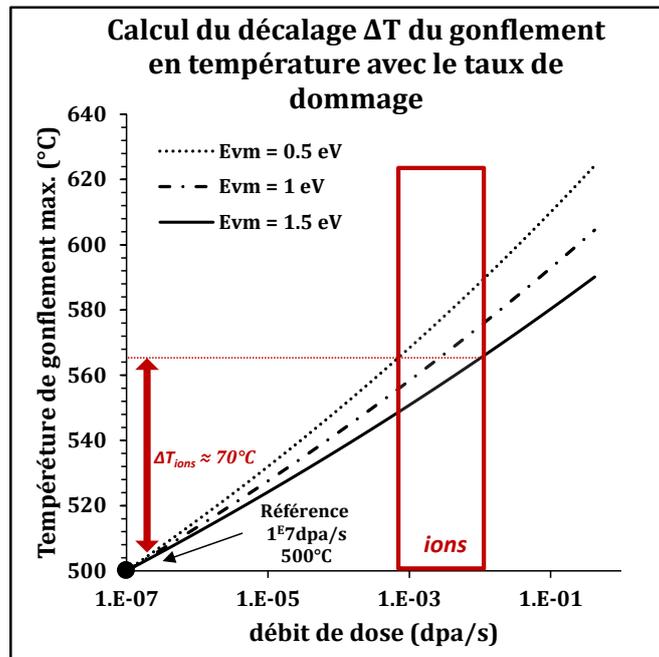


Figure 19 : Calcul de la température du pic de gonflement pour différentes doses d'un matériau de référence présentant un maximum de gonflement à 500°C avec un débit de dose de 1×10^7 dpa.s-1. $E_v^m = 0.5/1/1.5$ eV et $E_v^f = 1.4$ eV

Cette difficulté de prédiction s'explique par le fait qu'un certain nombre de paramètres tels que la nature du dommage (type de particules incidentes) ne sont pas pris en compte dans le modèle. Enfin, le modèle considère un régime permanent dominé par la recombinaison alors qu'il apparaît (Annexe E.3) que très rapidement (quelques dpa), la microstructure évolue vers un régime stationnaire dominé par les puits.

Aussi, une simple augmentation de température ne suffit pas à reproduire fidèlement tous les mécanismes observés à faible débit de dose pour des plus forts taux de dommage. Le comportement du gonflement notamment, s'en trouve modifié. Par exemple, il apparaît que le régime transitoire s'allonge avec le taux de dommage [114] et le gonflement diminue [68], [74], [115], [116]. L'allongement du régime transitoire est visible sur les résultats compilés Figure 17. Les ions (traits pointillés) qui créent un débit de dose important, semblent supprimer la dose d'incubation au profit du régime transitoire. En cohérence avec ce résultat, des observations supposent que le taux de recombinaison des DP augmente avec le débit de dose, hypothèse déjà prédite par des calculs [117], [118] (Figure 23A).

Enfin, Garner présente des résultats indiquant que l'effet du niobium et du silicium sur le gonflement d'aciers ternaires Fe-Cr-Ni pourrait être modifié suivant le taux de dommage [119]. On peut alors imaginer que des mécanismes élémentaires différents sont à l'origine de cette divergence.

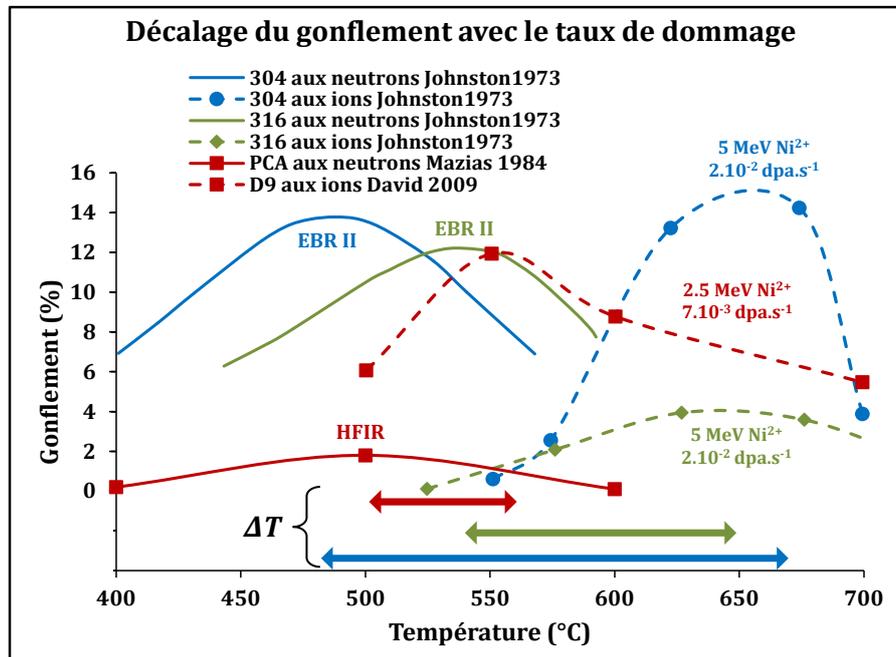


Figure 20 : Evolution du gonflement en fonction de la température pour différents aciers : mise en avant du décalage du maximum vers les hautes température sous irradiation aux ions [107], [120]–[123].

Il apparait parallèlement que le taux de dommage à une grande influence sur la population de boucles, boucles qui jouent elles-mêmes un rôle déterminant sur le gonflement (§ I.3.3.1). Une augmentation de débit de dose a tendance à ralentir leur défautement, diminuer leur taille et augmenter la dose et la densité de saturation [68], [109], [124], [125].

I.4.1.4. PRESENCE D'HELIUM

L'hélium est produit dans les aciers austénitiques irradiés aux neutrons grâce à des réactions nucléaires de transmutation (§I.3.3.3). Comme indiqué précédemment, il n'est donc pas généré lors d'une irradiation aux particules chargées, mais est souvent injecté artificiellement. Jouant un rôle déterminant sur la formation des cavités [126]–[128], son impact lors d'irradiations aux particules chargées a été beaucoup étudié pour reproduire au mieux les effets d'irradiation aux neutrons [99], [129]–[136].

Des modèles, appuyés par des résultats d'irradiations aux neutrons, prévoient que le gonflement augmente avec le taux de production d'hélium, passant par un maximum à 15-20 appm/dpa, puis diminue [128]. Il apparait cependant que lors d'irradiations aux ions, la présence d'hélium diminue toujours la taille des cavités en augmentant leur densité, mais diminue le gonflement [129], [133]. Ceci conduit à penser que la présence d'hélium augmente le taux de germination des cavités. Elle élargit également la cloche de gonflement en température, ou la décale vers les hautes températures (§I.4.1.2) [99], [130]. Cependant, suivant le mode d'injection de l'hélium, le comportement en gonflement est

différent. Les échantillons irradiés avec une injection simultanée d'hélium, avec un rapport optimal de 15-20 appm/dpa, gonflent beaucoup plus que ceux ayant subi une pré-injection [129], [133], [135]–[137].

L'hélium est piégé dans les petits amas de lacunes. La pression interne diminue le rayon critique des cavités, c'est-à-dire le rayon minimum à partir duquel, la cavité est stable et ne se dissout pas, ce qui augmente le taux de germination. Des auteurs soutiennent qu'un atome d'hélium peut également être un site de germination pour une cavité ou un site de recombinaison pour les paires de Frenkel, ces deux derniers mécanismes pouvant paraître contradictoires.

I.4.2. EFFETS DES PROPRIETES DU MATERIAU IRRADIE

I.4.2.1. RESEAU DE DISLOCATIONS

L'efficacité de l'écroutissage pour diminuer le gonflement a été largement démontrée pour des aciers irradiés aux neutrons [13], [21], [120], [138]–[145], mais plus rarement aux ions [102], [133]. Il diminue fortement la taille des cavités. Un taux d'écroutissage optimal entre 20% et 30% a été déterminé [13].

L'écroutissage fournit à la microstructure un dense réseau de dislocations, dislocations qui constituent des puits pour les DP. Le rôle des dislocations peut être double. Etant des puits biaisés, leur présence est nécessaire pour assurer la croissance des cavités. En revanche, comme elles absorbent également les lacunes, elles diminuent leur concentration et pourraient les empêcher d'atteindre une concentration suffisante supérieure à C_v^{eq} pour atteindre des taux de germination de cavités significatifs. C'est ce dernier point qui pourrait en partie augmenter la dose d'incubation du gonflement [74].

Sur la Figure 21A, on peut observer le gonflement d'aciers ternaires à différentes températures pour différents taux de nickel. Le matériau écroui (Cold-Worked) se comporte systématiquement mieux que le matériau brut de trempe (annealed) à une température inférieure à 500°C, ceci pour les raisons développées ci-dessus. Cependant, à plus haute température (600°C), le réseau de dislocations se restaure et le gonflement réapparaît. On parle de la deuxième bosse de gonflement [13]. A haute température, le gonflement est plus important dans un acier écroui que dans un acier brut de trempe. C'est souvent alors le caractère hétérogène et cellulaire du réseau de dislocations qui favorise le gonflement [140], [146], [147]. Il est intéressant de remarquer que l'augmentation du gonflement causé par l'écroutissage à 600°C (Figure 21A) augmente avec le taux de nickel, passant de 15% à 30%. Or la structure cellulaire du réseau de dislocations est justement favorisée avec l'augmentation du taux de nickel [42].

L'écroutissage est donc beaucoup plus efficace quand il est accompagné d'éléments stabilisants tel que le titane et § I.4.2.3.5) pour freiner la restauration des dislocations à haute température [133], [143], [144]. Sous irradiations aux ions, l'écroutissage semble avoir un effet plus faible qu'aux neutrons, décalant légèrement la cloche de gonflement vers les plus basses températures [102].

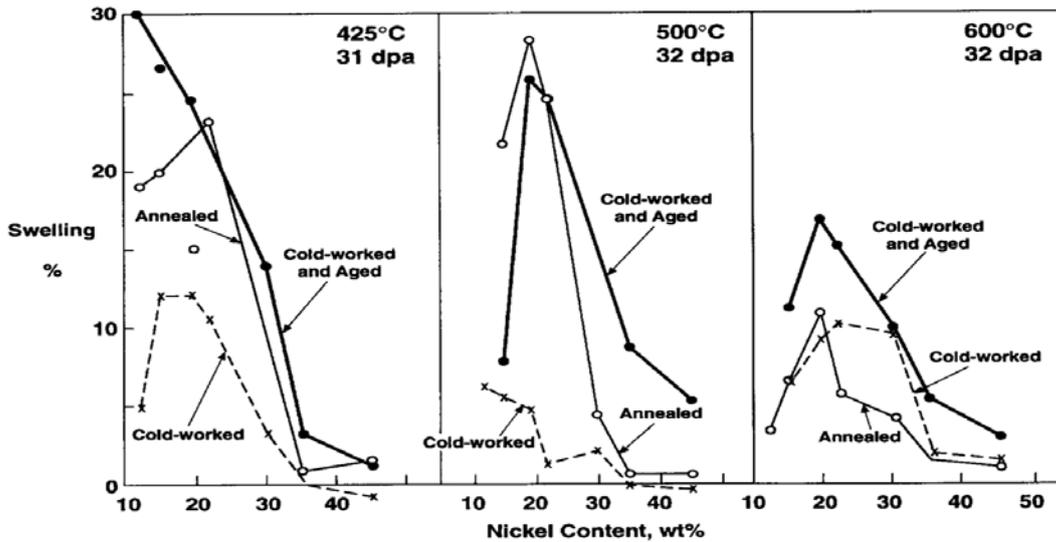


Figure 21 : (A) Gonflement observé dans des Fe-15Cr-xNi irradiés dans EBR-II [140]

I.4.2.2. PRECIPITATION

Les aciers austénitiques avancés présentent une grande variété de précipités à cause du grand nombre d'éléments d'addition (Tableau 2). Certains précipités ont tendance à favoriser le gonflement tandis que d'autres le suppriment. Trois paramètres semblent être en cause : la morphologie des précipités, la nature de leur interface et leur composition.

La fine précipitation uniformément répartie que représentent en particulier les MC, les phosphures et les phases γ' , est particulièrement favorable pour limiter le gonflement. Ces phases ont une double fonction. Elles stabilisent efficacement le réseau de dislocations, (évitant sa restauration à haute température qui s'accompagne d'un redémarrage du gonflement (§ I.4.2.1). Cet effet est visible sur la Figure 6. De plus, les nano-précipités offrent également une grande densité de puits peu biaisés pour les DP à cause de la présence des interfaces précipités-matrice [2], [13], [26], [110], [148]–[151].

Cependant, la précipitation grossière que représentent les carbures complexes et les phases G ne possède pas ces qualités. Les précipités M_6C et les phases G sont souvent associés aux cavités [30], [152], [153]. Bien qu'il ne soit pas clairement compris si les précipités sont des sites de germination privilégiés pour les cavités (germination hétérogène [152]) ou si la précipitation a lieu autour de cavités déjà formées, il se pourrait que la nature de l'interface précipité-matrice joue un rôle important dans ces processus.

Sur la Figure 22, Voyevedin et Neklyudov mettent en parallèle l'évolution des précipités et du gonflement [19], [154]. Les MC qui se forment rapidement ont une interface cohérente avec la matrice et sont des sites de recombinaison efficaces pour les DP. En grossissant, les MC perdent leur cohérence avec la matrice. La diffusion induite des éléments Ni et Si s'opère et conduit à la formation des phases G plus grossières qui appauvrissent la matrice en soluté. Or les éléments d'addition sont très efficaces pour limiter le gonflement (§I.4.2.3). Le grossissement des précipités semble en effet coïncider avec la

fin de la dose d'incubation (Figure 22B) et pourrait être dû à l'appauvrissement de la matrice en éléments d'addition (Ti, Si, P etc...).

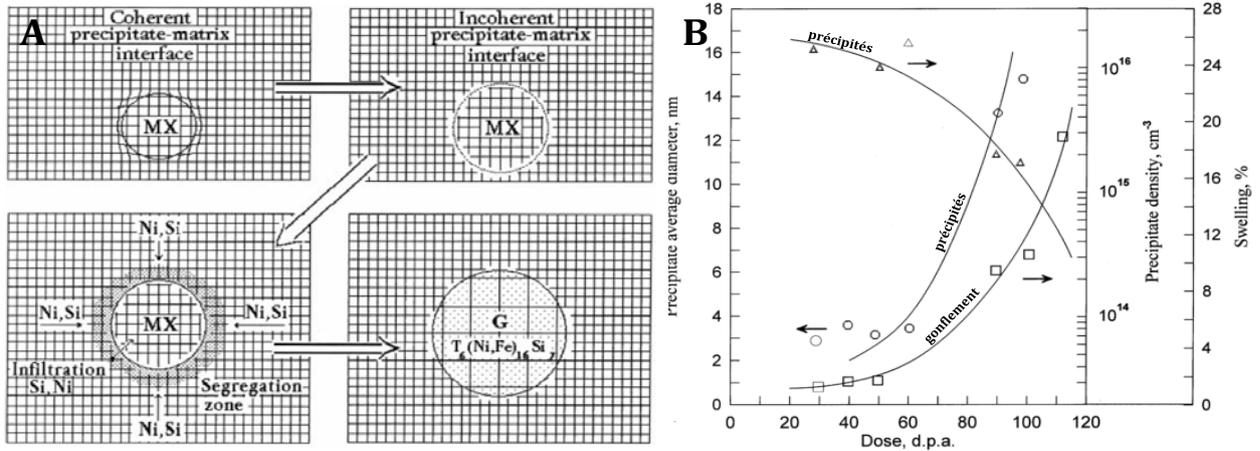


Figure 22 : (A) Schéma de l'évolution d'un MX sous irradiation ; (B) Comparaison de l'évolution du gonflement et de la précipitation en fonction de la dose d'irradiation dans un alliage EI-847 [19], [154]

Finalement, on préférera une répartition dense et fine des précipités qui constituent des puits pour les défauts ponctuels, plutôt que la précipitation de phases secondaires grossières qui appauvrissent la matrice en éléments chimiques inhibiteurs de gonflement.

I.4.2.3. COMPOSITION CHIMIQUE

La résistance d'un matériau au gonflement dépend fortement de sa composition chimique. De nombreuses études ont montré qu'une très faible variation chimique pouvait changer considérablement la résistance au gonflement d'un acier [155]. Une partie de ces études est présentée ici. Dans un premier temps, les hypothèses de mécanismes relatifs au rôle des éléments en solution pour limiter le gonflement sont présentées. Puis les résultats de l'influence de chaque élément sont décrits.

Dans un acier austénitique, on peut différencier les éléments majeurs tel que le fer le nickel et le chrome des éléments mineurs. Ils sont dit mineurs (ou d'addition), s'ils sont présents en très faible quantité, en général, moins de 1 % massique. Leur impact sur la résistance au gonflement peut être considérable. En règle générale, un acier fortement allié se comporte toujours mieux qu'un alliage dépourvu d'éléments d'addition. Cependant, de trop fortes teneurs peuvent conduire à la formation de phases secondaires néfastes pour le gonflement et la résistance mécanique du matériau.

I.4.2.3.1. MECANISMES MIS EN JEU PAR LES SOLUTES

On peut relever dans la littérature trois principales hypothèses sur les mécanismes induits par les éléments en solution solide.

Mécanisme (1) : le piégeage des défauts ponctuels

Mansur, en 1978, a développé une approche qui met en avant le piégeage des lacunes et interstitiels par les solutés [84], [118]. Ces complexes lacune-soluté ou interstitiel-soluté ralentissent la diffusion des défauts ponctuels et deviennent alors des sites de recombinaison privilégiés pour les paires de Frenkel [19], [118], [156]. Le taux de germination des cavités serait finalement réduit de plusieurs ordres de grandeur par la baisse de la sursaturation lacunaire induite par l'augmentation des recombinaisons. Les calculs montrent que des solutés avec une énergie de liaison importante avec les lacunes (supérieure à 0.2-0.3 eV) et les interstitiels (supérieure à la différence d'énergie de migration des lacunes et interstitiels, $\Delta \sim 1.5\text{eV}$) sont nécessaires pour que ce mécanisme devienne opérationnel [84], [118], [156]. C'est le cas par exemple du titane, du nickel et du phosphore [157]. Sur la Figure 23, le modèle prédit qu'une augmentation du taux de solutés avec de fortes énergies de liaison avec les DP augmente le taux de recombinaison des défauts ponctuels et diminue le gonflement.

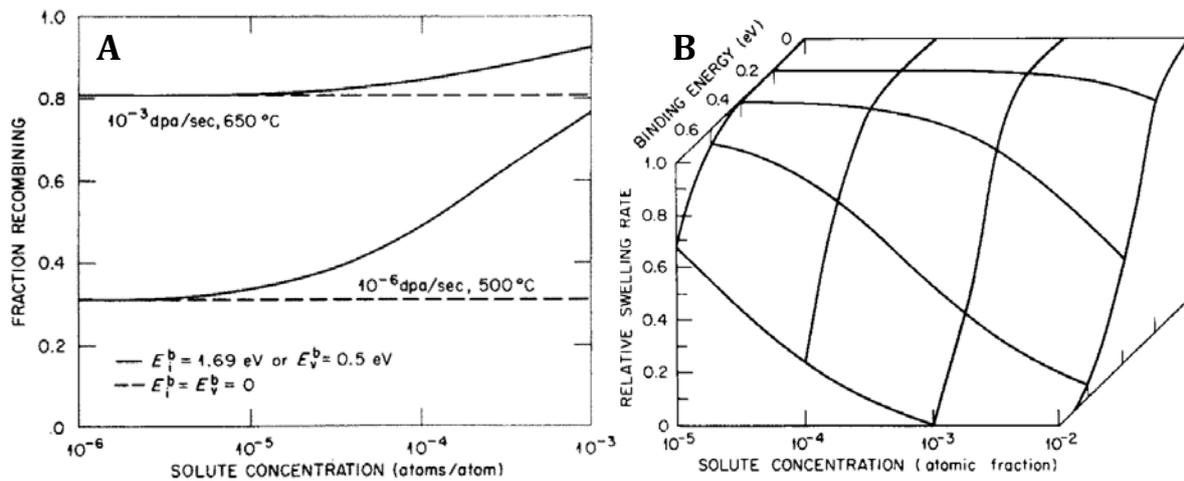


Figure 23 : (A) Fraction de DP recombinaison en fonction de la teneur en soluté avec et sans piégeage. (B) Dépendance du gonflement avec la teneur en soluté et avec leur énergie de liaison (piégeage) avec les lacunes. [118], [156]

Mécanisme (2) : Augmentation de diffusion des lacunes

De manière complémentaire à cette approche, Venker remarqua également les bénéfices d'éléments en substitution avec un fort coefficient de diffusion en cohabitation avec des éléments peu mobiles [81]. Les lacunes peuvent alors diffuser rapidement pour s'annihiler sur des puits tandis que les cavités peinent à grossir à cause des éléments chimiques peu mobiles. Garner élargit et développe ce concept. Des atomes qui se déplacent rapidement par migration de lacunes, augmentent le taux de diffusion de tous les atomes et des lacunes D_v . C'est particulièrement le cas du Si [76]. Cet effet peut être vu de manière équivalente à l'effet d'une augmentation de température. L'énergie de formation des germes lacunaires et le rayon critique des cavités augmentent [84].

En utilisant l'expression de la barrière énergétique de germination proposée par Wolfer, Garner montre que le taux de germination des cavités diminue fortement avec la teneur en soluté ayant une faible énergie de migration (1,2 eV) et une faible énergie de liaison avec les lacunes (0,05 eV) [84] (Figure 24). C'est le cas du Silicium qui est l'un des atomes en substitution qui diffuse le plus vite dans

les aciers austénitiques et qui a déjà donné lieu de nombreuses d'études (§ I.4.2.3.4). Cet effet est renforcé à haute température (Figure 24B). Ainsi, à 600°C le taux de germination des cavités chute de 4 ordres de grandeur avec 0,1% de soluté.

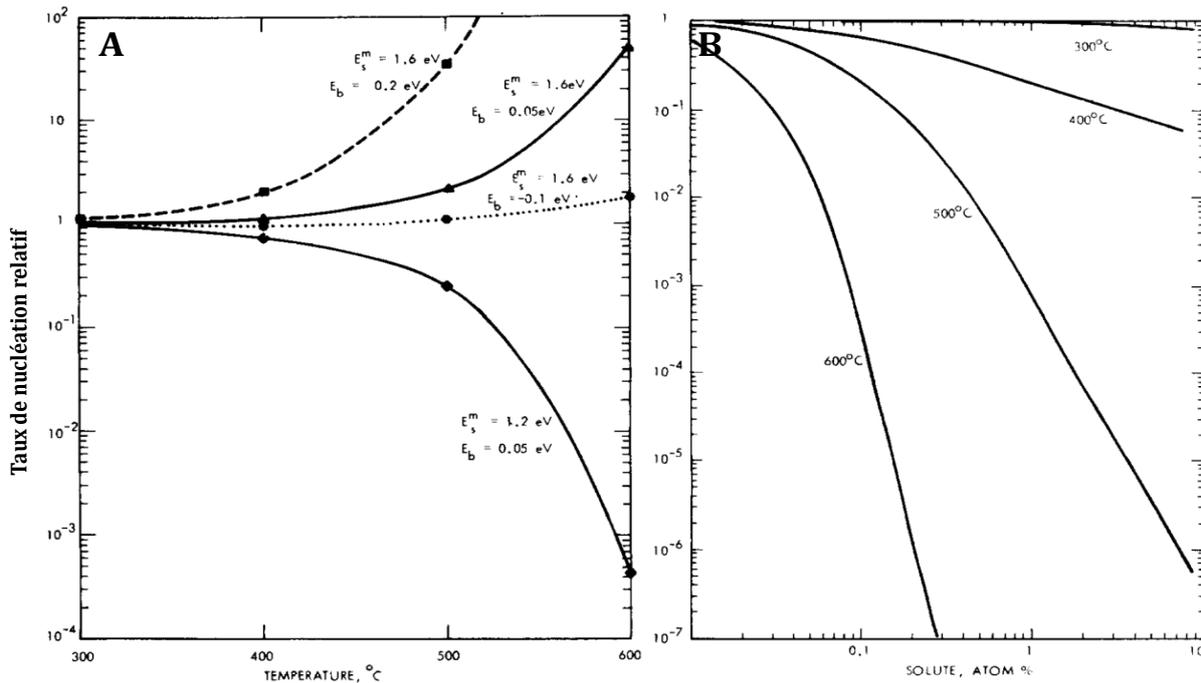


Figure 24 : (A) Effet des solutés (0,1%) diffusant rapidement et lentement, sur un taux de germination relatif des cavités ; (B) Taux de germination relatif I/I_0 des cavités en fonction de la concentration de soluté ($E_s^m=1.2\text{eV}$ & $E_s^b=0.05\text{eV}$) pour différentes températures [84].

Cependant, si le calcul du taux de germination est réalisé avec un soluté ayant une forte énergie de migration (1,6eV) et/ou une énergie de liaison importante avec les lacunes (0,2eV), l'effet est inverse. Le taux de germination augmente en présence du soluté et ceci de manière accrue à forte température. Ce résultat est en contradiction avec le modèle précédent proposé par Mansur qui prévoit une baisse du taux de germination [118]. En effet, Garner considère que les lacunes piégées peuvent servir de sites de germination pour les cavités.

Mécanisme (3) : Diminution du biais

Enfin, Wolfer propose un modèle de variation du biais par les solutés [87], [156]. L'irradiation génère une ségrégation accélérée d'éléments d'alliages vers les puits. Ainsi des éléments avec une faible mobilité tel que le nickel vont s'accumuler autour des défauts (joints de grains, cavités...) par un effet Kirkendall inverse (§ I.3.3.4). Ils modifient de ce fait leur forces de puits vis-à-vis des interstitiel et des lacunes. La différence de composition chimique autour des puits modifie localement le module de cisaillement et le paramètre de maille [80]. Si le module de cisaillement augmente ne serait-ce que de quelques pourcents autour d'une cavité, celle-ci devient très biaisée en absorbant d'avantage les lacunes aux interstitiels, le biais s'inverse [158]. On peut alors imaginer un effet similaire avec d'autres puits. Hoyt, en utilisant la formule du biais de Wolfer [86] montre aussi une diminution du biais Z_i/Z_v des dislocations coins, par une relaxation de contrainte, dans un alliage Fer-Nickel pour des valeurs intermédiaires de teneur en nickel (50%) [159].

I.4.2.3.2. ELEMENTS CHIMIQUES MAJEURS : CHROME ET NICKEL

Le gonflement dans les aciers austénitiques augmente avec la teneur en chrome [77], [95], [160], [161]. On ne développera pas d'avantage cet effet dans cette partie. En revanche, le gonflement évolue également avec le taux de nickel. Comme on peut le voir sur la Figure 25A, il diminue très fortement jusqu'à des teneurs proches de 40% [80]. Ce constat est fait avec des irradiations aux neutrons [78], [105], [162] et aux particules chargées [163], [164]. Trois régimes sont en fait observables lors d'irradiations aux neutrons. De 15% à 20% d'augmentation, le nickel n'a pas d'effet sur le gonflement à basse température (<450°C) [78]. Ceci est observable sur la Figure 21A. De 20% à 40%, le nickel diminue fortement le gonflement en diminuant surtout la densité de cavités. Ce résultat est constaté à la fois lors d'irradiations aux ions et aux neutrons dans des aciers ternaires modèles. [79]. Puis, un enrichissement supplémentaire en nickel finit par faire augmenter à nouveau le gonflement.

La dose d'incubation est également retardée avec l'augmentation de la teneur en nickel, comme il est illustré sur la Figure 17 [78]. La cloche de gonflement n'est que très légèrement décalée vers les hautes températures aux ions (Figure 25B) et aux neutrons [8], mais elle peut être décalée vers les basses températures aux électrons [165].

Les mécanismes :

Le premier régime (<20%Ni à basse température) est peu analysé dans la littérature. Concernant la baisse brutale du gonflement entre (20% et 40% Ni), de nombreuses théories ont été développées pour l'expliquer : Venker par exemple justifiait la baisse du gonflement par la grande différence de diffusivité entre fer et le nickel. Cette approche est représentée sur la Figure 25A. Il est superposé à la diffusion de fer et du nickel en noir (lecture des données sur l'axe de droite) avec les courbes de gonflement. Le nickel est l'élément le moins mobile dans les Fe-Cr-Ni : $D_{Cr} > D_{Fe} > D_{Ni}$ [76]–[78].

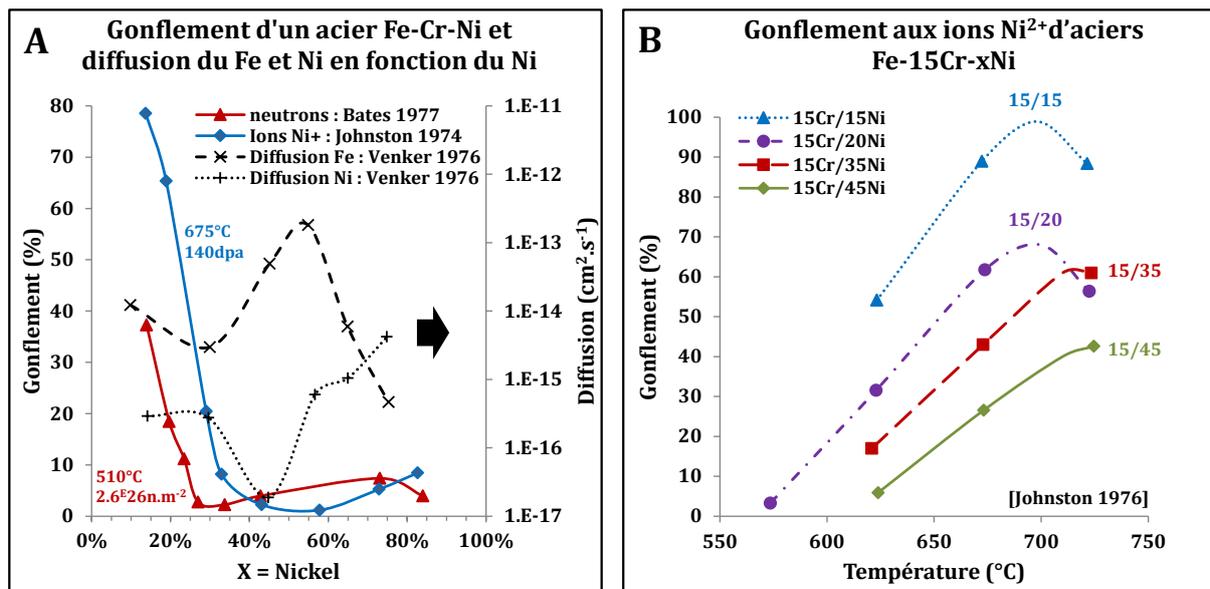


Figure 25 : Evolution du gonflement d'aciers ternaires irradiés aux ions et aux neutrons (A) en fonction du taux de nickel ; (B) en fonction de la température [80], [81], [95]

Plus généralement, d'autres auteurs pensent que le nickel pourrait augmenter la mobilité des lacunes (coefficient pré-exponentiel) et diminuerait alors la densité de cavités : **Mécanisme (2)** (§ I.4.2.3.1) [77], [93], [166]. Cependant, cette théorie ne se base que sur une mesure de diffusion entre un 15Cr/20Ni et un 15Cr/45Ni [76], alors que d'après la Figure 25A, la diffusion du fer (élément majoritaire) diminue pour des teneurs de nickel comprises entre 20% et 35%. De plus, on peut penser que si le nickel augmentait la mobilité des lacunes, un décalage de la cloche de gonflement vers les basses températures devrait être observé sur la Figure 25B, comme c'est le cas pour le silicium (§I.4.2.3.4). Benkaddour et Dimitrov mesurent quant eux une diffusion de lacunes inchangées jusqu'à 45% de nickel [167]. Ce n'est pas le cas des interstitiels dont la mobilité augmente.

D'autres théories indiquent que le nickel piègerait les lacunes, ayant une énergie de liaison importante avec elles (0.24 eV) [157] : ce qui renvoie au **Mécanisme (1)** (§ I.4.2.3.1). D'autres auteurs pensent qu'il pourrait également agir sur le biais des puits, réduisant par exemple celui des dislocations coins [79], [159], [168] : **Mécanisme (3)** (§ I.4.2.3.1). Aussi, en ségrégant autour des cavités, il pourrait diminuer le paramètre de maille, le module de cisaillement, et freiner ainsi leur absorption de lacunes [6], [79], [80], [87], [108], [158], [169]. Cette ségrégation qui diminue le gonflement, augmente avec le taux de nickel dans l'alliage, selon Allen [80], mais semble diminuer selon Muroga (Figure 15C).

Enfin le troisième régime (ré-augmentation du gonflement au-delà de 40% de Ni) est plus largement attribué à une décomposition spinodale [162], [163], [170].

I.4.2.3.3. LE CARBONE ET L'AZOTE

Le carbone et l'azote sont les éléments d'alliage les plus petits dans les aciers austénitiques et se déplacent rapidement par diffusion interstitielle. L'effet de l'azote sur le gonflement a peu été étudié. Il semblerait cependant qu'il puisse participer à la réduction du gonflement et qu'une bonne remise en solution de celui-ci soit nécessaire [13], [171]. Une augmentation de la teneur en carbone réduit la dose d'incubation, le gonflement et, dans un acier non stabilisé, décale la cloche de gonflement vers les hautes températures [13], [139], [141], [144].

Les mécanismes :

Les mécanismes qui sont liés à la présence de carbone sont encore peu compris. Des hypothèses suggèrent qu'il pourrait ségréger le long des dislocations et diminuer ainsi leur biais [105] : **Mécanisme (3)** (§ I.4.2.3.1). Il pourrait aussi avoir un effet complexe sur le développement des phases G [139] ou ralentir le défautement des boucles [125]. Enfin, en présence de titane, il est nécessaire à la formation des phases MC qui stabilisent le réseau de dislocations et diminuent le gonflement (§ I.4.2.2) [125].

I.4.2.3.4. LE SILICIUM ET LE PHOSPHORE

Le silicium et le phosphore sont les plus petits atomes qui se déplacent en substitution dans les aciers austénitiques [172]. Toutes les études sur le sujet montrent que silicium réduit le gonflement en décalant

le pic vers les basses températures et en diminuant la densité de cavités [78], [110], [173]–[176]. Il se pourrait cependant que le silicium ait une grande influence sur la précipitation secondaire [84], [110]. Seran préconise un taux élevé de silicium pour résister au gonflement, soit 0.8 % massique [173]. Des irradiations aux ions menées par Chen montrent que le silicium réduit également la densité de boucles [177].

Les mécanismes :

Avec une grande vitesse de diffusion en substitution [178], le silicium est présenté comme le meilleur candidat pour augmenter la diffusion des lacunes et réduire le gonflement par le **Mécanisme (2)** (§ I.4.2.3.1). En solution solide, il pourrait également créer des complexes avec les SIA (**Mécanisme (1)**), mais des calculs montrent que cet effet est négligeable, ayant une énergie de liaison avec les SIA de seulement 0.26 eV [84]. Enfin, Porollo montre que sur un acier EI-847, il favorise la précipitation de NbC au détriment des phases G, ce qui a pour effet de réduire le gonflement (§ I.4.2.2). Boothby avait cependant fait le constat inverse sur un acier 12Cr/15Ni-Ti : la précipitation des TiC était freinée en faveur de la phase G [110]. Il semblerait qu'il ait un rôle couplé complexe avec le titane [176].

Le phosphore diminue lui aussi le gonflement en réduisant la densité de cavités mais décale la cloche de gonflement vers les hautes températures [26], [80], [150]. Contrairement au silicium, le phosphore en solution pourrait agir uniquement à plus basse température (425°C) en facilitant la formation des boucles de Frank ou en créant des complexes P-lacunes ou P-SIA : **Mécanisme (1)** [19], [157], [175], [179]–[181]. A plus haute température (550°C), il ne semble efficace qu'en présence de titane et silicium qui sont nécessaires à la formation d'une fine précipitation de phosphures qui réduisent le gonflement en jouant le même rôle stabilisateur du réseau de dislocations que les MC (§ I.4.2.2) [19], [124], [148], [174], [179], [182]. A fort taux de phosphore, la formation de MC est limitée au profit des phosphures, ce qui permet de garder plus de titane en solution solide et donc de limiter le gonflement (§ I.4.2.3.5).

Enfin, il est remarqué que la réponse en gonflement est parfois non monotone avec l'ajout de silicium ou de phosphore pour des bas taux de solutés et avec des matrices écrouies [175].

I.4.2.3.5. LE TITANE

L'effet bénéfique de l'ajout du titane dans les aciers austénitiques pour limiter le gonflement a été mis en avant aussi bien lors d'irradiations aux neutrons [108], [110], [114], [183], qu'aux particules chargées [63], [100], [101], [133], [148], [176], [181]. Le titane agit en diminuant la densité de cavités sans influencer beaucoup sur leur taille (pouvant même l'augmenter dans des aciers non écrouis [114]). Mais de très petites cavités ont parfois été observées dans des aciers stabilisés au titane et irradiés aux neutrons [108], [120], [183], [184].

David montre qu'avec l'ajout de titane, la cloche de gonflement est significativement décalée vers les basses températures sous irradiation aux ions [100], ce qui n'est pas particulièrement remarqué aux neutrons [143], [183] et aux électrons [148]. Pour approfondir le travail de David, nous avons construit la Figure 26 en compilant les résultats de plusieurs auteurs. En particulier sur la figure A, qui concerne des irradiations aux ions, on peut voir un décalage continu de la cloche de gonflement vers les basses

températures avec le taux de titane. Le gonflement de l'acier ternaire qui ne contient pas de nickel, en vert doit se lire sur l'échelle secondaire à droite. Sur le graphique B qui concerne des résultats aux neutrons (vert/rouge) et aux électrons (bleu), aucun décalage n'est observé avec l'ajout de titane (traits pleins).

Les mécanismes :

Le titane trouve surtout son utilité dans un acier écroui. Cela facilite la formation des TiC ou γ' qui eux mêmes stabilisent le réseau de dislocations et diminuent le gonflement à haute température [61], [100], [101], [108], [110], [141], [183] (§ I.4.2.2). Dans ce but, sa cohabitation avec le phosphore et le silicium s'avère particulièrement efficace. On lui prête également un rôle en solution solide car il diminue également le gonflement d'acier non écrouis [98], [114]. La Figure 26A est en effet révélatrice d'une augmentation de la mobilité des lacunes avec le taux de Ti : **Mécanisme (2)** (§ I.4.2.3.1). Cette hypothèse sur le titane n'est cependant que rarement évoquée dans la littérature [157]. Son rôle en solution est davantage associé aux piégeage des lacunes avec lesquelles il a une forte énergie de liaison (0,3 eV) [19], [143], [157], [176]: **Mécanisme (1)**. Des études du CEA soulignent l'importance de garder une grande quantité de titane en solution solide avant irradiation. Des expériences de dissolutions sélectives montrent en effet une relation presque linéaire entre la diminution du gonflement et le l'augmentation du titane en solution avant irradiation, dans des aciers proches de l'AIM1 [44], [185].

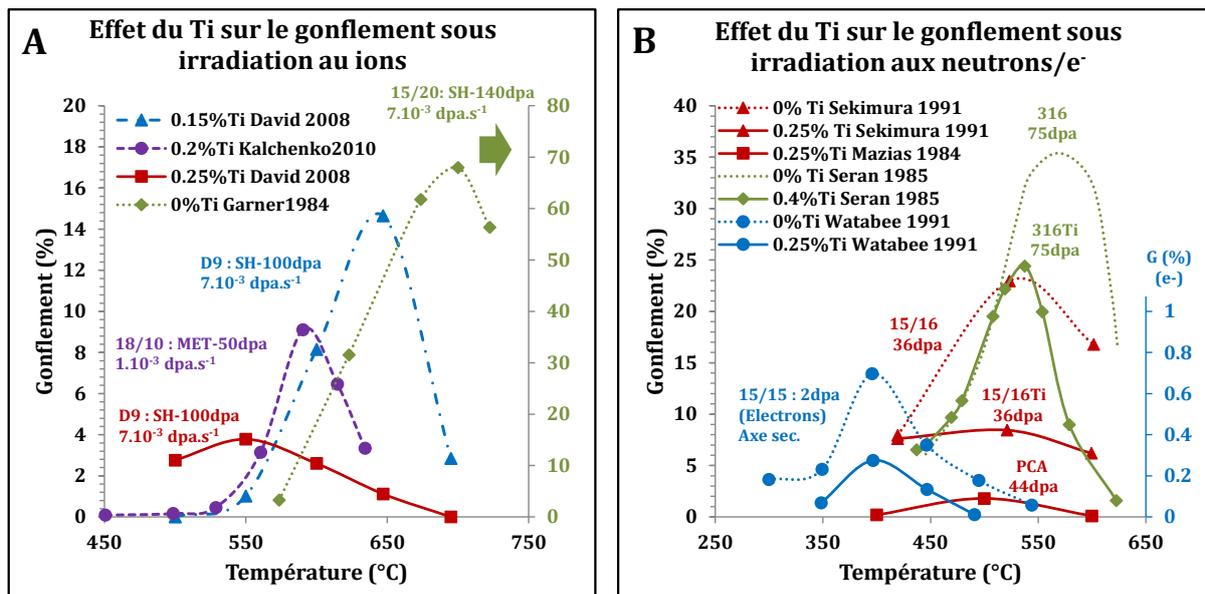


Figure 26 : Evolution du gonflement en fonction de la température pour divers aciers austénitiques ayant des teneurs en titane variées : (A) pendant une irradiation aux ions, (B) aux neutrons et aux électrons [95], [97], [99]–[101], [104], [121], [183]

Enfin, bien qu'il ait été montré que l'ajout de titane soit essentiel pour garantir une bonne résistance au gonflement, Seran montre qu'en trop grande quantité il favorise la formation de phases secondaires qui réduisent la résistance au gonflement. Un rapport atomique RS optimal Ti/C (rapport de stabilisation) est établi autour de 1,1 pour une bonne résistance au gonflement [2], [173]. Il se trouve que Vasudevan montre également que c'est pour un RS proche de 1 que le réseau de dislocations est le mieux stabilisé [43].

I.4.2.3.6. LE NIOBIUM

Le niobium joue le même rôle que le titane. Il entraîne la précipitation de MC qui stabilisent le réseau de dislocations et servent également de puits pour les défaut ponctuels [149], [186], [187]. Bien que l'efficacité à former des MC soit la même, le Nb semble être moins efficace pour limiter le gonflement que le titane [188]. Ce point nous laisse penser qu'il joue un rôle en solution solide.

En France l'ajout de niobium est pensé dans le cadre d'une double stabilisation conjointement au titane. Des expériences ont été réalisées avec des irradiations aux électrons [189], mais également aux neutrons, résultats présentés en Figure 27 [13], [173]. Aucune irradiation aux ions n'a cependant été effectuée sur des aciers doublement stabilisés.

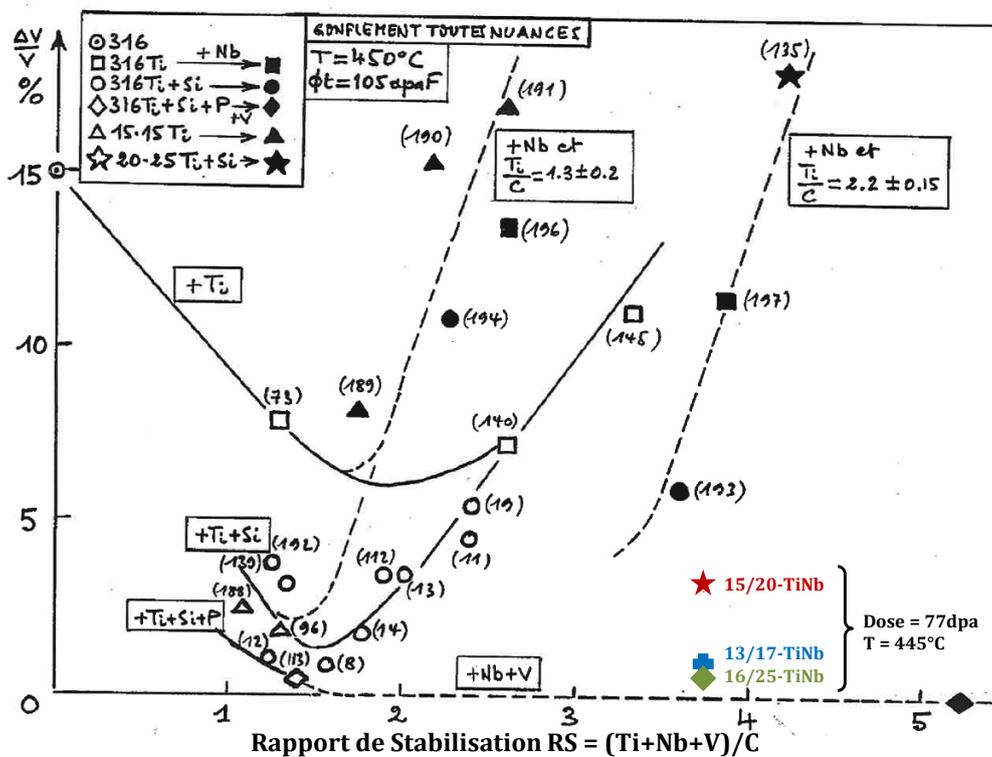


Figure 27 : Effet d'une multistabilisation sur le gonflement sous irradiation aux neutrons, en fonction du rapport de stabilisation. Symbole vide : mono-stabilisé au Ti ; Symbole plein : doublement stabilisé Ti/Nb

Après irradiation aux électrons, les aciers doublement stabilisés se comportent systématiquement mieux que les mono-stabilisés au titane, ce qui n'est pas le cas avec des neutrons. En effet, sur la Figure 27 qui concerne des irradiations aux neutrons, on peut remarquer que pour un rapport de stabilisation RS donné, la nuance doublement stabilisée se comporte en général moins bien que la nuance ne contenant que du titane. A la vue de ce graphique, la double stabilisation semble trouver son intérêt uniquement pour des nuances possédant un rapport de stabilisation RS et une teneur en phosphore élevée ($RS \approx 4$). Les différences de gonflement alors constatées ne sont dues qu'à des variations de la teneur en nickel et en chrome (§ I.4.2.3.2). Il est intéressant de constater que le DS4 (Tableau 1), qui est un des prototypes français avec la meilleure résistance aux gonflements [8] a cependant un rapport de stabilisation très faible. Budylnkin constate aussi que les effets d'un ajout de niobium sont très dépendants des conditions d'irradiation [190]

Les mécanismes :

Les hypothèses de mécanismes liés à l'intérêt de la double stabilisation sont présentées de la manière suivante [2]. Il a été vu que la précipitation de phases intermétalliques secondaires appauvrissait la solution solide en éléments inhibiteurs de gonflement, particulièrement en titane et en silicium (§ I.4.2.3.5 & I.4.2.3.4). Or Delalande montre que le niobium se substitue au titane dans ces précipités, constat particulièrement frappant pour les phases G et les phosphures montrés dans le Tableau 2 [26], [35]. Pour la même fraction volumique de précipités, plus de titane serait donc présent en solution solide lorsque l'acier est doublement stabilisé, ce qui diminuerait le gonflement.

I.5. IRRADIATIONS AUX IONS

L'utilisation des irradiations aux ions a été développée dans les années 1960. Elles sont largement utilisées depuis 50 ans et permettent de simuler en partie l'irradiation neutronique présente dans un réacteur nucléaire et d'étudier en particulier l'effet des irradiations sur la résistance des matériaux.

L'irradiation aux ions présente de nombreux avantages pour étudier les mécanismes d'endommagement sous irradiation [57][191]. Principalement, avec l'utilisation d'ions, il est possible de contrôler les conditions d'irradiation telles que la température et le taux dommage. Ce contrôle est indispensable à une meilleure compréhension du dommage. De plus, le taux de dommages est environ 4 ordres de grandeur supérieur aux ions qu'aux neutrons. Il est alors possible de simuler un fort dommage (supérieur à 100 dpa) en quelques heures alors qu'il faut attendre des dizaines d'années dans un réacteur nucléaire pour dépasser de telles doses. Enfin, après une irradiation aux particules chargées, l'échantillon n'est pas activé. Il n'est donc pas radioactif et peut se manipuler facilement. Finalement, l'utilisation de particules chargées pour étudier le dommage d'irradiation entraîne un gain considérable de temps et d'argent. En Figure 25A, on peut observer un bon exemple de l'efficacité de la simulation des ions pour révéler l'effet de la quantité de nickel dans des aciers ternaires.

Néanmoins, il est nécessaire de rester conscients que les ions ne produisent pas strictement le même dommage que les neutrons (I.3.1). Les comportements observés aux ions ne sont donc pas toujours directement transposables aux neutrons. Bien qu'ils produisent des cascades d'irradiations similaires à celles créées par les neutrons (contrairement aux électrons), ce dommage est localisé en surface (quelques micromètres : Figure 10). Or la surface de l'échantillon est un puits pour les défauts ponctuels qui conditionnent l'évolution de la microstructure sous irradiation. La présence de la surface affecte l'évolution de la microstructure à une distance estimée à 100 nm par Johnston d'après l'irradiation d'un acier de la série 300 à 625°C [192]. De plus, le dommage n'est pas constant dans la profondeur. L'absence de transmutation (production d'He : §I.3.3.3) peut conduire à la nécessité d'injecter parallèlement de l'He pour simuler une irradiation aux neutrons. Aussi, le balayage du faisceau ionique peut ralentir la formation des cavités [193]. Enfin, l'irradiation aux ions injecte des atomes supplémentaires en position interstitielle. La production de SIA surpasse alors celle des lacunes et le gonflement diminue (recombinaison favorisée), jusqu'à pouvoir être complètement supprimé au pic d'implantation [94], [194]–[199].

Au-delà des différences inhérentes aux conditions dommage, les ions génèrent des taux de dommage (ou débit de dose) beaucoup plus élevés qu'aux neutrons, pouvant passer de 10^{-8} dpaNRT.s⁻¹ à 10^{-2} dpaKP.s⁻¹. L'effet du débit de dose sur le gonflement a été discuté précédemment (§ I.4.1.3)

Finalement, bien qu'il existe des différences avec les irradiations aux neutrons, leur utilisation est un outil indispensable pour faire une étude paramétrique du dommage. Il apparaît donc que leur utilisation s'adapte parfaitement à la démarche analytique de cette étude.

I.6. CONCLUSIONS

Depuis les années 1960, de très nombreuses études ont été menées pour développer des aciers austénitiques avec une forte résistance au gonflement. En France la nuance la plus optimisée est un acier 15Cr-15Ni stabilisé au titane appelé AIM1 (Austenitique Improved Material).

Utilisant aussi bien les neutrons que les ions ou les électrons, les études passées ont été effectuées sur des aciers commerciaux mais surtout sur des aciers modèles ternaires Fe-Cr-Ni. L'influence de nombreux d'éléments chimiques a été investiguée sur ces aciers ternaires. L'effet bénéfique de l'ajout de nickel, silicium, phosphore et titane a notamment été montré. Des fourchettes de concentrations optimales ont été déterminées sur les aciers ternaires modèles et ont contribué à définir la nuance de l'AIM1.

Cependant, des résultats récents laissent penser qu'une grande marge de progression est encore possible pour améliorer la résistance au gonflement des aciers austénitiques. De nombreuses questions restent encore ouvertes, comme par exemple, l'impact de l'ajout de niobium dans la cadre d'une double stabilisation titane/niobium. D'après les plus récentes analyses, l'enrichissement en nickel de 15% à 25% et la double stabilisation Ti/Nb pourraient constituer les deux principales pistes d'optimisation pour la définition d'une nouvelle nuance AIM2.

Toutes les études réalisées les 50 dernières années ont montré que l'ensemble des paramètres métallurgiques et la composition chimique jouaient des rôles combinés et souvent non monotones sur le gonflement. Ce constat rend extrêmement difficile la définition d'une nuance optimale. Il est donc nécessaire de poursuivre une démarche analytique du rôle de chaque élément, mais ceci en partant d'une nuance optimisée : de 15/15-Ti. Dans cette étude, des irradiations aux ions Fe^{2+} permettront de mener ces investigations.

CHAPTRE II

CHOIX ET FABRICATION DES MATERIAUX DE L'ETUDE

Ce deuxième chapitre traite des matériaux modèles élaborés. Il s'articule en quatre parties. La première décrit et justifie le choix des matériaux élaborés. La deuxième étudie les équilibres de phases dans les nuances définies, par le biais de calculs thermodynamiques. Elle est suivie par une partie qui explique les différentes étapes de fabrication de ces matériaux. Enfin, dans une dernière et 4^{ème} partie, un bilan de la matière élaborée est dressé.

II.1.	LE CHOIX DES MATERIAUX MODELES	64
II.1.1.	LES COMPOSITIONS CHIMIQUES.....	64
II.1.2.	LES MICROSTRUCTURES	65
II.2.	MODELISATION DES MICROSTRUCTURES	70
II.3.	FABRICATION DES MATERIAUX MODELES.....	75
II.3.1.	MICROSTRUCTURE DE L'ALLIAGE INDUSTRIEL 15/15-Ti	75
II.3.2.	GAMME DE FABRICATION DES MATERIAUX MODELES	76
II.3.3.	CONTROLE DE LA TAILLE DES GRAINS	79
II.4.	DESCRIPITON DE LA MATIERE	83
II.4.1.	BILAN DE LA MATIERE A DISPOSITION	83
II.4.2.	UNE MICROSTRUCTURE HETEROGENE.....	87
II.5.	CONCLUSION.....	90

II.1. LE CHOIX DES MATERIAUX MODELES

On rappelle que l'objectif de l'étude est d'analyser l'influence des éléments chimiques et des états de microstructure sur le gonflement sous irradiation, et ainsi de contribuer au développement d'une nouvelle nuance encore plus optimisée que l'AIM1 : l'AIM2.

Pour ce faire, on adopte une démarche analytique. En partant d'un 15/15-Ti industriel avec sa composition chimique et sa microstructure écrouie, des matériaux complémentaires sont élaborés. Ils possèdent des variations de composition et de microstructure par rapport à ce 15/15-Ti industriel. On parle alors de matériaux modèles. C'est l'étude comparative de leur comportement sous irradiation qui permettra de mettre en évidence différents effets sur le gonflement.

Le terme de matériaux modèles inclut deux aspects complémentaires :

- Des compositions chimiques modèles pour mettre en évidence l'influence de variations de teneurs en Ti, P, Nb, Ni et Si
- Des microstructures modèles pour mettre en évidence l'effet des dislocations, des solutés et des précipités

II.1.1. LES COMPOSITIONS CHIMIQUES

Afin de mettre en évidence l'influence de divers éléments chimiques sur le gonflement et d'optimiser la composition de l'AIM1, dix nuances modèles d'aciers austénitiques ont été élaborées. La matrice de ces compositions est donnée en Figure 28. Chaque nuance est référencée par son code: L**.

L'acier L50 (en gris), au centre, a la même composition que le 15/15-Ti industriel. C'est la nuance modèle de référence de cette étude. Les spécifications chimiques de L50 sont données dans le Tableau 3. Les neuf autres nuances présentent des variations chimiques en titane (en jaune), en phosphore (en vert), en silicium (en violet), en nickel (en rouge) et en niobium (en bleu).

	C	Cr	Ni	Ti	Nb	P	Si	Mo	Mn	N
L50 ≈ 15/15-Ti	0,09	15	15	0,4	0	0,04	0,8	1,5	1,5	0

Tableau 3 : Spécifications de composition chimique pour la nuance modèle L50 (équivalent au 15/15-Ti)

Sept compositions sont obtenues en ne faisant varier qu'un seul élément chimique par rapport à la nuance L50 et permettent de mettre en évidence le rôle de l'élément concerné. Les nuances L44 et L53 diffèrent de la référence par leur taux de phosphore, contenant respectivement 100 ppm et 1000 ppm contre 400 ppm pour L50. Le rôle de la quantité d'éléments stabilisants a été montré dans l'expérience Castor (Figure 27). Lors de cette expérience, un Rapport de Stabilisation (RS : rapport atomique (Ti+Nb)/(C+N)) optimal de 1,1 dont bénéficie l'alliage L50, a été déterminé. Les alliages L51 et L52 ont été conçus pour étudier les variations de RS. Ces nuances possèdent respectivement 0,2% Ti et 0,6wt% Ti contre 0,4% pour L50, et ceci à un taux de carbone constant C=0,09wt%. Leur RS évolue donc de 0,55 (L51), à 1,1 (L50) et à 1,7 (L52). L'acier L47 possède 25% massique de nickel, contre

15% dans l'acier de référence. Cette enrichissement en nickel devrait améliorer la résistance au gonflement (§ I.4.2.3.2). Enfin, les aciers L46 et L49 ont été définis pour étudier le rôle du niobium. A RS constant, L46 est Doublement Stabilisé (DS) au Ti et au Nb alors que L49 est mono-stabilisé au Nb.

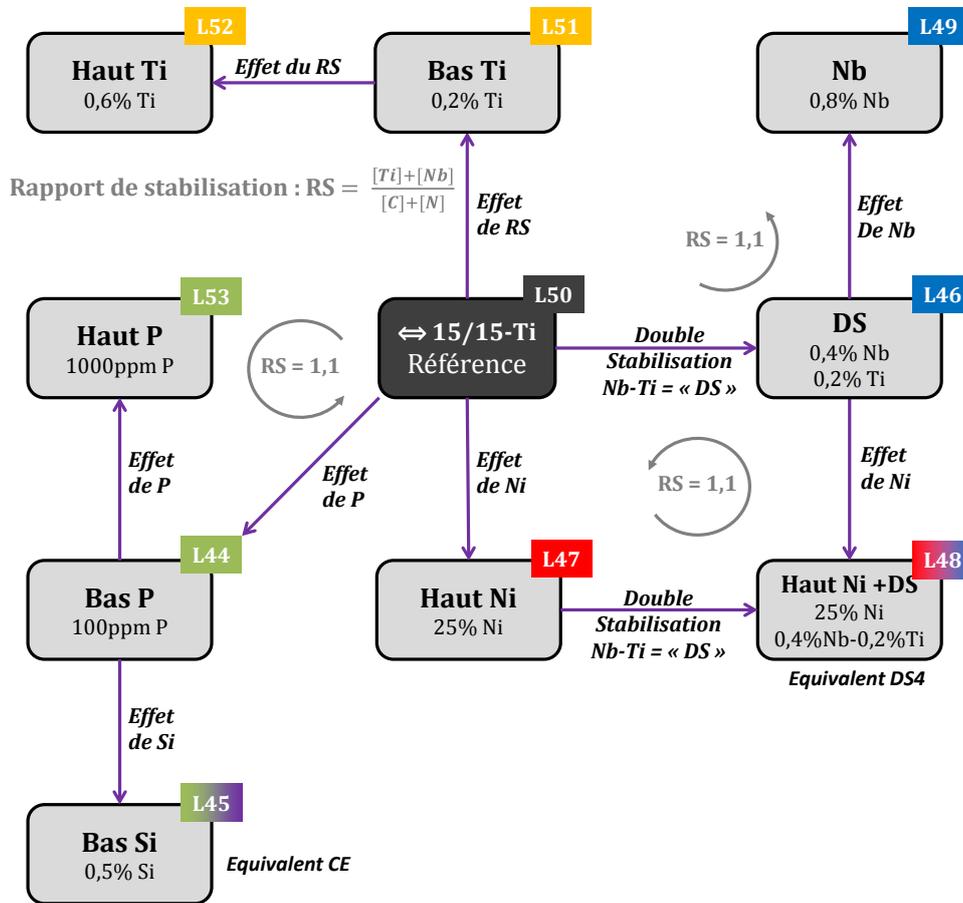


Figure 28 : Matrice des 10 nuances modèles élaborées (% massique)

A l'instar de L50, les nuances L45 et L48 ont la particularité d'être similaires à des aciers irradiés en réacteur dans le cadre de l'expérience Supernova [8]. Ainsi, la nuance L45 qui possède à la fois moins de phosphore que la référence L50 et moins de silicium, correspond au lot CE de Supernova. L48 combine à la fois une double stabilisation et un enrichissement en nickel. Il correspond à la nuance DS4 (Tableau 1) qui est l'un des aciers qui présente la meilleure résistance au gonflement dans l'expérience Supernova. L48 possède légèrement plus de titane et de niobium que le DS4. Cependant, le DS4 contient moins de carbone et le choix a été fait de privilégier un rapport de stabilisation équivalent et constant (RS=1,1). Ainsi, en comparant le comportement de L47-L48 avec L50-L46, il est possible vérifier si l'effet du niobium est le même sur une matrice 15/15 ou 15/25.

II.1.2. LES MICROSTRUCTURES

Le gonflement est le résultat d'une compétition entre plusieurs mécanismes qui opèrent à l'échelle atomique. Les principaux paramètres relevés dans la littérature qui influent sur l'évolution des cavités sont la densité de dislocations (§ I.4.2.1), la distribution des précipités (§ I.4.2.2), la composition de la matrice (§ I.4.2.3.2) et la présence d'éléments d'addition en solution solide (§ I.4.2.3.3 - I.4.2.3.6). Dans

cette étude analytique, la taille des grains de l'ensemble des compositions est similaire : 20-60 μm . Ainsi, l'effet des joints de grains sur le gonflement est équivalent dans tous les matériaux élaborés. Autrement dit, les joints de grains ne peuvent pas être les responsables des variations de comportement sous irradiation, entre les différentes nuances étudiées.

Des aciers modèles, dont seule la composition chimique varie, ne permettent pas d'étudier tous les paramètres microstructuraux qui influent sur le gonflement. En complément des variations de composition (§II.1.1), il a semblé intéressant de concevoir un certain nombre d'états métallurgiques qui permettent d'isoler la contribution des paramètres cités ci-dessus (densité de dislocations, distribution des précipités, composition de la matrice et présence de solutés) sur le gonflement.

II.1.2.1. L'ETAT HYPERTREMPE : M1

Les aciers à l'état métallurgique « M1 » ou « brut de tempe » sont aussi annotés « Solution Annealed : SA ». Les aciers M1 n'ont pas subi le traitement d'écrouissage final. Leur dernière étape de fabrication est une mise en solution à 1140°C suivie d'une hypertrempe. Ils ont une densité de dislocations proche de celle d'un matériau recristallisé, de l'ordre de 5×10^{12} - $5 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$.

L'état M1 présente donc une matrice avec peu de dislocations et sursaturée en éléments en solution solide. Il permet de limiter l'effet des dislocations sur le gonflement et ainsi d'isoler celui des éléments en solution. L'absence de dislocations donne également l'avantage d'obtenir une microstructure possédant des zones vierges de défauts. Or, l'observation in-situ de l'évolution des boucles sous irradiation n'est possible que dans ces zones.

II.1.2.2. L'ETAT ECROUI : M2

L'état métallurgique « M2 » ou « écroui », aussi annoté « Cold Worked : CW » est équivalent à l'état final des tubes fabriqués industriellement. C'est l'état qui permet la meilleure résistance au gonflement.

Le cycle de fabrication complet est donné Figure 38 et les dernière étapes sont reprises Figure 29. Il se termine par un recuit à 1140°C, suivi d'une hypertrempe, puis par un écrouissage de 20% à température ambiante qui procure au matériau un réseau dense de dislocations. D'après la littérature, la densité de dislocations pourrait atteindre $6 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$ pour ces aciers écrouis (§ I.2.3).

L'état M2 présente donc une matrice sursaturée en éléments en solution solide et un réseau de dislocations dense. C'est ce qui explique sa bonne résistance au gonflement. En comparant pour chaque composition les états M1 (SA) et M2 (CW), le rôle bénéfique du réseau de dislocations peut être confirmé dans les conditions d'irradiation de cette étude. Dans le passé, cet effet a été moins étudié sous irradiation aux ions qu'aux neutrons.

II.1.2.3. ETATS REVENUS PAUVRES EN SOLUTES : M3 ET M3'

Les aciers à l'état métallurgique « M3 » ont subi un revenu à 800°C pendant 24h après l'hypertrempe (sans écrouissage préalable). Il est ensuite suivi d'un écrouissage de 20%. Un schéma des dernières étapes du cycle thermique est visible en Figure 29. L'état M3' diffère de M3 par l'absence du dernier traitement d'écrouissage. La densité de dislocations de M3 est donc similaire à M2 (CW) et celle de M3' similaire à M1 (SA).

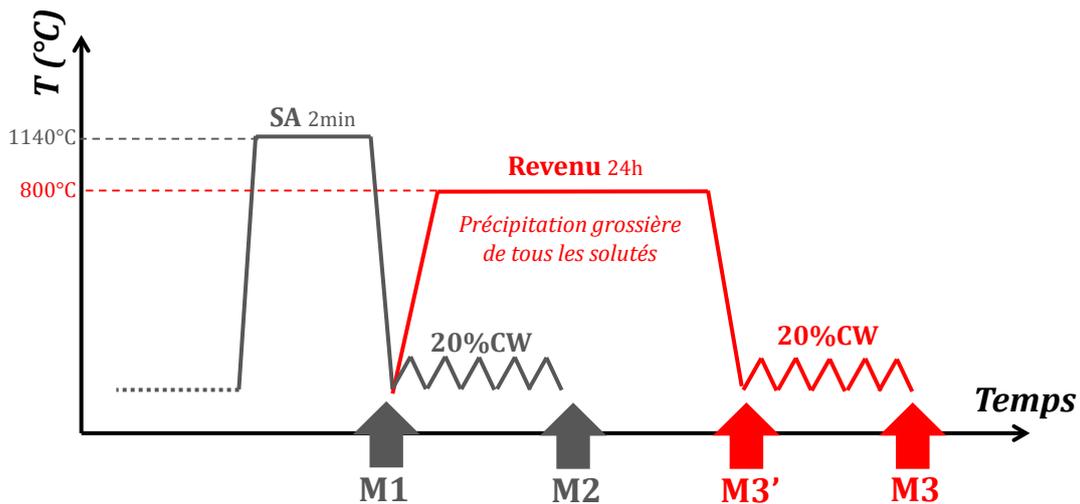


Figure 29 : schéma des dernières étapes du cycle de fabrication des matériaux aux états M3 et M3'.

Les états M3' et M3 permettent d'étudier le rôle des dislocations et de la composition de la matrice sur le gonflement. En effet, le but recherché est d'appauvrir au maximum la matrice en solutés en induisant la précipitation complète des éléments en solution. Cette précipitation est alors souhaitée la plus grossière possible. De cette manière, on la souhaite neutre vis-à-vis du gonflement (peu de surface spécifique des précipités pour la recombinaison des défauts ponctuels). Ceci implique une température de revenu la plus élevée possible pour améliorer la cinétique de précipitation et limiter le nombre de sites de germination. Ceci tout en restant dans des conditions thermodynamiques telles que les phases $M_{23}C_6$ et MC, qui sont les principales phases secondaires et qui précipitent dans la matrice, soient stables. Le nombre de sites de germination est aussi limité par l'absence de dislocations. En s'appuyant sur des études réalisées par Angelo Fernando Padilha (Figure 30) sur l'acier 1.4970 très proche du 15/15-Ti de référence, une température de revenu de 800°C a été choisie. D'après les courbes ci-dessous, 90% de la précipitation s'est effectuée au bout de 24h.

On peut noter qu'avec ce traitement thermique, la précipitation des phases de Laves riches en molybdène sera limitée après seulement 24h à 800°C. Elle apparaît, avec des cinétiques beaucoup plus lentes, seulement au bout d'une centaine d'heures de recuit [42].

En comparant le comportement sous irradiation de deux nuances différentes (Figure 28) à l'état M3', on peut espérer mettre en avant le rôle de la composition de la matrice. Celle-ci étant appauvrie en éléments d'addition, la précipitation induite par irradiation est limitée. Si le comportement sous

irradiation des deux états M3 et M3' est comparé pour une même nuance, le seul rôle des dislocations sera mis en lumière.

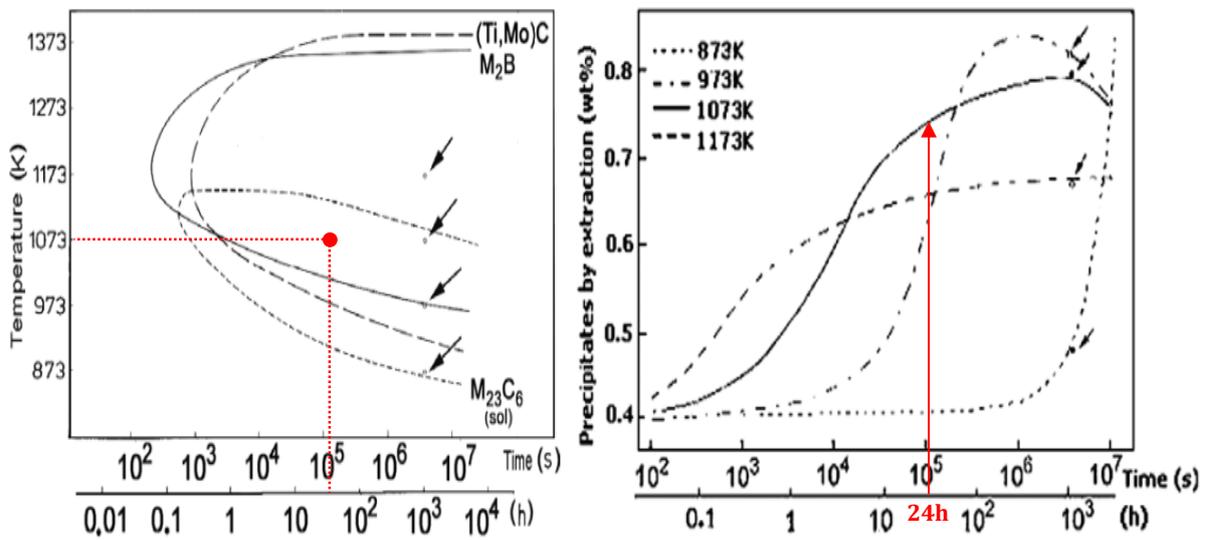


Figure 30 : Diagramme TTP d'un acier 1.4970 après un traitement d'hypertrempe de 30 minutes à 1130°C suivi d'un écrouissage à 15% [42] [34] [32] (§ I.1.2)

II.1.2.4. LES ETATS VIELLIS AVEC UNE DENSE POPULATION DE MC : M6 ET M6'

Des états appelés M6 et M6' ont été réalisés afin d'étudier le rôle joué par les nano-carbures de titane (MC). Des recuits avec différentes durées (5-50-500h-2000h) et températures (600-650-700°C) ont été réalisés sur l'état M2 (CW) de chacune des nuances. Une fine et dense précipitation de MC apparaît alors le long des dislocations : c'est l'état M6 dont l'histoire métallurgique est schématisée Figure 31.

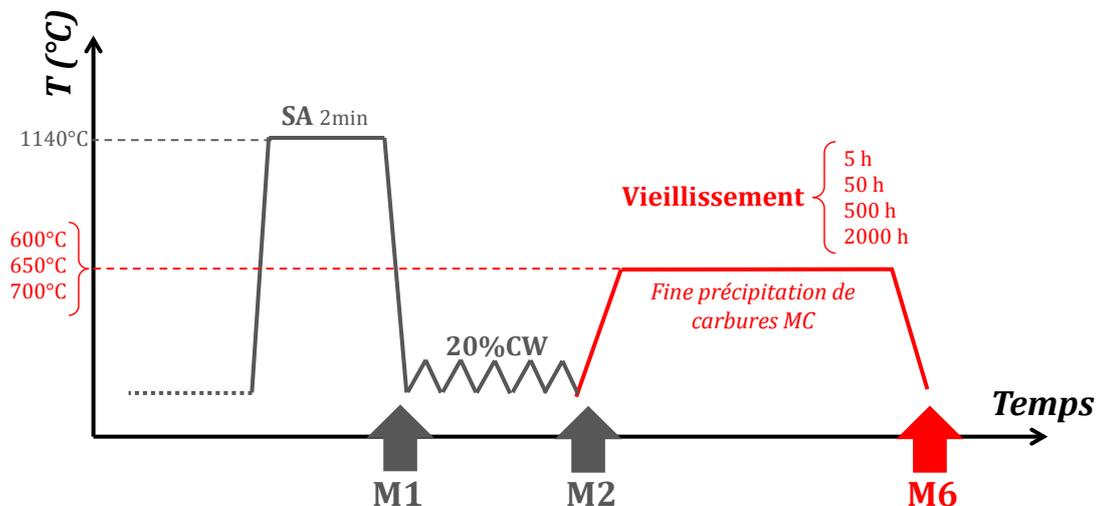


Figure 31 : Schéma des dernières étapes du cycle de fabrication des états M6

Les mêmes traitements thermiques ont été réalisés à partir de l'état M1 (SA) et donnent un état appelé M6' qui n'est pas représenté sur la figure ci-dessus. M6' présente peu de dislocations, la précipitation de fins carbures MC est faible et localisée principalement aux joints de grains (§I.1.2).

Ces traitements thermiques présentent plusieurs intérêts dans la compréhension du comportement sous irradiation. Premièrement, il est possible de comparer l'état de précipitation après irradiation avec un simple recuit dans des conditions de durée et de température similaires. Cette comparaison permettra de discuter de la précipitation induite par irradiation (RIP) : on parle de moniteur thermique.

Ces microstructures peuvent également se placer dans un contexte de prétraitement avant irradiation pour forcer un état de précipitation. La matrice est alors pauvre en solutés et le rôle des précipités est mis en avant. Les précipités peuvent jouer un rôle direct sur le gonflement en créant des sites de recombinaison des paires de Frenkel ou de germination des cavités (§ I.4.5). Ces derniers peuvent également jouer un rôle indirect en stabilisant le réseau de dislocations. Par la diversité des nuances et des traitements de recuit (Temps/Température), une grande variété d'états de précipitation peut être sélectionnée (forme et taille des précipités) pour étudier le gonflement.

II.2. CALCULS D'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

Dans cette partie sont présentés les résultats de calculs d'équilibre thermodynamique réalisés avec le logiciel MatCalc qui utilise la méthode CALPHAD. Ce programme permet d'effectuer des calculs thermocinétiques. Ils sont utilisés ici pour étudier l'effet de plusieurs paramètres chimiques sur la stabilité des phases dans les aciers austénitiques. Cette étude permettra de mieux comprendre les microstructures obtenues dans les différents alliages élaborés. Notamment, elle permettra de justifier la gamme de fabrication des matériaux décrite dans la suite, mais aussi de discuter les résultats concernant les tailles des grains et la précipitation des MC dans le chapitre III.

Tout d'abord, il est nécessaire d'indiquer les phases qui interviennent dans le calcul. Dans un souci de simplification, un nombre limité de phases a été considéré : phase liquide, austénite (CFC), $M_{23}C_6$, M_6C , Ni_3Ti (γ'), et les MX. Par exemple, la phase G n'est pas prise en compte dans les calculs ci-dessous. Différentes observations montrent que la base de données utilisée n'est pas particulièrement optimisée pour les nuances de l'étude. C'est pourquoi l'étude qui est présentée traite de l'effet des variations chimiques sur la stabilité des phases de manière analytique et comparative.

Sur la Figure 32 sont présentés des calculs réalisés avec la composition exacte et complète de L51, nuance appauvrie en titane (0,2% Ti). Elle montre l'évolution de la fraction des phases en fonction de la température au-dessus de 500°C. Les $M_{23}C_6$ et les M_2P se dissolvent respectivement à 970°C et 710°C, tandis que les Ti_2CS se forment en phase liquide et ne sont jamais dissous dans l'austénite (CFC). Concernant les carbures simples, MatCalc n'est pas capable de séparer les TiN des TiC, bien que différenciés expérimentalement (§ I.2.2 et III.2.1). Il les regroupe en une seule phase, notée TiCN sur le graphique. La présence d'azote empêche leur dissolution dans l'austénite [39]. Or, la littérature prévoit une dissolution des carbures MC dès 1100°C-1200°C (§I.1.2), ce qui n'est pas prévu par ce calcul.

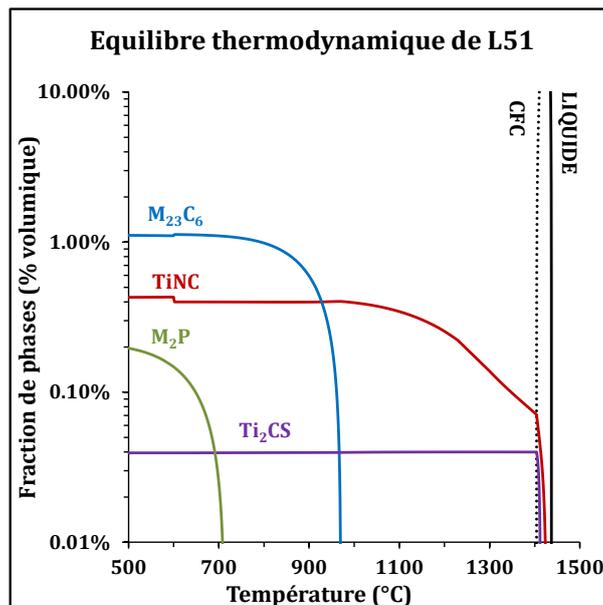


Figure 32 : (A) Calcul d'équilibre des fractions de phases pour la nuance L51 (Ti = 0,2%)

Pour pallier cette difficulté, les calculs ont été réalisés séparément avec uniquement de l'azote, puis uniquement du carbone dans l'alliage. Le résultat est donné en Figure 33. Le soufre est également exclu des calculs. Par cette méthode, il est possible de représenter séparément l'équilibre des TiC et des TiN.

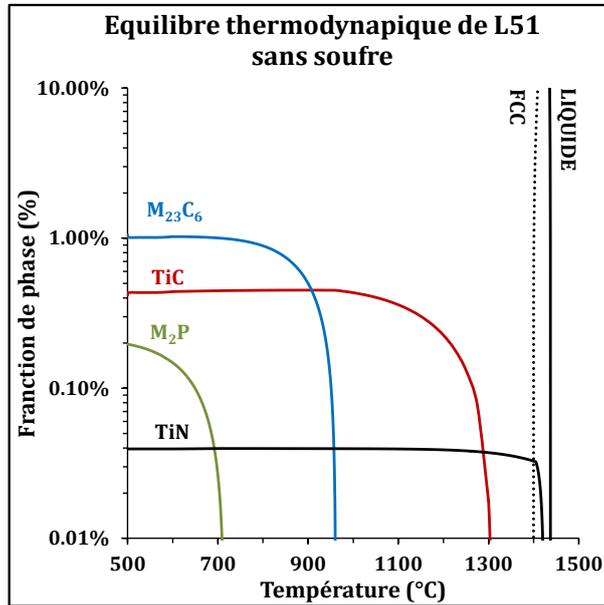


Figure 33 : Calcul d'équilibre des fractions de phases pour la nuance L51 sans soufre et en séparant la contribution du carbone et de l'azote sur les MX

Pour la suite des résultats présentés, le soufre et l'azote sont systématiquement retirés des calculs. On considère que les TiN et les Ti_2CS , qui se forment en phase liquide, piègent entre 100 et 200 ppm de titane et n'interviennent plus dans l'équilibre thermodynamique du matériau. On s'intéresse dans la suite à l'effet d'une variation chimique sur l'évolution des phases Ni_3Ti , TiC, M_2P et $M_{23}C_6$.

Effet de la quantité de stabilisant (Titane) :

En Figure 34 est donnée l'évolution des fractions de phases des précipités avec la température, en fonction du taux de titane total dans l'alliage. Plus le taux de titane est important (traits pointillés vers les traits pleins), plus la stabilité des TiC est forte. On peut lire par exemple que pour un taux de titane de 0,4% dans l'alliage, c'est l'état M3, revenu à 800° C, qui devrait posséder le plus grand volume de TiC. A l'inverse, c'est dans les états M1 et M2, hypereutectés à 1140°C qu'ils sont le mieux remis en solution. Cependant, en comparaison avec les résultats expérimentaux, la dissolution des TiC semblent sous-estimée dans ces calculs. Par exemple, Padilha n'observe pas de TiC à 1200°C sur un acier 1.4970 ($\approx 0.4\%$ Ti). Cette divergence pourrait être due à l'absence de molybdène calculée dans les MC par le modèle thermodynamique. Expérimentalement, la teneur en molybdène dans les MC est mesurée autour de 20% massique (Tableau 2 et § III.2.1.1).

L'ajout de titane semble aussi favoriser la stabilité des phases γ' , mais diminue la fraction et la température de dissolution des $M_{23}C_6$. Au-delà de 0,4% Ti ($RS \approx 1$), tout le carbone est contenu dans les TiC, et n'est plus disponible pour la formation de $M_{23}C_6$ qui disparaissent.

Enfin, l'ajout de titane stabilise les phosphures pour $Ti \geq 0,6\%$ où l'on constate sa présence dans leur composition selon les calculs MatCalc. Or, il peut être présent à presque 20% dans les phosphures dès 0,28% Ti (alliage PCA) [35]. On peut donc imaginer que dans la réalité, les M_2P sont stabilisés par l'ajout de titane dès des faibles teneurs en titane dans l'alliage.

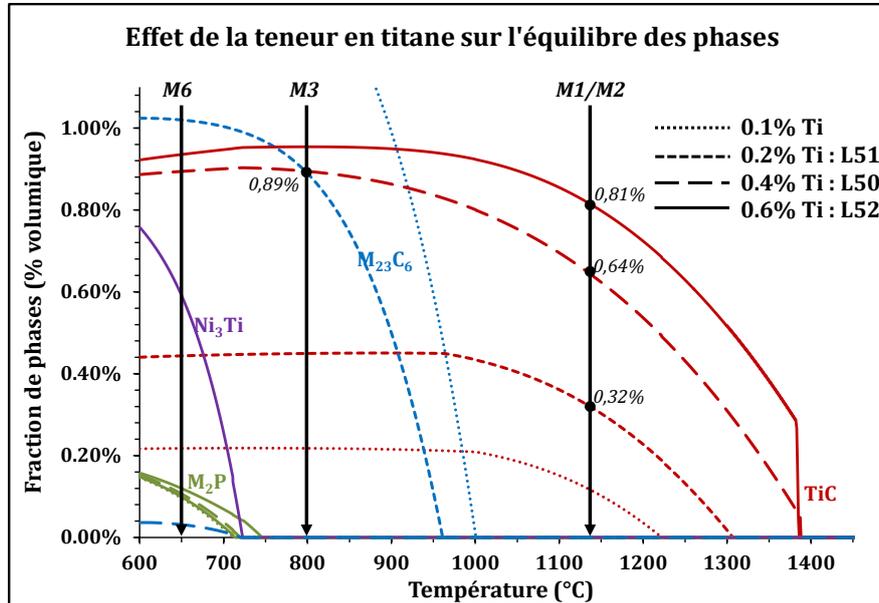


Figure 34 : Evolution des fractions de phases des précipités en fonction du taux de titane dans l'alliage.

Dans la suite de ces calculs, on limite la quantité de titane qui stabilise trop les TiC et rend invisible son effet sur la stabilité des autres phases.

Effet de la nature du stabilisant (titane ou niobium) :

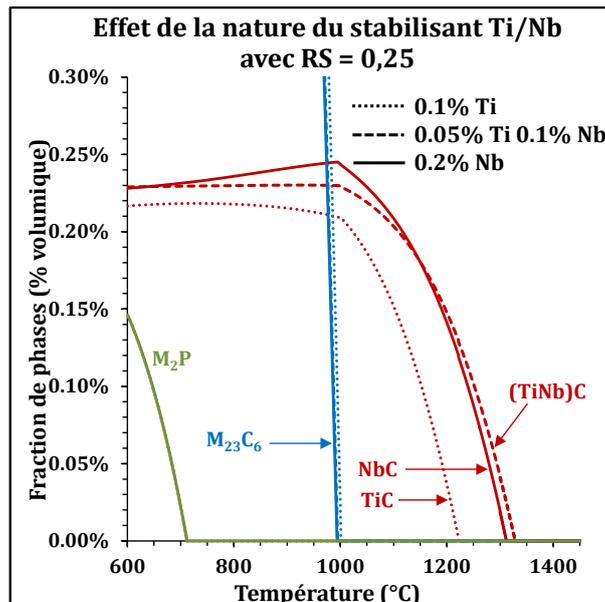


Figure 35 : Evolution des fractions de phases des précipités en fonction de la nature de l'élément stabilisant : titane ou niobium.

L'effet de la nature de l'élément chimique stabilisant (titane ou niobium) sur la stabilité des phases, est visible sur la Figure 35.

A rapport de stabilisation RS constant, c'est le rapport atomique Ti/Nb qui est modifié entre les différentes courbes (pleines ou pointillées). La présence de niobium augmente la stabilité des MC. Ce résultat est en bon accord avec les calculs de limites de solubilités donnés par Auzoux dans sa thèse [200]. Les calculs montrent que la nature du stabilisant n'aurait aucun impact sur la stabilité des phosphures et des carbures complexes.

Effet d'un enrichissement en nickel de 15% à 25% :

L'effet d'une variation du taux de nickel est visible en Figure 36A. L'enrichissement en nickel pourrait faciliter légèrement la dissolution des TiC. Il augmente la stabilité des carbures complexes comme évoqué dans le chapitre bibliographique (§ I.1.2) et les phosphures semblent se dissoudre un peu plus rapidement.

Effet du phosphore :

Enfin, d'après ces calculs MatCalc, le phosphore n'aurait d'effet que sur la population de M_2P , mais ni sur les TiC, ni sur les carbures complexes (Figure 36B). Cependant, les calculs ne prévoient pas de titane dans la composition des phosphures, alors qu'il est souvent mesuré expérimentalement (Tableau 2). Les phosphures et les TiC sont donc en réalité en compétition vis-à-vis de ce besoin en titane. En effet, il a été constaté expérimentalement que la précipitation des phosphures se faisait en réalité au détriment des MC [26].

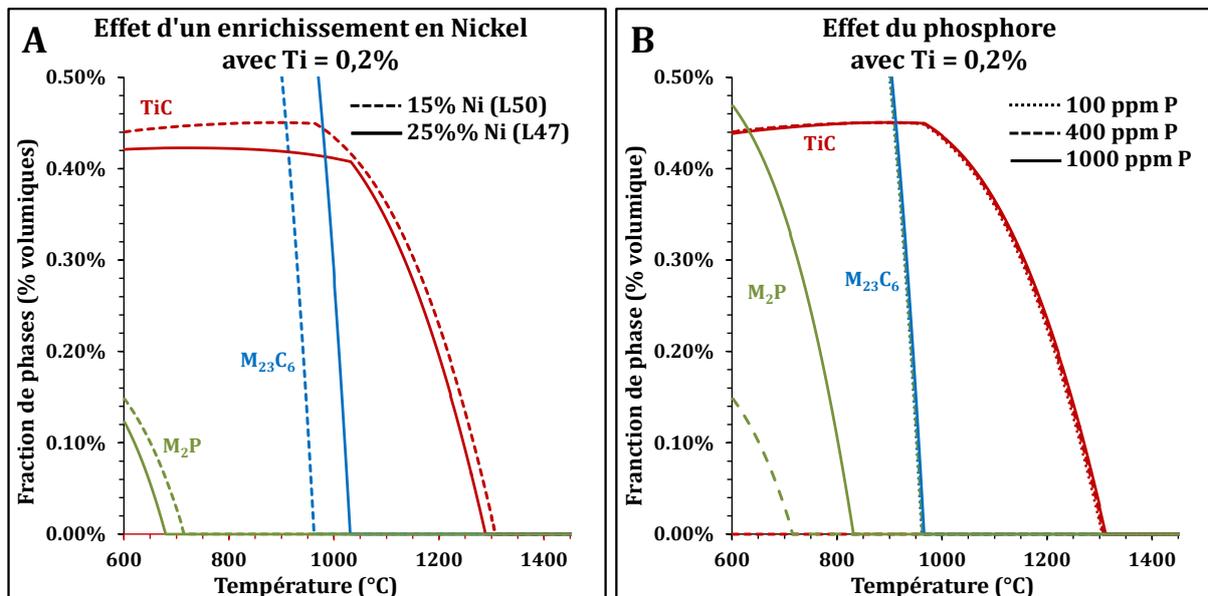


Figure 36 : Evolution des fractions de phases des précipités en fonction (A) du taux de nickel et (B) du phosphore

Bilan :

Ces calculs d'équilibres thermodynamiques sur nos alliages modèles permettent de mieux comprendre la microstructure de ces aciers austénitiques avancés et de définir la gamme de leur fabrication. L'influence de variations de compositions chimiques sur la stabilité des phases a été étudiée ici de manière comparative grâce à des calculs thermodynamiques. Les principales conclusions sont les suivantes :

- L'augmentation du taux de titane stabilise les TiC au détriment des $M_{23}C_6$.
- La présence de niobium stabilise les MC qui se dissolvent moins facilement que dans un acier stabilisé uniquement au titane. La présence de niobium n'influe cependant pas sur la stabilité des $M_{23}C_6$.
- Un enrichissement en nickel stabilise les $M_{23}C_6$.
- Le phosphore stabilise les phosphures. Cependant, ces derniers sont mal modélisés par MatCalc et leur précipitation pourrait être favorisée avec une augmentation du taux de titane.

II.3. FABRICATION DES MATERIAUX MODELES

Cette partie décrit l'élaboration des matériaux modèles. L'objectif est de reproduire la microstructure du 15/15-Ti industriel. Celle-ci est donc présentée dans un premier temps. Puis, les procédures mises en œuvre pour la fabrication des alliages (gamme de fabrication) sont décrites.

II.3.1. MICROSTRUCTURE DE L'ALLIAGE INDUSTRIEL 15/15-Ti

Le 15/15-Ti industriel est élaboré sous forme de tube. Un aperçu de sa microstructure est donné Figure 37. Des micrographies optiques (A), MEB (B) et MET (C et D) de celle-ci sont fournies.

Taille des grains :

La taille de grains est comprise entre 20 μm et 60 μm . Une micrographie optique perpendiculaire au sens de laminage révèle ses grains en Figure 37A. La moyenne statistique de la taille des grains a été mesurée à 35 μm .

Précipités et inclusions :

D'un point de vu morphologique, 3 familles de précipités primaires sont observables et décrites dans la littérature (§I.1.2).

Les précipités TiCN d'une taille micrométrique (5-15 μm) sont cubiques et apparaissent en jaune en microscopie optique (flèche bleue en pointillés). Une couronne grise est parfois observable sur le contour de ces précipités et témoigne d'un enrichissement en molybdène et en carbone [44].

D'autres précipités qui apparaissent en gris avec une taille de 1 à 10 μm sont identifiés comme étant soit des (Ti,Mo)CN, soit des Ti₂CS. Ils sont pointés par des flèches rouges.

Enfin, une plus fine précipitation de (Ti,Mo)C dont la taille est de l'ordre de 200 nm est observable à toutes les échelles (doubles flèches noires). Des analyses EDS au MEB sur ces précipités sont présentées figure E. Le spectre noir correspond à une mesure réalisée dans la matrice. Les pics d'émission du fer, du nickel et du chrome sont dominants. Les autres spectres de couleur sont des analyses réalisées sur des précipités. On remarque que tous sont enrichis en titane et en molybdène. La taille de la sonde d'analyse EDS ($\approx 1\mu\text{m}^2$) est supérieure à la taille des précipités analysés ($\approx 200\text{nm}$). Une partie du signal provient donc de la matrice. Sa contribution est visible à travers les pics de fer, chrome et nickel. Le spectre rouge (carbure 1) a été acquis sur un précipité plus gros et ne révèle donc presque que la présence de titane, molybdène et carbone.

Ecroissance :

Le corroyage total minimum d'un 15/15-Ti industriel doit être supérieur à 6, c'est-à-dire la déformation totale subie par le matériau lors de sa gamme de fabrication. Elle doit se terminer par un écrouissage final de 15% à 25% pour fournir au matériau une bonne résistance au gonflement (§ I.4.2.1). Kadhim met en évidence sur un acier D9 qu'un taux d'écrouissage de 20% lui offre la plus grande stabilité du réseau de dislocations, retardant sa restauration et sa recristallisation [49]. Des macles

visibles en figure C, ainsi que le réseau de dislocations en figure D, témoignent de cet écrouissage. Des cellules de dislocations (zones restaurées) de 100 à 200 nm sont également repérables (flèches blanches).

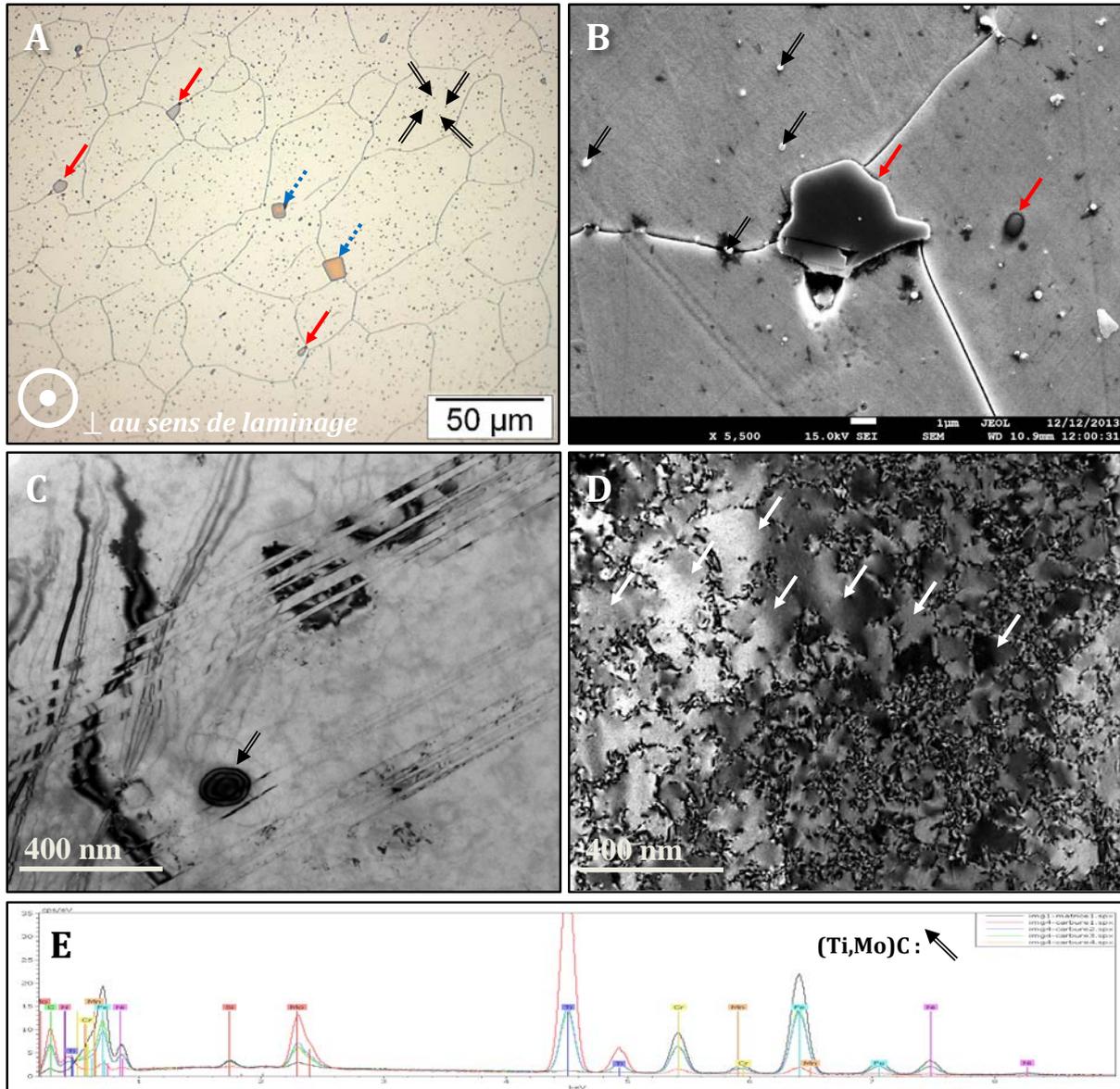


Figure 37 : Aperçu de la microstructure d'un 15/15-Ti industriel. (A) microscopie optique des grains ; (B) image MEB d'une surface attaquée ; (C) image MET d'un (Ti,Mo)C ; (D) Image MET en deux ondes révélant le réseau de dislocations ; (E) Spectres EDX réalisés au MEB sur la matrice (courbe noire) et sur différents précipités de type (Ti,Mo)C (doubles flèches noires)

II.3.2. GAMME DE FABRICATION DES MATERIAUX MODELES

La gamme de fabrication des matériaux modèles est étudiée pour reproduire la microstructure du 15/15Ti industriel de référence. Etant nombreux par leur composition (10 nuances) et leur microstructure (4 états métallurgiques), il n'est possible de les fabriquer qu'en faible quantité, soit environ 100 kg par coulée. Le cycle de fabrication complexe des tubes industriels impliquant notamment une mise en forme par filage n'est pas possible. La gamme de fabrication, présentée en Figure 38, est alors utilisée pour

reproduire la microstructure du 15/15-Ti de référence sur des tôles, plus faciles à mettre en forme que des tubes.

Ces élaborations ont été réalisées dans le laboratoire OCAS à Gent en Belgique. Les nuances sont coulées à une température supérieure à 1500°C dans un four sous vide. Les lingots d'une centaine de kilogrammes qui sortent de ce four refroidissent alors à l'air en quelques heures. On obtient l'état métallurgique M4. C'est lors de ce refroidissement, relativement lent, que se forment la majorité des précipités primaires (inclusions).

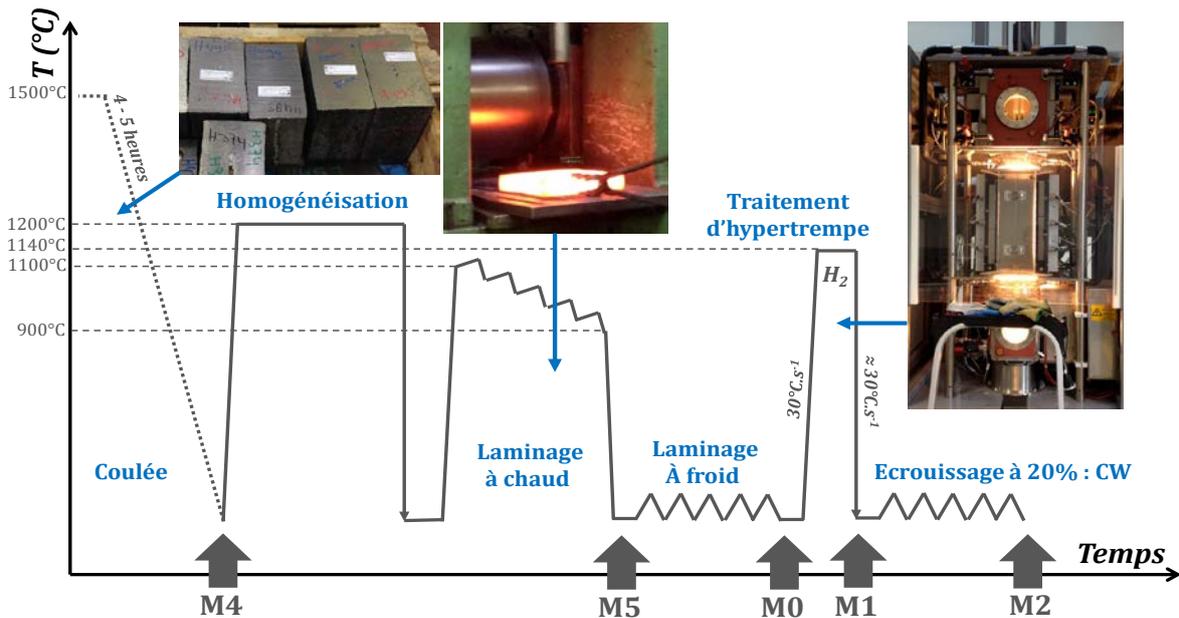


Figure 38 : Cycle de fabrication des matériaux modèles de l'étude

Une tranche de 20 mm d'épaisseur est découpée à partir des lingots pour subir un traitement d'homogénéisation de 2h à 1200°C, suivi d'une trempe à l'air. Pour les 15/15-Ti industriels, le traitement d'homogénéisation est d'au moins 10h. Cependant, des essais réalisés par OCAS ont montré que pour de tels temps de recuit, dans les conditions de fabrication adoptées, la taille de grains devient millimétrique et il n'est plus possible de la réduire efficacement lors des étapes de laminage.

Après homogénéisation, les tranches de 20 mm d'épaisseur sont laminées à chaud entre 1100°C et 900°C. Le contrôle de la température s'effectue avec une caméra thermique au-dessus de la tôle. Une photo d'une tôle L50 à l'état brut de laminage à chaud (M5) est montrée Figure 39A, ainsi que sa microstructure au microscope optique (Figure 39C). Les microstructures de chaque nuance à l'état M5 sont données en annexe C.1. On remarque que les trois familles de précipités primaires de l'acier industriel semblent déjà présentes, mais leur répartition est très hétérogène. Les grains de cet état métallurgique sont difficiles à faire apparaître. Certaines zones semblent dépourvues de joints de grains et d'autres contiennent des grains inférieurs à 10 μm et souvent allongés. Les tôles à l'état M5 sont ensuite sablées pour enlever la couche d'oxydation visible en figure A qui s'est formée pendant le laminage à chaud.

Le laminage à froid qui suit, réduit l'épaisseur des tôles à 0,62 mm (Figure 40A). Il fournit la densité de dislocations et l'énergie suffisante à la recristallisation de la microstructure durant le traitement d'hypertrempe suivant, dans un four à lampes à 1140°C. Ce traitement s'effectue sous hydrogène avec un balayage de bas en haut. Le choix des conditions temps/température de ce recuit est le résultat d'un compromis entre une bonne remise en solution des carbures (§ I.1) et une taille de grains qui respecte les valeurs visées (20-60 µm). Ce recuit est effectué sur des tôles prédécoupées d'environ 105 x 220 mm dont une photo est donnée en Figure 39B.

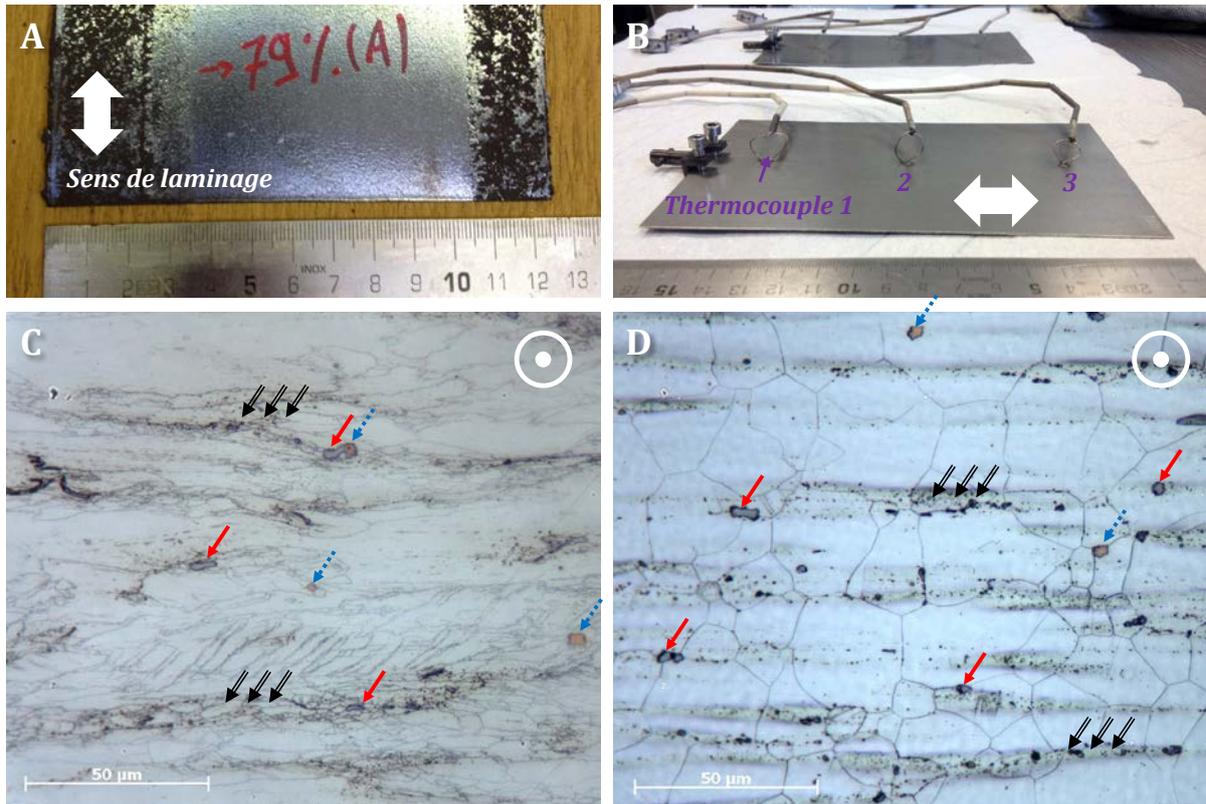


Figure 39 : (A) Tôle L50 à l'état brut de laminage à chaud M5 et (C) sa microstructure révélée après attaque chimique au microscope optique ; (B) Tôle à l'état hypotempéré M1 et (D) sa microstructure révélée après attaque chimique au microscope optique.

Trois thermocouples contrôlent la température. Le four est également séparé en trois blocs chauffants. Le bloc supérieur est asservi par le thermocouple numéro 1 tandis qu'un opérateur règle la puissance des deux blocs chauffants inférieurs, en surveillant la température des thermocouples 2 et 3. Cette opération est délicate et c'est donc autour du thermocouple numéro 1 que la température suit le mieux le chemin thermique imposé. On obtient à l'issue de ce traitement thermique, l'état brut de trempe M1 dont la microstructure recristallisée est donnée Figure 39D et Figure 40B.

Ce traitement d'hypertrempe est sans doute l'étape de fabrication la plus importante car elle est responsable de la remise en solution du titane, indispensable à une bonne résistance au gonflement sous irradiation [185]. Son efficacité est discutée dans une étude présentée en annexe A. Cette dernière montre que la majorité du titane serait sans doute déjà en solution avant l'hypertrempe. Cependant, ce traitement contribue fortement à affiner la population de nano-MC lors de vieillissements futurs. Or il a

été déjà mentionné qu'une fine population de nano-précipités jouait un rôle prépondérant sur la résistance au gonflement (§ I.4.2.2).

Enfin, le traitement d'écroissage final à 20% permet de fournir un réseau dense de dislocations et amincit la tôle de 0,62 mm à 0,5 mm, épaisseur des tubes industriels.

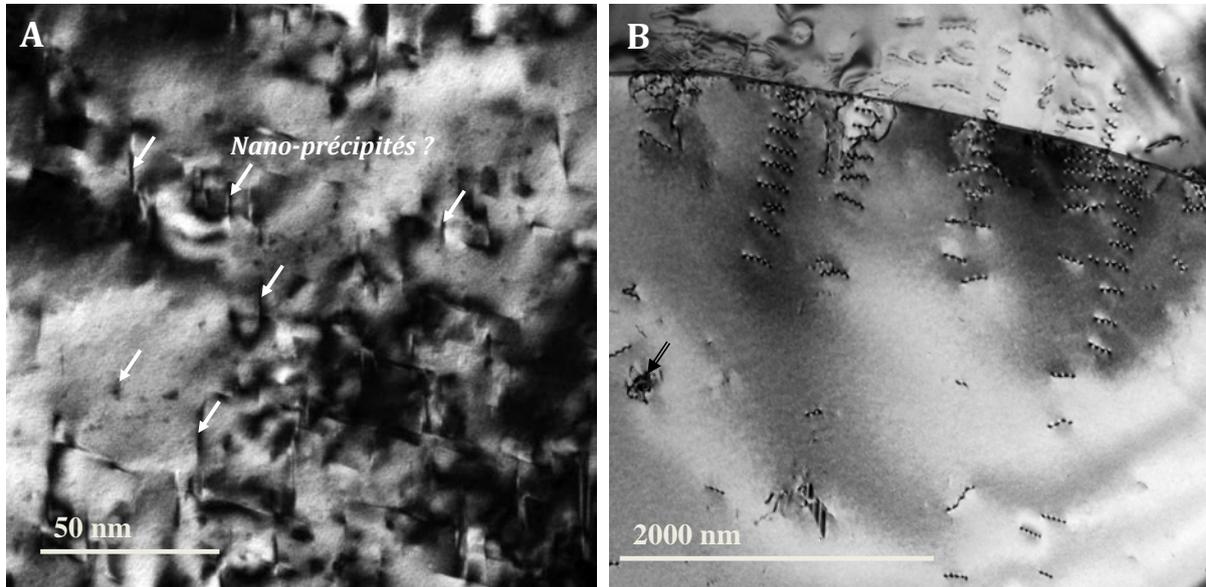


Figure 40 : Micrographie MET (A) de l'acier modèle de référence à l'état brut de laminage à froid (L50M0) et (B) de son état recristallisé L50M1 (L50M1).

II.3.3. CONTROLE DE LA TAILLE DES GRAINS

II.3.3.1. DESCRIPTION DES ESSAIS REALISES

Afin de se rapprocher de la microstructure du 15/15-Ti industriel en termes de taille de grains (20 - 60 μm), l'impact de deux paramètres de la gamme de fabrication décrite ci-dessus est étudié :

- Le rapport de réduction par laminage à chaud et à froid
- Le temps de maintien de l'hypertrempe à 1140°C

Les trois chemins de laminage A, B et C conduisent à une réduction totale du matériau de 97% passant d'une tôle de 20 mm d'épaisseur à 0,62 mm. Les taux de réduction à froid et à chaud varient. Ils sont donnés sur le schéma de la Figure 41. Le laminage A correspond à une réduction à froid de 79% contre 69% pour le B et 58% pour le C. Plus le laminage à froid est important, plus l'énergie stockée dans la microstructure et disponible pour entrainer la recristallisation est importante [42].

Trois durées d'hypertrempe ont été testées : 10 s, 2 min et 10 min. Ces essais n'ont pas été effectués dans le four à lampes utilisé pour les tôles finales, mais dans un four à induction sous vide, dont deux photos, avant et pendant le traitement thermique, sont données Figure 41. Les échantillons testés sont découpés dans les tôles à l'état M0 avec une dimension d'environ 12 x 8 x 0,6 mm. Il a cependant été nécessaire de souder au préalable deux échantillons ensemble, le four à induction n'étant pas assez

puissant pour chauffer un morceau d'acier aussi fin. La température est mesurée de manière très précise ($\pm 5^\circ\text{C}$) grâce à un thermocouple K directement soudé sur l'échantillon.

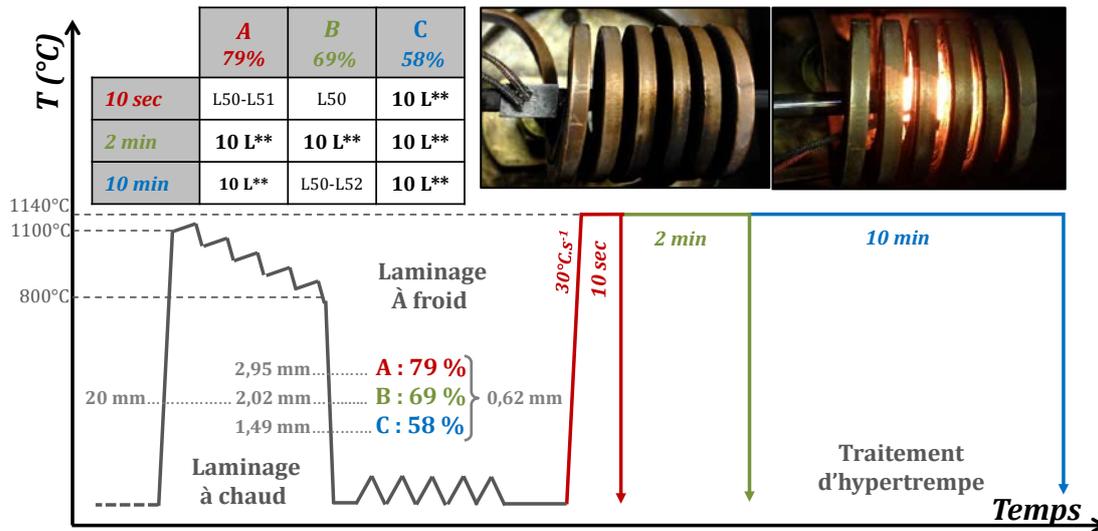


Figure 41 : Schéma des paramètres variables de la gamme de fabrication des matériaux modèles, tableau des essais réalisés pour chaque nuance et photos du four par induction utilisé pour ces essais.

L'ensemble des essais réalisés est résumé dans le tableau Figure 41. Seule la nuance de référence a subi les neuf combinaisons possibles. Pour les autres nuances, une durée de 2 min d'hypertrempe a été privilégiée car elle est proche de celle appliquée au 15/15-Ti industriel. Ainsi pour ce temps de maintien, les 3 laminages ont été testés. Enfin, l'ensemble des 10 nuances a également subi des recuits plus longs de 10 min après le laminage A et C.

Il a été choisi de ne pas faire varier la température d'hypertrempe bien que celle-ci ait une influence de premier plan sur la croissance des grains [42], [44], [48]. En effet des températures de recuit différentes entre les nuances auraient trop modifié la remise en solution de leurs carbures. Des incertitudes supplémentaires seraient alors apparues quant à l'interprétation de leur différence de comportement, hors et sous irradiation.

II.3.3.2. TAILLE DES GRAINS OBTENUE ET CHOIX DE LA GAMME

L'ensemble des 56 échantillons obtenus à l'issue de cette étude a subi une préparation métallographique adaptée pour révéler les grains. Des cartographies de ces grains ont été réalisées au feutre sur des calques et sont données en annexe C.2. A l'aide d'un logiciel d'analyse d'images (Visilog), la distribution des grains est alors mesurée. Les moyennes statistiques obtenues sont données en Figure 42. Les figures A et B représentent les tailles de grains de chacune des nuances après les trois chemins de laminage, respectivement pour une hypertrempe de 2 min et 10 min. Les figures C et D représentent les tailles de grains de chacune des nuances pour différents temps d'hypertrempe, respectivement après un laminage à froid de 79% et 58%. Les valeurs de taille de grains sont données en Annexes C.2.

On remarque que seuls des recuits de 10 min fournissent, pour toutes les nuances, des tailles de grains qui répondent aux valeurs visées. Cependant, il s'avère, et cela n'apparaît pas sur la Figure 42, que la taille des grains évolue vers une distribution hétérogène avec des longs temps de recuit. Ce constat est observable sur les cartographies en Annexes C.2. Cela témoigne d'une croissance anormale des grains, qui pourrait probablement être limitée en augmentant la température d'hypertrempe [42]. Pour limiter les distributions hétérogènes de taille des grains, un temps d'hypertrempe de 2 minutes a donc été sélectionné pour la fabrication des tôles finales.

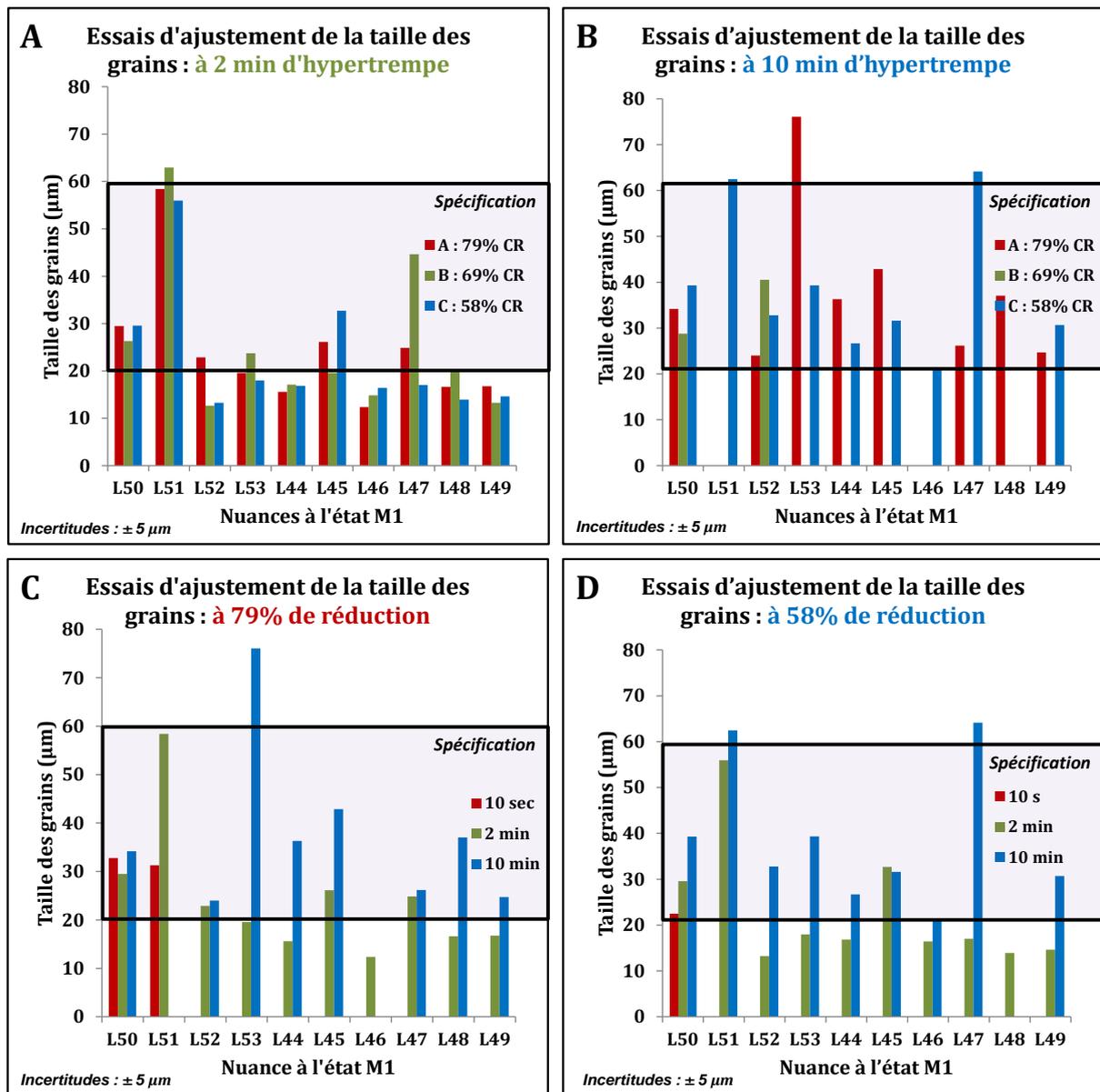


Figure 42 : Moyenne statistique de la taille des grains pour chaque nuance : (A et B) hypertrempe pendant 2 min ou 10 min après différents taux de laminage à froid et (C et D) hypertrempe pendant différents temps après un laminage à froid de 79% ou 58% de réduction.

Cependant, pour un recuit de 2 minutes, un changement du chemin de laminage ne suffit pas à faire varier la taille des grains pour répondre à la spécification. On ne remarque pas non plus d'évolution monotone de la taille des grains avec le chemin de laminage. Le chemin métallurgique A présente le meilleur compromis et a donc été sélectionné pour l'ensemble des nuances, à l'exception de L46 et L47

qui semblent montrer des microstructures plus homogènes, respectivement avec les chemins métallurgiques C et B. On suppose qu'une différence de laminage n'influe que sur la taille des grains et pas sur la dissolution des carbures.

Finalement, avec un laminage de 79% suivi d'une hypertrempe de 2 minutes, les tailles de grains obtenues sont, certes dans la fourchette basse des attentes, mais satisfaisantes pour notre étude comparative. La faible taille de grains obtenue dans nos essais pourrait trouver son explication par la rampe de montée en température très rapide : $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ c. De telles variations ont en effet un impact sur la recristallisation de la microstructure [24].

II.4. DESCRIPTON DE LA MATIERE

II.4.1. BILAN DE LA MATIERE A DISPOSITION

II.4.1.1. MESURE DES COMPOSITIONS CHIMIQUES DES ALLIAGES MODELES

La composition chimique massique de chaque coulée a été mesurée à partir des états M4 par ICP-OES (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry). Celles-ci sont reportées dans le Tableau 4.

Compositions des nuances modèles : mesures ICP-OES												
Nuances	C	Cr	Ni	Ti	Nb	P	Si	Mo	Mn	N	B	RS
L50	0.095	14.3	16	0.42	0.0059	0.04	0.83	1.5	1.5	0.0049	0.0079	1.06
L51	0.085	14.3	15.8	0.19	0.005	0.038	0.81	1.5	1.5	0.0053	0.0082	0.53
L52	0.086	14.6	15.9	0.58	0.0063	0.04	0.81	1.5	1.5	0.0026	0.0073	1.65
L53	0.088	14.4	15.5	0.44	0.0048	0.087	0.757	1.5	1.53	0.0051	0.0066	1.19
L44	0.092	14.4	15.9	0.44	0.0071	0.012	0.86	1.5	1.5	0.0038	0.0074	1.16
L45	0.09	14.7	15.9	0.42	0.0066	0.011	0.51	1.5	1.5	0.0043	0.0068	1.12
L46	0.09	14.3	16	0.21	0.43	0.033	0.8	1.5	1.5	0.0058	0.0078	1.11
L47	0.09	14.4	25.1	0.42	0.013	0.039	0.81	1.5	1.5	0.0034	0.0077	1.14
L48	0.091	14.3	25.2	0.2	0.42	0.039	0.81	1.5	1.5	0.0059	0.0069	1.06
L49	0.058	14.4	15.9	0.0087	0.9	0.039	0.82	1.5	1.5	0.02	0.0038	1.47

Tableau 4 : Mesures de composition chimique par ICP-OES sur chacune des 10 coulées modèles : état M4

Les couleurs utilisées sont les mêmes que pour la Figure 28 et permettent de repérer rapidement les variations de composition par rapport à L50 : nuance modèle de référence équivalente à la composition du 15/15-Ti industriel. Le rapport de stabilisation RS qui est défini comme le ratio atomique de titane et niobium par rapport au carbone et l'azote, est donné dans la colonne de droite.

Les compositions spécifiées ont été atteintes avec une bonne précision. On note quelques divergences avec les spécifications. La teneur en titane mesurée est proche de 0,42 - 0,44 % au lieu de 0,4 % spécifiée. Cela a pour effet d'augmenter légèrement le rapport de stabilisation. Aussi, le taux de carbone s'élève seulement à 0,058 % massique dans la nuance stabilisée au niobium (L49), au lieu de 0,090 % dans les autres nuances. Cette différence pourrait réduire sa résistance au gonflement. Sa teneur en azote est également quatre fois supérieure aux autres nuances, ce qui cette fois, pourrait jouer en faveur d'une augmentation de la résistance au gonflement (§ I.4.2.3.3).

II.4.1.2. MATIERE ET PLAN DE DECOUPE

Pour chacune des 10 nuances modèles (L**), le lingot (M4) est conservé, ainsi qu'une petite dizaine de tôles d'un mètre de long à l'état brut de laminage à froid (M0). Le traitement d'hypertrempe étant délicat à réaliser, seul deux tôles par nuance, d'environ 220 x 105 mm, ont été élaborées (photo en Figure 39B) : une à l'état brut de trempe (M1) et une écrouie à 20% (M2). Un schéma du plan de prélèvement

des échantillons sur ces tôles est donné en Figure 43. Ce schéma permet de repérer l'emplacement des échantillons sur la tôle.

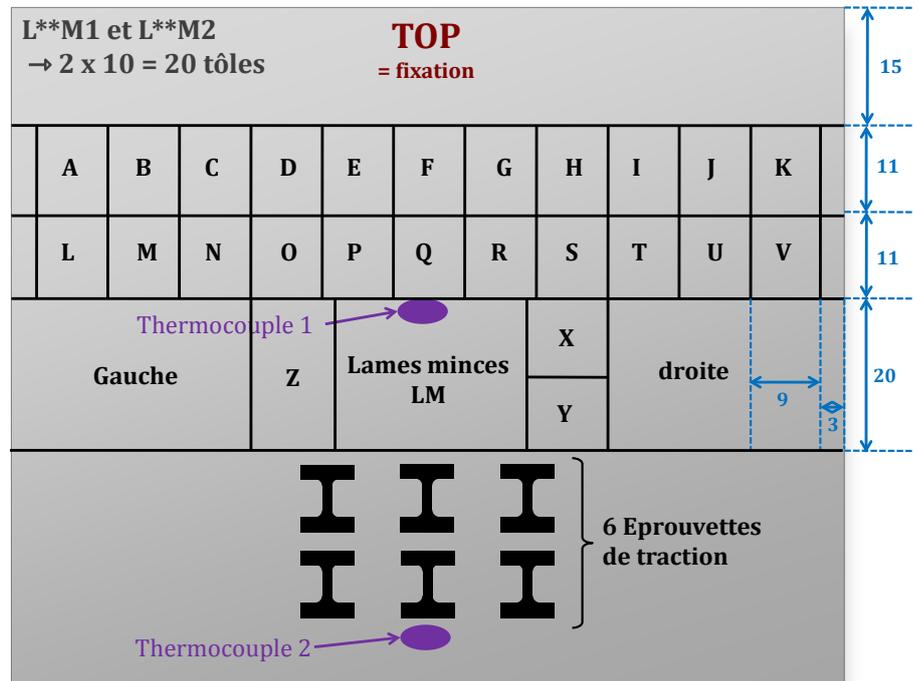


Figure 43 : Schéma de découpe des 10 tôles (L**) à l'état M1 et des 10 tôles (L**) à l'état M2.

La température n'est pas complètement homogène sur toute l'étendue de la plaque. Il est possible que la température spécifiée ne soit pas atteinte sur les bords de la plaque comme en témoigne la Figure 44. Comme l'asservissement de la puissance du four est réglé sur le thermocouple 1, c'est autour de celui-ci que la température est la mieux contrôlée. La zone qui présente la température la plus homogène et proche de la rampe spécifiée se situe entre le thermocouple 1 et 2. C'est donc là qu'ont été prélevées les lames minces à l'état M1 et M2, ainsi que des éprouvettes de traction. Les vieillissements des états M6 ont été réalisés sur des morceaux de tôle prélevés strictement au même emplacement sur chaque plaque. Ceux-ci sont donnés dans le Tableau 5. Il est alors possible de comparer de manière pertinente deux nuances ou deux états (M1 ou M2) ayant subi les mêmes recuits.

Etats M6	600°C	650°C	700°C
5 h	S	O	P
50 h	H	D	F
500 h	G	E	R
2000 h		Y	

Tableau 5 : Revenus réalisés pour les états M6 et M6' sur chacune des 10 nuances et emplacements associés sur les tôles (Figure 43)

II.4.1.3. LES MICROSTRUCTURES OBTENUES

Un contrôle des microstructures est présenté en Figure 44. L'échantillon prélevé en position A présente des grains beaucoup plus petits que la taille attendue ($< 10 \mu\text{m}$). Ce constat est la preuve que la température à cet emplacement n'a pas atteint les 1140°C imposés. Situé en bord de plaque (Figure 43), il est moins exposé aux lampes du four et chauffe moins rapidement.

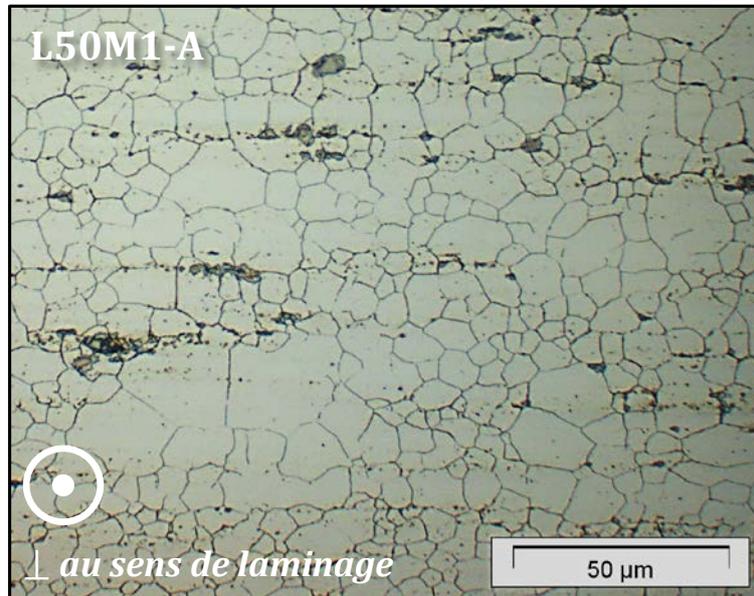
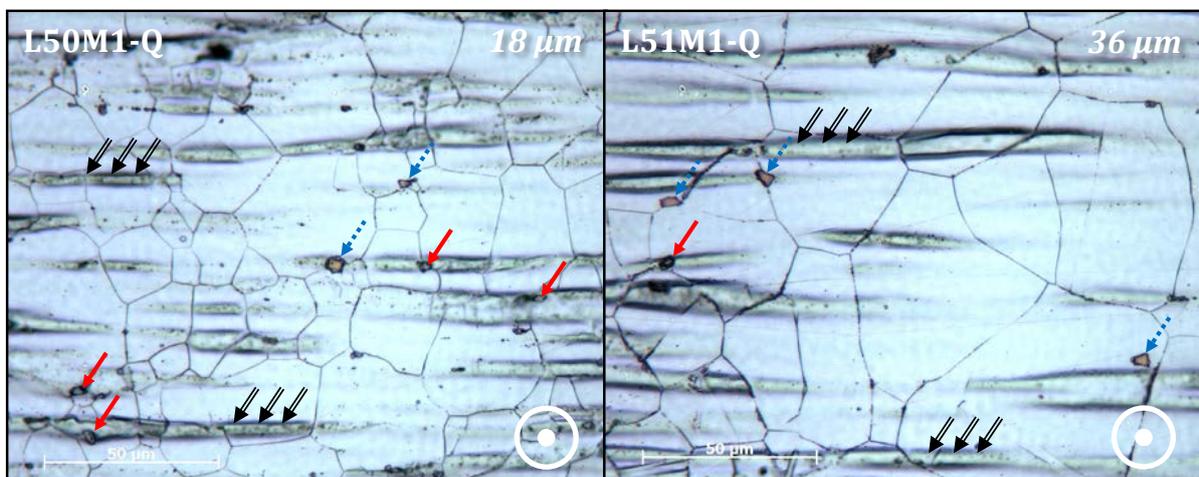
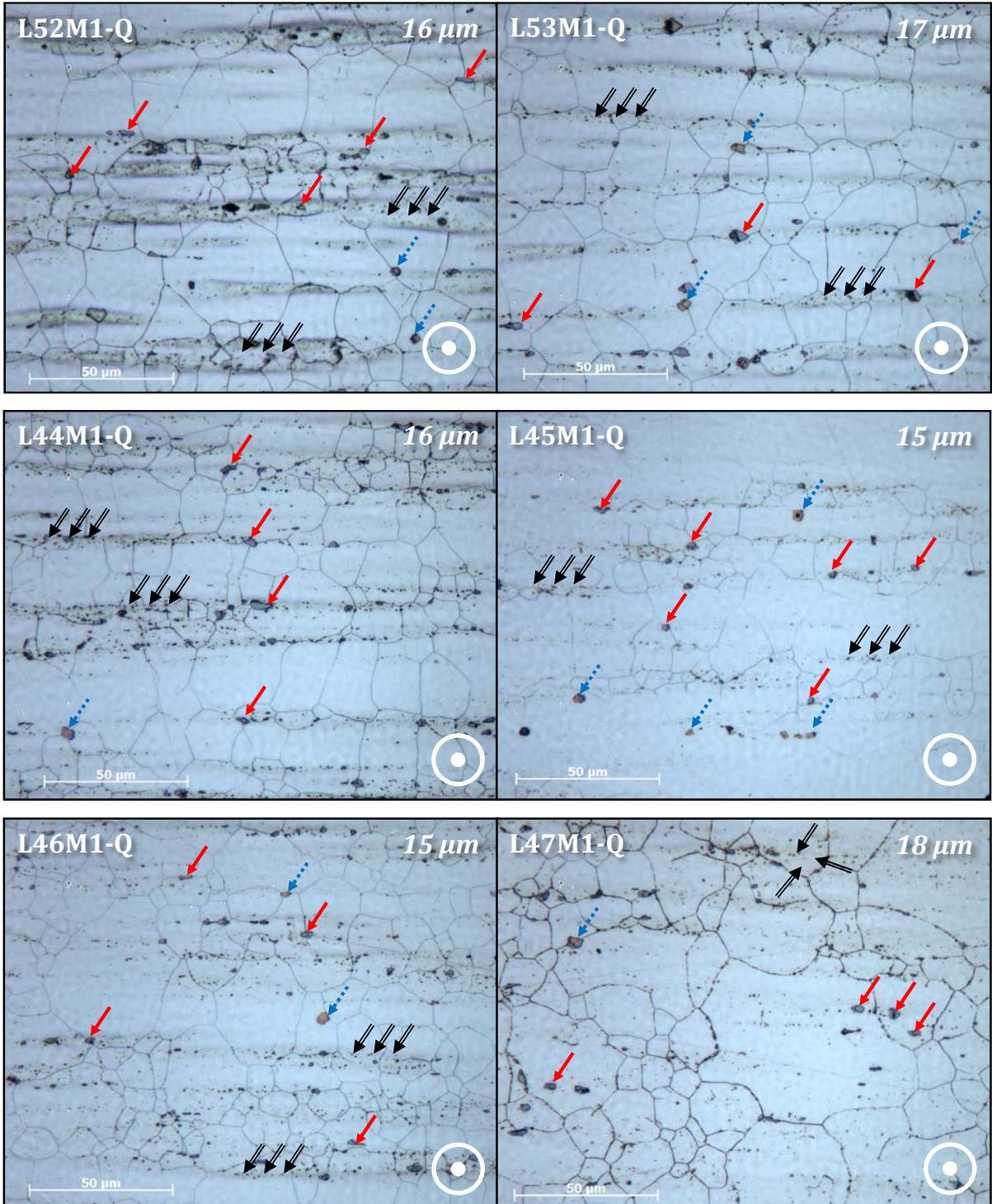


Figure 44 : Microstructure des échantillons prélevés en position A sur la tôle L50M1.

L'évolution de la taille des grains avec la température augmente de manière linéaire [42], [44], [48]. Par conséquent, il sera nécessaire d'être prudent quant à l'interprétation des résultats futurs obtenus sur les échantillons O, D, H et S qui pourraient avoir des grains légèrement plus petits que ceux escomptés.

La Figure 45 illustre les microstructures des tôles finales, perpendiculaires au sens de laminage observées au microscope optique pour chacune des nuances à l'état M1.





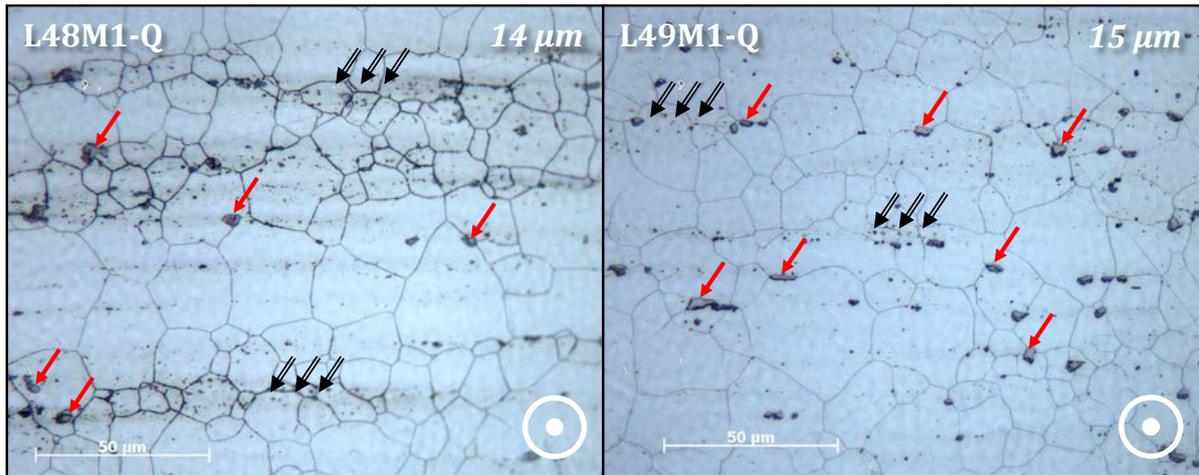


Figure 45 : Microstructure des tôles (10 nuances L**) à l'état M1 : échantillon Q (Figure 43)

La taille de grain n'est pas modifiée après écrouissage à 20% (état M2). Ces micrographies ont toutes été réalisées sur l'échantillon en position Q qui se situe juste au-dessus du thermocouple de contrôle (Figure 43). On est donc sûr que la température d'hypertrempe en position Q était celle imposée (1140°C).

Concernant les tailles des grains, elles sont légèrement inférieures à celles obtenues dans les mêmes conditions dans le four de dilatométrie, lors des essais précédents (§ II.3.3.1). Cette différence n'est pas expliquée. Aussi, en comparaison avec les essais précédents, des écarts plus faibles de la taille de grains sont à noter entre les différentes nuances. Cet aspect est très satisfaisant dans la démarche comparative qui est adoptée dans cette étude. Finalement, bien que légèrement inférieure aux spécifications, c'est une taille de grains similaire dans l'ensemble des alliages modèles qui est recherchée.

Concernant les inclusions, les trois familles de précipités primaires sont observées dans tous les alliages. Ils sont pointés dans la Figure 45 avec le même formalisme que pour la Figure 37 : TiN (flèches rouges), (Ti,Mo)CN ou Ti_2CS (flèches bleues pointillées) et fins (Ti,Mo)C (doubles flèches noires). Bien que légèrement plus grossiers dans la nuance appauvrie en titane (L51), ces précipités primaires ne dépassent pas 5 μm (pour les grossiers) et 50-100nm (pour les fins). Ils sont donc plus petits et plus nombreux que dans le 15/15-Ti industriel. Ce constat est visuel et aucune distribution n'a été mesurée pour ces précipités. Néanmoins, si elle est confirmée, cette différence de distribution pourrait venir d'une plus grande vitesse de refroidissement des coulées pour nos alliages modèles.

II.4.2. UNE MICROSTRUCTURE HETEROGENE

Si l'on compare les microstructures des matériaux modèles élaborés (Figure 45) avec la microstructure de l'acier industriel (Figure 37), on note des hétérogénéités dans les aciers de notre étude : des hétérogénéités de taille de grain à mettre en regard des hétérogénéités de répartition de précipités. En effet, des bandes plus riches en précipités présentent souvent des grains plus fins. Elles s'alternent avec des bandes moins riches en précipités qui présentent des grains plus gros. Cette caractéristique est particulièrement visible pour les échantillons L52M1-Q et L44M1-Q (Figure 45).

Cependant, on note également que les bandes riches en précipités ont été plus creusées par l'attaque chimique, et donc les précipités mieux révélés. On pourrait donc imaginer que c'est une cause possible de la surconcentration de précipités observée. Cette hypothèse est cependant écartée suite à une analyse à la microsonde de Casting présentée en Figure 46 sur l'acier modèle de référence L50M1. En effet, la surface de l'échantillon alors utilisée, qui n'est pas attaquée chimiquement, est parfaitement plane et la figure B montre à nouveau des bandes « blanches » enrichies en titane (présence de carbure de titane). Un profil de mesure de composition est effectué perpendiculairement à ces bandes et le résultat est donné en figure A. On y retrouve la teneur des éléments majeurs, le Cr et le Ni pour lesquels l'échelle est reportée à droite et la proportion du Mo, Mn, Si, et Ti, reportée sur l'échelle de gauche. L'ensemble de ces éléments d'addition a ségrégré conjointement. Les zones enrichies correspondent aux bandes contenant une forte densité de précipités, et les zones appauvries aux bandes dénudées de précipités. Les ségrégations sont donc sans doute la cause de la microstructure hétérogène.

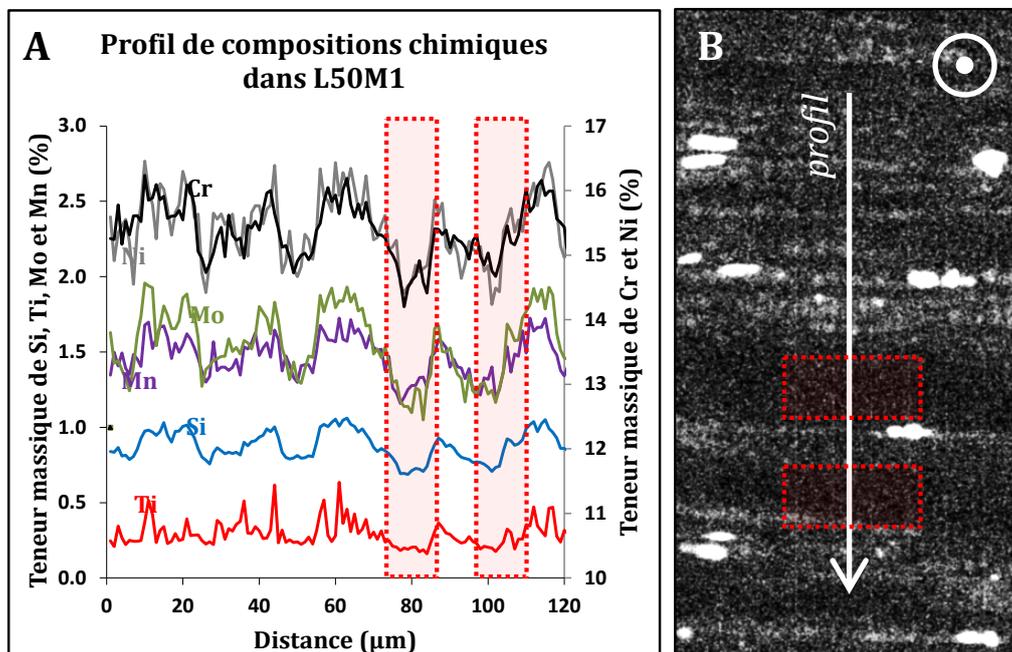


Figure 46 : (A) Profil des compositions perpendiculaire au sens de laminage de L50M1 (15/15-Ti) réalisé avec une microsonde de Casting ; (B) Micrographie chimique du titane correspondante.

En Figure 47, est illustrée une hypothèse pour expliquer l'origine des hétérogénéités constatées dans tous les alliages modèles élaborés. Lors de la solidification de la coulée, la ségrégation des éléments d'addition de la phase solide à la phase liquide s'opère naturellement, ceux-ci ayant toujours une solubilité supérieure en phase liquide. Au centre de la coulée, la solidification s'effectue avec des grains équi-axes. Le grain solidifié grossit petit à petit dans une phase liquide en rejetant dans celle-ci des éléments d'addition.

Lorsque tout le matériau est solidifié, il est alors fortement enrichi en solutés aux alentours de ces joints de grains. Lorsque la température permet la précipitation de carbures, c'est donc dans cette zone que la précipitation est la plus importante. Ce scénario concorde avec la microstructure de l'état brut de laminage à chaud prise parallèlement au sens de laminage (Figure 47). On peut observer des précipités qui pourraient délimiter les anciens grains de solidification de la coulée. Ces grains sont ensuite étirés par le laminage à chaud.

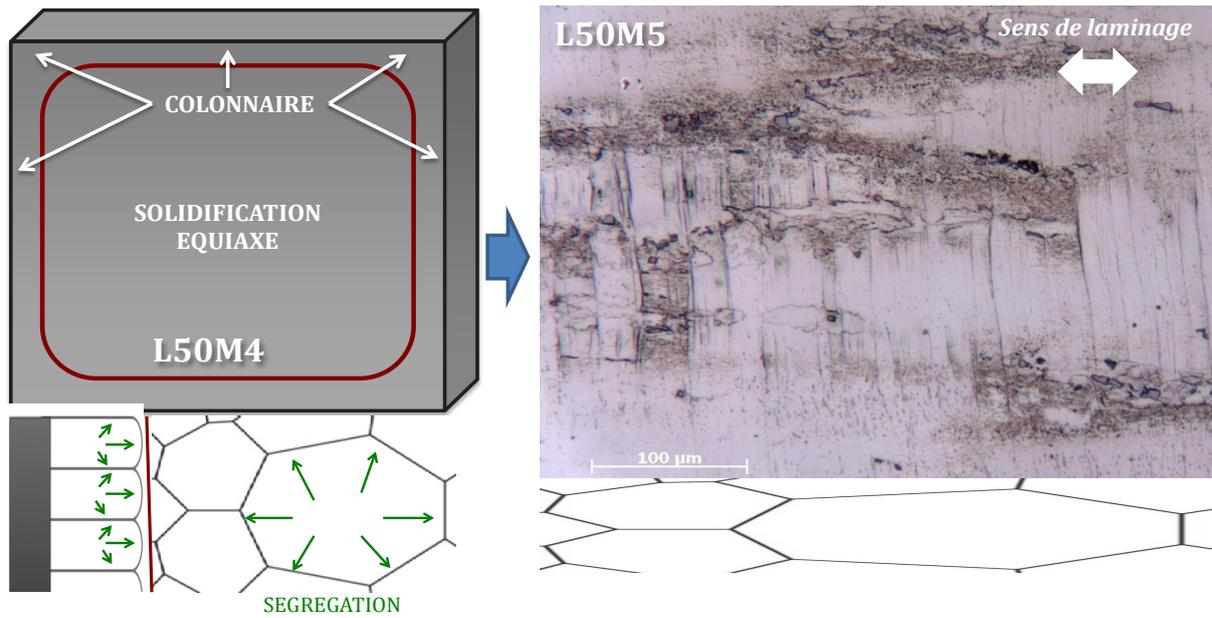


Figure 47 : Schéma d'hypothèse de l'origine des hétérogénéités

Dans le 15/15-Ti fabriqué industriellement, de telles hétérogénéités ne sont pas constatées. Les coulées industrielles sont soumises à une double fusion, à des traitements d'homogénéisation plus longs et à des corroyages plus importants, ce qui permet d'obtenir un acier plus homogène.

II.5. CONCLUSIONS

Dans le but de mieux comprendre les mécanismes de formation des cavités dans les aciers austénitiques avancés sous irradiation, des matériaux modèles ont été élaborés. Ils se composent de 10 nuances (L44 -> L53) ayant des variations de composition en titane, nickel, phosphore, silicium et niobium par rapport à la composition de référence d'un 15/15-Ti industriel (alliage L50). Pour chaque nuance, 4 microstructures modèles ont été conçues dans le but de mettre en évidence le rôle des dislocations, des nano-précipités, des éléments en solution et de la composition de la matrice sur le gonflement.

Ces matériaux modèles ne sont pas fabriqués sous formes de tubes comme les aciers industriels, mais sous forme de tôles. Une succession de laminages et traitements thermiques simule le cycle de fabrication complexe des 15/15-Ti industriels. Ces étapes ont été soumises à des essais d'optimisation et l'ensemble des matériaux a pu être conçu conformément aux valeurs visées. Les tailles de grains et les inclusions observées dans nos alliages modèles sont légèrement inférieures à celles de la référence industrielle, mais tout à fait satisfaisantes pour notre étude comparative.

Enfin, un certain nombre de pistes d'amélioration du cycle de fabrication modèle ont été proposées. En effet, des hétérogénéités de microstructure pourraient probablement être réduites par un traitement d'homogénéisation plus long ou une coulée en double fusion. De plus, une attention particulière est à porter sur le traitement d'hypertrempe dont une étude est présentée en annexe A.

CHAPITRE III

CARACTERISATION DES MATERIAUX MODELES ELABORES

Dans ce chapitre sont présentés les résultats des caractérisations hors irradiation de la matière élaborée. Cette étude servira de support pour l'analyse des microstructures irradiées (Chapitre V). Une première partie traite de l'analyse des tailles de grains obtenues après les traitements d'hypertrempe. Des analyses de la précipitation sont ensuite présentées. Puis, différentes méthodes sont utilisées pour mesurer la teneur en titane et niobium en solution solides dans les états métallurgiques élaborés. Ces études permettront de sélectionner les matériaux à irradier. Ce chapitre se termine par un bilan des propriétés des microstructures modèles.

III.1.	CROISSANCE DES GRAINS.....	92
III.1.1.	MECANISMES DE CROISSANCE DES GRAINS	92
III.1.2.	EXPERIENCES ET TRAITEMENT DES DONNEES	93
III.1.3.	CINETIQUE DE CROISSANCE DES GRAINS.....	95
III.1.4.	INFLUENCE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE SUR LA TAILLE DES GRAINS.....	97
III.2.	PRECIPITATION.....	102
III.2.1.	IDENTIFICATION DES PRECIPITES	102
III.2.2.	ETUDES DES NANO-CARBURES MC : EXPERIENCES ET TRAITEMENT DES DONNEES ...	106
III.2.3.	CINETIQUE DE CROISSANCE DES NANOPRECIPITES	111
III.2.4.	INFLUENCE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE SUR LA NANO-PRECIPITATION.....	113
III.3.	ELEMENTS EN SOLUTION SOLIDE	118
III.3.1.	TENEURS EN TI ET NB DANS LES ETATS SANS NANO-MC.....	118
III.3.2.	TENEURS EN TI ET NB DANS LES ETATS QUI CONTIENNENT DES NANO-MC (M6)	123
III.4.	BILAN SUR LES PROPRIETES DES MICROSTRUCTURES MODELES.....	131
III.5.	BILAN DU CHAPITRE	135

III.1. CROISSANCE DES GRAINS

Pour satisfaire les valeurs visées en termes de taille de grains, un grand nombre d'essais d'hypertrempe ont été réalisés sur les 10 alliages modèles. Lors de ces traitements thermiques, on constate une augmentation de la taille des grains. Un exemple est donné Figure 48 où l'on peut observer la microstructure de l'alliage modèle de référence L50 (équivalent 15/15-Ti industriel) avant et après l'hypertrempe.

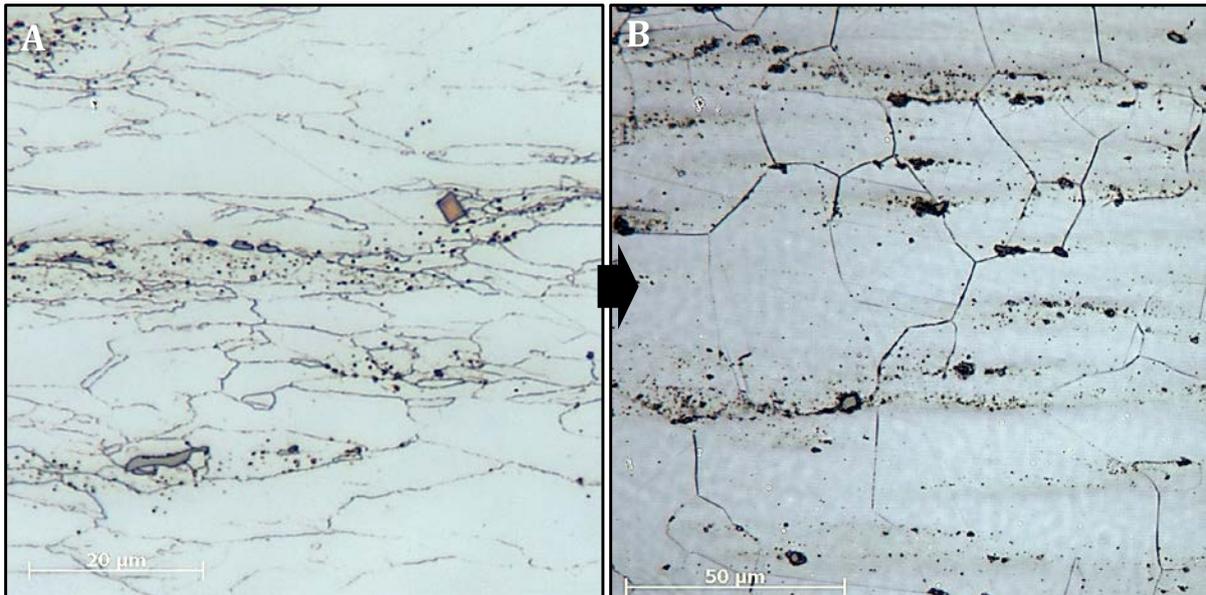


Figure 48 : Effet de l'hypertrempe sur la taille des grains : micrographies optiques de l'alliage L50 (A) avant le traitement thermique l'hypertrempe (1140°C pendant 2 min) et (B) après l'hypertrempe.

Bien que le but premier de ces essais reste la définition du cycle de fabrication (§ II.3.3), certaines différences de taille de grains peuvent être observées et discutées.

III.1.1. MECANISMES DE CROISSANCE DES GRAINS

Les mécanismes qui mènent à ces microstructures (Figure 48B) peuvent-être décomposés en deux étapes, qui sont chronologiquement la germination des grains, puis leur croissance.

La germination de nouveaux grains s'observe lors de la recristallisation de la microstructure. Elle est le résultat d'une recombinaison des dislocations qui forment des cellules restaurées. Certaines cellules vont alors être les germes de nouveaux grains qui vont croître. Les sites de germination se situent préférentiellement sur les sous-joints de grains, les particules volumineuses ou les macles. Par exemple, dans le 15/15-Ti industriel, quand le taux de laminage à froid augmente, le nombre de macles augmente ce qui génère davantage de sites de germination pour des nouveaux grains.

La croissance des grains dD/dt peut se décrire de la façon simplifiée suivante :

$$\frac{dD}{dt} = MP_{tot} \quad (8)$$

Où M ($m^4 \cdot J^{-1} \cdot s^{-1}$) est la mobilité des joints de grains qui suit une loi d'Arrhenius. Le bilan des forces auxquelles sont soumis les joints de grains lors de leur croissance est donné dans l'équation ci-dessous.

$$P_{tot} = P_R + P_S - P_{pin} - P_{SD} \quad (9)$$

Où les termes de cette expression sont définis de la manière suivante [24], [201], [202]:

$$P_R = \mu * b^2 * \frac{\Delta\rho}{2} \quad (10)$$

$$P_S = 4 \frac{\gamma}{D} \quad (11)$$

$$P_{pin} = \frac{3}{2} * \frac{\gamma * f}{R} \quad (12)$$

P_R est la force motrice volumique en $N \cdot m^{-3}$. Elle dépend du module de cisaillement μ en Pa, du vecteur de burger b et de la différence $\Delta\rho$ de densité de dislocations en m^{-2} de chaque côté du joint de grains. Ce dernier va se déplacer des faibles vers les fortes densités de dislocations. Les dislocations représentent un excès d'énergie que le système cherche à diminuer. P_S est la deuxième force motrice pour la croissance des grains. En grossissant, les grains augmentent leur rayon de courbure $D/2$ et diminue leur pression de surface P_S , avec γ ($J \cdot m^{-2}$) l'énergie de surface. Ainsi, les petits grains vont disparaître au bénéfice des plus gros.

Contrairement aux deux précédentes, P_{pin} et P_{SD} sont des forces de freinage pour la croissance des grains. P_{pin} résulte de l'épingleage des joints de grains par les précipités. Le modèle de Smith et Zener en 1948 est celui explicité équation (12). R est le rayon des précipités et f leur fraction volumique. A fraction volumique équivalente, plus la distribution de précipités est fine, plus cet épingleage est efficace. P_{SD} est la force de freinage provoquée par le drainage de certains éléments d'addition en solution solide. Cet effet est souvent négligé devant P_{pin} . Lorsque la force totale P_{tot} est égale à zéro, les grains cessent de croître.

III.1.2. EXPERIENCES ET TRAITEMENT DES DONNEES

Tous les essais d'hypertrempe ont été réalisés à 1140°C. 3 temps de maintien et 3 taux d'écrouissage ont été appliqués sur la nuance de référence L50. Pour les 9 autres alliages, toutes ces conditions n'ont pas été testées. Les 56 essais effectués sont résumés dans le Tableau 6 (ou Cf. Figure 41).

	A 79%	B 69%	C 58%
10 sec	L50-L51	L50	L50
2 min	10 L**	10 L**	10 L**
10 min	10 L**	L50-L52	10 L**

Tableau 6 : Résumé des 56 essais d'hypertrempe réalisés sur les nuances L** (** = [44,53]).

Une métallographie perpendiculaire au sens de laminage a été effectuée sur chacun des échantillons. La surface a été polie au papier abrasif puis attaquée à l'acide oxalique pour révéler les joints de grains. Les micrographies obtenues étant difficilement traitables directement par un logiciel d'analyse d'images (Visilog), les grains ont d'abord été dessinés au feutre sur des calques. Ces cartographies sont données en annexe C.2 et un exemple est observable Figure 49A pour l'acier L47, laminé à 79% puis hypertempéré avec un temps de maintien à 1140°C pendant 2 minutes.

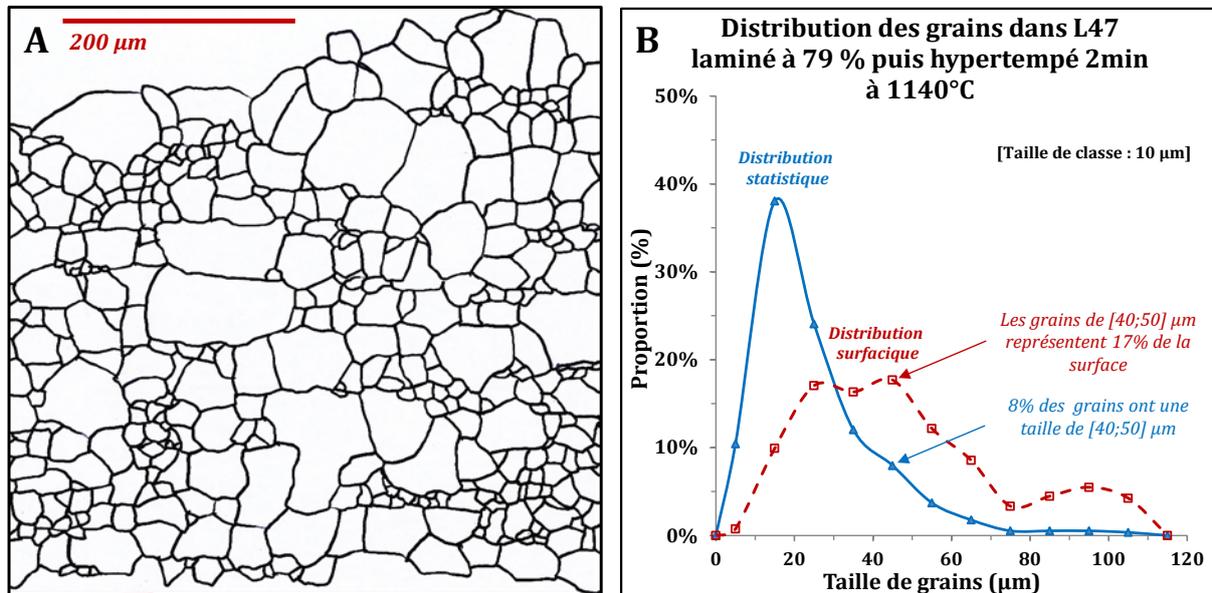


Figure 49 : (A) Cartographie des grains dans la nuance L47 (15/25-Ti) laminé à 79% puis hypertempéré à 1140°C pendant 2 minutes ; (B) Distribution statistique et surfacique de la taille des grains dans l'échantillon concerné

Pour calculer la taille des grains, la surface de chaque grain est mesurée puis assimilée à un diamètre équivalent D d'un disque de cette surface. Deux tailles de grains moyennes peuvent alors être calculées. La moyenne statistique D_g est la somme des tailles de grains divisée par leur nombre, tandis qu'on définit une moyenne surfacique de la façon suivante :

$$D_s = \sum_i \left[\frac{S_i}{S_{tot}} * D_i \right] \quad (13)$$

Chaque grain est alors pondéré par sa surface S_i . Les distributions des deux modes de calcul sont donnés en Figure 49B pour l'exemple de la cartographie donnée : en trait bleu plein, la distribution statistique et en trait rouge pointillé, la distribution surfacique. La signification de ces valeurs est différente. Ainsi, on peut lire de la distribution statistique que 8% des grains ont une taille comprise dans l'intervalle [40 ; 50] μm alors que la distribution surfacique nous informe que des grains d'une telle taille représentent 17% de la surface.

Dans la suite, on préférera l'approche surfacique (11) qui est plus sensible à des variations de distributions hétérogènes des grains. Cette hétérogénéité est en effet remarquée dans beaucoup de microstructures obtenues et témoigne souvent d'une croissance anormale (ou recristallisation secondaire [42]). Celle-ci est le plus souvent attribuée à la dissolution de carbures et donc à la perte locale de force

d'épinglage qui provoque le grossissement préférentiel de certains grains [42], [203]. Mandela attribue davantage la croissance anormale à une augmentation des inhomogénéités des distributions de contraintes, associées à celle des dislocations ($\Delta\rho$) [204].

III.1.3. CINETIQUE DE CROISSANCE DES GRAINS

Sur la Figure 50, on peut observer l'évolution de la taille des grains dans l'alliage de référence L50 en fonction de la durée d'hypertrempe, pour les trois différents taux de laminage à froid (CR = A, B ou C). Les courbes bleues, vertes et rouges représentent l'évolution de la taille des grains après un taux de laminage à froid croissant, respectivement de 58%, 69% et 79%. On remarque alors que :

- La taille des grains augmente avec le temps de maintien : c'est la croissance des grains
- La cinétique de croissance varie avec le taux d'écroissage. Quand le taux de laminage est élevé, la taille des grains finale est obtenue rapidement et évolue peu avec le temps (carrés rouges).

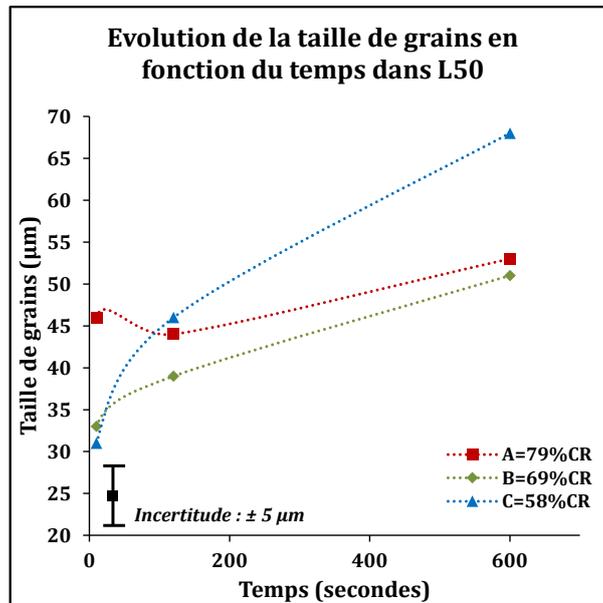


Figure 50 : Evolution de la taille des grains dans l'échantillon L50, (A) en fonction de la durée de l'hypertrempe et (B) en fonction du taux de laminage à froid avant hypertrempe.

Discussion :

Si le taux de laminage à froid augmente, la quantité d'énergie stockée dans la matrice augmente. Dans le modèle présenté, il n'y a pas de raison de penser que P_S , P_{pin} et P_{SD} puissent varier (9). Le taux de laminage à froid agit uniquement sur $\Delta\rho$ et donc sur P_R (10).

Dans le cas présent, l'augmentation de la taille de grains est en réalité fortement due à une croissance anormale des grains. C'est-à-dire à la croissance préférentielle de certains grains par rapport aux autres. Or, plus le taux de laminage est faible, plus la croissance des grains est importante entre 2 min et 10 min de temps de maintien (Figure 50). On pourrait donc penser qu'une diminution du taux de laminage à

froid pourrait favoriser la croissance anormale. Feng observe également la même tendance sur des aciers micro-alliés [203]. Une étude de Mandal montre que la croissance anormale sur un acier D9 (similaire à nos aciers modèles) est très liée à l'hétérogénéité de contrainte, et donc à $\Delta\rho$ du matériau. Finalement, Courtin remarque sur le 15/15-Ti industriel, que l'augmentation du taux de laminage à froid pourrait conduire à des grains plus petits [44].

Une étude plus approfondie impliquant des analyses EBSD est nécessaire pour comprendre les mécanismes mis en jeu, d'autant plus qu'il a été souligné (Figure 42), que l'effet d'une augmentation du taux de laminage à froid sur la taille des grains était non monotone et différait suivant les alliages.

Sur la Figure 51 est proposée une étude du suivi calorimétrique de l'échantillon L50M0 (15/15-Ti) pendant la montée en température de l'hypertrempe. Cette expérience a été effectuée pour révéler les différents mécanismes qui opèrent pendant le chauffage du traitement d'hypertrempe. Deux taux de laminage ont été testés, A=79% (traits pleins) de réduction et B=58% (traits pointillés) ; et deux vitesses de chauffe, $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ (en rouge) étant la rampe utilisée pour la fabrication des matériaux de cette étude, et une vitesse plus faible de $6,6^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ pour s'approcher des conditions plus industrielles.

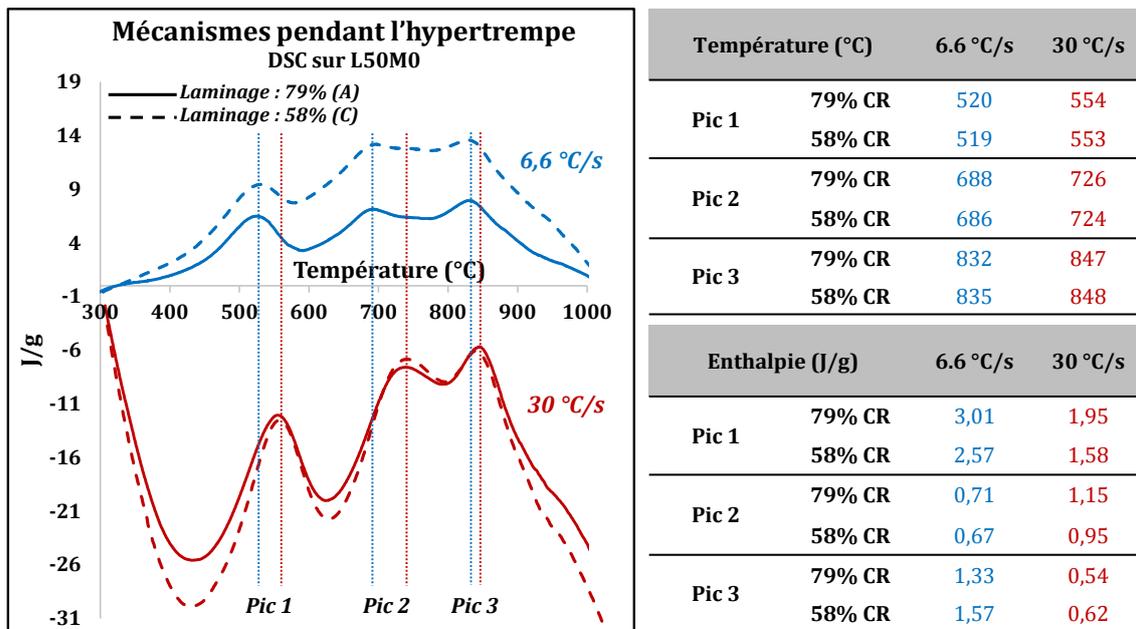


Figure 51 : Analyses de DSC sur l'échantillon L50M0 (brut de laminage à froid) pour 2 taux de réduction de laminage à froid et 2 vitesses de chauffe.

Dans chaque condition, 3 pics exothermiques sont remarqués. Tripathy observe un comportement proche dans une étude similaire qu'il a réalisée sur un acier D9 [24]. Il associe alors, dans l'ordre croissant de température, les 3 pics à la restauration partielle des dislocations entre 500°C et 600°C (Pic 1), puis une recristallisation (pic 3) à 850°C . Le pic 2 n'est cependant pas observé par Tripathy. L'augmentation de la vitesse de chauffe retarde l'apparition des pics exothermiques mais le taux de laminage à froid (A ou B) ne semble pas avoir beaucoup d'impact sur la cinétique des mécanismes qui opèrent.

Finale­ment, une croissance des grains est observée lors du traitement thermique d’hypertrempe. Le taux de laminage à froid influe sur celle-ci. Il pourrait davantage agir sur la répartition de la déformation plastique (variation de $\Delta\rho$) plutôt que sur les cinétiques de recristallisation.

III.1.4. INFLUENCE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE SUR LA TAILLE DES GRAINS

Dans cette partie, on s’intéresse à l’effet de la composition chimique sur la taille de grains. Toutes les tailles de grains présentées ont été mesurées sur des échantillons ayant subi le même traitement d’hypertrempe : 2 minutes à 1140°C. Les trois taux de laminages (CR = A, B et C) ont été testés pour chaque alliage. 4 effets sont présentés et discutés :

- L’effet de la teneur en élément stabilisant (titane)
- L’effet de la nature du stabilisant (titane ou niobium)
- L’effet de la teneur en phosphore et en silicium
- L’effet d’un enrichissement en nickel

Effet de la teneur en titane (élément stabilisant) :

La Figure 52A montre la taille de grains en fonction du taux de titane dans l’alliage pour trois taux de laminage différents. En Figure 52B, sont détaillées les distributions de grains pour le cas du laminage C=58%. Enfin, les cartographies des échantillons concernés L51, L50 et L52 sont données pour un taux de laminage de B=69%. La taille des grains diminue fortement et linéairement avec le taux de titane pour une teneur en carbone constante de 0,09% (le rapport de stabilisation augmente). Ce comportement est observé quel que soit le laminage à froid (A, B ou C) subit par le matériau.

Ce comportement peut-être expliqué par l’épinglage des joints de grains pas les TiC. D’après les calculs thermodynamiques réalisés dans le chapitre précédent (§ I.1), la fraction volumique de TiC à 1140°C évolue de manière croissante avec le taux de titane : de 0,32% dans L51 à 0,64% dans L50 et à 0,81% dans L52 (Figure 32). La diminution linéaire de la taille de grains avec le taux de titane peut donc s’expliquer par l’augmentation de la force d’épinglage P_{pin} qui est proportionnelle à la fraction volumique de précipités. Pour compléter l’analyse, il serait intéressant de mesurer la fraction volumique de précipités primaires dans chacun des alliages.

Un effet similaire d’augmentation du taux d’éléments stabilisateurs a déjà été observé sur des aciers micro-alliés [205]–[208]. Sur des aciers micro-alliés stabilisés cette fois au niobium, Maalekian montre que la variation de fraction volumique de précipités suffit à justifier l’évolution de la taille des grains par l’effet d’épinglage des joints de grains [202].

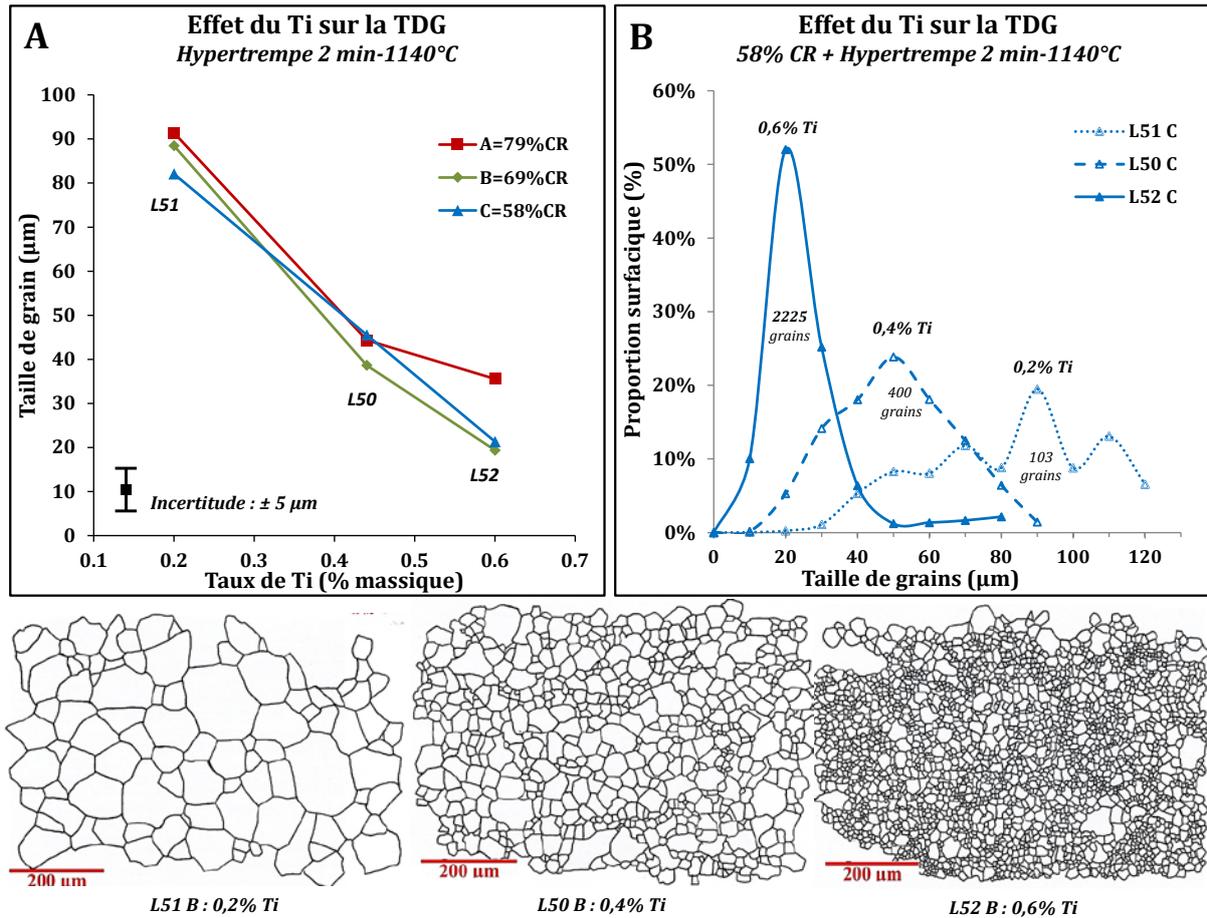


Figure 52 : (A) Taille des grains en fonction du taux de titane pour 3 taux de laminage différents ; (B) Distributions de la taille des grains pour trois taux de titane avec un laminage C=0,58% ; cartographie des grains après hypertrempe pour un laminage à froid B=0,69%.

Effet de la nature du stabilisant (titane ou niobium):

La Figure 53A montre la taille de grains en fonction du taux de niobium dans l’alliage pour trois taux de laminage différents. Dans L50 (0,4Ti), L46 (0,2Ti/0,4Nb) puis L49 (0,8Nb), le titane est en fait progressivement remplacé par le niobium avec un rapport de stabilisation constant. En Figure 53B, sont détaillées les distributions cumulées de la taille des grains.

On observe clairement une forte diminution de la taille de grains en présence de niobium, et ceci, quel que soit le taux de laminage à froid avant l’hypertrempe. Cette diminution est très importante entre L50 (0,4% Ti) et L46 (0,2% Ti-0,4% Nb) avec une taille de grains presque divisée de moitié. Elle ne varie en revanche presque pas entre un acier doublement stabilisé (L46) et stabilisé uniquement au niobium (L49). Sur les distributions cumulées (Figure 53B), seule la distribution de la nuance L50 (traits pleins) ne contenant pas de niobium, n’est pas décalé vers les petits grains (vers la gauche). Cette observation est à nouveau visible quel que soit le taux de laminage à froid (A,B ou C).

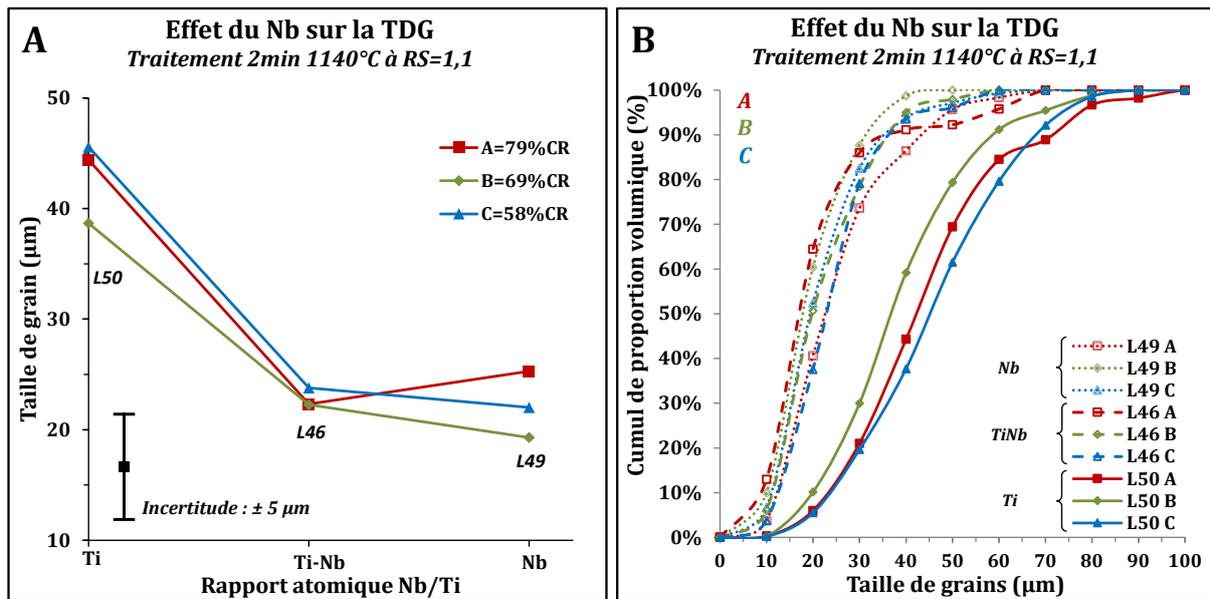


Figure 53 : (A) Taille des grains en fonction de la nature du stabilisant (Ti, TiNb ou Nb) pour 3 taux de laminage différents ; (B) Distributions cumulées correspondantes de la taille des grains.

Le niobium est encore plus efficace que le titane pour diminuer la taille des grains. A nouveau, ces résultats peuvent être interprétés par une force d'épinglage qui augmente en présence de niobium. La présence du niobium stabilise en effet les MC. Les calculs de thermodynamique du chapitre II donnent des fractions volumiques de MC à 1140°C de 0,64% pour L50 (dépourvu de niobium) et 0,71% pour L46 et L49 (qui contiennent du niobium). Maalekian fait le même constat sur l'effet du niobium sur la taille des grains et la solubilité des MC, dans des aciers micro-alliés [208].

Effet des teneurs en phosphore et en silicium :

La Figure 54A révèle l'évolution de la taille de grains en fonction du taux de phosphore (et silicium) dans l'alliage pour trois taux de laminage différents. En Figure 54B sont détaillées les distributions de grains pour le cas du laminage A=79% et différents taux de phosphore. Les cas du phosphore et du silicium apparaissent plus complexes. La taille de grain semble diminuer à bas silicium (0,5%) et suit une évolution non monotone avec le taux de phosphore. Elle subit notamment une baisse notable entre 400 ppm et 100 ppm de P.

Les calculs thermodynamiques ne prévoient pas de différences significatives de stabilité des carbures avec le taux de phosphore à 1140°C. Il est possible que le phosphore intervienne en solution solide à travers le terme P_{SD} . Le comportement observé est mal compris surtout concernant la diminution de taille de grains pour des faibles teneurs en phosphore.

Dans des aciers micro-alliés, le phosphore est plus connu pour diminuer la taille de grains en diminuant la température de début de leur croissance [209]. Il est aussi intéressant de remarquer que la variation non monotone obtenue coïncide avec la variation de gonflement sous irradiation à basse température mesurée par Watanabee [175], où d'après lui, le phosphore joue un rôle majeur en solution solide.

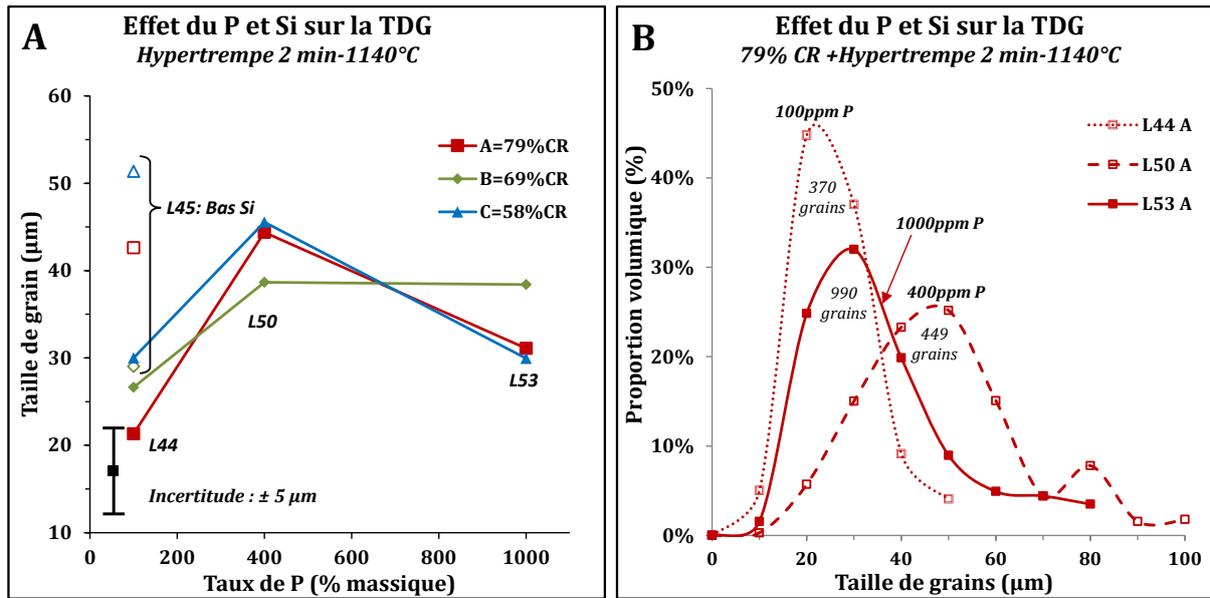


Figure 54 : (A) Taille des grains en fonction du taux de phosphore pour 3 taux de laminage différents ; (B) Distributions de la taille des grains pour trois taux de phosphore avec un laminage A=0,79%.

Effet d'un enrichissement en nickel de 15% à 25% :

La Figure 55A révèle l'évolution de la taille de grains en fonction du taux de nickel dans l'alliage pour trois taux de laminage différents. En Figure 55B, sont détaillées les distributions cumulées de ces tailles de grains. Enfin, les cartographies des échantillons concernés L50 et L47 sont données pour un laminage A=79%. L'effet d'un enrichissement en nickel de 15% à 25% est étudié à la fois sur des nuances mono-stabilisées (traits pleins) et sur des aciers doublement stabilisés (traits en pointillés). Dans les deux cas, le constat est identique. Un enrichissement en nickel favorise une structure hétérogène avec une croissance anormale des grains. Aussi, la taille des grains, liée à cette croissance anormale, est plus sensible au taux de laminage pour un acier enrichi en nickel. Elle varie de 30 μm à 70 μm en fonction du taux de laminage dans l'alliage 15/25-Ti (L47), alors que dans l'alliage 15/15-Ti (L50) la variation ne dépasse pas 5 μm . Cette observation est également visible sur la Figure 55B où les distributions de grains sont plus étalées et très différentes en fonction du taux de laminage dans l'acier L47 enrichi en nickel (traits pleins).

Le nickel n'a pas d'influence significative sur la stabilité des MC, cependant, une augmentation du taux de nickel augmente l'Energie de Faute d'Empilement (EFE) [42], [210]. D'après Padilha, il en résulte une distribution plus hétérogène du réseau de dislocations qui s'organise en cellules, structures plus stables qu'une distribution planaire. C'est donc probablement en agissant sur le terme P_R (10) qui dépend de la distribution de dislocations $\Delta\rho$, que le nickel influe sur la distribution de grains. D'après le chapitre II (§ I.1) le nickel n'a pas d'influence sur la stabilité des MC. Contrairement au titane et au niobium, il n'interviendrait donc pas sur leur fraction volumique pendant le traitement d'hypertrempe et sur la force d'épinglage P_{pin} qu'ils représentent.

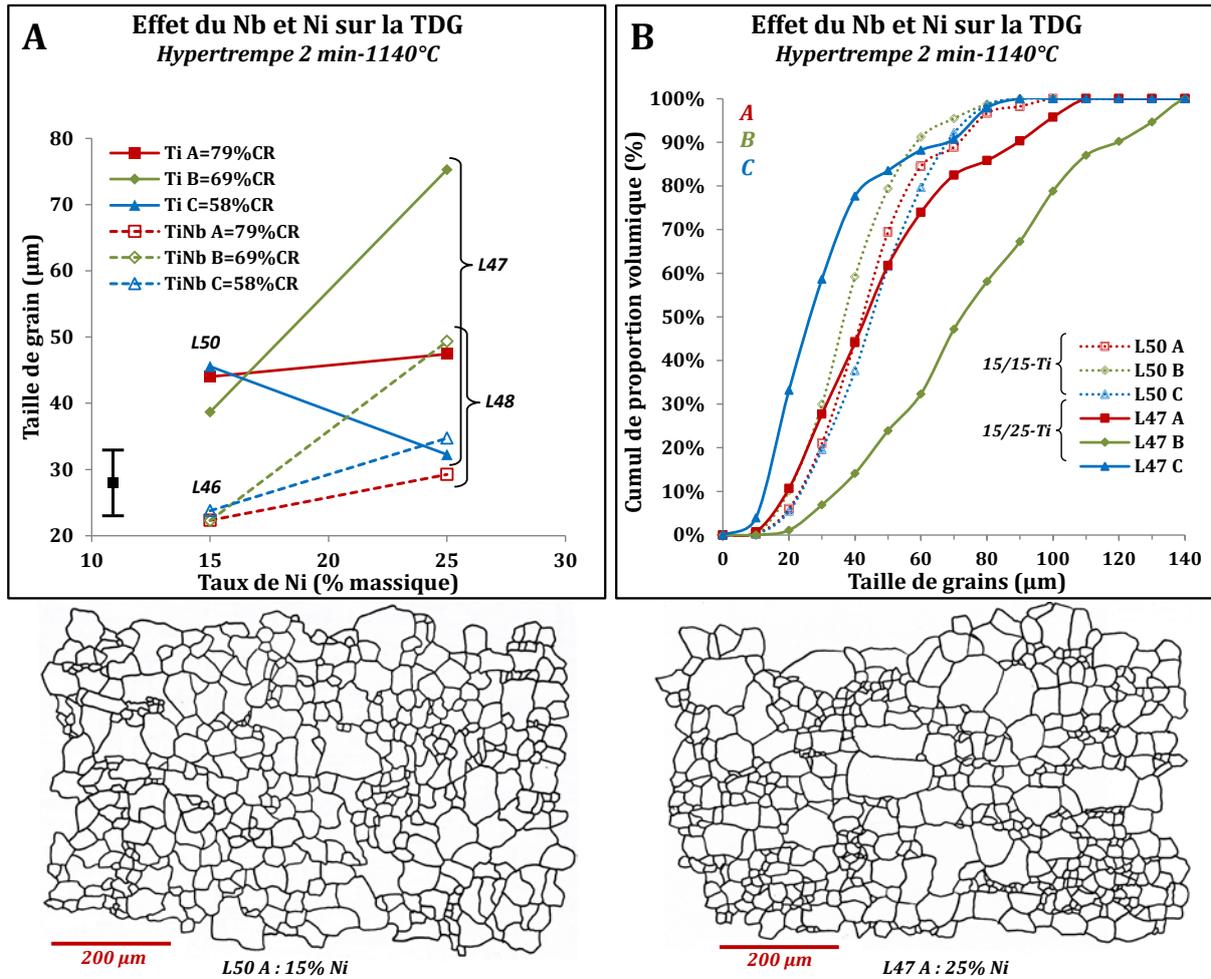


Figure 55 : (A) Evolution de la taille des grains en fonction du taux de nickel pour 3 taux de laminage différents ; (B) Distributions cumulées de la taille des grains ; cartographies des grains dans L50 (15% Ni - gauche) et L47 (25% Ni - droite) après hypertrempe, pour un laminage à froid A=0,79%.

Finalement, toutes les nuances ont une taille de grains comprise entre 15 µm et 70 µm. Des différences significatives de taille de grains sont malgré tout remarquées en fonctions des alliages, tous hypertrempés dans les mêmes conditions : 1140°C pendant 2 min.

Il est montré qu'une augmentation du taux de titane dans l'alliage affina la distribution des grains. Aussi, le niobium est plus efficace que le titane pour diminuer cette taille de grains. Enfin, un enrichissement en nickel rend la taille des grains plus sensible au taux de laminage à froid avant hypertrempe et favorise une croissance anormale.

Le mécanisme majeur qui contrôle la taille des grains dans nos hypertrempes à 1140°C semble être leur épinglage par les précipités MC. Ce sont des variations chimiques en titane et en niobium qui influent le plus sur la stabilité de MC et donc sur P_{pin} et la taille de grains finale. Un enrichissement en nickel pourrait cependant agir plus sur la répartition de réseau de dislocations et donc sur la force motrice P_R associée.

III.2. PRECIPITATION DANS LES NUANCES MODELES

III.2.1. IDENTIFICATION DES PRECIPITES

Quatre principaux types de précipités ont été identifiés : les nitrures TiN, les carbures simples MC, complexes $M_{23}C_6$ et les phosphures M_2P . Pour caractériser la précipitation, des analyses chimiques WDS (Tableau 7), EDX (Figure 56) et des micro-diffractions MET (Figure 57) ont été effectuées sur quelques échantillons.

III.2.1.1. CHIMIE DES PRECIPITES

Dans le Tableau 7, les compositions des précipités micrométriques dans L50M1 (15/15-Ti brut de trempe) sont mesurées à la microsonde de Casting et sont données en pourcentage atomique. Les précipités jaunes et cubiques sont bien des TiN et contiennent donc essentiellement du titane et de l'azote.

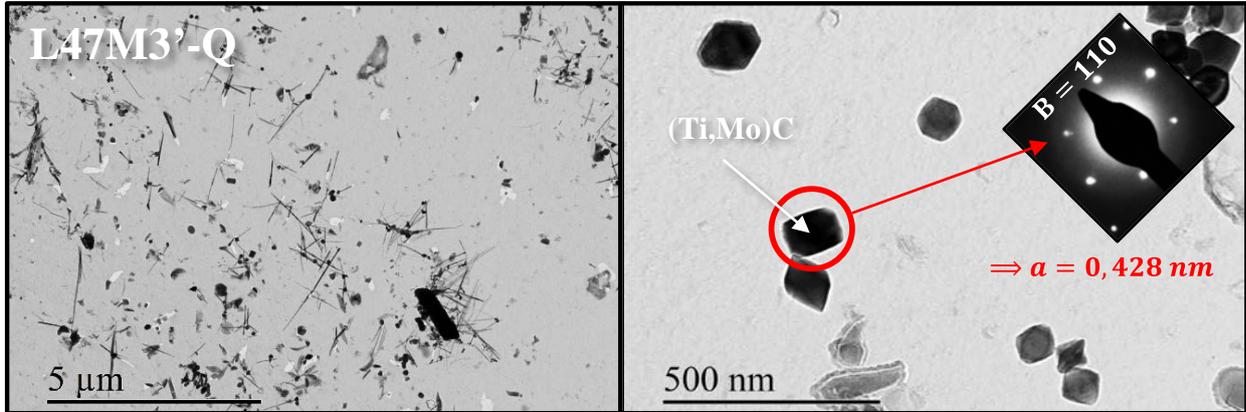
Precipitate	C	N	Ti	Mo	Cr
TiN	7	43	49	0.03	0.44
(Ti,Mo)C	43	6	43	7	1.5

Tableau 7 : Analyses chimiques WDS des 2 principaux types de précipités micrométriques dans L50M1 : teneurs en pourcentage atomique. Incertitudes : $\pm 0,1\%$

Les taux de carbone indiqués sont difficilement interprétables à cause de la contamination de l'échantillon soumis au faisceau électronique. Les précipités micrométriques qui apparaissent en gris au microscope optique sont des carbonitrures de titane. Ils contiennent une teneur de 7% atomique de molybdène, ce qui représente environ 20% massique. C'est la présence non négligeable d'azote dans ces phases qui les rend non solubles lors de l'hypertrempe [38], [39]. Ils jouent vraisemblablement un rôle mineur sur le contrôle de la microstructure dans les traitements thermiques et sur le gonflement sous irradiations. Ils ne seront plus considérés par la suite. On peut penser que l'azote est entièrement consommé dans ces précipités.

Pour analyser la chimie des précipités plus petits, des analyses EDX au MET ont été effectuées sur des répliques au carbone réalisées à partir des échantillons L50M3' (15/15-Ti) et L47M3' (15/25-Ti) (Figure 56). Cette technique permet de s'affranchir de la contribution de la matrice dans le signal. On rappelle que l'état M3' est un revenu à 800°C pendant 24h à partir de l'état brut de trempe M1. Il permet la maturation des fins carbures primaires et la précipitation des $M_{23}C_6$ et des phosphures. Bien que d'après les calculs thermodynamiques présentés dans le chapitre précédent, les phosphures ne se forment pas au-delà de 700°C, il est possible en réalité d'en former à 800°C [26]. Sur la micrographie de gauche on distingue les phosphures sous forme d'aiguilles tandis que sur la micrographie de droite est donné un agrandissement des (Ti,Mo)C primaires.

Les compositions mesurées Figure 56 sont en bon accord avec celles que l'on retrouve dans la littérature (Tableau 2).



Précipités	Echantillons	P	Ti	Cr	Fe	Ni	Mo
(Ti,Mo)C	L50-M3'	/	75 (± 9)	4 (± 3)	/	/	17 (± 4)
	L47-M3'	/	73 (± 4)	4 (± 2)	/	/	19 (± 5)
$M_{23}C_6$	L50-M3'	/	/	73 (± 1)	23 (± 1)	/	/
	L47-M3'	/	3 (± 2)	60 (± 8)	20 (± 5)	/	6 (± 4)
M_2P	L50-M3'	33 (± 7)	25 (± 9)	4 (± 4)	21 (± 3)	14 (± 5)	/
	L47-M3'	35 (± 2)	27 (± 1)	4 (± 1)	22 (± 1)	8 (± 1)	/

Figure 56 : Analyses chimiques EDX sur des répliques de carbone

III.2.1.2. LA CRISTALLOGRAPHIE DES PRECIPITES

Des analyses de micro diffraction au MET ont permis de repérer 3 types de précipités :

- Les $M_{23}C_6$,
- Les (Ti,Mo)C
- Les phosphures

Les $M_{23}C_6$:

Les $M_{23}C_6$ se forment de manière privilégiée aux joints de grains (Figure 57). Avec une maille FCC trois fois plus grande que la matrice, ils ont, la plupart du temps, une relation d'épitaxie avec l'un des grains, comme dans l'exemple présenté.

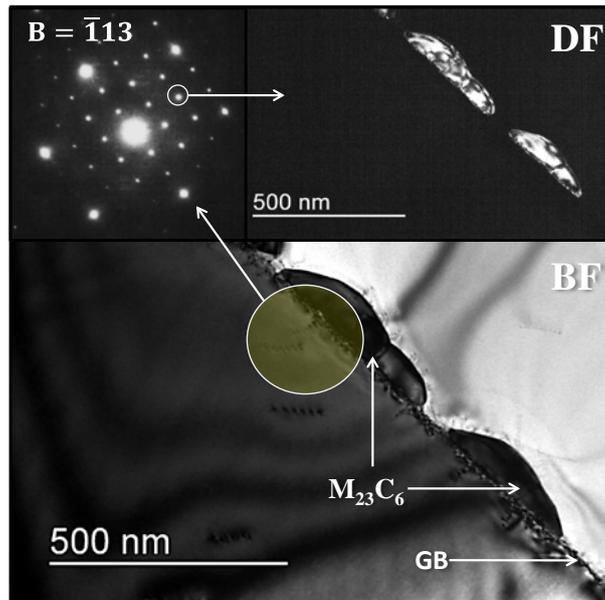


Figure 57 : Micro-diffraction au MET sur des $M_{23}C_6$ dans L50M3'.

Les MC :

Les (Ti,Mo)C de 50 à 200 nm observés dans L47M3' et L50M3' présentent parfois une relation cube à cube avec la matrice (Figure 58). La matrice ayant une maille 15% plus petite que les (Ti,Mo)C, le spot de diffraction du précipité apparaît au 5/6 de celui de la matrice. Sur le cliché de diffraction de gauche en particulier, on observe en fait beaucoup plus de spots. Ces multi-spots sont attribués à une multi-diffraction qui peut s'opérer quand l'échantillon est épais.

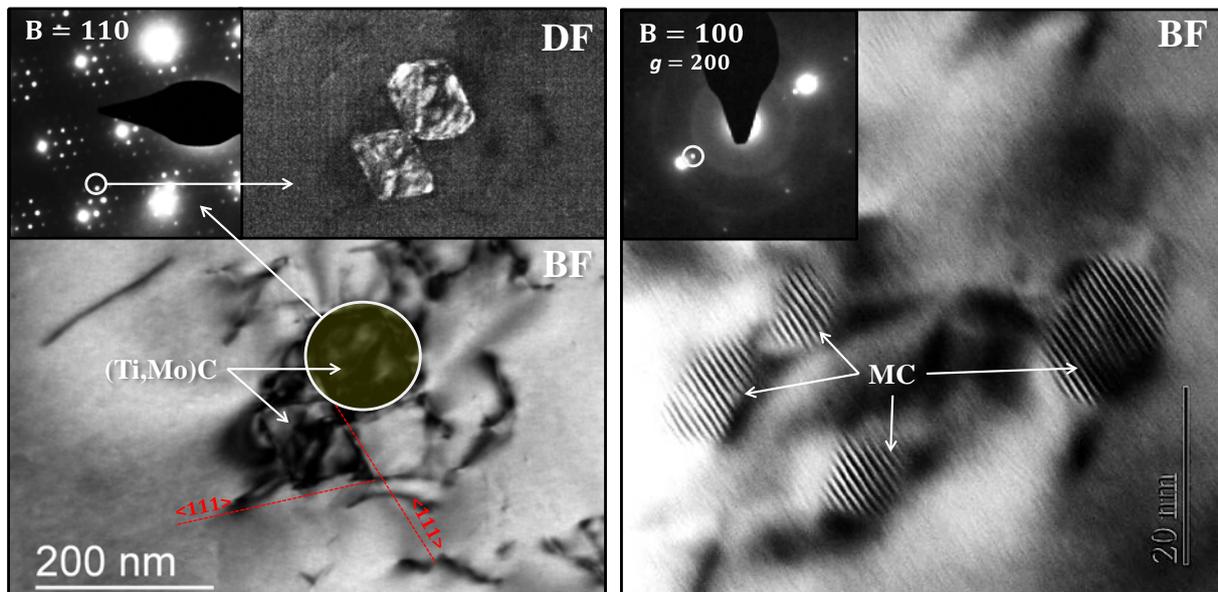


Figure 58 : Exemples d'analyses de micro-diffraction au MET sur un (Ti,Mo)C dans L50M3' et des nano-MC (ici NbC) dans L49M6. On observe à droite des franges de Moiré, cf. texte.

Les nano-MC formés lors des traitements M6 (20%CW + revenu 600/650/700°C) ont systématiquement cette relation d'orientation cube-à-cube avec la matrice. Un exemple de NbC est

donné Figure 58 (droite). Cette micrographie a été réalisée sur l'échantillon L49M6Y (15/15-Nb vieilli 2000h à 650°C). Les nano-précipités visibles sont des NbC. Les nano-MC sont identifiables par leur franges de Moiré perpendiculaires au vecteur de diffraction g en condition deux ondes. Ces franges sont causées par un léger écart de paramètres de maille. L'écart inter-franges D suit la relation suivante :

$$D = \frac{d_m d_p}{|d_m - d_p|} \quad (14)$$

d_m et d_p sont respectivement les distances entre les plans cristallographiques qui diffractent dans les conditions d'analyse, respectivement de la matrice et du précipité. En utilisant les données cristallographiques du Tableau 2 on calcule un D_{NbC} théorique de 0,90 nm pour $g=\langle 200 \rangle$, qui est en bonne adéquation avec la valeur mesurée dans cet échantillon qui est de 0,91 nm. La distance inter-franges varie logiquement en fonction du type de précipité (TiC, NbC ou NbTiC) et augmente quand le paramètre de maille du précipité se rapproche de celui de la matrice. Ainsi le D_{TiC} théorique pour les TiC est plus proche de 1,05 nm pour $g=\langle 200 \rangle$. Bien que ce ne soit pas visible dans les conditions d'observation de l'exemple, les nano-MC sont toujours facettés suivant les plans (111) [211].

En l'absence de réseau de dislocations (états M3', M3 et M6'), les nano-MC se forment sur les joints de grains. Sur la Figure 59, les précipités observés dans l'échantillon L50M3' (SA + revenu 24h à 800°C) ont la même morphologie et distribution que des (Ti,Mo)C formés dans les mêmes conditions par d'autres expérimentateurs [17], [35], [41]. Ils sont donc identifiés comme tels. Cette fois, ils sont peu facettés et n'ont pas d'orientation cube-à-cube systématique avec la matrice.

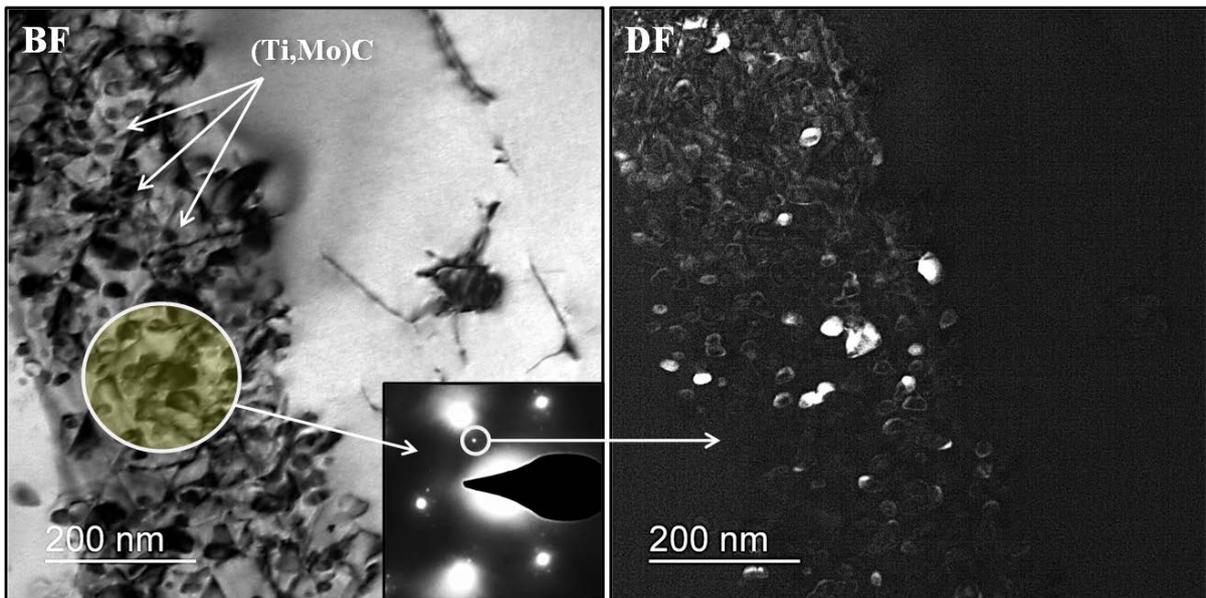


Figure 59 : Micro-diffraction au MET sur des nano-MC aux joints de grains dans L50M3' (SA + 24h/800°C).

Les phosphures M2P :

Sur la Figure 60 est montrée une micrographie des phosphures après un traitement thermique à 800°C pendant 24h de l'alliage L50 (L50M3'). Elle a été prise suivant l'axe de zone [111], ce qui permet d'observer les différentes familles de phosphures espacées à 60° les unes des autres. Une étude

cristallographique complète de ces phosphures n'a pas été réalisée mais ces observations sont en accord avec la littérature qui donne une direction de précipitation suivant les axes $\langle 100 \rangle$ [26], [31] (§I.2.2)

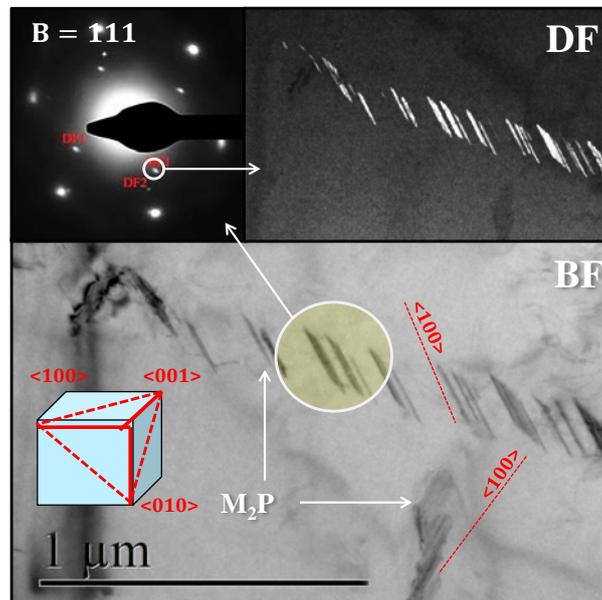


Figure 60 : Micro-diffraction au MET sur des phosphures dans L50M3'.

Les trois principaux types de précipités qui sont présents dans les microstructures modèles ont été identifiés par des analyses chimiques et des micro-diffractions. Comme noté dans la littérature, les $M_{23}C_6$ germent aux joints de grains et les nano-MC germent de manière privilégiée sur les dislocations. En leur absence, on les retrouve sur les joints de grains.

III.2.2. NANO-CARBURES MC : EXPERIENCES ET TRAITEMENT DES DONNEES

III.2.2.1. DESCRIPTION DE L'EXPERIENCE

Les nano-MC jouent en effet un rôle déterminant sur le gonflement, en stabilisant le réseau de dislocations et pouvant être des sites de recombinaison pour les défauts ponctuels. L'étude de leur évolution en température permet de connaître leur cinétique de formation dans les différentes nuances, ce qui pourra expliquer des différences de comportement sous irradiation. De plus, la diversité de distribution créée permet de sélectionner des états de précipitation spécifiques variés, en vue d'être irradiés.

Pour étudier ces nano-carbures, l'ensemble des nuances à l'état brut d'érouissage (M2) et brut de trempe (M1) a subi 10 vieillissements différents à 3 températures (600/650/700°C) et 4 temps de recuits (5/50/500h + 2000h à 650°C). Chaque vieillissement a été opéré dans un four sous hélium sur 20 échantillons en même temps, soit les 10 nuances à deux états métallurgiques, créant ainsi les états M6 et M6', respectivement à partir des états M2 et M1. Tous d'une taille d'environ 11 x 9 mm, les échantillons sont placés dans une nacelle dont une photo est donnée Figure 61. Deux thermocouples de

contrôle assurent que les températures aux extrémités ne diffèrent pas de plus de 20°C. Cette opération a été répétée pour chacun des 10 vieillissements et 200 échantillons ont ainsi été élaborés.

Les distributions de nano-MC sont mesurées par Diffusion des Neutrons au Petits Angles (DNPA) pour 55 des échantillons vieillis. Les tableaux Figure 61 indiquent quels sont les états vieillis caractérisés par DNPA. On peut y lire que toutes les nuances écrouies puis vieillis à 650°C (4 temps de maintien) ont été testées. En revanche, seule la nuance modèle de référence L50 a été caractérisée en DNPA après les autres vieillissements.

Etats M6(')	600°C	650°C	700°C
5 h	S	O	P
50 h	H	D et Z	F
500 h	G	E	R
2000 h		Y	

DNPA M6'	600°C	650°C	700°C
5 h	L50	L50	L50
50 h	L50	L50	L50
500 h	L50	L50	L50
2000 h		X	

DNPA M6	600°C	650°C	700°C
5 h	L50	10 L**	L50
50 h	L50	10 L**	L50
500 h	L50	10 L**	L50
2000 h		10 L**	

Figure 61 : Rappel des noms donnés aux vieillissements thermiques M6 (') et tableaux des échantillons caractérisés en DNPA : sur les états M6 (M2 + vieillissement) et M6' (M1 + vieillissement)

III.2.2.2. TRAITEMENT DES DONNEES DNPA

Le principe de la DNPA est détaillé dans les thèses de Mauriès ou Mathon [212], [213]. Cette technique permet de remonter indirectement à la distribution de nano-précipités. En Figure 62A, on peut observer les courbes d'intensité des neutrons diffusés dans 15/15-Ti industriel recuit à 650°C. Elles sont tracées en fonction du vecteur de diffusion noté q , proportionnel à l'angle de diffusion θ et à l'inverse de la longueur d'onde λ . Il joue le rôle d'échelle de diffusion.

$$q = \frac{4\pi * \sin\theta}{\lambda} \tag{15}$$

L'ensemble de ces courbes pour tous les échantillons testés est donné en annexe C.3. Plus la microstructure contient un nombre important de nano-précipités, plus l'intensité diffusée est importante. Egalement, plus la population de nano-précipités est petite, plus les neutrons vont diffuser avec des angles, et donc des vecteurs q importants. Sur la Figure 62A, on remarque clairement que l'intensité

diffusée augmente avec le temps de recuit à 650°C, et se décale légèrement vers les petits q . Cela témoigne de l'apparition puis de la croissance des nano-précipités.

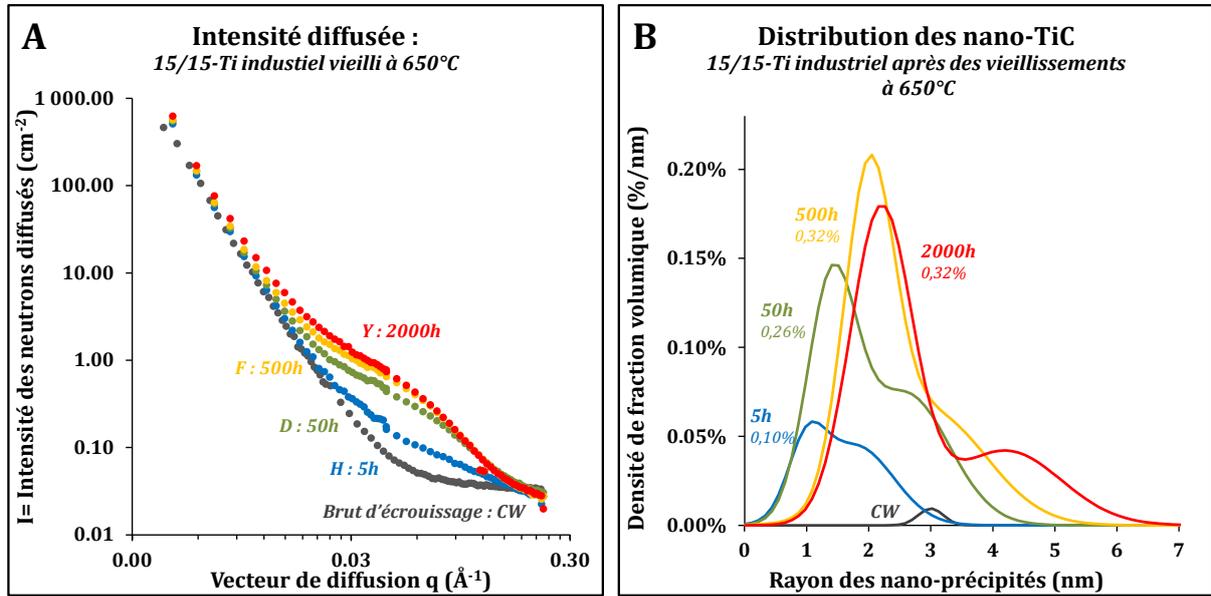


Figure 62 : (A) Courbes d'intensité de diffusion des neutrons en fonction du vecteur q et (B) Distribution correspondante de nano-(Ti,Mo)C calculée

On considère que la distribution des nano-précipités est une combinaison de deux gaussiennes. La section efficace I de diffusion nucléaire peut s'écrire de la manière suivante :

$$I(q) = A [f * F(q, R1, H1) + (1 - f) * F(q, R2, H2)] \quad (16)$$

$$\text{Avec } A = f_v * (\rho_p - \rho_m)^2 \quad (17)$$

A est une constante, $H1$ et $H2$ sont respectivement les gaussiennes des populations de nano-précipités de rayon $R1$ et $R2$, et f la proportion volumique de ces deux familles. ρ est la densité de longueur de diffusion des particules p ou de la matrice m . C'est le rapport de la longueur de diffusion b et du volume atomique moyen V_{at} de la phase considérée. Dans le Tableau 8 est donnée la longueur de diffusion des phases concernées, calculée de la façon suivante :

$$b_{phase} = \sum_{el} [X_{el} * b_{el}] \quad (18)$$

Où b_{el} est la longueur de diffusion de chaque élément et X_{el} sa teneur atomique dans la phase concernée.

Eléments	b_{el}	Phases	b_{phase}
Nb	0,7054	Matrice 15/15-Ti	0,0753
Mo	0,6715	Matrice 15/25-Ti	0,0759
Ti	-0,337	Matrice 15/15-Nb	0,0750
C	0,6648	TiC (sto)	0,0171
Fe	0,945	(Ti,Mo)C	0,0244
Ni	1,03	(Ti,Nb)C	0,0424
Cr	0,3635	NbC	0,0613

Tableau 8 : Longueurs de diffusion des phases considérées en nanomètres

Compte tenu des paramètres qui interviennent dans l'équation (16), le rayon moyen volumique R_{vp} des nano-précipités est ensuite calculé (19), ainsi que leur fraction volumique (17). Les distributions de nano (Ti,Mo)C ainsi calculées sont données en Figure 62B pour le 15/15-Ti industriel. Dans cette représentation, la surface sous chaque courbe est égale à la fraction volumique de nano-précipités. Les valeurs en ordonnées sont donc assimilées à une densité de fraction volumique en $\%.nm^{-1}$.

$$R_{vp} = fR1 + (1 - f)R2 \approx \sum_p \left[\frac{V_p}{V_{tot}} * R_p \right] \quad (19)$$

Hypothèses de calculs :

Il est nécessaire de connaître la chimie des phases précipitées pour calculer la longueur de diffusion b_p des neutrons dans celles-ci. Cette information n'a pas d'impact sur le calcul du rayon moyen des nanoparticules R_{vp} (19), mais sur leur fraction volumique (17). La composition des nano-phases peut être connue par analyse EELS ou sonde atomique (SAT). Des analyses SAT effectuées par Mickael Kountchou confirment la présence de molybdène dans les nano-précipités [214]. Une valeur arbitraire de 20% massique de Mo (7% at.) est utilisée pour la composition des (Ti,Mo)C. Ainsi, on évalue une longueur de diffusion de 0,0244 nm pour ces précipités. C'est la valeur retenue pour tous les alliages stabilisés au titane. Pour les autres nuances qui contiennent du niobium, la composition des nano-précipités est supposée dépourvue de molybdène et le carbone en proportion stœchiométrique : (Ti,Nb)C et NbC. Aussi, dans le cas des alliages doublement stabilisés, le ratio atomique Ti/Nb est fixé égal à 1.

Les gaussiennes **H1** et **H2** utilisées pour le paramétrage de la fonction sont des distributions de particules sphériques. Cette hypothèse repose sur les observations MET dont un exemple est donné en Figure 57 pour les nano-NbC. Leur forme, en réalité souvent cubique et très facettée, est assimilée à une sphère.

On ne considère qu'un type de nano-précipités : les nano-MC. Or, les calculs thermodynamiques (§ II.2) et des auteurs montrent que des phosphures peuvent se former sur ces aciers aux températures de recuit utilisés, particulièrement pour des traitements de longues durées (>100h) [26], [214]. Comme ils ne sont pas considérés dans les calculs, ils peuvent générer une erreur de mesure. Quelle que soit celle-ci, elle est probablement de même nature dans toutes les nuances ayant le même taux de phosphore (tous sauf L44 et L53). La comparaison relative des états de précipitation mesurés dans ces alliages reste donc valable.

III.2.2.3. COMPARAISON DES RESULTATS DE DNPA AVEC DES DONNEES OBTENUES AU MET

Ces analyses en DNPA sont complétées par des mesures de distribution au MET réalisées sur quelques échantillons. Sur la Figure 63 sont comparées les distributions de nano-précipités mesurées par DNPA et MET sur deux échantillons.

Au MET, les particules sont imagées de manière à faire apparaître leurs franges de Moiré. L'estimation visuelle de l'épaisseur de la zone observée conduit à une incertitude d'au moins 35% sur la fraction volumique. C'est l'erreur indiquée sur toutes les figures suivantes (§ III.2.3 et III.2.4). La fiabilité de la mesure du rayon des nanoparticules est cependant meilleure.

Sur le graphique A qui concerne l'échantillon L50M6Z/D (15/15-Ti recuit 650°C/50h), la mesure de distribution de nano-(Ti,Mo)C par MET est très proche de celle calculée grâce à la DNPA. La fraction volumique et la densité sont légèrement plus faibles tandis que la taille moyenne est plus élevée. Les précipités les plus petits sont en effet difficilement observables au MET, d'autant plus qu'ils précipitent sur les dislocations, et sont donc partiellement dissimulés par leur contraste. Leur manque de détection au MET explique la différence constatée avec l'analyse DNPA.

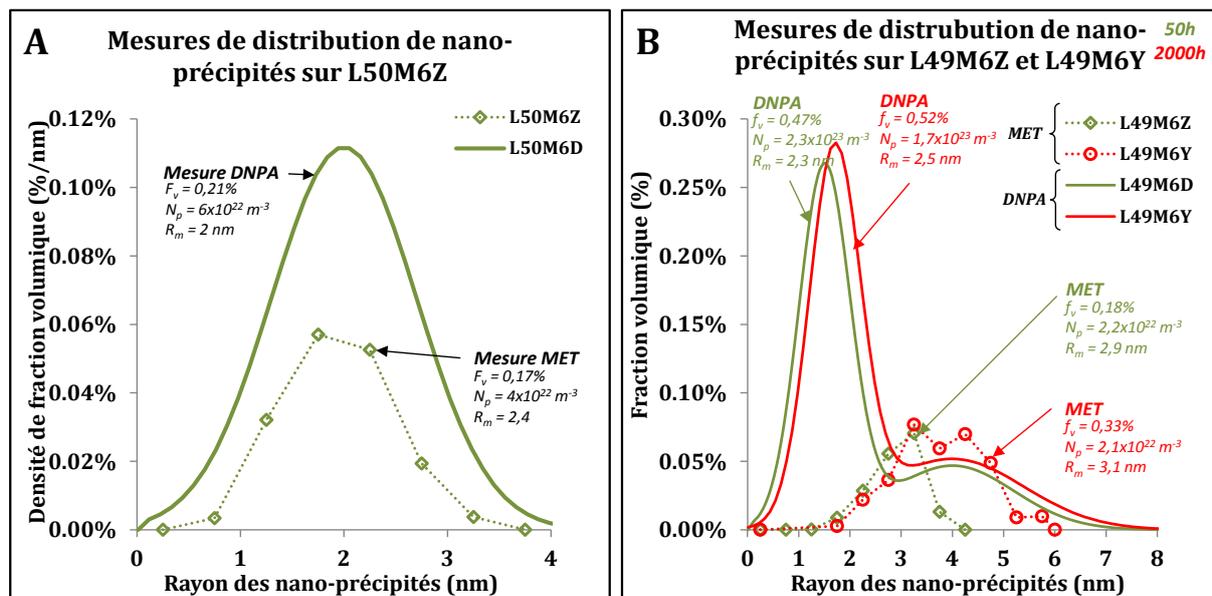


Figure 63 : Comparaison des distributions de nano-précipités obtenues par analyse DNPA et MET : (A) dans L50M6Z (15/15-Ti recuit 650°C/50h) et (B) dans L49M6Y (15/15-Nb recuit 650°C/2000h)

Sur le graphique B qui concerne des échantillons L49 stabilisés au niobium (15/15-Nb recuit à 650°C pendant D/Z=50h et Y=2000h), la différence entre le MET et la DNPA est de même nature mais beaucoup plus accentuée. Le faible contraste de diffusion des NbC dans la matrice 15/15 provoque une faible diffusion des neutrons. $b_{\text{NbC}} = 0,0613 \text{ nm}$ est très proche de $b_{\text{matrice}} = 0,0750 \text{ nm}$ ce qui induit un contraste de diffusion 7 fois plus faible des NbC que des (Ti,Mo)C dans la matrice 15/15. Pour le cas des mesures réalisées dans la nuance L49 seulement, les mesures de fraction volumique mesurées en DNPA présentent une incertitude plus importante. La fraction volumique de NbC est vraisemblablement surestimée en DNPA et les mesures MET sont plus proches de la réalité pour la nuance L49.

III.2.3. CINETIQUE DE CROISSANCE DES NANO-PRECIPITES

Dans cette partie, seule la nano-précipitation de la nuance modèle de référence L50 (15/15-Ti) est analysée. C'est la seule à avoir fait l'objet d'analyses DNPA de la nano-précipitation, à la fois en fonction de la température, du temps de vieillissement et pour deux états métallurgiques différents (Figure 61). Sur la Figure 64, on peut lire les résultats sur L50. Le graphique A donne les fractions volumiques tandis que le graphique B donne les rayons des nano-précipités correspondants.

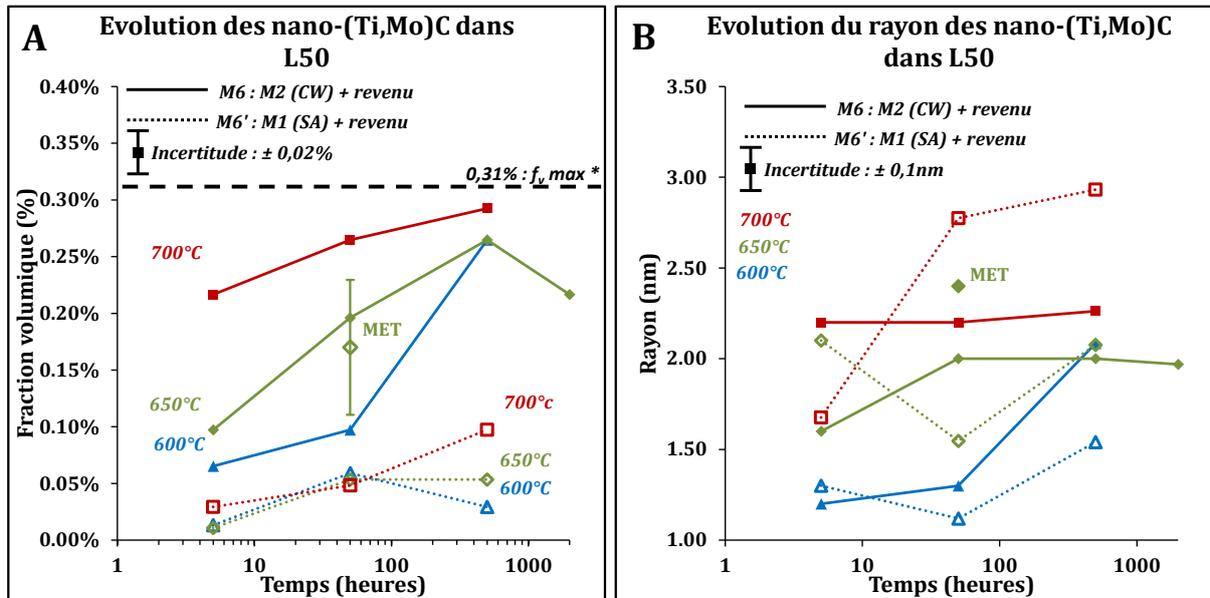


Figure 64 : Evolution de (A) la fraction volumique et (B) du rayon des nano-MC dans la nuance L50 (15/15-Ti) pour différentes températures de vieillissement et différents états métallurgiques.

Pour l'interprétation de ces résultats, on suppose que la moitié des éléments stabilisants de l'alliage (titane et/ou niobium) se retrouve dans les carbures primaires après hypertrempe (états M1 et M2). L'autre moitié est en solution solide et donc disponible pour la nano-précipitation. Cette hypothèse est basée sur des analyses ICP après dissolution sélective réalisées sur la nuance L50 et présentées dans la partie suivante (§ III.3.1). Bien que ces mesures aient été effectuées uniquement sur L50, l'hypothèse de la moitié des éléments stabilisants en solution solide dans les états initiaux M1 ou M2, est extrapolée à l'ensemble des autres nuances. D'après les calculs thermodynamique effectués dans le chapitre II, c'est uniquement pour les nuances qui contiennent du niobium (L46, L48 et L49) que la solubilité des MC est différente. Ces nuances pourraient donc contenir légèrement moins de stabilisant (titane ou niobium) en solution solide et disponible pour la précipitation de nano-MC.

La valeur estimée de la fraction volumique maximum de nano-précipités qui peuvent se former est indiquée sur chacun des graphiques suivants en pointillés noirs. Par exemple 0,2% Ti pour la nuance L50 pourrait conduire à la précipitation de 0,31% volumique de TiC (stœchiométrique). Ces calculs seront également présentés dans la partie suivante (Figure 72A).

Effets des états métallurgiques sur la nano-précipitation :

Il apparaît que la précipitation des nano-(Ti,Mo)C est beaucoup plus importante et plus rapide dans les états M6 (traits pleins) que dans les états M6' (traits pointillés). Les dislocations, présentes en grand nombre [$\rho = 5 \times 10^{14} - 5 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$] pendant les vieillissements M6, sont en effet les sites de germination des carbures de titane [26][25]. En leur absence, les précipités se forment majoritairement sur les joints de grains [35], [41]. Ils sont plus grossiers et beaucoup moins nombreux.

Description de l'évolution à différentes températures dans l'état M6 (traits pleins) :

Quelle que soit la température, la fraction volumique des précipités augmente avec le temps et la température. Leur taille suit une évolution similaire. L'augmentation de fraction volumique pourrait donc s'expliquer principalement par la croissance des précipités.

A 650°C (courbe pleine verte Figure 64A), la fraction volumique de nano-MC augmente jusqu'à 500h de vieillissement, puis diminue à 2000h. Cette diminution est étonnante. Elle pourrait s'expliquer de deux façons. Certains précipités devenus trop gros à 2000h pourraient ne plus diffuser efficacement les neutrons et donc ne plus être détectables en DNPA. On peut également supposer que l'échantillon concerné (L50M6Y-vieilli 2000h à 650°C) était placé dans une zone trop froide du four et que donc les 2000h de vieillissement l'aient été à une plus basse température conduisant à un taux de précipitation moindre.

Mise à part cette anomalie, plus la température est élevée, plus la cinétique de précipitation est rapide. Ainsi, à 700°C, un rayon de 2,2 nm est atteint dès 5h et ne varie presque pas jusqu'à 500 h. Au bout de ces 500h cependant, l'état de précipitation (taille et fraction volumique) est très semblable suivant les différentes températures de recuit dans les états M6 (trait plein rouge : graphiques B et D). La précipitation évolue vers une saturation qui dépend davantage de l'état métallurgique que de la température de recuit.

Dans tous les états M6, la fraction volumique ne dépasse pas les 0,31% représentée sur les graphiques. Cette valeur, calculée dans la partie suivante (Figure 72A), représente la fraction volumique maximale de TiC stœchiométriques qui peut précipiter, compte tenu du titane et du carbone qui restent en solution solide dans l'état M2 de départ (avant vieillissement). On peut la considérer comme une saturation limite théorique.

Comparaison des résultats avec les données de la littérature :

Cette étude est comparée avec les données Temps-Température-Précipitation (TTP) de Padilha sur un acier 1.4970 qui est très similaire au L50 élaboré. La Figure 65 représente le diagramme TTP avec les mesures DNPA de fraction volumique de MC insérées : en rouge les mesures à 700°C, en vert à 650°C et en bleu à 600°C. Ce graphique montre que les (Ti,Mo)C précipitent à des températures bien inférieures à celles déterminées par Padilha. C'est en fait le mode de mesure qui est différent. Padilha a utilisé une technique de dissolution sélective pour réaliser ses mesures. On peut imaginer que dans ces conditions, seuls les précipités les plus volumineuses, formés lors de la recristallisation du matériau (§

I.1.2), ont été détectés. Les nano-précipités formés sur les dislocations en dessous de 750°C auraient été soit dissous par la solution utilisée lors de la dissolution sélective, ou bien seraient passés à travers le filtre qui a servi à récupérer les précipités dans la solution. La DNPA, avec un seuil de détection beaucoup plus faible, permet de mettre en évidence la fraction volumique des nano-MC.

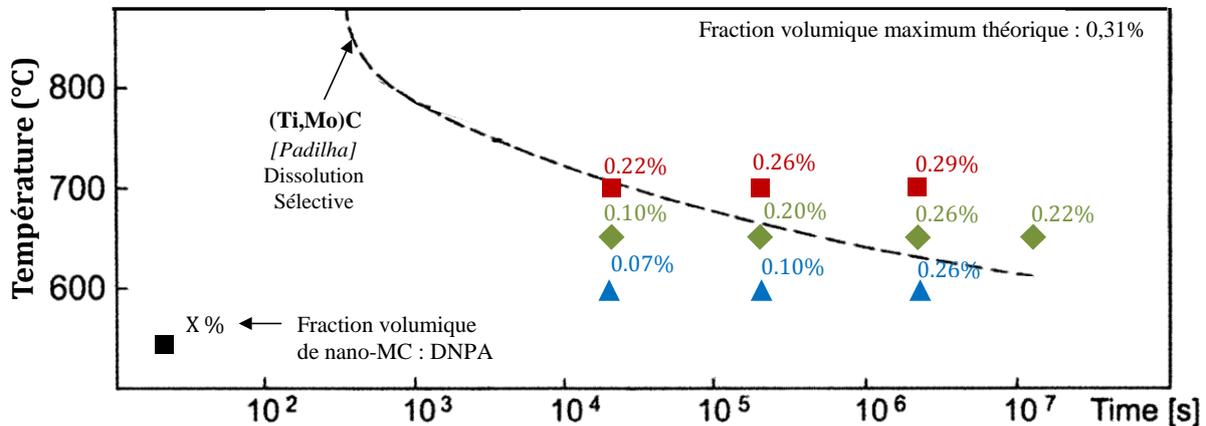


Figure 65 : Comparaison avec les données de la littérature : insertion des fractions volumiques obtenues en DNPA sur le diagramme TTP de Padilha [42].

Conclusion :

Grâce à ces données, on peut choisir un traitement thermique en fonction de la microstructure que l'on veut irradier. Par exemple, deux échantillons avec des distributions de précipités différentes mais une même fraction volumique (donc un taux de titane résiduel en solution identique) sont intéressants à comparer sous irradiation. C'est par exemple le cas d'un recuit de 5h à 650°C qui conduit à la même fraction volumique que 50h à 600°C mais avec des précipités moins nombreux et plus volumineux. La comparaison du comportement de tels échantillons sous irradiation permettra d'évaluer l'effet de puit que représentent les nano-précipités.

III.2.4. INFLUENCE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE SUR LA NANO-PRÉCIPITATION

Dans cette partie est présenté l'effet de la composition de l'alliage sur la cinétique de précipitation des nano-précipités qui se forment à 650°C dans un état écroui à 20% (M6 = M2 + recuit).

Teneur en élément stabilisant (titane) :

La Figure 66 révèle l'effet du taux de titane, à taux de carbone constant, sur l'évolution de la nano-précipitation. Le graphique A donne les fractions volumiques et le graphique B le rayon des nanoparticules.

Il apparaît que la nuance L51, ayant le plus bas taux de titane et un rapport de stabilisation de seulement 0,6 (inférieur à 1) voit sa fraction volumique de nano-précipités saturée à 0,19% par manque de titane. Ce résultat correspond précisément à la saturation théorique calculée, considérant que la moitié

du titane de la nuance est disponible pour cette précipitation (§ III.3.1.1). Dans le cas des nuances L50 et L52, qui ont un rapport de stabilisation supérieur à 1 (Tableau 4), la fraction volumique des nano-MC formés est proche. L'élément limitant est alors le carbone qui est en même quantité dans les deux alliages, soit 0,09%. La fraction volumique à saturation de nano-précipités est calculée à 0,31% pour les deux nuances.

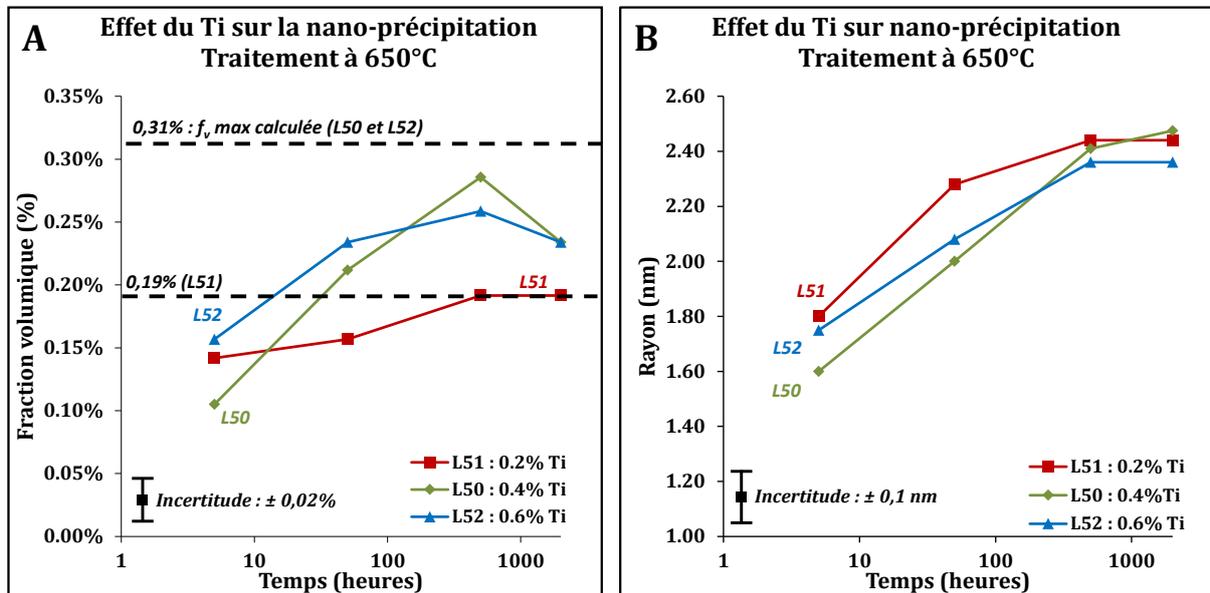


Figure 66 : Evolution (A) de la fraction volumique de nano-MC et (B) de leur rayon pour différents taux de titane dans l'alliage.

L52 et L50 ont une nano-précipitation comparable tandis que la nuance appauvrie en titane (L51) possède une distribution de nano-précipités légèrement plus grossière. C'est-à-dire avec une densité plus faible et un rayon moyen plus important.

Nature du stabilisant (titane ou niobium) :

La Figure 67 révèle l'effet de la nature de l'élément stabilisant sur l'évolution de la nano-précipitation. Le graphique A donne les fractions volumiques et le graphique B le rayon des nanoparticules.

Les fractions volumiques de nano-NbC (L49 trait bleu) sont largement supérieures à la saturation théorique qui est de 0,34%. Le contraste de diffusion des nano-NbC est très faible et la DNPA surestime vraisemblablement cette nano-précipitation. On fera alors davantage confiance aux mesures MET pour l'alliage L49.

Bien que les NbC soient un peu plus stables que les TiC (§ I.1) il ne semble pas y avoir de différence de cinétique majeure avec les TiC. Cependant, les analyses DNPA et MET concordent sur le fait que la précipitation des NbC est un peu plus grossière. C'est-à-dire avec une densité plus faible et un rayon moyen plus important.

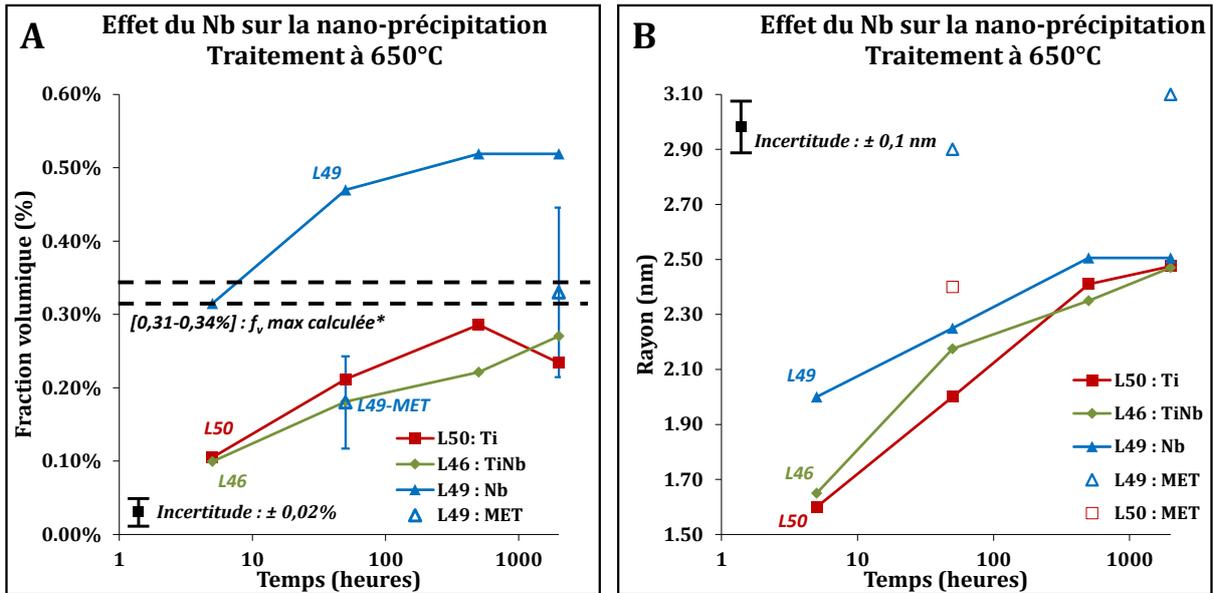


Figure 67 : Evolution (A) de la fraction volumique de nano-MC et (B) de leur rayon pour des alliages stabilisés au titane et/ou au niobium.

Teneur en phosphore et en silicium :

On rappelle que l'impact du taux de phosphore sur la nano-précipitation est difficile à interpréter. En effet, il pourrait avoir une influence sur la densité de phosphures dont l'éventuelle présence n'est pas prise en compte dans le traitement des données de DNPA. Les résultats sont donnés en Figure 68.

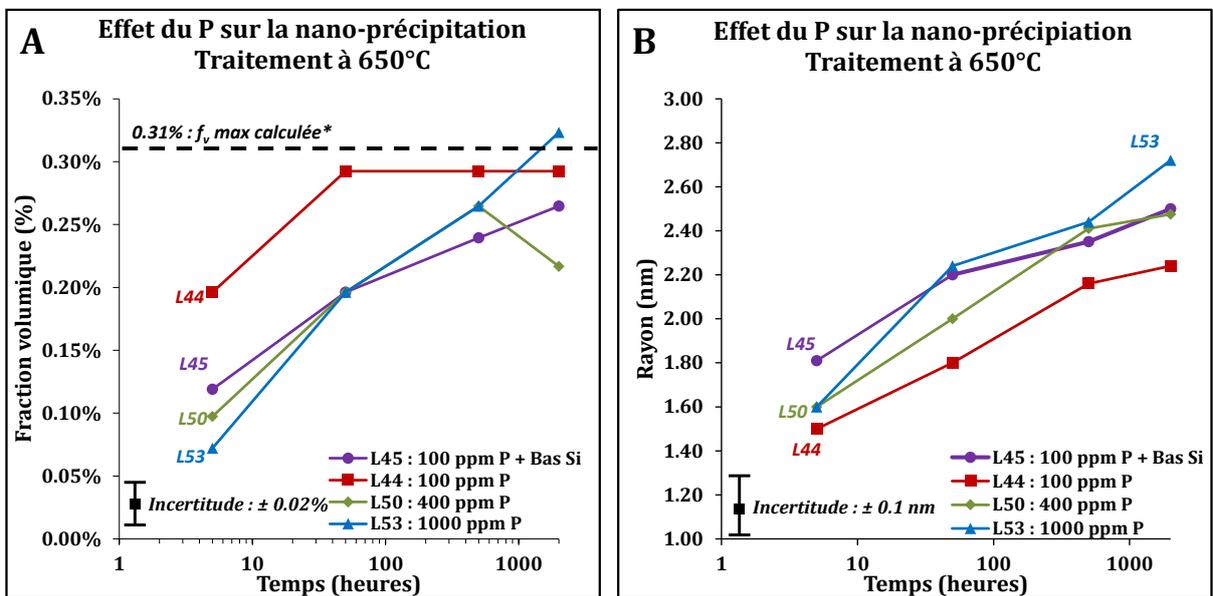


Figure 68 : Evolution (A) de la fraction volumique de nano-MC et (B) de leur rayon pour des alliages avec différentes teneurs en phosphore et silicium.

La courbe bleue (triangles) donne l'évolution de la précipitation dans la nuance L53 enrichie en phosphore (1000 ppm). Sur la Figure 68A, le dépassement des 0,31% théoriques au bout de 2000 heures

dans cet alliage pourrait justement être dû à la contribution d’une population de phosphures qui ne serait plus négligeable dans l’interprétation du signal de diffusion des neutrons.

Si l’on compare L45 et L44 (courbes rouges et violettes), on observe l’effet d’un ajout de silicium de 0,5% à 0,8% (à taux de phosphore constant). Celui-ci accélère la cinétique de nano-précipitation et génère une distribution plus fine.

Enrichissement en nickel de 15% à 25% :

La Figure 69 révèle l’effet d’un enrichissement en nickel sur l’évolution de la nano-précipitation. Le graphique A donne les fractions volumiques et le graphique B le rayon des nanoparticules.

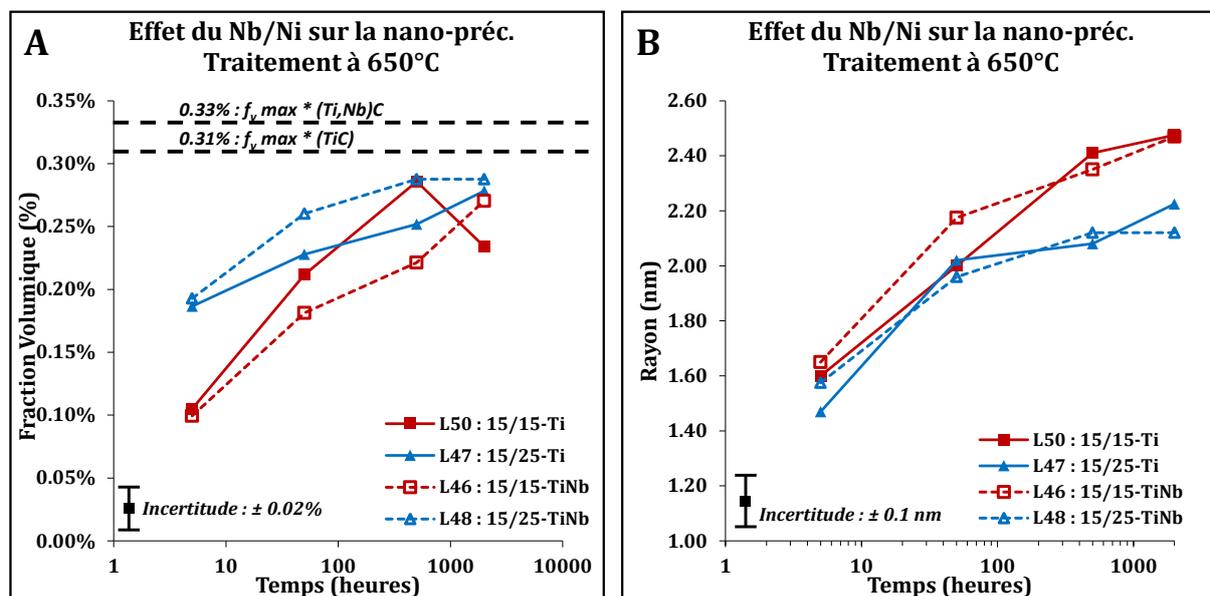


Figure 69 : Evolution (A) de la fraction volumique de nano-MC et (B) de leur rayon pour des alliages enrichis en nickel et/ou doublement stabilisés

La cinétique de précipitation des nano-précipités pourrait être légèrement accélérée lorsque la matrice est enrichie en nickel (trait bleu), conduisant à une distribution plus fine (rayon plus petit). Par exemple, au bout de seulement 5h de vieillissement à 650°C, une fraction volumique deux fois plus importante de MC a précipité dans la matrice 15/25 que dans la matrice 15/15 : 0,19% contre 0,10%. Au bout de 2000h de recuit, les fractions volumiques s’approchent de la saturation théorique mais ne dépassent pas les valeurs maximales calculées et reportées en pointillés.

Conclusion :

L’effet de la composition chimique des alliages sur la précipitation des nano-MC a été étudié dans cette partie. Il en ressort que trois paramètres génèrent un affinement de la population de nano-MC. Ces paramètres sont les suivants :

- Une augmentation du taux de **titane** de 0,2% à 0,6%.
- Une augmentation du taux de **silicium**
- Une augmentation du taux de **nickel**

En revanche, ces expériences ne montrent pas d'impacts très significatifs du **niobium** et du **phosphore** sur la nano-précipitation de MC.

Il a été vu qu'un affinement de la nano-précipitation représentait un bénéfice pour limiter le gonflement, en stabilisant plus efficacement le réseau de dislocations et en représentant une force de puits plus importante pour les défauts ponctuels (§ I.4.2.2). En effet, pour une fraction volumique donnée, plus le rayon moyen des nano-précipités est faible, plus la surface spécifique que représente leur interface est importante. Or c'est cette interface qui constitue un puit pour les défauts ponctuels.

III.3. ELEMENTS EN SOLUTION SOLIDE

Avec la nano-précipitation, les éléments chimiques en solution solide constituent les principaux acteurs des mécanismes qui limitent le gonflement sous irradiation (§I.4.2.2 et I.4.2.3). C'est pourquoi il est important de connaître leur teneur dans chaque état métallurgique destiné à être irradié. On s'intéresse particulièrement à la teneur en éléments stabilisants (titane et/ou niobium), qui selon la littérature, jouent un rôle capital sur la formation des cavités [185] (§ I.4.2.3.5 et I.4.2.3.6).

Différentes techniques ont été utilisées, suivant les états métallurgiques concernés, pour déterminer la teneur en titane et en niobium en solution dans la matrice. On sépare les états métallurgiques en deux catégories :

- Les états qui ne contiennent pas de nano précipités : M1/M2 et M3/M3'.
- Les états qui contiennent des nano-précipités : M6.

III.3.1. TENEURS EN TI ET NB DANS LES ETATS SANS NANO-MC

La fin du cycle de fabrication des 4 états M1, M2, M3 et M3' est rappelé ci-dessous (Figure 70). M1 (hypertrempé) et M2 (écroui) ont les mêmes éléments en solution. Ils sont tous deux supersaturés en titane et/ou niobium. A l'inverse, M3 et M3' sont tous deux appauvris en solutés. Dans la suite, on ne réalisera les analyses que sur M1 et M3' qui possèdent respectivement les même éléments en solution solide que M2 et M3.

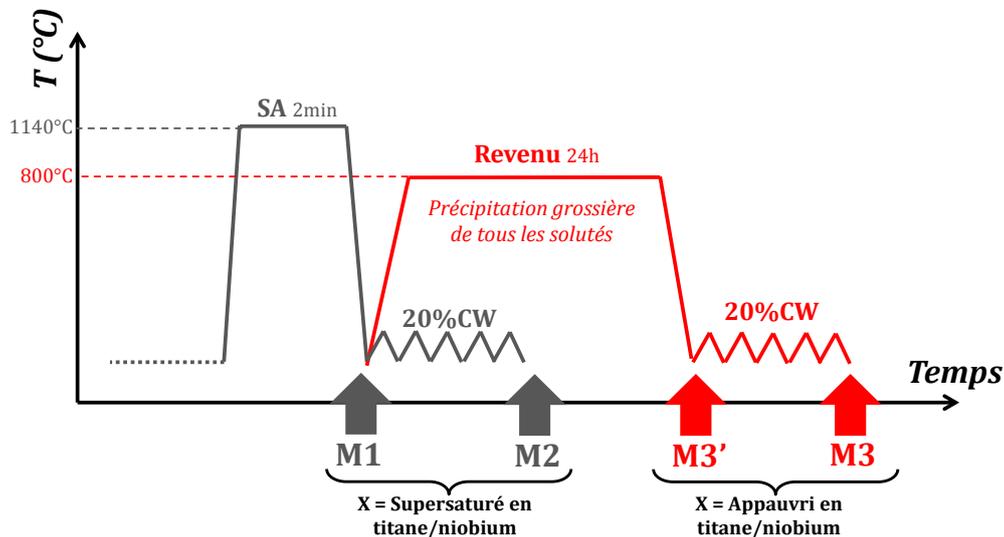


Figure 70 : schéma des dernières étapes du cycle de fabrication des matériaux aux états M1, M2, M3 et M3'.

III.3.1.1. TENEURS EN TITANE/NIOBIUM DANS M1 (ET M2)

La technique utilisée pour mesurer la teneur en titane dans la matrice dans M1 consiste à combiner une expérience de dissolution sélective avec une analyse ICP de la solution récupérée. La matrice est

dissoute dans une solution d'acide, mais pas les précipités, qui sont récupérés dans un filtre. On peut alors déduire la quantité de titane en solution dans la matrice par deux méthodes :

- En analysant les résidus de précipités par diffraction X (DRX), on peut évaluer la proportion des phases présentes. Elles sont liées à la surface des pics de diffraction. Cette mesure semi quantitative est cependant imprécise ($\pm 20\%$). Connaissant alors les fractions massiques $f_{m/p}$ de chaque précipité dans le résidu, on peut en déduire le titane resté en solution solide (par soustraction).
- En mesurant directement le taux de titane dans la solution solide par ICP. Cette solution récupérée contient en effet uniquement les éléments en solution solide dans la matrice, seule à s'être dissoute.

Analyses DRX sur les résidus :

Les masses des précipités récupérés sur les filtres sont indiquées dans le Tableau 9. Deux nuances sont analysées : la référence L50 (15/15-Ti) et L47 (15/25-Ti) qui est enrichie en nickel. Les fractions massiques des précipités récupérés dans l'état M1' sont respectivement de 0,38% et 0,36% pour les alliages L50 et L47. Ces valeurs sont très proches des résultats obtenus dans la littérature dans des conditions similaires [44], [185].

ECH.	Pds % total de précipités	DRX	$f_{m/p}$ Pds %	ECH.	Pds % total de précipités	DRX	$f_{m/p}$ Pds %
L50M1	0,38 ($\pm 0,02$)	TiC	0,32	L47M1	0,36 ($\pm 0,02$)	TiC	0,30
		TiCN	0,03			TiCN	0,04
		Ti ₂ CS	0,03			Ti ₂ CS	0,02

Tableau 9 : Résultats de dissolutions sélectives et DRX sur l'état M1' équivalent à M1 (hypertempé)

D'après les mesures DRX réalisées sur les résidus de précipités (Tableau 9), il s'agit essentiellement de carbures de titane TiC. Les calculs indiquent que si 0,36-0,38% massique de TiC ont précipité, il pourrait rester de l'ordre de 0,15-0,17% de titane en solution solide (Figure 72D).

Analyse ICP sur la solution d'acide :

Une valeur de 0,22% de titane est déduite des analyses ICP sur la solution d'acide après dissolution (Tableau 10). La composition de l'alliage est également rappelée en dernière ligne. La technique mesure une concentration en mg/L. Le manganèse Mn sert ensuite d'outil de calibration pour obtenir des % massique. Si on fait l'hypothèse que tout le Mn (1,5%) était en solution solide et s'est donc dissout dans la solution d'acide, on obtient le coefficient de proportionnalité c pour passer des mg/L aux pourcentages massiques Pds % dans l'échantillon L50M1' : $c = 1,5/188$. De cette manière, $28c = 0,22\%$ massique de titane.

ICP sur L50M1	Fe	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	Ti
Mesures : mg/L	6830	1780	2050	188	171	22	28
Calculs : Pds %	54,49	14,20	16,36	1,50	1,36	0,18	0,22
Rappel L50 (Pds % tot.)	65,3	14,3	16	1,50	1,50	0,8	0,42

Tableau 10 : Résultats de l'analyse ICP de la solution d'acide récupérée de la dissolution de L50M1', équivalent à L50M1 (hypertrempé)

On fera davantage confiance à cette mesure du taux de titane en solution (0,22%), par rapport aux calculs basés sur la DRX (0,15%) qui reposent sur des hypothèses fortes de composition chimique de précipités. Par ailleurs, des premières analyses de Sonde Atome Tomographique (SAT), non présentées dans ce manuscrit, ont mesuré un taux de titane de $0,23 \pm 0,01\%$ massique de titane en solution dans l'échantillon L50M1. Ce résultat confirme les valeurs obtenues par ICP.

On en déduit qu'environ la moitié du titane est en solution solide dans l'état M1 (hypertrempé). Cette conclusion est valable pour M2. Elle est aussi extrapolée à l'ensemble des nuances L**.

III.3.1.2. TENEURS EN TITANE/NIOBIUM DANS M3' (ET M3)

Les mêmes techniques que pour l'état M1 sont utilisées pour mesurer le taux de titane dans M3'. Pour cet état métallurgique, on s'attend à un appauvrissement en soluté, notamment en titane. Celui-ci serait provoqué par le revenu de 24h à 800°C (Figure 70).

Analyses DRX sur les résidus :

Les pourcentages massiques de précipités récupérés sur les filtres sont indiqués dans le Tableau 11. A nouveau, deux nuances sont analysées : la référence L50 (15/15-Ti) et L47 (15/25-Ti) qui est enrichie en nickel. Les fractions massiques totales de précipités récupérés dans l'état M3' sont respectivement de 0,79% et 0,68% pour les alliages L50 et L47. La masse de précipités est presque doublée par rapport à l'état M1 analysé précédemment.

ECH.	Pds % total de précipités	DRX	$f_{m/p}$ Pds %	ECH.	Pds % total de précipités	DRX	$f_{m/p}$ Pds %
<i>L50M3'</i>	0,79 ($\pm 0,02$)	TiC	0,37	<i>L47M3'</i>	0,68 ($\pm 0,02$)	TiC	0,29
		TiCN	0,05			TiCN	0,04
		Ti ₂ CS	0,02			Ti ₂ CS	0,01
		M ₂₃ C ₆	0,22			M ₂₃ C ₆	0,26
		M ₇ C ₃	0,13			M ₇ C ₃	0,09

Tableau 11 : Résultats des dissolutions sélectives et DRX sur l'état M3'''' équivalent à M3' (revenu à 800°C)

Les analyses DRX sur les filtres après dissolution indiquent que la majorité du gain de masse de précipités obtenu, lors du revenu de 24h à 800°C viendrait de la précipitation de carbures complexes M₂₃C₆ et M₇C₃ ($f_{m/p}$: Tableau 11). La précipitation de carbures de titane pendant le revenu à 800°C

n'est pas clairement démontrée et donc l'appauvrissement souhaité de la matrice en titane n'est pas confirmé par ces mesures.

Analyse ICP sur la solution d'acide :

L'analyse chimique de la solution d'acide prouve cependant un appauvrissement en titane, passant de 0,22% dans l'état M1' à 0,09% dans cet état M3' (Tableau 12). Pour obtenir cette valeur en pourcentage massique, on procède à nouveau en se servant du manganèse Mn comme outil de calibration. On suppose que tout le manganèse Mn est en solution solide à 800°C et donc présent à 1,5% massique. On obtient alors $(1,5/65) \times 4 = 0,09\%$ de Ti.

ICP sur L50M3'	Fe	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	Ti
Mesures : mg/L	3255	695	770	65	55	48	4
Calcul : Pds %	75,12	16,04	17,77	1,50	1,27	1,11	0,09
Rappel L50 (Pds % tot.)	65,3	14,3	16	1,50	1,50	0,8	0,42

Tableau 12 : Résultats de l'analyse ICP de la solution d'acide récupérée de la dissolution de L50M3' équivalent à L50M3' (revenu à 800°C)

Les valeurs obtenues semblent cette fois-ci toutes surestimées. Cette erreur pourrait provenir du fait que le Mn, qui sert de référence, n'est peut-être entièrement en solution solide à 800°C. Des premières analyses de Sonde Atome Tomographique (SAT), non présentées dans ce manuscrit, ont mesuré un taux de titane encore moins important dans L50M3', soit $0,05 \pm 0,01\%$.

III.3.1.1. VERIFICATION DE L'INCAPACITE DE L'ETAT M3' (ET M3) A FORMER DES NANO-MC.

Il a été montré qu'environ la moitié des éléments stabilisants était en solution solide dans les états M1 et M2 et que le revenu à 800°C avait bien appauvri en titane les états M3'. Pour confirmer cet appauvrissement l'expérience suivante a été réalisée (Figure 71). On rappelle que le but de l'état métallurgique (M3') est d'isoler l'impact de la composition de la matrice sur le gonflement. Il est donc nécessaire de vérifier l'incapacité d'une telle microstructure à former des nano-précipités lors d'un vieillissement.

Un écrouissage de 20% suivi d'un vieillissement de 2000h à 650°C (traitement Y) a été exercé, à la fois après l'hypertrempe (en gris) et après le recuit à 800°C pendant 24h (en rouge). Il est destiné à faire précipiter des nano-carbures de titane. Des analyses DNPA vérifient ensuite cette nano-précipitation. Un schéma des traitements thermiques appliqués est donné en Figure 71A. Les résultats de DNPA sont fournis en dessous pour la nuance L50 (Figure 71 B et C) et L47 (Figure 71 D et E). Ces analyses ont été effectuées, à chaque fois, avant et après le vieillissement Y. La diffusion des neutrons est alors comparée pour mettre en évidence l'éventuelle nano-précipitation pendant le traitement Y.

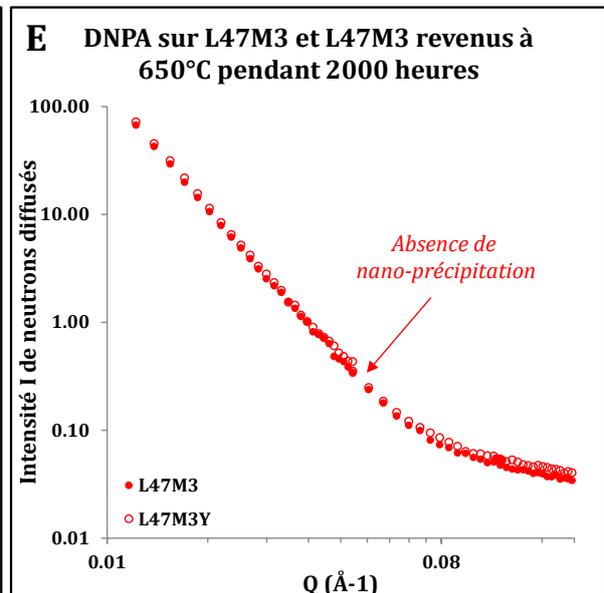
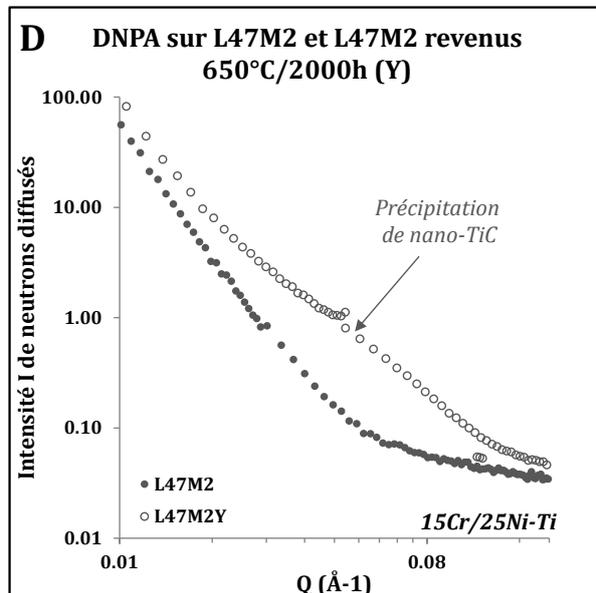
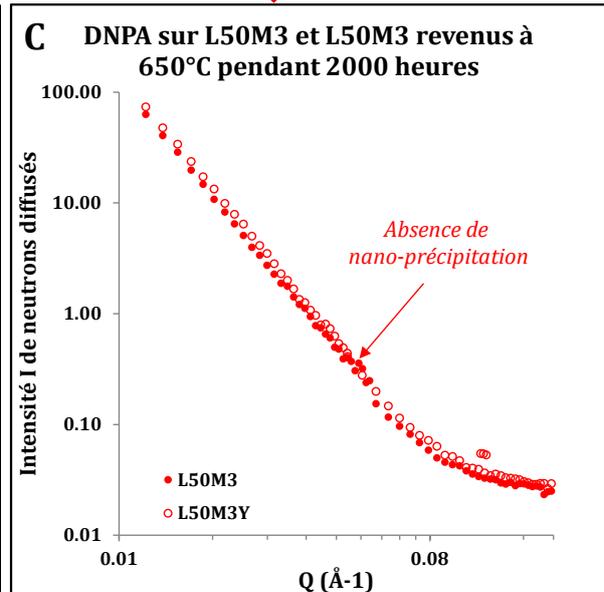
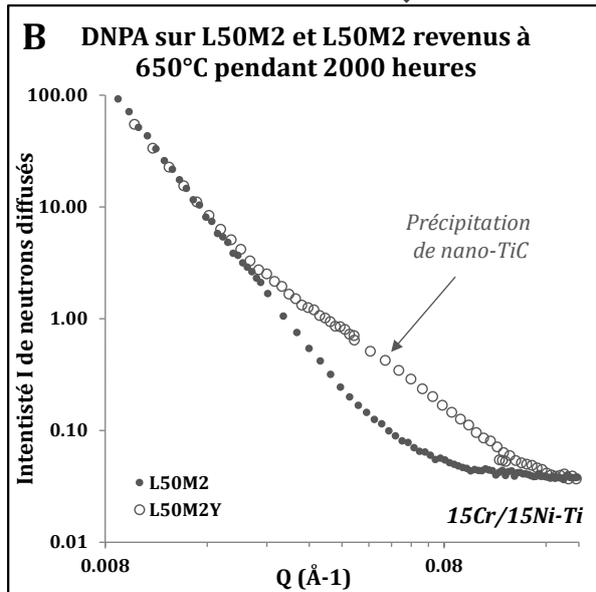
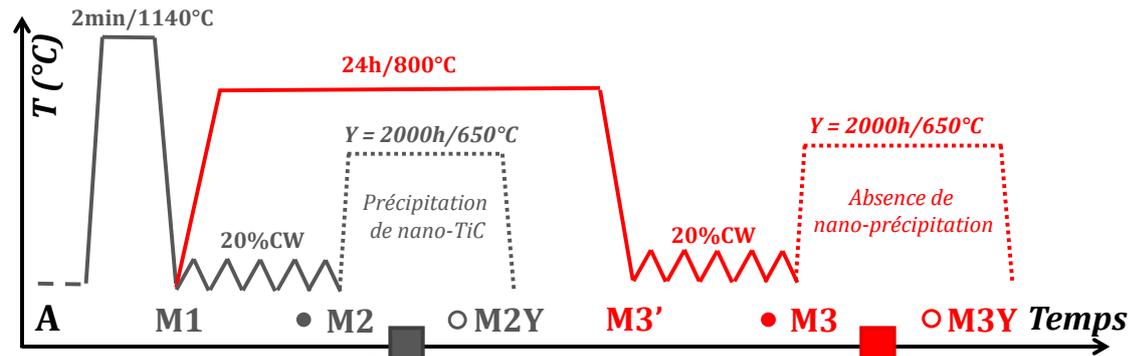


Figure 71 : (A) Schéma des cycles métallurgiques et courbes d'intensités de Diffusion des Neutrons aux Petits Angles (DNPA) pour différents états métallurgiques, M2(B et D) et M3(C et E) avant et après un vieillissement « Y » de 650°C pendant 2000 h.

Il apparaît clairement que l'intensité diffusée est supérieure après le traitement thermique Y dans l'état M2->M2Y (gris : graphique B et D) alors qu'elle ne change pas dans l'état M3'=> M3'Y (rouge :

graphique (C et E). Ceci est vérifié pour les deux nuances L50 et L47. Après une hypertrempe à 1140°C, la matrice est supersaturée en solutés et pourrait contenir d'après les mesures précédentes, 0,22% de titane en solution solide. L'écrouissage à 20% génère un dense réseau de dislocations, qui sont des sites de germination pour la formation de carbures de titane lors du vieillissement Y. En présence de ces nano-précipités, les neutrons diffusent alors de manière plus importante. C'est ce qui est remarqué sur les graphiques B et D.

Si l'alliage a subi un recuit de 24h à 800°C, il pourrait contenir seulement 0,09% de titane en solution solide. Malgré la présence de sites de germinations apportés par un écrouissage à 20%, aucun nano-précipité n'a pu se former pendant le vieillissement Y : l'intensité diffusée est la même avant et après ce vieillissement (graphiques C et E). L'absence de formation de nano-carbure de titane indique, soit un déficit de titane, soit un déficit de carbone. C'est probablement le carbone qui est limitant puisque le rapport de stabilisation de l'alliage ($RS=Ti/C$) est supérieur à 1.

Le revenu de 24h à 800 °C (M3') a donc bien rempli son rôle d'appauvrissement de la matrice en solutés (titane et carbone). La nano-précipitation est aussi limitée. Par la suite, en comparant le comportement sous irradiation de deux nuances à l'état M3', le seul rôle de la composition de la matrice sera mis en avant.

III.3.2. TENEUR EN TI ET NB DANS LES ETATS QUI CONTIENNENT DES NANO-MC (M6)

III.3.2.1. METHODES MISES EN PLACE

Pour les états M6 (vieillis entre 600°C et 700°C : § II.1.2.4) qui contiennent des nano-précipités, les mêmes méthodes de mesure du titane en solution ne peuvent pas être adoptées. En effet, une dissolution sélective est impossible : la matrice est dissoute, mais la solution d'acide ne peut pas être filtrée correctement. Les nano-précipités, trop petits pour être retenus par le filtre, seraient dosés par ICP en même temps que la solution d'acide. Deux méthodes de mesure indirectes sont donc proposées dans cette partie pour estimer le titane en solution dans chacun des échantillons :

- Couplage de l'ICP et de la DNPA
- Couplage de l'ICP et du PTE

Couplage de l'ICP avec la DNPA :

Les résultats précédents d'ICP et de DNPA sont combinés pour remonter au titane en solution. Sur la base des calculs ICP, il a été montré que la moitié du titane/niobium des alliages était en solution solide après l'hypertrempe (état initial avant vieillissement). On prendra par exemple une valeur de 0,2% massique de titane dans L50. Connaissant la fraction volumique de nano-précipités après chaque vieillissement grâce à la DNPA, la teneur en titane qui reste dans la solution solide peut être estimée par le calcul. Il est alors supposé que le titane est consommé uniquement par les nano-carbures. On peut alors écrire la fraction massique d'élément M (Ti ou Nb) de la façon suivante :

$$X_{m/M} (\text{en solution}) = \frac{X_{\text{alliage}}}{2} - X_{m/M} (\text{dans les nano - précipités}) \quad (20)$$

Les calculs permettant de relier la fraction volumique MC à la fraction massique $X_{m/M}$ de Ti et Nb engagée dans ces précipités sont présentés ci-après (III.3.2.2).

Couplage de l'ICP avec le PTE :

La deuxième technique utilise le Pouvoir Thermo-Electrique $S_{ech/Cu}$ (PTE) des échantillons par rapport au cuivre. Une présentation de cette technique est décrite par Perez [215]. Le PTE est défini de la manière suivante (21) et s'exprime de $nV.K^{-1}$. Il a été mesuré dans nos expériences entre 15°C et 25°C.

$$S_{ech/Cu} = S_{ech} - S_{Cu} = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (21)$$

ΔT est la différence de température imposée entre un côté et l'autre de l'échantillon (10K) et ΔV la différence de potentiel correspondante. Le PTE présente une dépendance linéaire avec les éléments en solution en faible concentration, c'est la loi de Gorter-Nordheim. Pour établir cette relation, il est nécessaire d'avoir au moins deux échantillons dont les teneurs en solutés sont connues. Une de ces valeurs est alors fournie par les mesures ICP précédentes qui indique que la moitié du titane/niobium de l'alliage est en solution à l'état initial (avant le vieillissement M6). Puis, on suppose qu'au bout de 2000h de recuit à 650°C, il ne reste plus que 50 ppm de titane en solution. Cette valeur correspond à l'excès de titane par rapport au carbone (sursaturation).

Cependant, le PTE varie également avec la microstructure, à savoir la densité de dislocations et les précipités. Ces paramètres doivent être supposés constants lors du traitement thermique (pas de restauration). Ce n'est pas le cas des précipités mais leur influence sur le PTE est négligée devant celle des éléments en solution.

III.3.2.2. RELATION ENTRE LA FRACTION VOLUMIQUE DE MC ET LA PROPORTION MASSIQUE DE TI OU NB

Avant de présenter les résultats obtenus, la méthode utilisant la DNPA nécessite d'établir la relation entre la fraction volumique de MC (M=Ti et/ou Nb) et la fraction massique $X_{m/M}$ de titane et/ou niobium impliquée dans la précipitation, pour chacune des nuances. Le nombre N_M d'atomes M présents dans les MC est par définition :

$$N_M = \frac{V_{MC}}{2V_{at/MC}} = \frac{f_{v/MC} * V_{tot}}{2V_{at/MC}} \quad (22)$$

Où V_{MC} est le volume total occupé par les MC , $V_{at/MC}$ est le volume atomique moyen occupé par un atome de MC , $f_{v/MC}$ est la fraction volumique de MC et V_{tot} est le volume total de l'échantillon. De la même manière, le nombre total d'atomes dans l'échantillon est défini par :

$$N_{tot} = \frac{\rho_{tot} * N_a * V_{tot}}{M_{tot}} \quad (23)$$

Où ρ_{tot} est la masse volumique de l'alliage, M_{tot} sa masse molaire moyenne et N_a le nombre d'Avogadro. En faisant le rapport des deux nombres (22/23), on obtient la teneur atomique X_M de M présente dans les carbures MC :

$$X_M = \frac{N_M}{N_{tot}} = \frac{f_{v/MC} * M_{tot}}{2V_{at/MC} * \rho_{tot} * N_a} \quad (24)$$

La teneur atomique est simplement convertie en teneur massique $X_{m/M}$ de la façon suivante :

$$X_{m/M} = (X_M * M_M) / \sum_{el} [X_{el} * M_{el}] \quad (25)$$

Où X_{el} est la teneur atomique de chaque élément el de l'alliage. Par ailleurs, la fraction massique et volumique de MC sont liées par la relation suivante :

$$f_{m/MC} = \frac{\rho_{MC}}{\rho_{tot}} * f_{v/MC} \quad (26)$$

Fraction massique de Ti précipité dans un volume de TiC :

Ces calculs permettent de tracer les graphiques donnés en Figure 72, en utilisant les données cristallographiques de la littérature reportées dans le Tableau 2. La fraction massique X de M présente dans une fraction volumique de carbures simples $f_{v/MC}$, est donnée dans le cas d'aciers stabilisés seulement au titane (graphique A), d'alliages doublement stabilisés (graphique C) et d'alliages stabilisés uniquement au niobium (graphique B). Par exemple, sur le graphique A, on peut lire que 0,38% volumique de TiC contiennent 0,2% massique de titane.

Mesure de la sur-stabilisation :

On peut lire les teneurs massiques en excès d'éléments stabilisants (sur-stabilisation). C'est-à-dire la quantité restant en solution solide si tous les carbures ont précipité à la composition stœchiométrique. Elles s'élèvent à 0,05% de Ti dans les alliages stabilisés à 0,4% de Ti (L50, L53, L44, L45 et L47), 0,11% de Nb dans L49 et 0,02% Ti/0,05% Nb dans les aciers doublement stabilisés (L46 et L48).

Calcul de la saturation théorique :

Si l'on retient l'hypothèse que la moitié des éléments stabilisants sont en solution solide dans les états avant vieillissement M1 et M2 (§ III.3.1.1), on peut calculer la fraction volumique maximale de nano-MC qui peut se former (saturation théorique). Ce sont ces valeurs qui sont reportées sur les graphiques de l'étude de la nano-précipitation (§ III.2.3 et III.2.4). Par exemple, sur le graphique A concernant la nuance L50, si la moitié du titane est déjà précipité sous forme de carbures primaires

(0,38% volumique), il en reste $0,4 - 0,2 = 0,2\%$ pour la précipitation de nano-TiC. Le carbone étant limitant si les nano-TiC sont stœchiométriques, une saturation de 0,31% volumique est lisible sur le graphique.

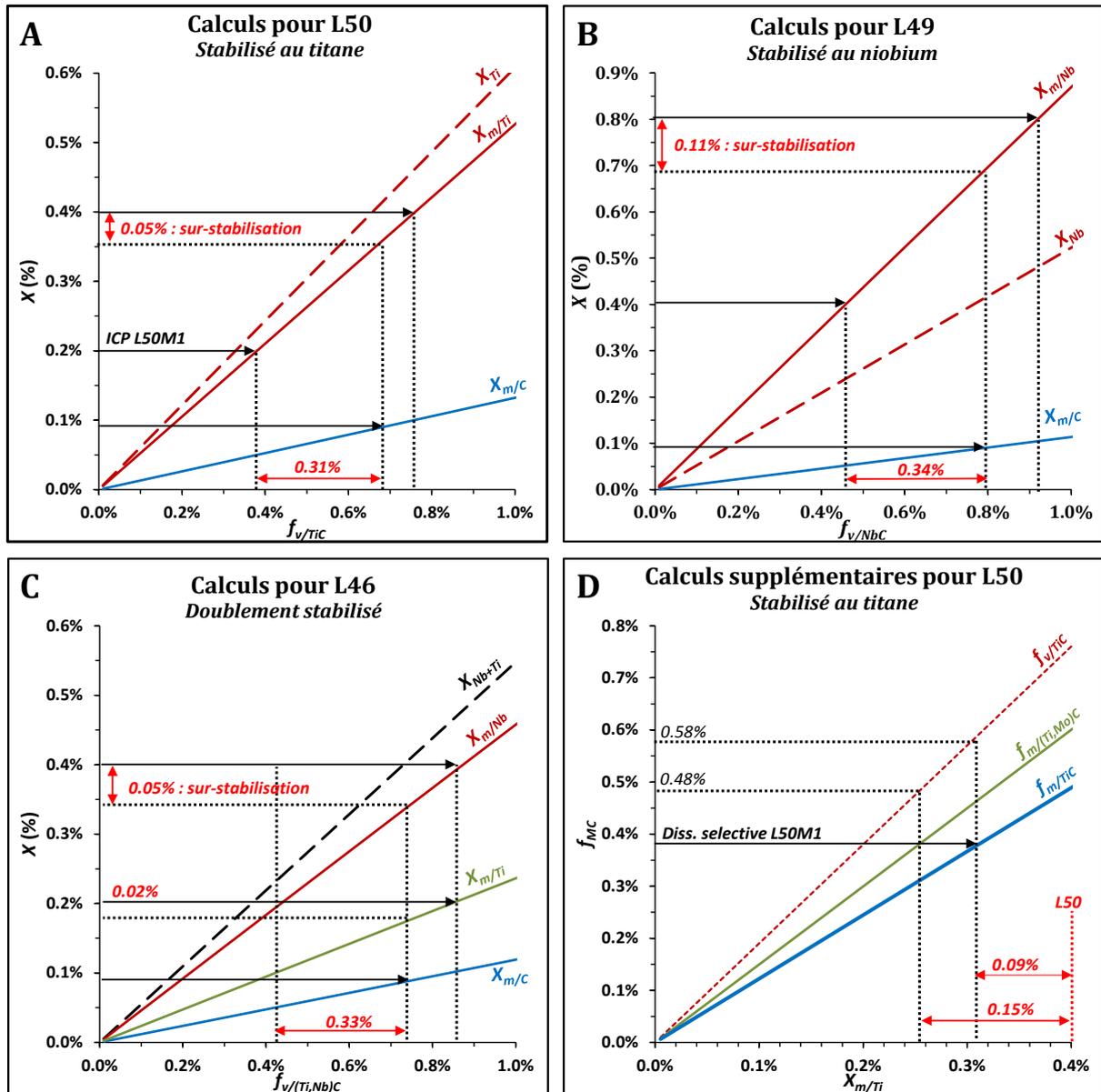


Figure 72 : Calculs d'équivalence entre la fraction volumique de précipités et la fraction massique de Ti ou Nb engagée dans le précipité.

Incertitudes des calculs :

Calculées ainsi, les fractions massiques de Ti/Nb minimum (résiduelle) dans la matrice (sur-stabilisation) et les fractions volumiques de MC qui peuvent se former, sont soumises à des incertitudes. Ceci pour plusieurs raisons :

- Les calculs sont réalisés en supposant des compositions stœchiométriques. En réalité, le titane ou le niobium peuvent être présents en plus grande quantité que le carbone dans les MC, ce qui diminuerait leur fraction massique résiduelle dans la matrice.

- Des phases minoritaires qui contiennent du titane ne sont pas considérées mais pourraient se former : les phosphures et les phases G. Dans ce cas, la fraction massique résiduelle de stabilisant dans la matrice serait moindre, de même que la fraction volumique de MC qui peuvent précipiter.
- La présence de molybdène dans ces précipités n'est pas prise en compte. Il se substitue au titane et pourrait augmenter la fraction massique résiduelle de stabilisant dans la matrice en limitant la fraction volumique de MC qui peuvent précipiter.

III.3.2.3. RESULTAS ET COMPARAISON DES DEUX METHODES : PTE ou DNPA

Les résultats des deux méthodes évoquées pour mesurer le titane/niobium en solution dans les états vieillis M6, utilisant la DNPA (Figure 73) et le PTE (Figure 74) sont comparés dans cette partie.

III.3.2.3.1. COUPLAGE ICP - DNPA :

Sur la Figure 73A est rappelée l'évolution de la fraction volumique de nano-précipités dans les états M6(s) de la nuance L50 (15/15-Ti). En utilisant les relations déterminées dans la partie précédente (Figure 72A) et l'équation (21), la fraction massique de titane qui reste en solution lors des vieillissements est donnée en Figure 73B. On rappelle qu'il a été supposé que 0,2% massique de titane était en solution solide avant le vieillissement.

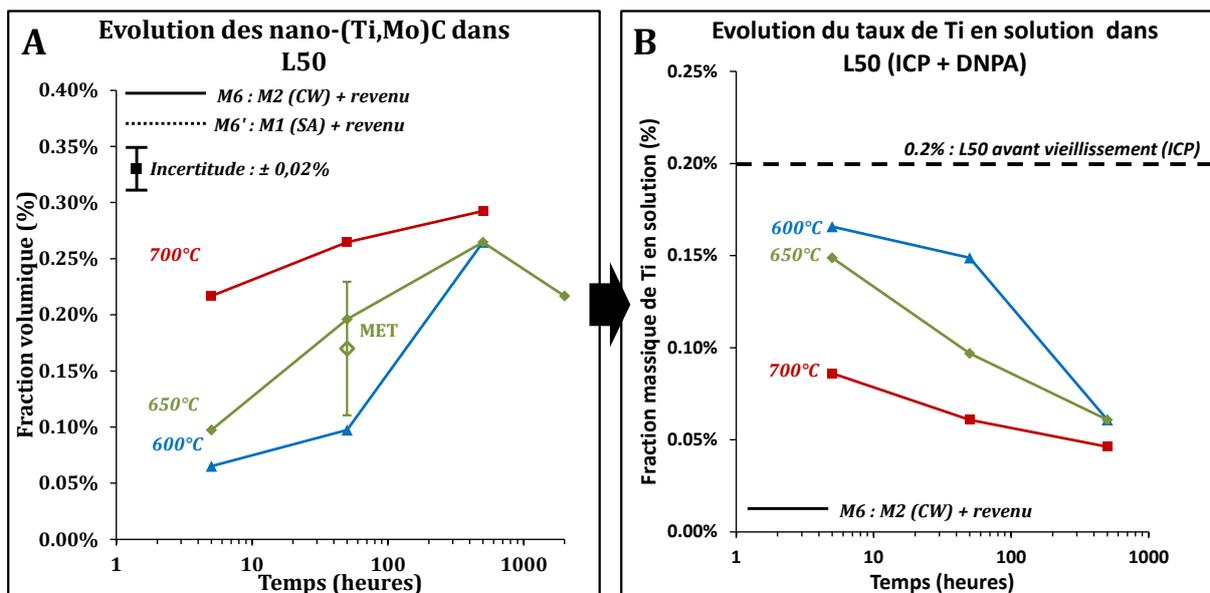


Figure 73 : Détermination du taux de titane en solution solide dans l'alliage L50M6 grâce au couplage ICP + DNPA

Il est à noter que cette méthode se prête bien aux états M6 (écrouis + vieillis) car presque tout le titane est absorbé par les nano-précipités qui sont mesurés en DNPA ($R \approx 2 \text{ nm} / N \approx 10^{22} \text{ m}^{-3}$). En

réalité, une partie du titane est aussi absorbé par les carbures de titane primaires ($R \approx 200 \text{ nm} / N \approx 10^{18} \text{ m}^{-3}$). Pour évaluer cette proportion, on calcule le rapport des surfaces spécifiques des nano-MC avec celles des précipités primaires. Ces surfaces sont proportionnelles au flux de Ti et C absorbé par chaque type de précipités. Le rapport de flux calculé des solutés Ti et C absorbés par les précipités est supérieur à 100 en faveur des nano-MC. La contribution des carbures de titane primaires dans l'absorption du titane est donc négligeable et engendre une incertitude de mesure inférieure à 1%.

Cependant, cette technique (ICP + DNPA) n'est pas applicable sur les états M6' (hypertrempés + vieillis) qui ne contiennent que peu de nano-précipités. En effet, une partie non négligeable de titane est très probablement absorbée par des précipités trop volumineux pour être détectés en DNPA. En revanche, la méthode utilisant le PTE n'a pas cette contrainte et permet de connaître le taux de Ti/Nb en solution également dans les états M6'.

III.3.2.3.2. COUPLAGE ICP - PTE :

Sur la Figure 74A est donnée la variation de PTE ΔS pour différents vieillissements M6(') réalisés sur L50. C'est la variation de PTE par rapport à l'état métallurgique avant le vieillissement. La référence est donc l'état écroui M2 pour les échantillons M6 et l'état brut de trempe M1 pour les échantillons M6' et M3' : équations (27) à (29).

$$\text{Pour M6 :} \quad \Delta S = S_{M6/Cu} - S_{M2/Cu} \approx \Delta S_{\text{solutés}} \alpha \Delta X_i \quad (27)$$

$$\text{Pour M6' :} \quad \Delta S = S_{M6'/Cu} - S_{M1/Cu} \approx \Delta S_{\text{solutés}} \alpha \Delta X_i \quad (28)$$

$$\text{Pour M3' :} \quad \Delta S = S_{M3'/Cu} - S_{M1/Cu} \approx \Delta S_{\text{solutés}} \alpha \Delta X_i \quad (29)$$

On remarque une très bonne corrélation entre la nano-précipitation (Figure 73A) et l'évolution du PTE (Figure 74A) dans les états M6 (traits pleins). Cela indique que les phénomènes liés à la nano-précipitation déterminent majoritairement le PTE. Or, ces phénomènes sont la diminution du taux de titane et de carbone dans la matrice.

On établit alors une relation de linéarité entre le PTE et ΔX_i ($i = \text{Ti ou C}$) en supposant que le titane et le carbone évoluent conjointement. Pour cela, l'ICP nous informe que les états avant vieillissement M2 et M1 contiennent 0,2% massique de Ti. On considère qu'au bout de 500h à 700°C, tous les TiC ont pu se former et qu'il reste 50 ppm massique de titane en solution. En imposant une évolution linéaire du PTE entre ces deux états, on peut tracer l'évolution du titane en solution dans la matrice (Figure 74B).

L'avantage du PTE par rapport à la DNPA, est qu'il permet de suivre l'évolution du titane en solution aussi dans les états ayant une précipitation grossière, comme c'est le cas dans les états M6' (traits en pointillés). On peut lire que ces états sont encore probablement supersaturés, avec des taux de titane en solution deux fois plus important que dans les états M6 (traits pleins : Figure 74B).

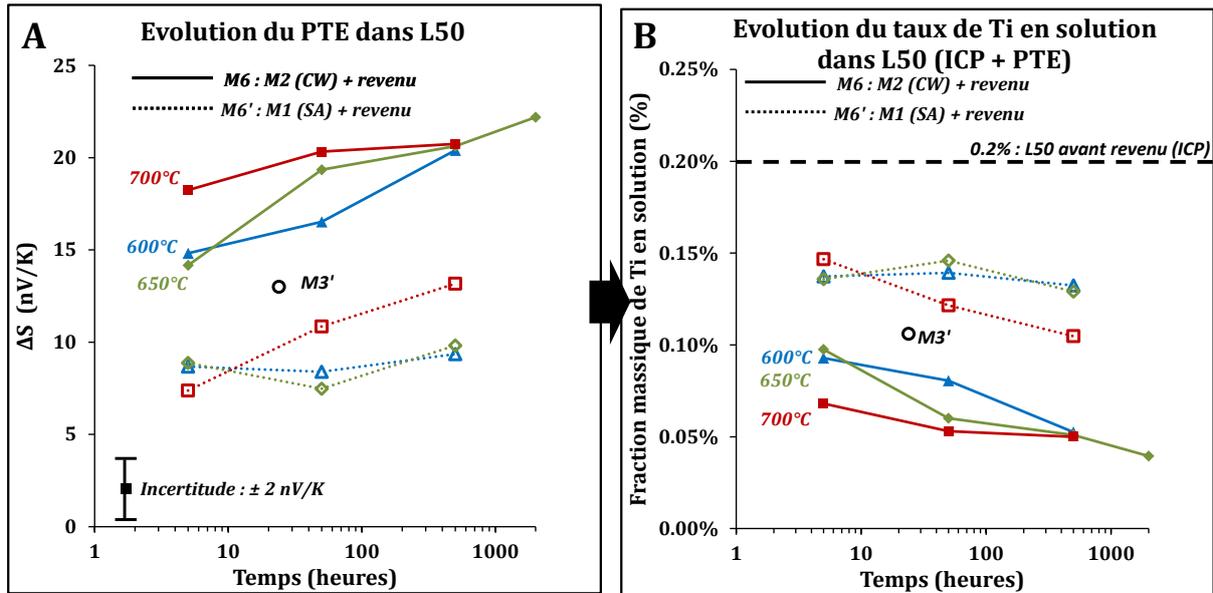


Figure 74 : Détermination du taux de titane en solution solide dans l'alliage L50M6 grâce au couplage ICP + PTE

Le taux de titane est à nouveau mesuré par cette technique dans l'état M3' où l'on obtient une valeur de 0,11% massique, très proche des 0,09% mesurés par ICP dans la partie précédente (§ III.3.1.2).

III.3.2.3.3. COMPARAISON DES DEUX METHODES :

Les deux méthodes utilisant la DNPA ou le PTE sont maintenant comparées. Sur la Figure 75 est représentée l'évolution du PTE avec la fraction volumique de TiC mesurée par DNPA dans les états M6 (écrouis et vieillis).

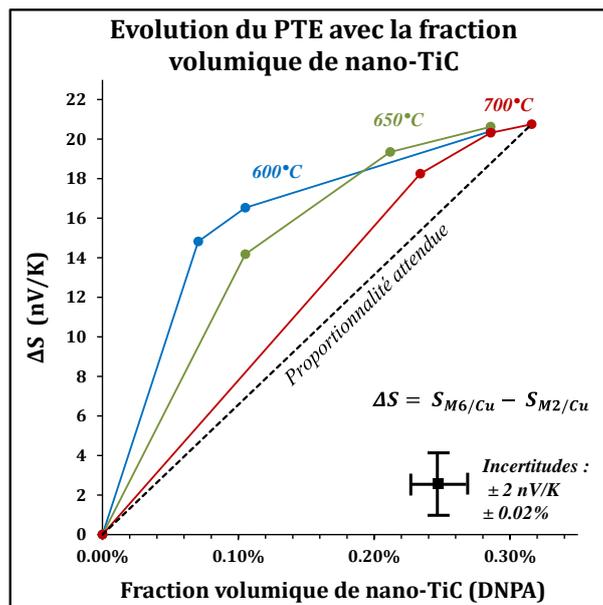


Figure 75 : Evolution du PTE en fonction de la fraction volumique de nano-MC mesurée grâce à la DNPA.

On suppose que cette dernière est directement liée à la quantité de titane et de carbone en solution solide dans la matrice. Si le PTE dépend uniquement du titane/carbone en solution solide, on devrait alors observer une dépendance linéaire de tous les points représentés. Or, il apparaît que l'évolution est non linéaire. Le PTE augmente d'abord rapidement avec l'apparition des nano-TiC puis évolue de manière moins importante.

Si l'évolution du PTE avec la fraction volumique de TiC (mesurée en DNPA) n'est pas linéaire, cela signifie que le matériau subit d'autres transformations qu'un appauvrissement conjoint de Ti et C pendant le vieillissement. On relève alors deux possibilités :

- La restauration des dislocations
- L'évolution non proportionnelle de concentration de Ti par rapport à C en solution solide.

Restauration des dislocations :

Une restauration des dislocations et donc une diminution de leur densité, entraîne une augmentation du PTE [215]. Si la non-linéarité du PTE avec la fraction volumique de nano-MC est attribuée à la restauration des dislocations, cela signifie que la celle-ci est d'autant plus importante que la température de vieillissement est basse. Cette proposition n'est donc pas cohérente. La diminution éventuelle de la densité de dislocations lors du vieillissement n'est donc pas responsable du comportement observé Figure 75.

L'évolution non proportionnelle de Ti par rapport à C en solution solide :

Dans les hypothèses précédentes, on a supposé que le titane et le carbone évoluaient conjointement. Or le carbone diffuse beaucoup plus vite que le titane. La matrice pourrait donc s'appauvrir très rapidement en carbone (moins de 5h), en créant des premiers germes de TiC non stœchiométriques, enrichis en carbone. Cette hypothèse expliquerait l'évolution rapide du PTE dans les avec les premiers germes de nano-TiC (Figure 75). Il évoluerait très rapidement dans les premières heures à cause de l'appauvrissement de la matrice en carbone, puis plus progressivement à cause de l'appauvrissement en titane (Figure 74A). Ce phénomène serait d'autant plus important que la mobilité du titane serait faible, ce qui est le cas à basse température (600°C).

Enfin, la méthode utilisant la DNPA a été jugée plus fiable pour évaluer la teneur en titane et niobium dans chacune des nuances à l'état M6.

III.3.2.4. UTILISATION DE LA DNPA POUR DETERMINER LE TI ET NB EN SOLUTION DANS TOUTES LES NUANCES

Sur la base des arguments précédents, la méthode utilisant la DNPA a été employée pour déterminer la teneur en stabilisant (titane ou niobium) en solution dans toutes les nuances (Figure 76). Dans le graphique A, a été regroupés les alliages contenant différents taux de titane (L50, L51 et L52). Le graphique B compare la référence L50 avec la nuance L47 qui est enrichie en nickel. Enfin, on retrouve

dans le graphique C les teneurs en titane et niobium en solution solide dans des alliages contenant du niobium.

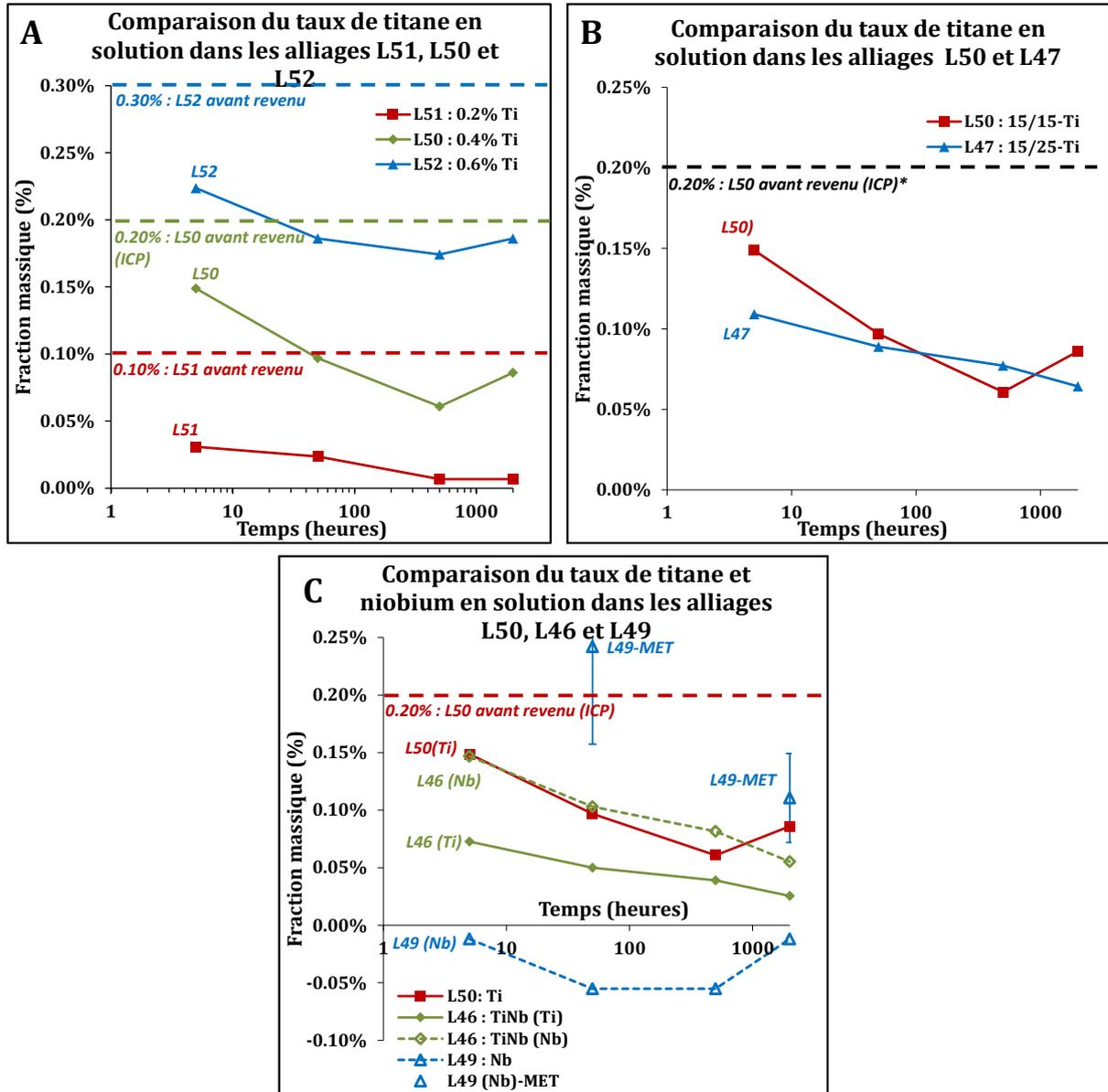


Figure 76 : Evolution de la fraction massique de Ti et/ou Nb en solution solide dans tous les alliages au cours des différents vieillissements : Méthode de calcul utilisant l'ICP et la DNPA.

Effet de la teneur en titane dans l'alliage : graphique A

Plus l'alliage contient du titane, plus le taux de titane en solution est important. Les alliages qui contiennent 0,4% de Ti voient leur taux de titane en solution saturer à 0,05% après 2000h de vieillissement, sans doute limité par le carbone. La nuance L51 (0,2% de Ti dans l'alliage) a cependant une teneur en titane en solution qui tend vers 0, celle-ci n'étant pas limitée par le carbone.

Effet d'un enrichissement en nickel de 15% à 25% : graphique B

Le taux de nickel dans l'alliage ne semble pas avoir d'impact significatif sur le taux de titane en solution solide.

Effet de la nature du stabilisant (titane ou niobium): graphique C

La nature du stabilisant semble avoir peu d'impact sur la quantité de Ti et Nb en solution solide. Les teneurs représentées sont massiques. Pour une même proportion atomique de Ti et Nb, la teneur massique de Nb est donc double. Aussi, Il apparaît que la mesure DNPA n'est pas fiable pour la nuance stabilisée au niobium : L49 (trait bleu). Une valeur négative de niobium en solution est impossible. On préférera donc s'appuyer sur les mesures réalisées au MET sur cet échantillon, également représentées sur le graphique C.

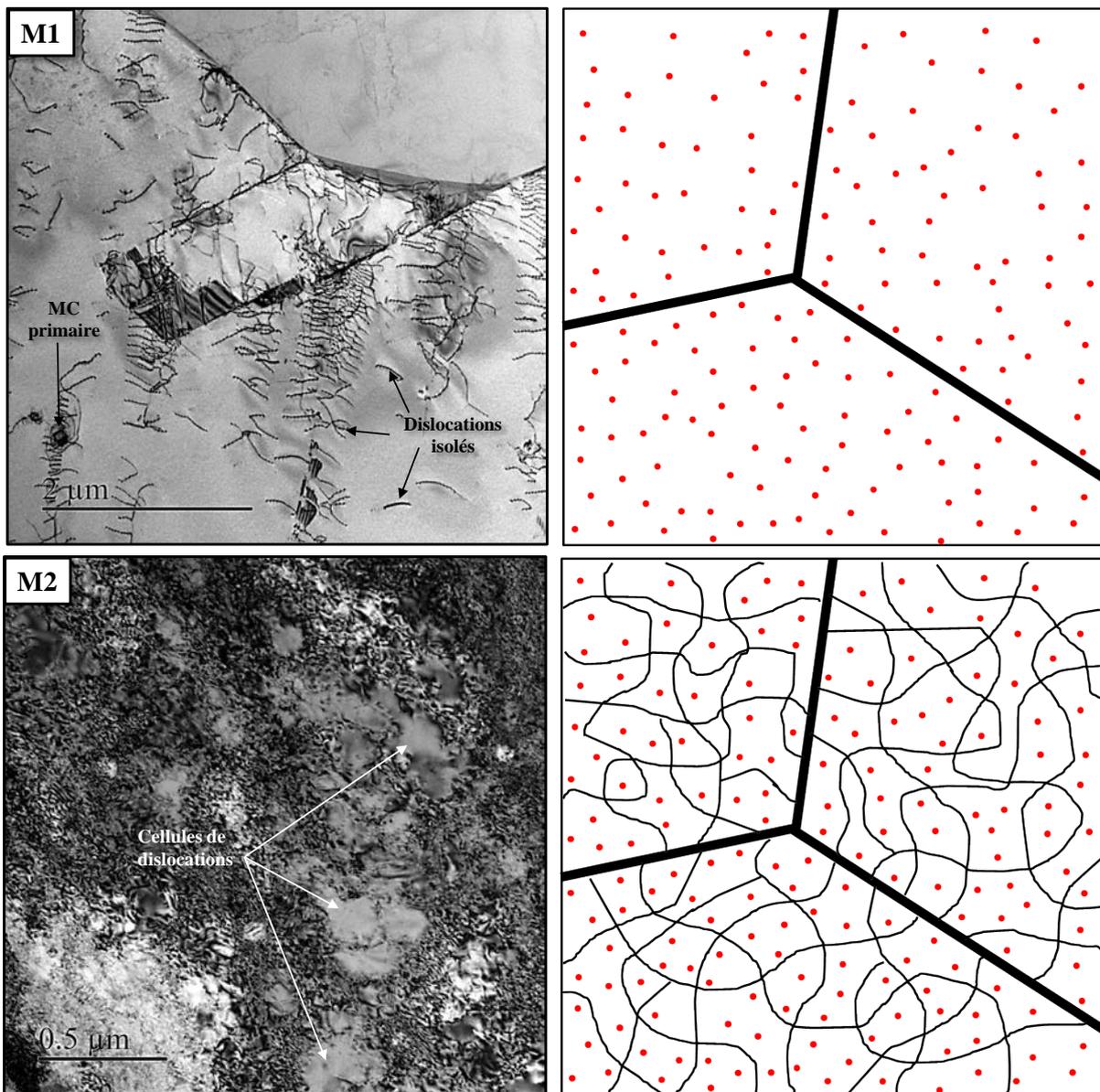
L'ensemble de ces données permet d'estimer une valeur approchée de la teneur en titane et niobium en solution solide dans chacun des échantillons élaborés. Cette information est essentielle pour l'interprétation des résultats après irradiation, ces éléments chimiques pouvant jouer un rôle en solution solide sur le gonflement.

III.4. BILAN SUR LES PROPRIETES DES MICROSTRUCTURES MODELES

On propose finalement dans cette dernière partie un bilan de la microstructure des 4 états métallurgiques principaux :

- **M1** : hypertrempé à 1140°C
- **M2** : M1 + écrouissage à 20% = état équivalent à l'état industriel
- **M3'** : M1 + revenu à 800°C pendant 24h
- **M6Z** : M2 + vieillissement à 650°C pendant 50h

Sur la Figure 77 sont données des micrographies MET caractéristiques de chacune des 4 microstructures modèles citées, accompagnées d'un dessin qui la schématise.



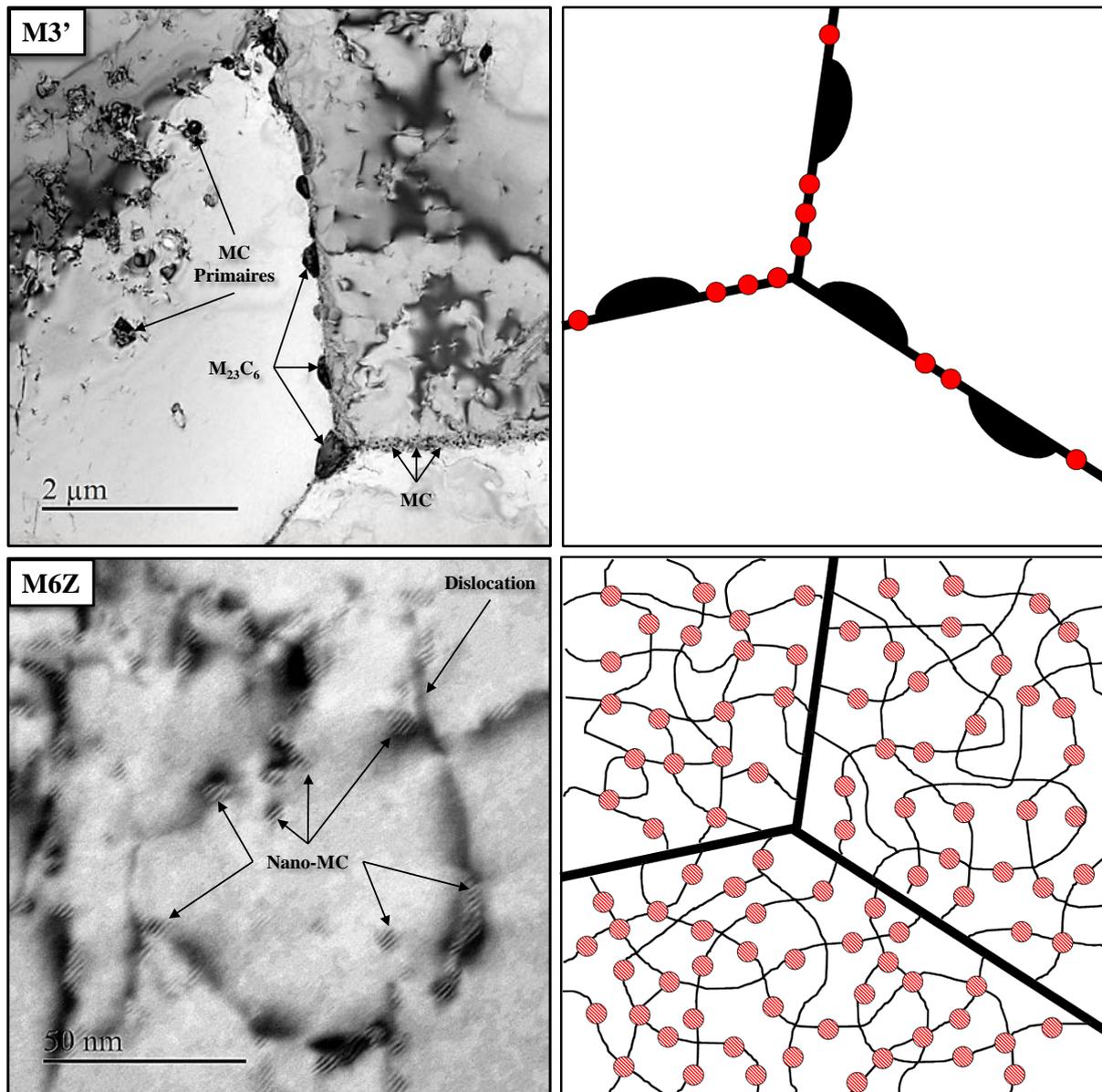


Figure 77 : Micrographies MET et schémas donnant un aperçu des microstructures modèles : M1, M2, M3' et M6Z. Sont symbolisés les joints de grains (traits grossiers), les éléments en solution solide (points rouges), les nano-MC intragranulaire (ronds rouges zébrés), les nano-MC au joints de grains (ronds rouges plein) et la précipitation grossière au joints de grains (taches noires).

Elles sont complétées par un tableau récapitulatif des propriétés métallurgiques de chacun de ces états en termes de densité de dislocations, de précipitation et de composition de la matrice (Tableau 13).

Des états modèles ont été élaborés et présentent des caractéristiques diverses destinées à isoler l'effet de paramètres spécifiques sur le gonflement tels que :

- Le réseau de dislocations
- La nano-précipitation
- Les solutés
- Des éléments chimiques majeurs dans la matrice

ETATS	Réseau de dislocations		Précipitation		Matrice	
	Description	ρ (m ⁻²)	Description	d_p (m ⁻³)	Description	% Ti
M2	Dense	$\approx 1 \times 10^{15}$	MC primaires	$< 10^{18}$	Supersaturée	$\approx 0,2\%$ (L50)
M1	recristallisé	$\approx 1 \times 10^{13}$	MC primaires	$< 10^{18}$	Supersaturée	$\approx 0,2\%$ (L50)
M3'	recristallisé	$\approx 1 \times 10^{13}$	Diverse et grossière	$< 10^{18}$	appauvrie	$\approx 0,09\%$ (L50)
M6Z	Dense	$\approx 5 \times 10^{14}$	Nano-MC (≈ 4 nm)	$\approx 4 \times 10^{22}$	appauvrie	$\approx 0,09\%$ (L50)

Tableau 13 : Résumé des propriétés des microstructures modèles M1, M2, M3' et M6Z

Les caractérisations dont ils ont fait l'objet dans ce chapitre a permis de s'assurer de la validité des gammes de fabrication utilisées pour les concevoir.

III.5. CONCLUSIONS

Croissance des grains

Pour obtenir les microstructures visées, un grand nombre d'essais d'hypertrempe a été réalisé sur les 10 alliages modèles. Il s'avère que les deux paramètres prépondérants qui influent sur la distribution de la taille des grains sont la stabilité des précipités à 1140°C et de manière moins marquée, l'énergie de faute d'empilement (EFE) :

- Une augmentation du taux de **nickel** augmente l'EFE et conduit à une répartition plus hétérogène de la taille des grains.
- L'augmentation du taux de **titane** (rapport de stabilisation), ou la présence de **niobium**, stabilise les précipités qui épinglent alors plus efficacement les joints de grains et freinent leur croissance.
- Aucun impact significatif et monotone du taux de laminage à froid sur la taille des grains n'est remarqué.

Précipitation et éléments en solution

La nano-précipitation et les éléments en solution représentent deux des principaux paramètres limitent le gonflement sous irradiation (§ I.4.5 et I.4.6). Ils ont donc été évalués dans l'ensemble des échantillons élaborés, et ceci en combinant plusieurs techniques expérimentales tels que le MET, la dissolution sélective, le dosage chimique ICP, le PTE et la DNPA. Grâce à la large gamme d'états modèles caractérisés, il est possible de sélectionner les plus pertinents en vue d'être irradiés.

Concernant la précipitation, il est noté que :

- La nano-précipitation évolue vers une saturation qui dépend davantage de l'état métallurgique de départ que de la température de recuit.
- un enrichissement en **nickel**, en **silicium** ou en **titane** pourrait favoriser une précipitation plus rapide et plus fine de nano-carbures.
- La présence de **niobium**, en revanche, conduit à la formation de précipités légèrement plus grossiers, sans changer leur cinétique de formation.
- Aucun effet notable du taux de **phosphore** sur la précipitation de nano-MC n'a été constaté

Il a été mis en évidence que la moitié du titane/niobium de l'alliage était en solution solide après l'hypertrempe, soit dans les états bruts de trempe et écroui. Un revenu de 24h à 800°C sur un état hypertrempe appauvrit la matrice en titane jusqu'à une concentration comprise entre 90 et 50 ppm. Un vieillissement de 50h à 650°C d'acier préalablement écroui produit un appauvrissement similaire.

Microstructures modèles

Les études présentées dans ce chapitre ont permis de caractériser finement les microstructures modèles élaborées et valider leur gamme de fabrication. Ainsi, ces microstructures pourront être utilisées pour isoler et étudier le rôle de différents paramètres de microstructures sur le gonflement.

- Les dislocations seront mises en évidence dans les états écrouis (M2 et M3)
- Les nano-précipités seront mis en évidence dans les écrouis et vieillis (M6)
- Les éléments en solution solide seront mis en évidence dans les états hyperecrouis (M1)
- Les éléments majeurs de la matrice seront mis en évidence dans les états revenus à 800°C (M3')

CHAPITRE IV

DEFINITION DES CONDITIONS D'IRRADIATION

Ce chapitre traite des conditions d'irradiation aux ions qui ont été fixées pour étudier les matériaux modèles. La première partie présente les choix des différentes campagnes d'irradiations réalisées. La réalisation technique des expériences, ainsi que les paramètres de microstructure retenus pour la caractérisation des échantillons après irradiation sont expliqués dans une seconde partie. Ce chapitre s'achève par une analyse des principales difficultés expérimentales rencontrées.

IV.1.	CAMPAGNES D'IRRADIATIONS REALISEES.....	140
IV.2.	CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	143
IV.2.1.	PREPARATION ET OBSERVATION DES ECHANTILLONS	143
IV.2.2.	DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL D'IRRADIATION	147
IV.2.3.	CARACTERISATIONS DES MICROSTRUCTURES PAR MET	149
IV.3.	DIFFICULTES EXPERIMENTALES.....	153
IV.3.1.	VARIATIONS DE DISTRIBUTION DES CAVITES.....	153
IV.3.2.	OXYDATION ET IMPLANTATION DE CARBONE	156
IV.3.3.	EFFET DE SURFACE	157
IV.4.	CONCLUSIONS.....	160

IV.1. CAMPAGNES D'IRRADIATIONS REALISEES

Cette partie présente les différentes campagnes d'irradiation réalisées. Dans l'annexe D, on peut retrouver les échantillons choisis pour chaque campagne, qui sont décrits sous forme de schémas.

Avant de tester un grand nombre de nuances sous irradiation, il a été choisi de procéder par étapes. Un bilan des différentes campagnes avec les objectifs associés est donné dans le tableau ci-dessous. On y retrouve 4 irradiations ex-situ à haute dose réalisées à JANNUS Saclay, complétées avec un suivi in-situ de l'évolution de la microstructure à faible dose, à l'IVEM de Argonne National Laboratory (ANL).

Campagnes	Température	Irradiation	Echantillons	Objectifs principaux
JANNUS 13 J13	Cible : 600°C Thermocouple en contact simple	Fe ²⁺ - 2 MeV 50, 100 et 130 dpa Coupure la nuit Avec et sans Hélium	AIM1 – DS4 industriel	Recherche de conditions d'irradiation permettant la formation de cavités
JANNUS 14 J14	Cible : 600°C Thermocouple en contact simple	Fe ²⁺ - 2 MeV 171 dpa Coupure la nuit Sans hélium	3 nuances 4 états M.	Effets du nickel et de différentes microstructures sur le gonflement
JANNUS 15-3 J15-3	Cible : 620°C Thermocouple soudé à une lame	Fe ²⁺ - 2 MeV 159 dpa Irradiation continue Sans hélium	6 nuances 2 états M.	Investigation du rôle couplé du titane et du niobium dans le cadre d'une stratégie de double stabilisation
JANNUS 15-4 J15-4	Cible : 550°C Thermocouple soudé à une lame	Fe ²⁺ - 2 MeV 152 dpa Irradiation continue Sans hélium	1 nuances 3 états M.	Effet de la température d'irradiation et décorrélation du rôle des dislocations et des nano-MC
IVEM	Cible : 600°C Thermocouple intégré au porte échantillon MET	Kr ²⁺ - 1 MeV 0 - 5 dpa Sans hélium	3 nuances 2 états M.	Cinétique de formation des boucles à faibles dose

Tableau 14 : Campagnes d'irradiations réalisées

Les principaux objectifs des campagnes d'irradiation conduites sont décrits ci-dessous.

Recherche de conditions permettant la formation de cavités : J13

C'est l'objectif de la première campagne réalisée en 2013 [216]. Des irradiations, avec et sans co-injections d'hélium ont été testées. Ces essais ont été effectués sur les aciers industriels AIM1 et DS4. Comme en témoigne la micrographie de l'AIM1 après irradiation à 90 dpaKP (Figure 78), il a été statué que la co-injection d'hélium n'était pas nécessaire pour former des cavités (flèches rouges) à une température de 600°C. C'est sur la base de cette première expérience que s'appuie le choix des conditions expérimentales des campagnes suivantes.

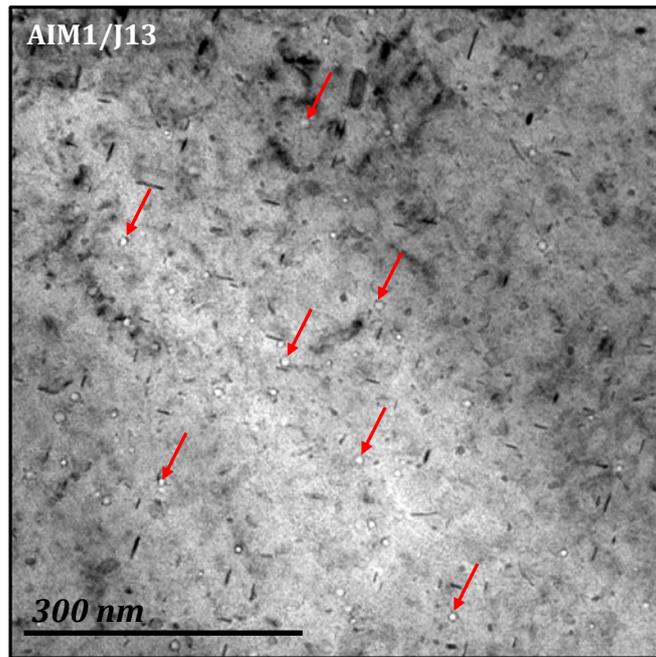


Figure 78 : Micrographie MET de l'AIM1 industriel après 90 dpaKP d'irradiation aux ions Fe^{2+} de 2 MeV à 600°C (sans He). Les flèches rouges pointent quelques exemples de cavités.

Effets des microstructures et du nickel : J14

Ce sont les objectifs de la deuxième campagne, réalisée en 2014, qui a donné lieu à une publication [217]. Après avoir établi les conditions d'irradiation adéquates pour la formation des cavités, on cherche à valider leur utilisation pour simuler le gonflement. Un schéma des échantillons dans cette campagne est donné dans l'annexe D.

Des échantillons impliquant 4 microstructures spécifiques ont été irradiés dans cette campagne dans le but d'étudier l'effet des dislocations, des nano-précipités, et des solutés sur le gonflement. Des nuances enrichies en nickel et doublement stabilisées ont également été introduites pour tester l'effet du nickel et permettre des premiers résultats sur l'effet du niobium.

Investigation de l'effet couplé du titane et du niobium : J15-3

Cette campagne permet d'étudier les éventuels bénéfices de la double stabilisation Ti/Nb qui constitue l'une des principales pistes d'amélioration pour les alliages futurs (§ I.4.6.3.4).

Un schéma des échantillons irradiés dans cette campagne est donné dans l'annexe D. Toutes les nuances contenant des taux différents de titane et niobium ont été introduites alors qu'on n'y retrouve cette fois que 2 états métallurgiques sélectionnés sur la base de l'expérience précédente (J14), à savoir M6 (écroui et vieilli) et M2 (écroui : état industriel).

Effet de la température d'irradiation : J15-4

Cette irradiation a été conduite à plus basse température, soit à 550°C au lieu de 600°C, sur quelques échantillons uniquement. Elle représente une ouverture pour la poursuite de cette thèse. La température

est un paramètre moteur des mécanismes de gonflement bien qu'elle n'ait pas fait l'objet de variation dans les expériences précédentes. Son contrôle lors d'une irradiation est également difficile. Il est discuté dans la suite (§ IV.2.2).

Un schéma des échantillons irradiés dans cette campagne est donné dans l'annexe D. Trois microstructures de la nuance de référence L50 sont irradiées dans le but de découpler l'effet des dislocations et des nano-précipités sur la formation des cavités.

Evolution de la microstructure à faible dose : IVEM

Enfin, les irradiations à hautes doses sont complétées, sur quelques échantillons, par un suivi in-situ de la microstructure aux faibles doses (Annexe F). En effet, les boucles étant des puits très biaisés, leur évolution à faible dose joue un rôle déterminant sur la concentration lacunaire et donc sur la germination de cavités.

Aux faibles doses d'irradiation, la saturation de la microstructure, notamment en densité de dislocations/ boucles, n'est pas encore atteinte. Les états modèles irradiés ont des propriétés (précipitation, éléments en solution...) connus tout au long de l'irradiation aux faibles doses. Ceux-ci sont encore très similaires à leur état avant irradiation finement caractérisés dans le chapitre III. De plus, les microstructures étant encore pauvres en défauts d'irradiation, l'observation et la caractérisation au MET sont facilitées.

IV.2. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Dans cette partie est décrite la réalisation technique des irradiations à haute dose, ainsi que le choix des caractérisations opérées sur les microstructures irradiées.

IV.2.1. PREPARATION ET OBSERVATION DES ECHANTILLONS

Une fois le choix des échantillons à irradier effectué (§ IV.1), les lames minces irradiées à observer sont obtenues de la manière suivante. Des disques de 3 mm de diamètre et 100 μm d'épaisseur sont fabriqués par polissage au papier abrasif (SiC) puis électropolis sur une face. Le schéma des étapes d'élaboration pour obtenir une microstructure irradiée observable au MET est donné en Figure 79.

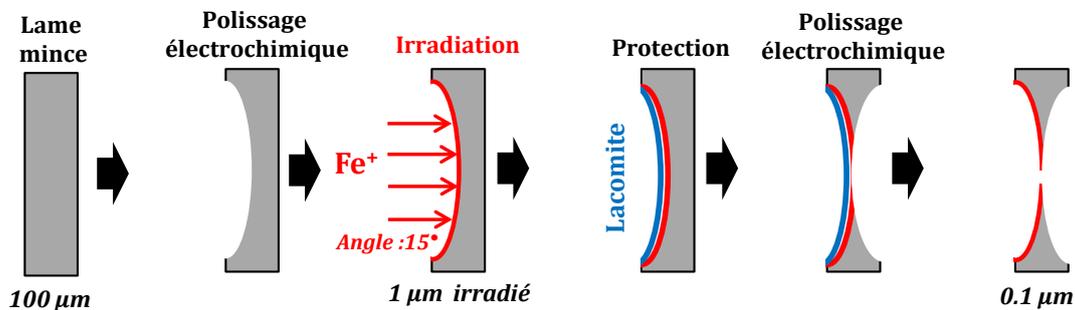


Figure 79 : Schéma de la préparation d'échantillons irradiés à forte dose dans JANNUS

IV.2.1.1. IRRADIATION AUX IONS

Le disque est irradié avec des ions Fe^{2+} de 2 MeV à une température visée de 600°C (sauf pour J15-4 : 550°C). Le faisceau d'ions arrive avec un angle de 15° par rapport à l'axe perpendiculaire à la lame, avec une fréquence de balayage de 500 Hz. Les profils de dommage et d'implantation des ions sont calculés grâce au logiciel SRIM [59] sur la base des hypothèses énoncées par Stoller pour obtenir des dpaKP proches des dpaNRT [60] (§ I.3.2). La fluence moyenne obtenue lors des expériences a été utilisée pour ces calculs, soit $3,19 \times 10^{17} \text{Fe}^{2+} \cdot \text{cm}^{-2}$. Le résultat est visible en Figure 80. Il est superposé à la microstructure après irradiation de l'échantillon L50M1/J14.

Le dommage (points rouges) s'étale sur environ 1 μm de profondeur et atteint un maximum à environ 550 nm de profondeur. L'implantation des ions (trait rouge pointillé) est donnée en % atomique dans l'alliage. Il atteint un maximum de 9% à environ 750 nm de profondeur.

La micrographie MET donnée en arrière-plan est prise en sous-focalisation, ce qui permet de mettre en évidence les cavités qui ressortent avec un contour noir. Des micrographies de la même zone dans d'autres conditions de diffraction sont données en dessous du profil. On y retrouve un champ sombre (DF) où les boucles apparaissent en blanc sur fond noir, et un champ clair (BF) en conditions deux ondes. On distingue alors 4 zones avec des microstructures spécifiques. La Figure 81 donne des micrographies MET à fort grandissement de ces différentes zones.

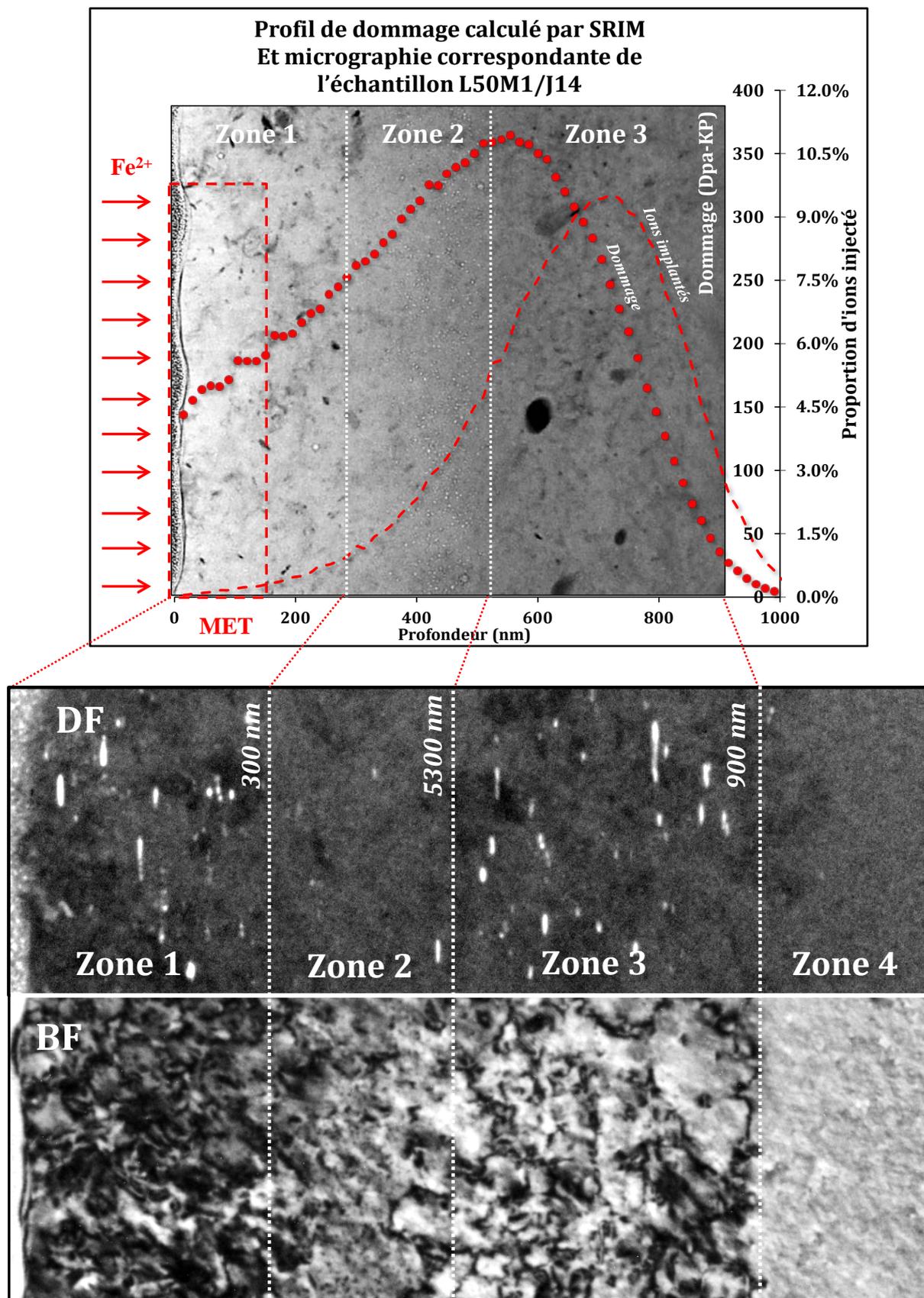


Figure 80 : Profil de dommage calculé par SRIM, superposé à la microstructure irradiée de L50M1/J14 et micrographies MET de la même zone, révélant les boucles de Frank (DF) et le réseau de dislocations (BF).

Ces microstructures sont maintenant rapidement présentées et discutées avant de préciser la zone d'observation retenue pour la caractérisation de tous les échantillons irradiés.

Zone 1 : 0 < Profondeur < 300 nm :

Dans cette zone de surface, de très rares cavités sont observées dans l'échantillon 15/15-Ti brut de trempe L50M1/14. Des précipités dont la taille est de l'ordre de 6 nm de diamètre ainsi que des boucles sont observables.

La rareté des cavités est due au fait que la dose d'irradiation n'était pas assez élevée pour provoquer un important gonflement, sachant que la surface représente un puit pour les lacunes. Cet effet de surface est discuté dans la suite (§ IV.3.3)

Zone 2 : 300 < Profondeur < 530 nm

C'est la seule profondeur où l'on observe un gonflement significatif par formation de cavités dans cet échantillon. Cette population de cavités est alors très dense et de faible taille (environ 2 nm), et cohabite avec une aussi fine population de nano-précipités (Figure 81). Cependant, aucune boucle de Frank n'est visible dans cette zone.

La dose d'irradiation est maximale (250-350 dpaKP) et l'implantation d'interstitiels reste assez faible rapportée à la dose. C'est donc dans cette zone que l'on devrait avoir la concentration lacunaire la plus importante, facilitant la germination de cavités. Cette fine population de cavités, au-delà de 300 nm de profondeur, est aussi retrouvée dans les deux autres échantillons (L50M3'/J14 et L47M3'/J14) qui ont fait l'objet d'une observation transverse identique à celle présentée en Figure 80. Balaji observe une population similaire de cavités sur un acier D9 irradié dans des conditions très proches [101].

Zone 3 : 530 < Profondeur < 900 nm

Dans notre expérience réalisée à 600°C, aucune cavité ne se forme dans cette zone. En revanche, des boucles de Frank sont à nouveau présentes. De manière surprenante, la microstructure de cette zone est très similaire à la zone 1.

Au-delà de 530 nm de profondeur, bien que le taux de dommage soit toujours très important, la concentration de Fe injectés facilite la recombinaison des lacunes et empêche la germination de cavités [94], [197], [198], [218]. Dans notre expérience, c'est au-delà de 5% d'ions injectés que les cavités disparaissent. On peut penser que l'apparition des boucles de Frank est cette fois davantage provoquée par l'excès de SIA injectés.

Zone 4 : 900 nm < Profondeur

Au-delà de 900 nm, aucun dommage n'est observé à l'exception de quelques rares boucles qui ont pu se former par diffusion des SIA injectés.

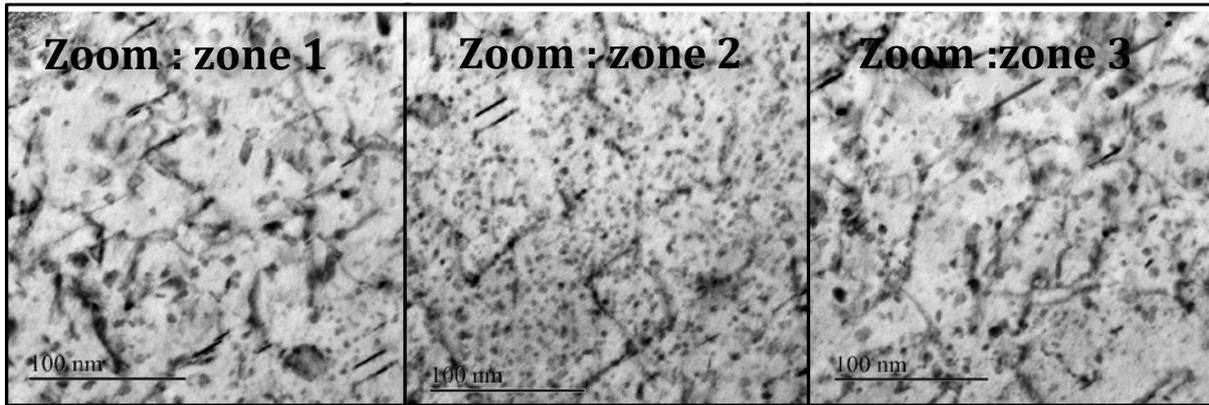


Figure 81 : Mise en évidence de la microstructure en fonction du profil de dommage. Boucles révélées en champ sombre (DF), précipités et dislocations révélés en deux ondes avec $g = [200]$.

IV.2.1.2. CHOIX DE LA ZONE D'OBSERVATION AU MET

La zone 1 est sélectionnée pour être caractérisée au MET. Une fois la surface polie de la lame mince irradiée, elle est protégée par de la Lacomite tandis que l'autre face est électropolie à son tour jusqu'à obtenir un trou (Figure 79). La Lacomite est retirée et il est alors possible d'observer, au bord du trou, les 150 premiers nanomètres de profondeur au MET. Ce volume, situé en zone 1, est représenté par un rectangle rouge sur la Figure 80. Les conditions d'irradiation de ce volume observé au MET sont alors résumées dans le Tableau 15.

Des informations récentes indiquent qu'il y a eu une erreur de mesure du flux d'ions dans l'installation JANNUS. Une démarche est mise en œuvre pour évaluer cette erreur qui pourrait s'élever à plusieurs dizaines de pourcents. Néanmoins, elle est la même dans l'ensemble des campagnes réalisées, ce qui ne compromet pas notre étude comparative.

Conditions d'irradiation	
Ions	Fe ²⁺
Energie	2 MeV
Flux moyen	4.22x10 ¹² ions.cm ⁻² .s ⁻¹
Température	≈ 550 / ≈600 °C
Zone d'observation	0 - 150 nm
Dose :	140 - 200 dpa
Taux de dommage	2.3x10 ⁻³ dpa.s ⁻¹
Co-injection d'hélium	Non

Tableau 15 : Bilan des conditions d'irradiations correspondant à la zone observée au MET : rectangle rouge (Figure 80)

Certains auteurs font le choix de réaliser leur étude plus loin de la surface, en zone 2, afin d'éviter son effet de puit pour les DP [79], [101], [121], [191]. Néanmoins, le choix de la zone 1 a été fait pour les 3 raisons suivantes :

- Une étude de la microstructure en zone 2 nécessite un étalonnage de la méthode d'abrasion de la surface. La diversité des microstructures et alliages dans cette étude rend difficile un tel étalonnage.
- L'utilisation d'ions à relativement faible énergie (2 MeV) permet d'obtenir rapidement un fort dommage, mais entraîne un gradient de dpaKP également important dans la profondeur. Un faible écart de profondeur d'observation entrainerait donc une forte incertitude sur le dommage infligé.
- Cette étude s'appuie sur la comparaison des échantillons entre eux. Il est très important de s'assurer des mêmes conditions d'irradiation dans tous les alliages. Si un effet de surface est présent, on fait l'hypothèse qu'il est similaire dans tous les échantillons.

IV.2.2. DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL D'IRRADIATION

Le dispositif expérimental permettant la réalisation des irradiations à forte dose est présenté dans cette partie. La Figure 82 montre une photo (A) et un schéma (B) du porte échantillons dans lequel sont introduites les lames minces polies d'une face, lors de leur irradiation dans l'installation JANNUS. Ce porte échantillons contient 19 emplacements. Un schéma du système de maintien des lames minces dans le porte échantillons est visible en Figure 83.

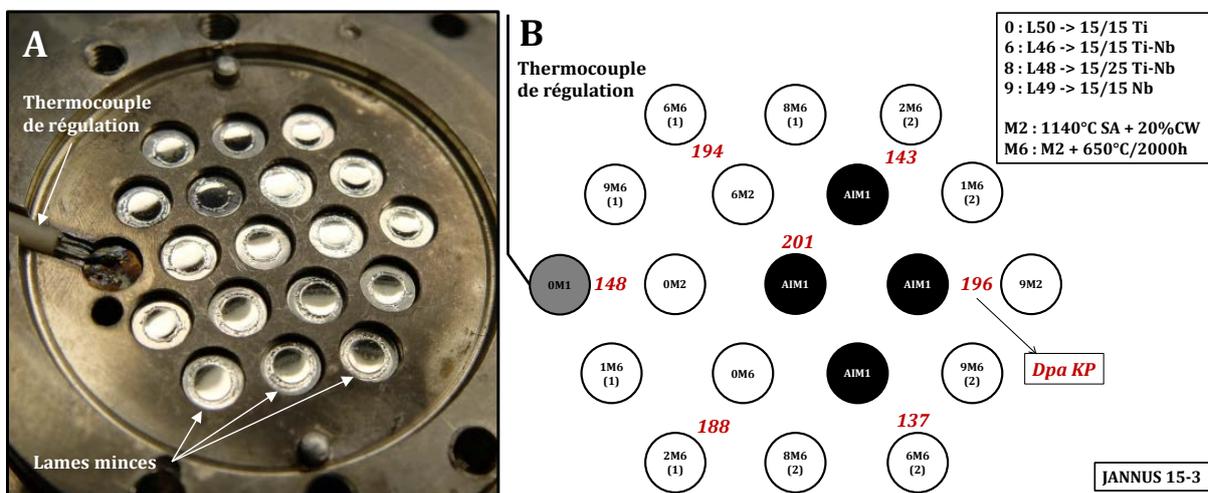


Figure 82 : (A) Photo et (B) schéma des lames minces placées dans le porte échantillons pour leur irradiation : campagne J15-3

Le cas schématisé correspond à la lame d'extrême gauche de la Figure 82. C'est la seule en contact avec un thermocouple. Les lames reposent sur des plots en acier. Une vis située sous chacun des plots coince les lames contre une grille en partie supérieure. Celle-ci n'est pas encore fixée sur la Figure 82A.

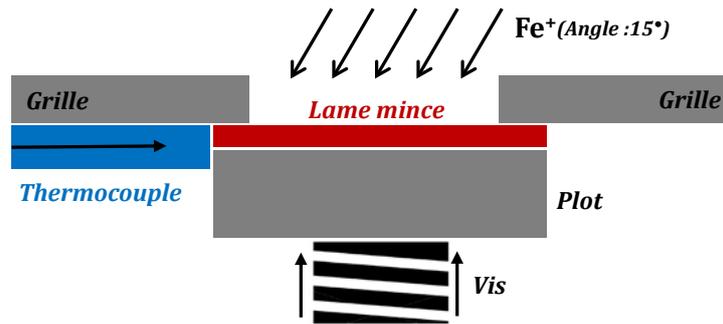


Figure 83 : Schéma du système de maintien des lames minces sur le porte échantillon, avec un thermocouple de régulation en simple contact.

Mesure de dose :

Le flux d'ions est mesuré par la descente de 7 cages de faraday qui se placent dans l'axe du faisceau à des intervalles de temps réguliers. La mesure du flux permet de calculer le dommage équivalent en dpaKP (§ I.3.2). Les valeurs obtenues et moyennées pour les 150 premiers nm d'épaisseur des lames sont données sur la Figure 82B (en rouge) à titre d'exemple pour la campagne J15-3. Les différences qui apparaissent entre les cages peuvent être dues à une inhomogénéité du faisceau ionique, mais également à des variations d'efficacité des cages.

Pendant la mesure du flux (environ 40 sec), les échantillons ne sont pas irradiés par le faisceau d'ions. Pour les premières campagnes d'irradiation (J13 et J14), la descente des cages s'est effectuée toutes les 10 minutes. Cependant, une recombinaison des défauts ponctuels générés est à craindre pendant ce temps de mesure. C'est pourquoi, pour les campagnes J15-3 et J15-4, un temps plus long de 1h entre chaque mesure de flux a été appliqué. Il se trouve, après caractérisation des microstructures irradiées au MET, que cette opération ne semble pas avoir eu d'influence sur le gonflement.

Mesure de la température :

Le bon contrôle de la température représente un des principaux défis des irradiations. Une variation de quelques dizaines de degrés peut entraîner de fortes différences sur le gonflement (§ I.4.1.2). La température est contrôlée à la fois par un thermocouple et par une caméra thermique.

Le thermocouple mesure la température de la lame située la plus à gauche sur le porte échantillon (Figure 82). Lors des deux premières campagnes J13 et J14 le thermocouple était simplement en appui contre le plot et la lame, tel que représenté sur le schéma Figure 83. Par la suite, il a été préféré de le souder à la lame pour s'assurer d'un bon contact : Figure 82A.

Pour étalonner la caméra thermique, un palier de 20 minutes sous la température d'irradiation permet d'homogénéiser la température et de fixer l'émissivité des lames sur la base de la mesure du thermocouple. La caméra thermique permet de vérifier les variations de température de chaque lame sous irradiation. Par exemple, un serrage insuffisant de la vis peut engendrer un mauvais contact entre la lame et le plot (Figure 83), et un échauffement de cette lame sous irradiation.

IV.2.3. CARACTERISATIONS DES MICROSTRUCTURES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET)

Les microstructures après irradiation sont complexes et présentent de nombreux défauts. Les défauts suivants ont été quantifiés sur les microstructures irradiées :

- Les cavités (systématiquement)
- Les nano-MC (systématiquement)
- Les boucles de Frank (systématiquement)
- Le réseau de dislocations (Une seule mesure par état métallurgique)

Les cavités, les nano-MC et les boucles de Frank ont été quantifiés systématiquement sur tous les échantillons irradiés tandis que la densité du réseau de dislocations n'a été mesurée que sur quelques échantillons. Les défauts qui n'ont pas été quantifiés sont en particulier tous les précipités induits par irradiation autres que les nano-MC.

IV.2.3.1. LES CAVITES

La quantification des cavités est indispensable car elles sont responsables du gonflement. Elles sont identifiables de manière certaine en défocalisant l'image (Figure 84). Elles apparaissent avec un contour noir en sous-focalisation et avec un contour blanc en sur-focalisation. Dans la suite de ce manuscrit, toutes les micrographies représentant des cavités sont légèrement sous-focalisées. Elles sont réalisées avec un faisceau d'électrons proche de l'axe de zone $B = \langle 110 \rangle$, dans des conditions à faible contraste.

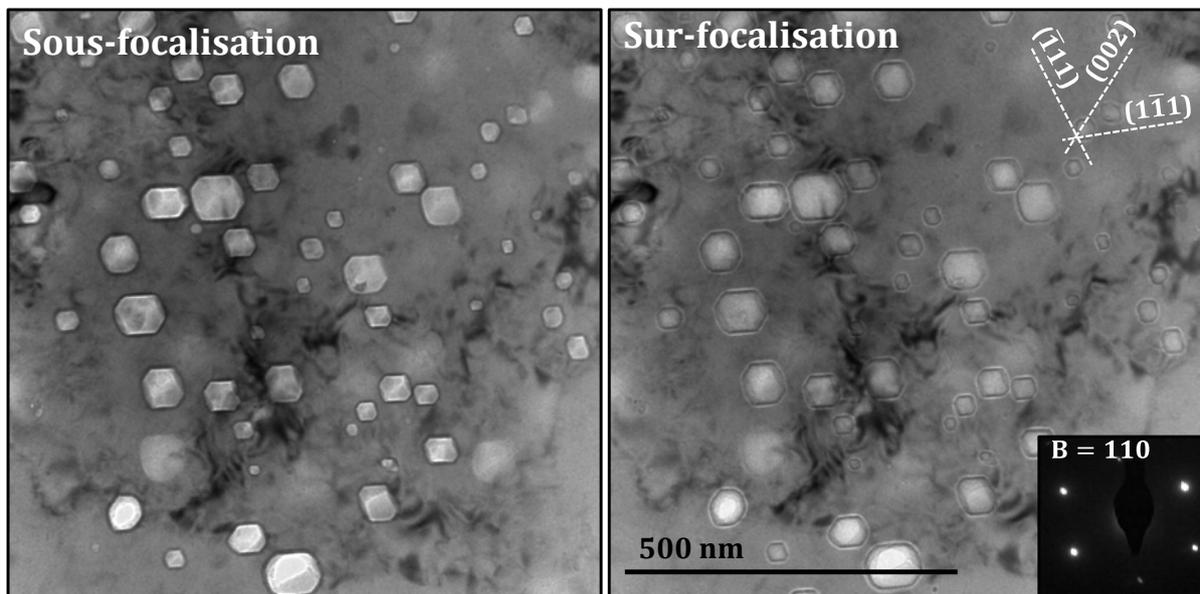


Figure 84 : Méthode de caractérisation des cavités (échantillon L50M3'/J15-4)

Le gonflement G se calcule alors de la manière suivante :

$$G = \frac{V_c}{V - V_c} \quad (30)$$

Où V est le volume analysé et V_c est le volume total des cavités. Pour mesurer ce volume V_c , chaque cavité est assimilée à une sphère dont la projection sur un plan est d'égale surface à celle mesurée. Le volume équivalent de chaque cavité est alors additionné pour obtenir V_c . Le volume V est la surface de la zone étudiée multipliée par son épaisseur.

Dans tous les échantillons, les cavités sont facettées principalement suivant les plans denses (111). Bien que souvent présentes, les faces (100) sont beaucoup plus petites. L'absence d'hélium est particulièrement favorable à l'apparition de ces facettes [6], [219].

IV.2.3.2. LES NANO-MC

Le lien entre les nano-MC et le gonflement a déjà été largement abordé. Ils représentent des puits peu biaisés pour les DP et des sites privilégiés pour leur recombinaison. Leur présence en forte densité diminue la concentration de lacunes en solution et limite la formation de cavités (§ I.4.2.2).

Ils sont identifiés de la même manière que les nano-MC après vieillissement dans les états M6 (§ III.2.1.2). Toujours observés en 2 ondes ($g = [002]$) et proches de l'axe de zone B = [110], les micrographies sont prises à la fois en champ clair et en champ sombre, tel que présenté en Figure 85.

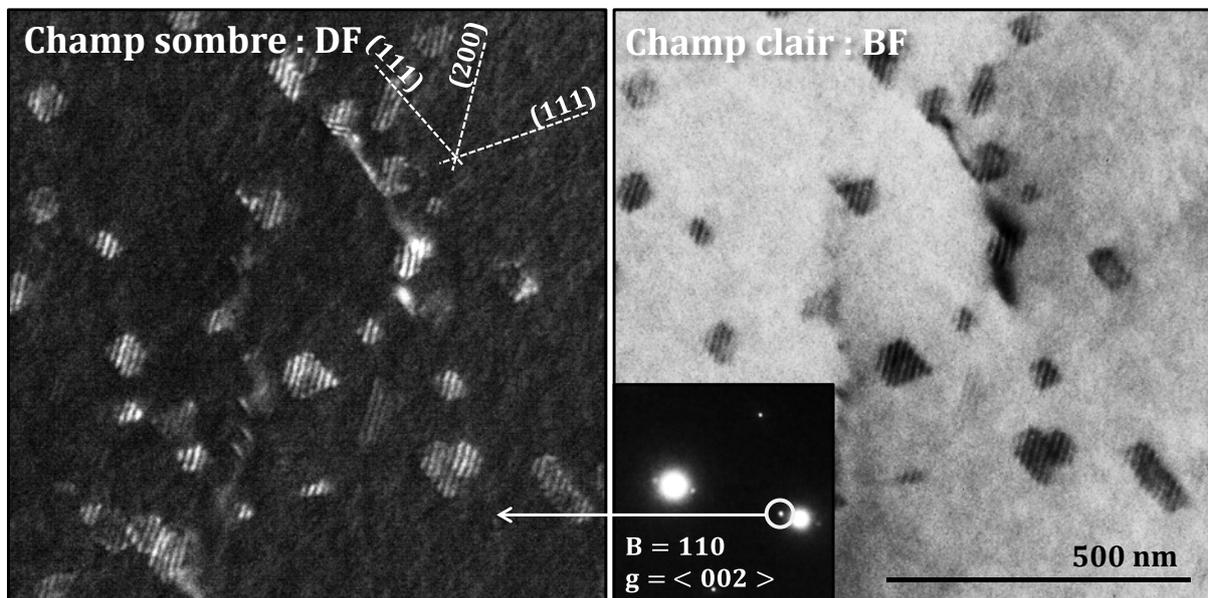


Figure 85 : Méthode de caractérisation des nano-MC

On s'assure alors que leurs franges de moiré perpendiculaires à g soient bien espacées d'une valeur comprise entre 0,9 et 1,20 nm. Ces valeurs sont calculées grâce à l'expression (14) (§ III.2.1) et les paramètres de maille des MC donnés par la littérature (Tableau 2). Aucune information chimique n'est vérifiée sur ces précipités. Pour s'assurer de manière certaine de leur nature, il serait possible de réaliser des analyses EELS pour vérifier leur forte concentration en titane ou niobium.

IV.2.3.3. LES BOUCLES DE FRANK

Les boucles de Frank sont des puits très biaisés en faveur des interstitiels [87]. Comme expliqué précédemment (§ I.3.3.5), c'est ce biais qui est le moteur de la croissance des cavités. De plus, leur taille et leur densité est souvent un indicateur de la température d'irradiation.

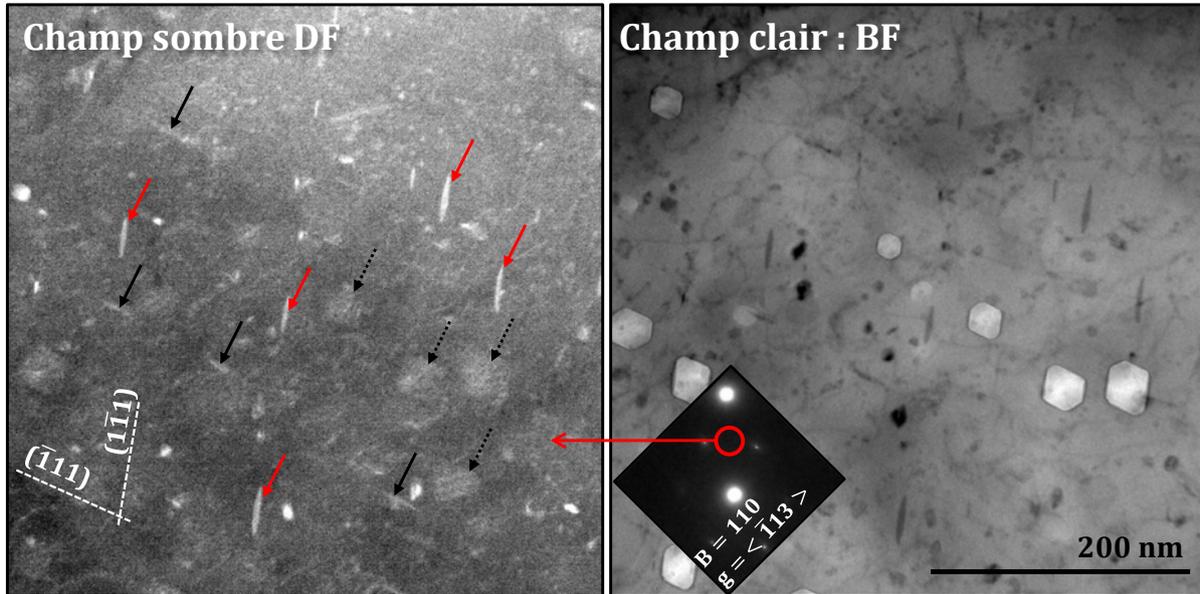


Figure 86 : Méthode de caractérisation des boucles de Frank fautées (échantillon L50M3'/J14). Les flèches rouges indiquent la famille $(1\bar{1}\bar{1})$ et les flèches noires la famille $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$.

Difficiles à imager en champ clair, les boucles de Frank sont identifiées grâce à la technique dite de RelRod utilisant les trainées de diffusion (Figure 86). Cette méthode consiste à se placer proche de l'axe de zone $B = [110]$, de sorte à avoir deux familles de boucles sur la tranche, $(1\bar{1}\bar{1})$ et $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, formant un angle de 35° entre elles. En excitant le $g = [\bar{1}13]$, on fait apparaître sur le cliché de diffraction une trainée de diffusion qui est la signature de la faute d'empilement de la famille $(1\bar{1}\bar{1})$ dans le réseau réciproque. En champ sombre, en sélectionnant cette trainée, on voit alors apparaître cette famille en blanc sur fond noir : flèches rouges (Figure 86). Sur cette micrographie, on devine également la famille $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ (flèche noire), ainsi que les deux familles qui ne sont pas sur la tranche $(11\bar{1})$ et $(\bar{1}\bar{1}1)$ (flèche noire pointillée). Ces dernières apparaissent grâce à la légère excitation du $g = [002]$. Pour quantifier les boucles, une seule famille est comptée et on multiplie par 4 la densité en supposant une répartition isotrope de celles-ci.

IV.2.3.4. LE RESEAU DE DISLOCATIONS

Le réseau de dislocations joue un rôle déterminant sur le gonflement car il est responsable, à cause du biais, de la croissance des cavités. Il est révélé au MET en champ clair et en champ sombre, dans un axe de zone $B = [110]$ et avec un vecteur de diffraction $g = [1\bar{1}1]$.

Dans les aciers austénitiques, les dislocations ont un vecteur de Burgers $\vec{b} = \langle 110 \rangle$. De cette manière, la moitié des 6 familles de dislocations présentes sont visibles, c'est-à-dire, celles tel que $\vec{b} \cdot \vec{g} = 0$. Sur la Figure 87 est représentée une micrographie des dislocations, en champ sombre (à gauche) et en champs clair (à droite). Leur densité est mesurée en $m \cdot m^{-3}$ (m^{-2}) par la méthode des interceptes.

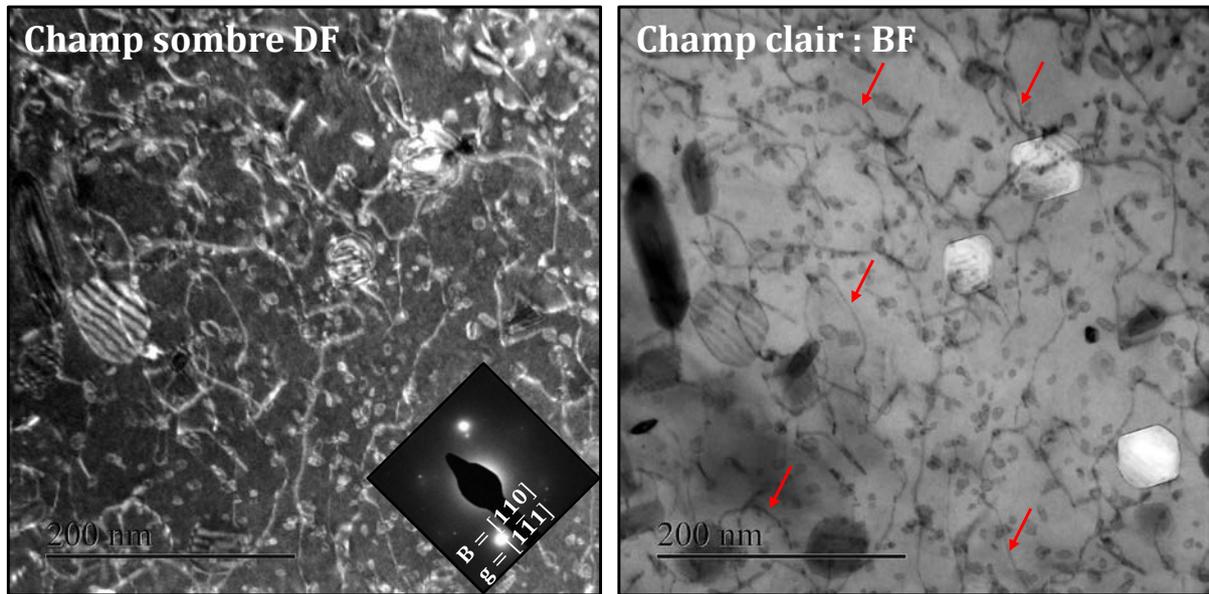


Figure 87 : Méthode de caractérisation de la densité de dislocations (échantillon L49M6/J15-3)

Enfin, il est important de noter que pour quantifier ces trois types de défauts, les épaisseurs des zones analysées n'ont pas été mesurées mais, à chaque fois, estimées entre 80 et 150 nm suivant la zone observée. Une incertitude de mesure de 35% avait été appliquée pour la mesure des fractions volumiques de nano-MC dans les états M6 (hors irradiation). Dans le cas des microstructures irradiées et généralisé aux cavités et aux boucles, cette incertitude s'élève à 50%.

IV.3. DIFFICULTES EXPERIMENTALES

Après avoir présenté et justifié les choix d'étude, on liste dans cette partie, les difficultés d'analyse des microstructures irradiées. Les stratégies adoptées pour répondre à ces difficultés sont décrites et permettent d'interpréter les résultats. On distingue trois principales difficultés : des variations de gonflement entre et dans les échantillons, une contamination des échantillons lors des irradiations et l'effet de puit que représente la surface.

IV.3.1. VARIATIONS DE DISTRIBUTION DES CAVITES

IV.3.1.1. REPRODUCTIBILITE DES CONDITIONS D'IRRADIATION

Des variations de conditions d'irradiation (température et de dommage) peuvent se produire à travers le porte échantillons (§ IV.2.2).

La plupart des échantillons analysés sont doublés et placés de part et d'autre du porte échantillons, comme il est visible en Figure 82B. Cette opération permet de maximiser les différences de conditions d'irradiation entre les deux lames concernées. Exceptés pour les 2 échantillons L46M6/J15-3 pour lesquels aucune cavité n'a été repérée dans la lame (2) contrairement à la lame (1), les lames d'un même échantillon présentent des microstructures irradiées similaires. En cas de divergence, cependant, la microstructure possédant le plus de cavités est privilégiée. Par ailleurs, on évite de comparer des échantillons ayant été irradiés dans des campagnes différentes.

IV.3.1.2. REPARTITION HETEROGENE DES CAVITES

On considère que pour une même lame mince, toute l'étendue de l'échantillon est irradiée dans les mêmes conditions (dose et température). Des hétérogénéités de répartition de cavités sont cependant remarquées. On en distingue trois types qui pourraient avoir des origines différentes :

- Autour de puits (précipités, joints de grains)
- Entre les grains
- De part et d'autre de macles

Hétérogénéités autour des puits :

Sur la Figure 88, on note des hétérogénéités dans la distribution de cavités autour des précipités grossiers. Ce phénomène a été remarqué uniquement sur des échantillons pré-vieillis. Sur le graphique A, on a une accumulation de cavités autour d'un précipité alors qu'une déplétion est observable sur le graphique B.

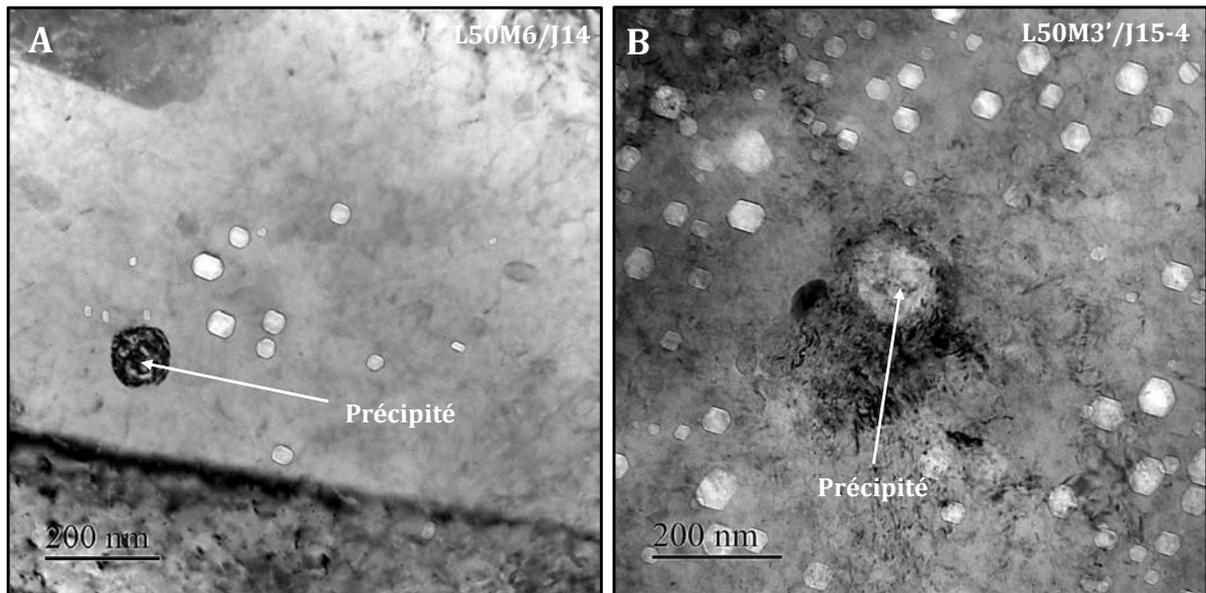


Figure 88 : (A) Accumulation ou (B) déplétion de cavités autour de précipités grossiers

Ces phénomènes sont peu discutés dans littérature, mais ont déjà été observés dans des expériences internes au CEA [41]. On pourrait les expliquer par des ségrégations d'éléments chimiques résultant de la formation de ces précipités, ce qui modifie la composition chimique de la matrice à proximité. Par exemple la formation d'une phase G aura tendance à appauvrir la matrice en éléments inhibiteurs de gonflement (titane et nickel). Bien que la nature des précipités n'ait pas été déterminée, c'est le type de scénario qui peut être observé sur le graphique A.

Le même type d'hétérogénéité est aussi remarqué le long des joints de grains des échantillons L50M3' irradiés spécifiquement (Figure 89A). Le Naour, dans une expérience similaire [41], suggère que ce serait la précipitation de (Ti,Mo)C formée aux joints de grains (Figure 59) lors du vieillissement de 24h à 800°C qui pourrait appauvrir la matrice localement en titane et augmenter le gonflement.

L'origine de ces hétérogénéités n'a pas été davantage étudiée. Il a simplement été remarqué qu'un écrouissage de la microstructure et/ou un vieillissement avant irradiation avait tendance à générer davantage d'hétérogénéités de répartition des cavités.

Variation de gonflement entre les grains :

Des variations de comportement sont également observées entre les grains. Par exemple, pour l'échantillon L50M3'/J15-4, la grande majorité des grains gonfle de manière homogène comme il est visible Figure 89B, alors que certains ne présentent une forte densité de cavités que au voisinage des joints de grains, comme on peut observer en Figure 89A.

Les différences de gonflement entre les grains sont très peu discutées dans la littérature. Beaucoup d'hypothèses peuvent être formulées pour les expliquer. Par exemple, on peut imaginer que lors de l'élaboration du matériau, la recristallisation de certains grains ait provoqué des ségrégations et donc des compositions chimiques légèrement différentes entre les grains. Cette même recristallisation peut également être à l'origine de variations d'états de contraintes ou de densités de dislocations entre les

grains. Dans le sens de ce dernier argument, des rapports internes CEA montrent que des différences de gonflement entre les grains sont très présents sur l'acier DS4 irradié aux neutrons, où l'on observe effectivement des grains dépourvus de cavités [8]. Elles ne sont pas remarquées sur de l'AIM1 irradié dans les mêmes conditions. Or, on a déjà évoqué le fait qu'un ajout de nickel (dont bénéficie le DS4 par rapport à l'AIM1), en induisant une augmentation de l'énergie de faute d'empilement, conduit à des microstructures plus hétérogènes [42].

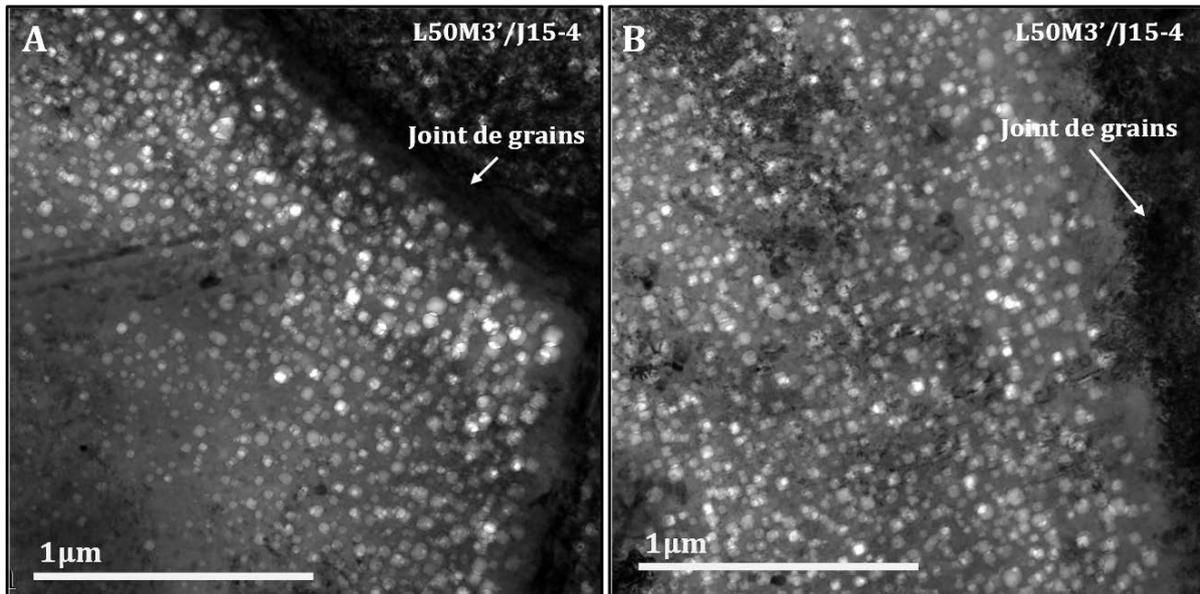


Figure 89 : Répartition (A) hétérogène ou (B) homogène de cavités le long des joints grains, dans deux grains différents de la même lame irradiée

Hétérogénéités de part et d'autre des macles :

Il n'est pas possible d'écarter complètement l'hypothèse que l'orientation du cristal influe sur le gonflement pour des irradiations aux ions. Les micrographies de la Figure 90 le laissent penser. Elles montrent que de part et d'autre d'une macle, la densité de cavités peut-être différente. Les zones marquées d'une étoile rouge en sont presque dépourvues.

On peut expliquer cette différence par une dépendance de l'efficacité de pénétration et de création de dommage avec de l'orientation du cristal relative au faisceau d'ions incident. Il aurait été intéressant de relever l'orientation des zones sans cavité (étoile rouge) par rapport au faisceau incident. Pour cela, il aurait fallu, noter la rotation des lames dans le porte échantillon puisque les particules incidentes arrivent avec un angle de 15°.

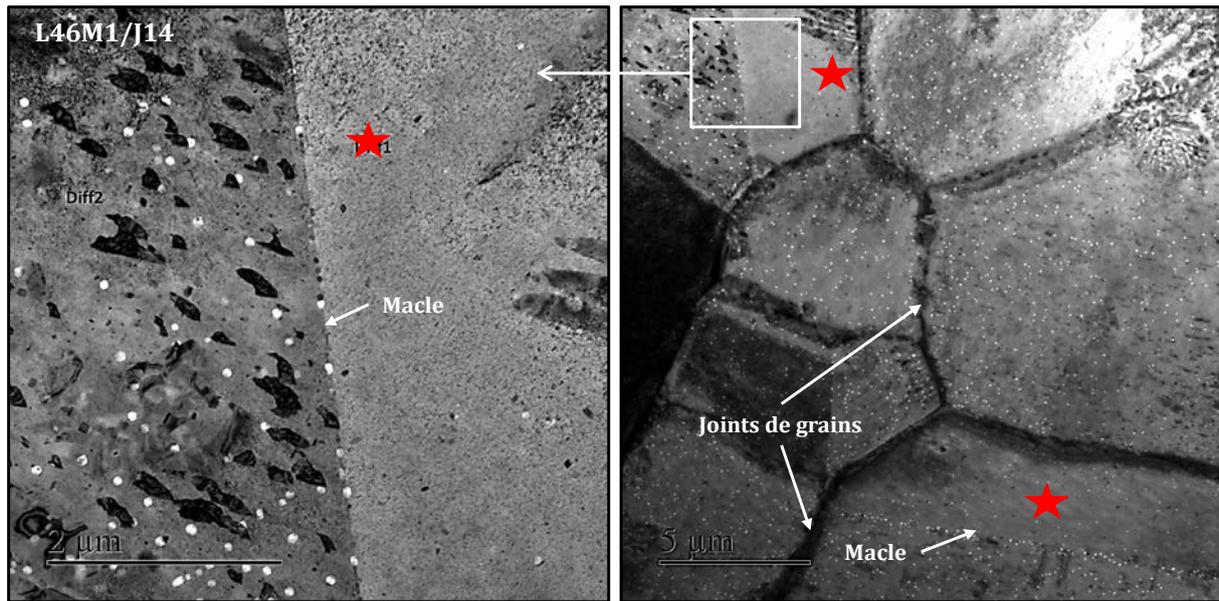


Figure 90 : Absence de cavités dans des zones ayant une certaine orientation cristallographique. Les étoiles rouges montrent ces zones appauvries en cavités

Des hétérogénéités de répartition de cavités dans les microstructures irradiées ont été observées. Elles pourraient avoir plusieurs origines telles que des variations de compositions chimiques, de densité de dislocations ou d'orientation des grains. Ces phénomènes n'ont pas fait l'objet d'études particulières dans ces travaux.

Les zones les plus riches en cavités et jugées représentatives de l'échantillon ont systématiquement été sélectionnées pour quantifier la densité des cavités. Les boucles et les nano-précipités ont été comptés dans les mêmes zones.

IV.3.2. OXYDATION ET IMPLANTATION DE CARBONE

IV.3.2.1. OXYDATION

Lors de l'irradiation, les lames peuvent s'oxyder en surface. L'oxydation n'influe pas a priori sur l'évolution de la microstructure sous irradiation, mais gêne la caractérisation post-mortem au MET. Par exemple, les échantillons de la campagne J15-4 ont été très oxydés, ce qui a rendu impossible la caractérisation des boucles et des nano-MC.

IV.3.2.2. IMPLANTATION DE CARBONE

Plus problématique, est une implantation de carbone lors des irradiations. Celle-ci est suggérée à la vue des microstructures ci-dessous.

Sur la Figure 91 sont données des micrographies MET des alliages L50 (15/15-Ti) et L47 (15/25-Ti) à l'état M3' (SA + revenu 24h à 800°C) puis irradiés. On observe la présence de nano-MC (flèches rouges). Or, il a été montré dans le chapitre précédent que ces deux échantillons sont précisément dans

l'incapacité, lors d'un vieillissement à 650°C, de former des MC à cause de l'appauvrissement en carbone (§ III.3.1.1). On peut donc penser qu'une implantation de carbone lors de l'irradiation permet la formation de ces nano-MC.

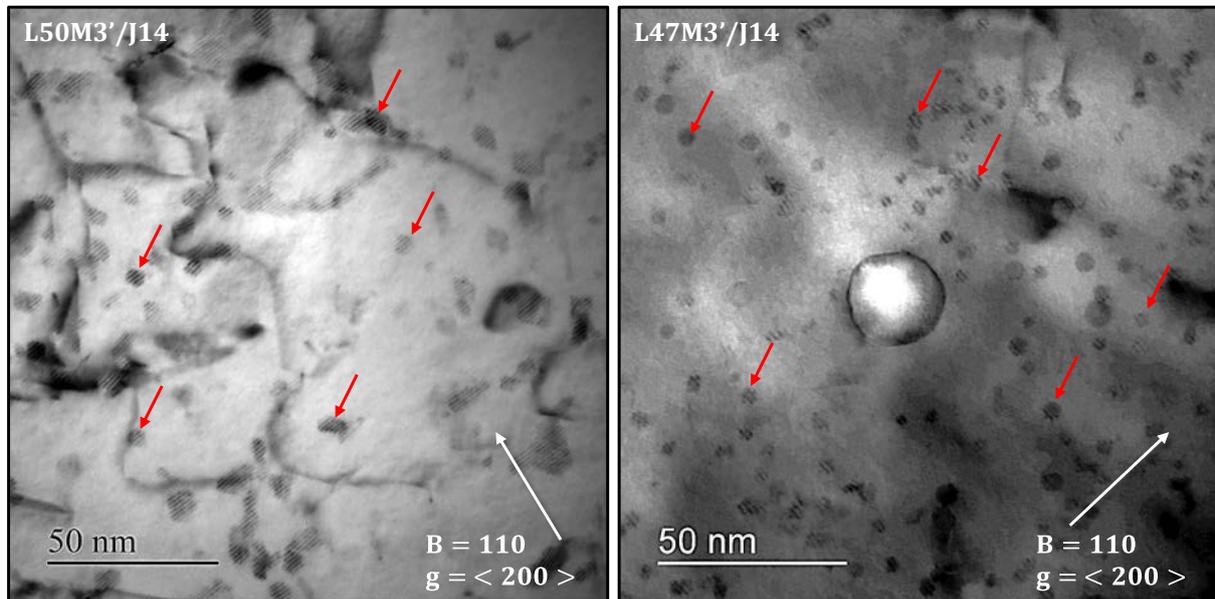


Figure 91 : Micrographies MET montrant les nano-MC (flèches rouges) dans l'échantillon M3' après irradiation.

Pour vérifier la cohérence de cette hypothèse, on calcule la fraction volumique de TiC qui peut précipiter compte tenu du titane qui reste en solution avant irradiation dans ces états M3'. Les analyses ICP ont montré qu'il pourrait rester de l'ordre de 0,09% massique de titane en solution avant irradiation dans ces échantillons M3' (§ III.3.1.2). Or, la précipitation de 0,09% en TiC stœchiométrique représente une fraction volumique de 0,17% (§ III.3.2.2). Les fractions volumiques de nano-MC mesurées au MET sont effectivement très proches : soit 0,22% pour L50M3'/J14 et 0,17% pour L47M3' (Figure 91).

La présence de nano-MC dans certaines microstructures semble indiquer une possible implantation de carbone pendant l'irradiation. Celle-ci est difficile à évaluer et pourrait réduire le gonflement. On suppose, pour analyser nos résultats, que cette implantation, si elle est confirmée, est identique dans tous les échantillons. Elle n'interviendrait donc pas dans les causes qui expliqueraient les différences de gonflement entre les échantillons.

IV.3.3. EFFET DE SURFACE

La dernière difficulté est l'évaluation de l'effet de surface e (en nm). A 625°C, Johnston observe une réduction de la densité de cavités sur les 100 premiers nanomètres de profondeur sur des aciers de la série 300 [192]. A une température similaire, les observations réalisées dans cette thèse laissent penser que cet effet pourrait s'étendre à 300 nm (Figure 80). Des calculs de dynamique d'amas à plus basse température (450°C) montrent un effet sur 300 nm [72], [220].

Ici, on se propose d'utiliser les irradiations réalisées à l'IVEM pour évaluer cet effet de surface. Sur la Figure 92B est donnée une micrographie des boucles dans l'acier L50M1 irradiée 1 dpaKP à 600°C à

l'IVEM. On observe qu'une limite franche existe, au-delà de laquelle les boucles ne se forment pas. Un schéma explicatif est donnée ci-contre (Figure 92A).

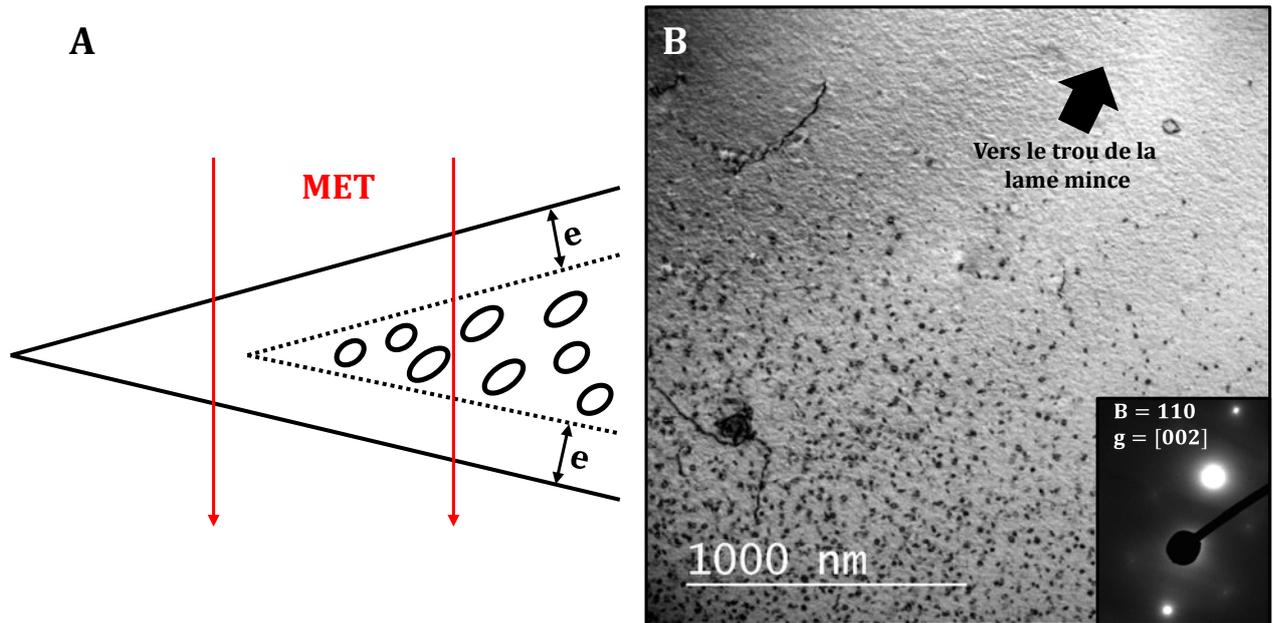


Figure 92 : (B) Boucles observées sur l'échantillon L50M1 (15/15-Ti hypotrempe) irradié à 1 dpaKP à 600°C à l'IVEM et (A) schéma de l'observation

Dans la zone dépourvue de défauts, l'épaisseur de la lame est trop fine (inférieure à $2e$). Les défauts ponctuels sont rapidement absorbés par la surface et ne forment pas de boucles. Cette limite franche n'évolue pas avec la dose d'irradiation. L'épaisseur e dépourvue de défauts au stade où les premiers apparaissent, est donc assimilée à l'effet de surface en nm. Des mesures d'épaisseur au niveau de la limite d'apparition des boucles permettraient de donner une valeur numérique à e .

Une autre façon de mesurer l'effet de surface e consiste à faire l'hypothèse qu'un joint de grains possède la même force de puits que la surface libre des échantillons. On mesure alors la zone de déplétion de boucles proche du joint de grains et on assimile cette valeur à l'effet de surface e (Figure 93). Elle est par exemple ici mesurée à 120 nm.

Pour résumer, l'effet de surface est difficile à évaluer. On propose ici une technique expérimentale utilisant des irradiations in-situ à faible dose pour l'estimer. La distance à la surface au seuil d'apparition des premiers défauts pourraient donner une valeur approchée de l'effet de surface e (nm). Celui-ci pourrait se situer entre 120 et 300 nm dans nos irradiations, ce qui suppose que toute la zone caractérisée au MET dans nos échantillons est sensible à l'effet de surface.

Pour l'analyse des résultats (Chapitre V), l'effet de surface est supposé identique dans tous les échantillons. De même que pour une éventuelle implantation de carbone, il n'expliquerait pas les différences de comportement sous irradiation entre les différents alliages et microstructures.

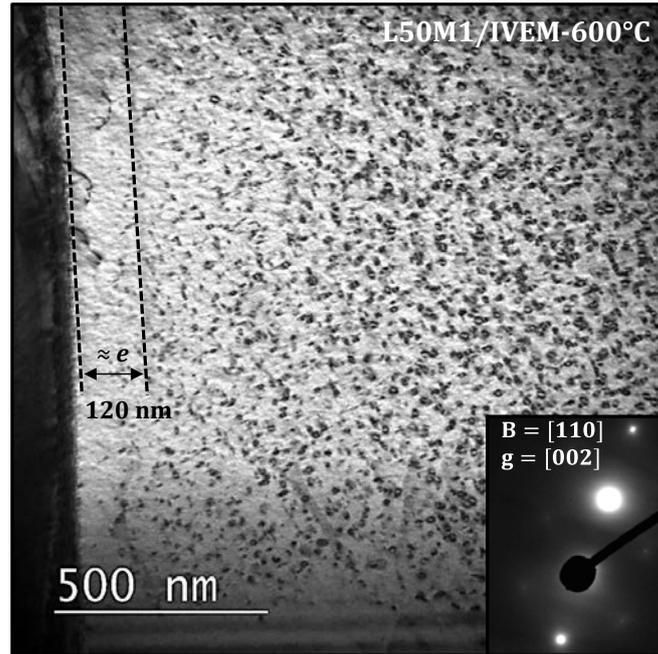


Figure 93 : Déplétion des boucles proches d'un joint de grains sur un échantillon L50M1 (15/15-Ti hypertrempé) irradié à 1 dpaKP à 600°C à l'IVEM.

IV.4. CONCLUSIONS

Dans ce chapitre ont été présentées les campagnes d'irradiation. Elles suivent différentes étapes dont les objectifs sont la vérification de conditions d'irradiation permettant la formation de cavités, l'étude de différentes microstructures puis d'éléments chimiques sur le gonflement.

Les irradiations sont réalisées avec des ions Fe^{2+} de 2MeV à 600°C. Elles permettent de créer rapidement un dommage important proche de la surface (0-150 nm), zone qui a été choisie pour étudier les microstructures irradiées au MET. Trois types de défauts y sont quantifiés de manière systématique : les cavités, les boucles de Frank et les nano-MC. La densité de dislocations a également été mesurée dans certains échantillons irradiés.

Enfin, les principales difficultés expérimentales qui peuvent gêner l'interprétation des résultats sont listées dans une dernière partie. On y retrouve :

- Des hétérogénéités de répartition des cavités dans les microstructures irradiées.
- La possible contamination au carbone des lames lors de l'irradiation.
- L'effet de puits que représente la surface pour les défauts ponctuels.

Les zones jugées représentatives de la microstructure de l'échantillon irradié ont été sélectionnées pour quantifier les défauts d'irradiation (cavités, boucles de Frank et nano-MC). En cas de fortes hétérogénéités, les régions présentant un gonflement important ont été privilégiées.

Pour l'éventuelle contamination au carbone et l'effet de surface, ils sont supposés identiques dans l'ensemble des échantillons irradiés. Ils n'interviendraient donc pas dans les causes pouvant expliquer les différences de gonflement entre deux aciers différents.

CHAPITRE V

RESULTATS D'IRRADIATION ET DISCUSSIONS

Dans ce dernier chapitre sont présentés et discutés les résultats des irradiations. Les données quantitatives sont renseignées dans un tableau récapitulatif puis les différents effets qui ont pu être mis en avant sont discutés. On y traite l'effet de la température, des paramètres de microstructure et enfin des éléments d'alliage.

V.1.	RESULTATS DES QUANTIFICATIONS DE DEFAULTS	162
V.2.	MODELISATION DE LA MICROSTRUCTURE SOUS IRRADIATION	163
V.3.	EFFETS D'ELEMENTS DE MICROSTRUCTURE	164
V.3.1.	LES EFFETS DE PUIITS.....	164
V.3.2.	L'EFFET DES SOLUTES.....	170
V.4.	EFFETS DE LA TENEUR EN NICKEL	172
V.4.1.	EFFET DU NICKEL AUX FORTES DOSES D'IRRADIATION	172
V.4.2.	EVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE AUX FAIBLES DOSES	175
V.5.	EFFETS DU TITANE ET DU NIOBIUM	178
V.5.1.	QUANTITE DE STABILISANT TITANE.....	178
V.5.2.	NATURE DU STABILISANT : TITANE OU NIOBIUM	180
V.5.3.	DOUBLE STABILISATION	184
V.5.4.	EFFET COUPLE DU TITANE ET DU NIOBIUM.....	186
V.6.	EFFET DE LA TEMPERATURE D'IRRADIATION	188
V.7.	CONCLUSIONS.....	190

V.1. RESULTATS DES QUANTIFICATIONS DE DEFAUTS

Dans le Tableau 16 sont présentés les résultats des analyses quantitatives réalisées au MET sur les échantillons irradiés. On y retrouve les différentes campagnes d'irradiation sur la colonne de gauche, avec l'ensemble des échantillons de chaque campagne. Pour chaque échantillon, la taille (D), la densité (N) et la fraction volumique des nano-précipités, des boucles de Frank et des cavités sont données.

Campagne	Ech.	Nano - MC			BOUCLES		CAVITES		
		D _p (nm)	N _p (m ⁻³)	f _{vp} (%)	D _b (nm)	N _b (m ⁻³)	D _c (nm)	N _c (m ⁻³)	G (%)
Jannus 14	L50M2	4,5	4,8 x10 ²²	0,30%	18	5,2 x10 ²⁰	/	/	/
	L50M1	4,4	1,1 x10 ²²	0,06%	21	4,8 x10 ²⁰	/	/	/
	L50M6D	4,8	4,7 x10 ²²	0,43%	25	4,0 x10 ²⁰	19	2,2 x10 ¹⁹	0,01%
	L50M3'	4,9	2,7 x10 ²²	0,22%	22	6,4 x10 ²⁰	36	5,2 x10 ²⁰	2,36%
	L47M1	5,4	4,9 x10 ²¹	0,06%	22	6,1 x10 ²⁰	/	/	/
	L47M3'	3,6	6,1 x10 ²²	0,17%	23	3,9 x10 ¹⁹	6,3	4,0 x10 ²²	0,38%
	L46M2	5,4	1,1 x10 ²²	0,14%	18	9,0 x10 ²⁰	35	1,8 x10 ¹⁹	0,08%
	L46M1	6,2	1,9 x10 ²²	0,40%	26	3,7 x10 ²⁰	52	7,7 x10 ¹⁹	1,10%
Jannus 15-3	L50M6Z	6,6	4,4 x10 ²²	0,92%	30	7,7 x10 ²⁰	70	<1 x10 ¹⁸	<0,01%
	L50M2	4,3	2,7 x10 ²²	0,16%	28	6,0 x10 ²⁰	/	/	/
	L51M6Z	5,8	4,9 x10 ²²	1,32%	29	5,4 x10 ²⁰	110	2,6 x10 ¹⁸	0,22%
	L52M6Z	6,9	3,4 x10 ²²	0,80%	37	4,0 x10 ²⁰	/	/	/
	L49M6Z	7,0	1,7 x10 ²²	0,47%	40	1,4 x10 ²⁰	54	1,8 x10 ²⁰	1,90%
	L49M2	5,0	2,5 x10 ²²	0,22%	28	2,3 x10 ²⁰	59	1,7 x10 ²⁰	2,60%
	L46M6Z	5,8	2,9 x10 ²²	0,41%	41	1,1 x10 ²⁰	80	5,5 x10 ¹⁹	1,98%
	L46M2	5,0	1,2 x10 ²²	0,11%	33	2,0 x10 ²⁰	89	2,8 x10 ¹⁸	0,13%
L48M6Z	5,3	1,7 x10 ²²	0,17%	24	2,6 x10 ²⁰	/	/	/	
Jannus 15-4	L50M3	?	?	?	?	?	9,6	2,4 x10 ²¹	0,18%
	L50M3'	?	?	?	23	2,8 x10 ²¹	29	2,7 x10 ²¹	6,46%
	L50M6Z	?	?	?	19	5,7 x10 ²⁰	15	5,6 x10 ¹⁹	0,02%

Tableau 16 : Ensemble des analyses quantitatives réalisées au MET sur les microstructures irradiées.

Incertitudes : ± 50% (pour N, f_v et G)

Les densités de dislocations mesurées dans chaque état sont données dans le Tableau 17. Un seul échantillon par état a fait l'objet de cette mesure. En effet, la densité de dislocations est supposée ne varier que peu entre les différentes nuances et n'a donc pas été mesurée systématiquement. Egalement, dans les échantillons irradiés, on fait l'hypothèse qu'elle est la même dans tous les états.

Densité de dislocations (m ⁻²)	M1 hypertrempé	M2 écroui	M6Z vieilli
Avant irradiation	2 x10 ¹³	1 x10 ¹⁵	3 x10 ¹⁴
Après irradiation	2 x10 ¹⁴	2 x10 ¹⁴	2 x10 ¹⁴

Tableau 17 : Densité de dislocations mesurée dans les différents états métallurgiques avant et après irradiation (180 dpaKP)

V.2. MODELISATION DE LA MICROSTRUCTURE SOUS IRRADIATION

Le modèle classique d'évolution microstructurale sous irradiation (rate theory) est décrit en annexe E. Sur la base de cette théorie, on montre que dans nos conditions d'irradiation, le régime stationnaire dominé par les puits est atteint en quelques secondes. La croissance \dot{R}_c des cavités peut alors se modéliser de la façon suivante :

$$\dot{R}_c = \frac{\Omega K_0 Q_i Q_v (Z_{id} Z_{vc} - Z_{vd} Z_{ic})}{R_c Z_{id} Z_{vd} \rho_d (1 - Q_i)(1 - Q_v)} \quad (31)$$

Où Q_i et Q_v sont les rapports de forces de puit k^2 des dislocations sur celles des cavités respectivement pour les interstitiels (i) et les lacunes (v). Z_{as} est l'efficacité de piégeage du défaut ponctuel α (i ou v) par le puit de type s (dislocation d ou cavité c). Enfin K_0 est le taux de production de défauts ponctuels, Ω le volume atomique et ρ_d la densité de dislocation. Ces notions sont explicitées plus en détail dans l'annexe E.

Pour le régime stationnaire dominé par les puits dans lequel évolue la microstructure lors de nos irradiations, les concentrations de défauts ponctuels peuvent s'écrire de cette façon à relativement haute température (600°C) :

$$C_v = \frac{K_0}{K_{vs} C_s} = \frac{K_0}{\sum_s k_{vs}^2 D_v} \quad (32)$$

$$C_i = \frac{K_0}{K_{is} C_s} = \frac{K_0}{\sum_s k_{is}^2 D_i} \quad (33)$$

V.3. EFFETS DE LA MICROSTRUCTURE

Dans cette partie, l'influence de la microstructure sur le gonflement est analysée. L'effet des puits (dislocations ou nano-MC) est étudié dans un premier temps. Puis on montrera que dans nos conditions d'irradiation, les solutés ont aussi un effet prédominant sur le gonflement.

V.3.1. LES EFFETS DE PUIITS

V.3.1.1. LES DISLOCATIONS

V.3.1.1.1. AVEC UNE MATRICE SUPERSATUREE

L'effet des dislocations est d'abord mis en lumière sur une matrice supersaturée en comparant l'état hypertrempé (M1) et écroui (M2). On l'étudie ici sur une nuance doublement stabilisée L46.

Sur la Figure 94, on peut observer les micrographies MET après irradiation des échantillons L46M1/J14 (A) et L46M2/J14 (B). Dans le cas présent, l'érouissage réduit le gonflement d'un facteur 10 environ. Il diminue à la fois la densité de cavités mais aussi leur taille.

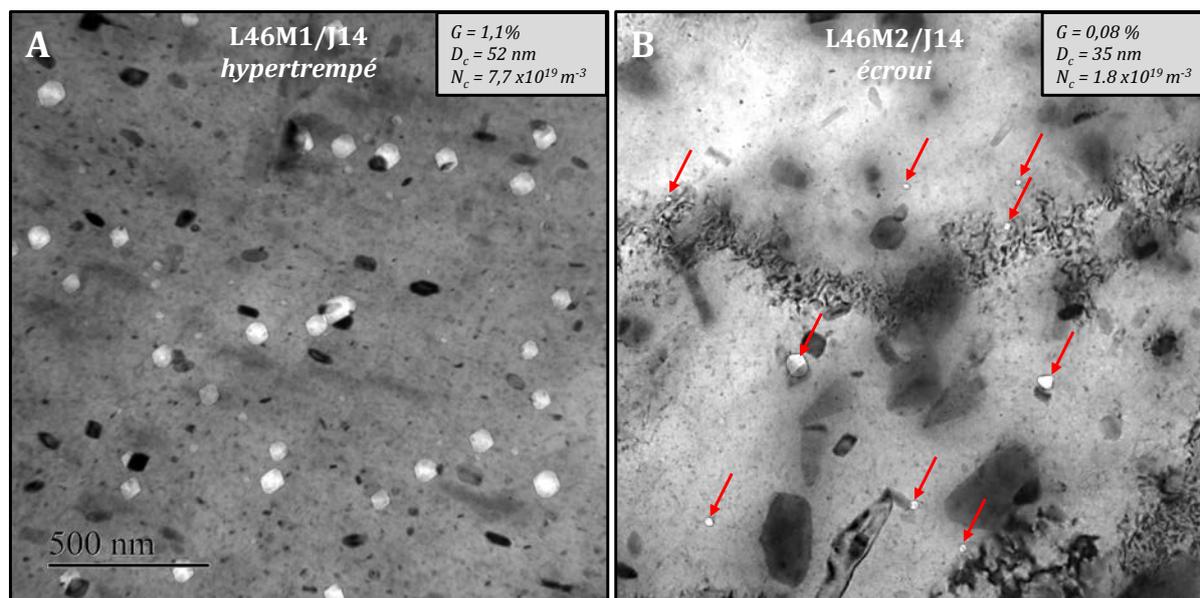


Figure 94 : Micrographies MET d'aciers doublement stabilisés (A) brut de trempe et (B) écroui à 20%, puis irradiés aux ions. (Même échelle pour les deux images).

Dans la littérature, il est remarqué que l'érouissage diminue certes le gonflement, mais en général en diminuant uniquement la taille des cavités. Leur densité quant à elle augmente [133], alors que dans notre expérience, elle diminue. Ce résultat a cependant été obtenu aux ions sur des aciers 316 non stabilisés au titane. Or, la présence de titane en solution stabilise les dislocations en formant des nano-TiC.

L'argument qui est soulevé ici, est que les dislocations ne jouent pas simplement un rôle direct sur le gonflement. Une forte densité de dislocations influe par exemple sur la nano-précipitation qui elle-même peut jouer un rôle sur la formation des cavités.

Finalement, dans un objectif d'optimisation industrielle, l'intérêt de l'écroissage pour limiter le gonflement est démontré par ces résultats.

V.3.1.1.2. AVEC UNE MATRICE APPAUVRIE EN TITANE

Pour isoler l'effet des seules dislocations sur le gonflement, il est nécessaire de travailler avec des microstructures appauvries en solutés. Ainsi, on limite la formation privilégiée des nano-MC sur les dislocations et le rôle éventuel des solutés sur le biais des dislocations.

Dans cet objectif, des microstructures vieilles sont analysées. On compare 2 états : M3' et M3. M3' a subi, après hypertrempe, un revenu de 24h à 800°C. La microstructure est donc recristallisée et appauvrie en éléments en solution solide. Après un écroissage de 20% sur cette nuance, on obtient l'état dit M3. Il contient un dense réseau de dislocations mais est toujours appauvri en soluté. D'après les analyses du chapitre III, tous deux contiennent une teneur en titane inférieure à 0,09% massique. En comparant les états M3 à M3', l'effet des dislocations seul est mis en avant. Contrairement aux états M1 (SA) et M2 (CW) traités précédemment, le titane est cette fois absent des mécanismes mis en jeu.

Sur la Figure 95 sont données les micrographies MET des 2 microstructures concernées après irradiation à 550°C (campagne J15-4). La photo (A) représente l'état M3' (sans dislocation) et (B) l'état M3 (écroui). L'état M3' possède une grande densité de cavités avec une taille importante. L'état M3 possède la même densité de cavités que M3', mais avec une taille moyenne 3 fois plus faible.

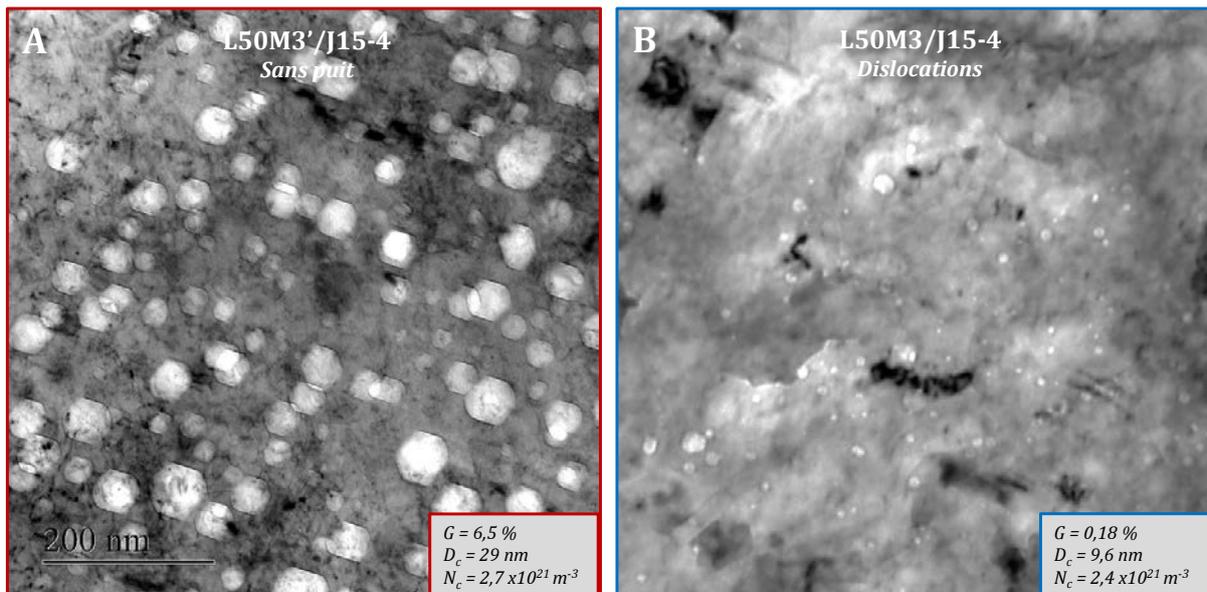


Figure 95 : Effet des dislocations - Micrographies MET après irradiation de la nuance L50 à différents états métallurgiques. (A) sans puit (B) avec dislocations (même échelle pour les deux images)

Dans la microstructure M3', deux inhibiteurs de gonflement importants sont absents avant irradiation, à savoir les puits (dislocations) et les solutés. C'est donc de manière attendue qu'un fort gonflement est observé.

Si on compare le comportement de M3' (rouge) avec M3 (bleu), l'effet des dislocations seul est mis en avant. On observe une baisse significative de la taille des cavités, ce qui est conforme aux effets soulignés dans la littérature (§ I.4.2.1). Il a été vu que la présence de dislocations était, par leur biais, nécessaire à la croissance des cavités. Cependant, l'augmentation de leur densité diminue également cette croissance [21]. L'expression de la croissance des cavités diminue avec la densité de dislocations : équation (31). Brager montre aussi sur un acier 316 que cette réduction de la taille des cavités avec la densité de dislocations est d'autant plus importante que la température est élevée [21].

On aurait pu s'attendre à une diminution significative de la densité de cavités avec la présence des dislocations. Ceci n'est en revanche observé ni dans la littérature (§ I.4.2.1), ni dans nos expériences. Les dislocations sont des puits importants pour les défauts ponctuels et devrait rendre plus difficile la germination de cavités, en diminuant la sursaturation en lacunes. Si la densité est de $1 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$, leur force de puit k_{dv}^2 pour les lacunes peut être calculée à $4,9 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$. La concentration de lacunes (32) est alors être divisée par 300 par rapport à un acier non écroui ($\rho_d = 1 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$). Cette baisse de concentration lacunaire devrait limiter la germination de cavités.

La présence d'un dense réseau de dislocations à l'état initial réduit la taille des cavités dans nos expériences, ce qui est en bonne cohérence avec des expériences décrites dans la littérature et réalisées avec des irradiations aux neutrons.

V.3.1.2. LA NANO-PRECIPIATION

On vient de souligner, tout comme dans le premier chapitre (§ I.4.2.2), qu'une fine précipitation telle que les MC ou les phases γ' diminuait le gonflement en stabilisant le réseau de dislocations. On cherche à étudier le rôle direct d'une précipitation fine sur le gonflement pour vérifier par exemple si l'interface des précipités constitue des puits suffisamment absorbants pour les défauts ponctuels.

Pour réaliser cette étude, une microstructure riche en nano-précipités mais dépourvue de dislocations serait nécessaire. Par exemple, avec des ODS austénitiques, on pourrait imaginer obtenir une microstructure recristallisée avec une forte densité de nano-oxydes. Dans nos alliages cependant, les dislocations sont indispensables à la germination des nano-précipités MC. L'effet des nano-MC ne peut être étudié que conjointement à celui des dislocations.

L'état M6Z (ou D) a été réalisé dans ce but. Ecroui puis vieilli 50h à 650°C, il possède une dense et fine population de nano-MC qui précipitent sur les dislocations. La matrice est appauvrie en soluté. D'après les analyses du chapitre III, il pourrait contenir une teneur en titane proche de 0,09% massique. Cet état est à comparer avec les deux états précédents, M3 et M3' qui ne possèdent pas de nano-précipités mais un appauvrissement très similaire de Ti en solution solide.

Sur la Figure 96 est donnée une micrographie MET de sa microstructure après irradiation.

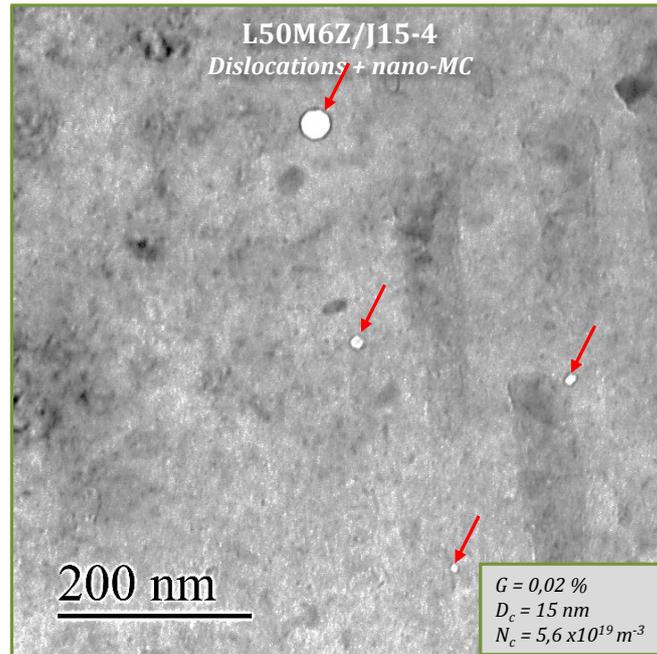


Figure 96 : Effet des nano-précipités - Micrographie MET après irradiation de la nuance L50 à l'état métallurgique M6Z (dislocations + nano-MC)

En comparant la microstructure irradiée de M6Z (Figure 96) à celle de M3' (Figure 95A), il apparaît que la présence de dislocations combinée aux nano-MC diminue à la fois la taille et la densité de cavités. On rappelle que le titane est en même concentration (0,09%) dans la matrice pour les deux états métallurgiques et ne contribuerait donc pas à la différence de gonflement.

Un bilan est proposé Figure 97 sous forme d'histogrammes. Les valeurs de densité et de taille de cavités des états M3', M3 et M6Z y sont reportées. Cette comparaison a été possible pour des irradiations à deux températures différentes, à 600°C (campagne J14) et à 550°C (campagne J15-3).

Dans l'état métallurgique M6 (en vert), un autre type de puits s'ajoute aux dislocations : les nano-MC. D'après l'étude présentée en chapitre 3 (§ III.2), leur densité s'élève à $6 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ avec un rayon moyen 2 nm, ce qui représente une force de puits k_{pv}^2 d'environ $1,5 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$. La force de puits totale dans l'état vieilli M6 augmente que légèrement par rapport à l'état écroui M2, passant de $4,9 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ à $6,4 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$. Si la restauration des dislocations pendant le vieillissement est prise en compte, la force de puits pourrait même diminuer à $3 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ dans M6.

Pour résumé, c'est la combinaison de la présence d'un dense réseau de dislocations et de nano-MC qui est le plus efficace pour limiter le gonflement. Elle permet de réduire à la fois la taille et la densité des cavités. Rappelons que les fins précipités stabilisent le réseau de dislocations sous irradiation.

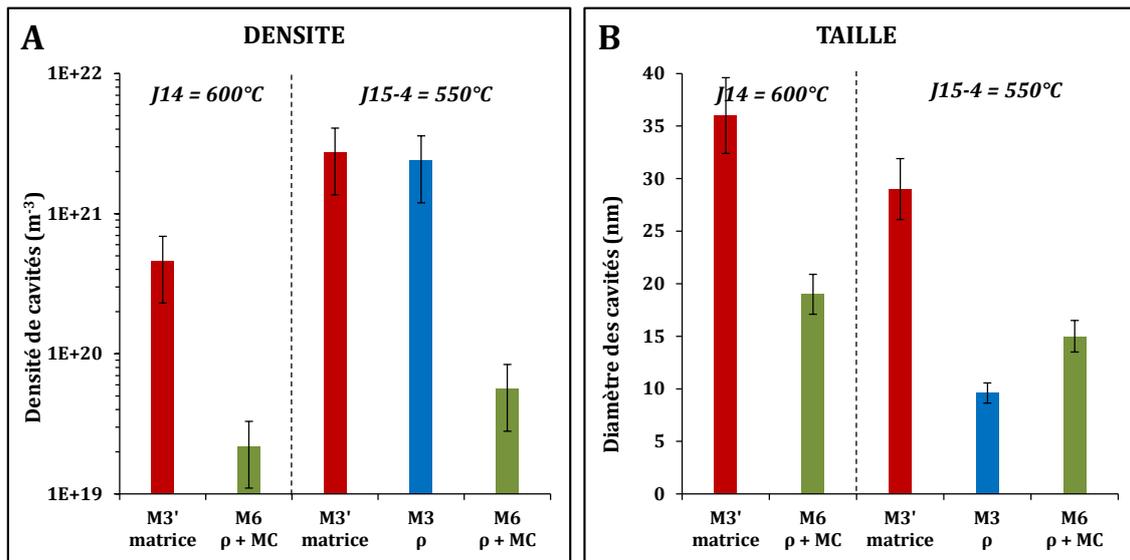


Figure 97 : Histogrammes comparant la densité et la taille des cavités dans les états métallurgiques M3', M3 et M6 qui possèdent différents types de puits : ρ (Dislocations) et les nano-MC

V.3.1.3. LA PRECIPITATION SECONDAIRE

D'après la littérature (§ I.4.2.2), alors que la présence d'une dense précipitation de fins précipités tels que les MC ou les phases γ' , baisse le gonflement, des phases secondaires plus volumineuse ont tendance à l'augmenter. L'appauvrissement de la matrice en éléments inhibiteurs de gonflement contenus dans ces phases pourrait en être la cause. Le gonflement serait donc corrélé à leur croissance (Figure 22B).

L'association de précipités avec des cavités est souvent observée après irradiation aux neutrons. Dans nos expériences, le même phénomène est observable. Des exemples sont donnés Figure 98 et Figure 99. Sur la Figure 98 est présenté un cliché de micro-diffraction de deux précipités associés à des cavités.

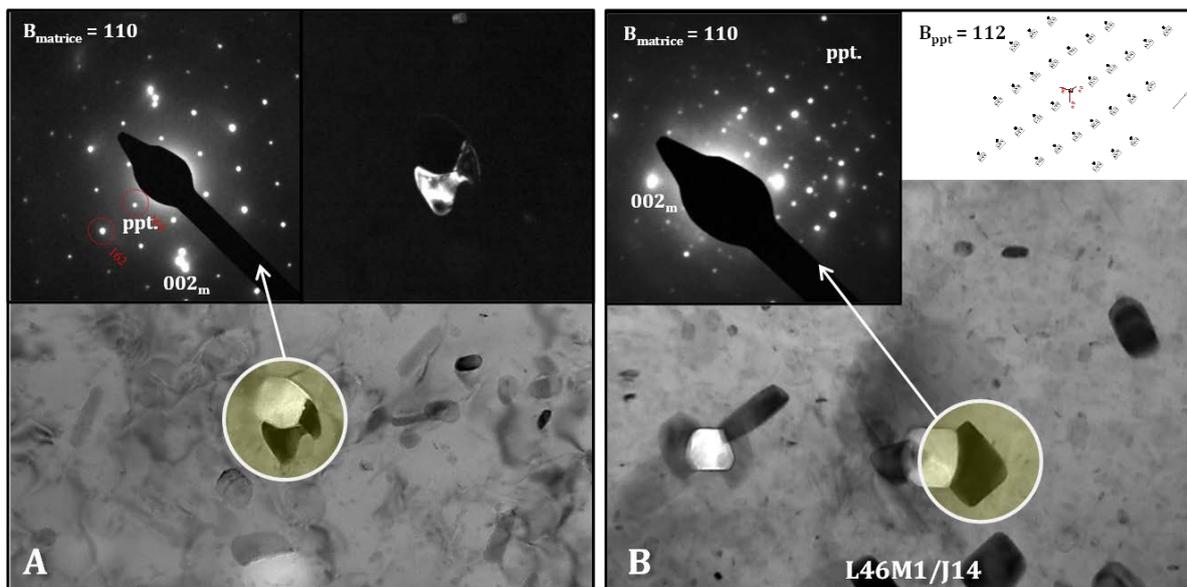


Figure 98 : Identification des précipités associés aux cavités

Sur la Figure 98A, le précipité concerné pourrait être une phase γ' ayant une relation cube à cube avec la matrice. Il est composé en effet très majoritairement de nickel (Tableau 2, page 29). Sur la photo B cependant, la phase est différente. D'après le cliché de micro-diffraction, il pourrait s'agir soit d'un carbure complexe, soit d'une phase G. De même structure, leur paramètre de maille est trop proche pour les départager (Tableau 2, , page 29). L'axe [112] du précipité est parallèle à l'axe [110] de la matrice et le plan (11 $\bar{1}$) de la matrice parallèle au plan (1 $\bar{1}$ 1) du précipité. Une analyse chimique EDX ou EELS de la concentration de nickel et de chrome permettrait de statuer sur leur nature.

D'après la littérature, il n'est pas clairement étudié si ces précipités sont des sites de germination privilégiés pour les cavités (germination hétérogène [152]) ou si la précipitation a lieu autour des cavités déjà formées. Pedraza suggère un co-développement [30].

La morphologie des précipités associés aux cavités (Figure 99), en les enveloppant, suggère qu'ils sont induits par l'irradiation (précipitation induite)

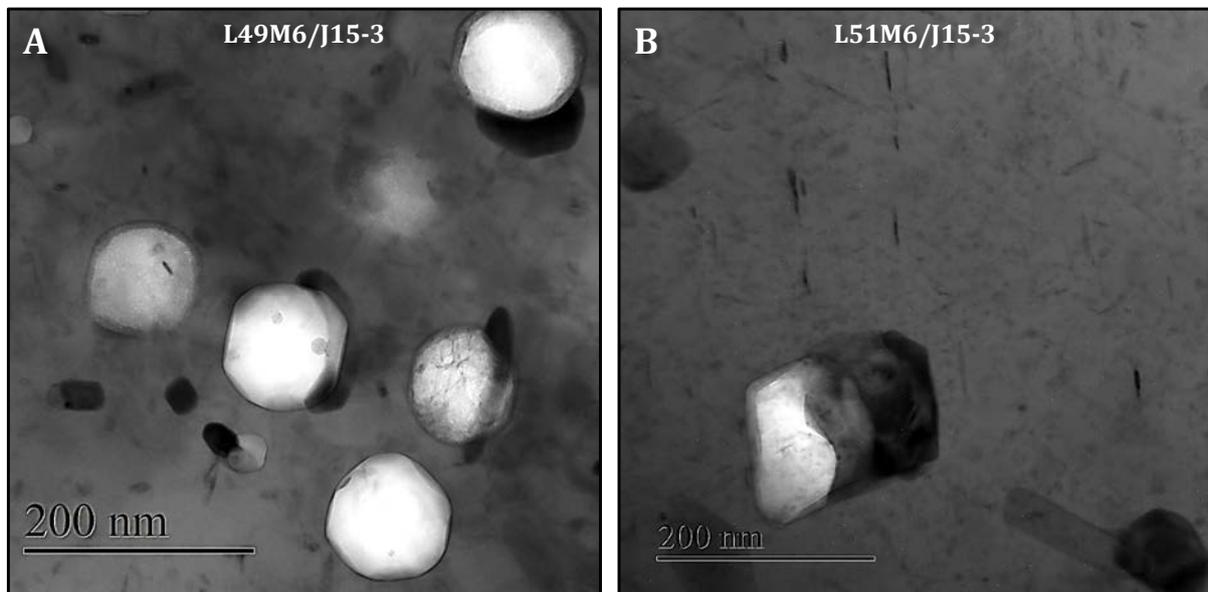


Figure 99 : Morphologie des précipités associés aux cavités

En effet, la croissance de la cavité provoque l'apparition d'un gradient de concentration de lacunes autour d'elle. Par effet Kirkendall inverse (§1.3.3.4), la matrice s'enrichit alors en nickel autour de la cavité. C'est également ce qui est couramment observé par analyse EDX (Figure 15C). On s'attend donc à observer des phases riches en nickel associées aux cavités. C'est le cas des phases G et des M_6C alors que l'on ne trouve jamais de $M_{23}C_6$ associés aux cavités [30], [8], [153].

Finalement, il est plausible que dans ces microstructures, la croissance des cavités génère la précipitation de précipités.

V.3.2. L'EFFET DES SOLUTES

L'effet des solutés pour limiter le gonflement est maintenant abordé. On cherche à le mettre en évidence mais aussi à évaluer son importance par rapport à l'effet des puits discuté ci-dessus.

Il s'avère que dans tous les cas considérés, un vieillissement thermique dégrade la résistance au gonflement des échantillons irradiés. Nous avons en effet constaté que toutes les nuances stabilisées uniquement au titane (L50, L47, L51 et L52) n'ont montré aucun signe de gonflement dans les états non recuits. C'est le cas des états hyperecuits (M1) et hyperecuits puis écrouis (M2). Dans le cas d'un acier doublement stabilisé L46, seul cas de figure où la microstructure non vieillie (M1 ou M2) gonfle, un vieillissement de 50h à 650°C (M6Z) augmente la densité de cavités d'un facteur presque 20 (L46M2/Jann15-3 comparé à L46M6Z).

Sur la Figure 100 est donné l'exemple des micrographies après irradiation de l'alliage de référence L50 à l'état écroui M2 (A) et vieilli à 650°C pendant 50h M6D (B). Bien que peu nombreuses ($2,2 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$), des cavités sont présentes sur l'état recuit. Une cavité est repérée par une flèche rouge et des nano-précipités par des flèches noires.

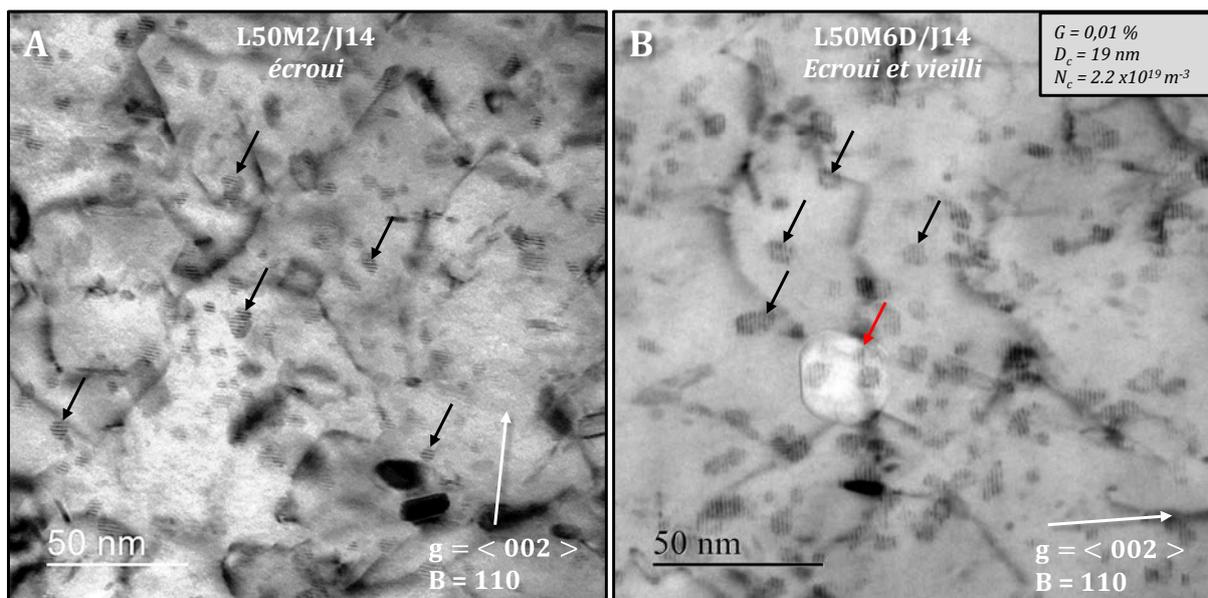


Figure 100 : Micrographies MET de l'alliage L50 (15/15-Ti), (A) écroui et (B) écroui puis vieilli à 650°C pendant 50h, puis irradié aux ions.

Le point commun de l'ensemble des microstructures vieilles est un appauvrissement de la matrice en solutés avant irradiation. Il est donc légitime de penser que c'est cet appauvrissement qui est à l'origine de la perte de résistance au gonflement. L'importance des solutés pour limiter la germination des cavités a été largement démontrée dans la littérature, avec en particulier la nécessité d'avoir du titane en solution solide à l'état initial [185].

Il est raisonnable de penser que dans nos conditions d'irradiation, l'effet des solutés est prépondérant sur celui de la densité de puits. Deux observations le suggèrent :

Les forces de puits que représentent les dislocations k_{vd}^2 et les nano-précipités k_p^2 sont calculées dans le Tableau 18 (avant et après irradiation) pour les échantillons L50M2 et L50M6D montrés Figure 100. La force totale de puit $k_p^2 + k_{vd}^2$ est la même après irradiation et n'est que très légèrement supérieure dans l'état M2 avant irradiation. Or, aucune cavité n'est présente dans l'état écroui (M2) alors que l'état vieilli présente quelques cavités. Ce seraient donc les éléments en solution et non les puits qui seraient responsables de la différence de résistance au gonflement des échantillons (Figure 100).

Force de puit (m ⁻²)	Avant irradiation		Après irradiation	
	k_p^2	k_{vd}^2	k_p^2	k_{vd}^2
L50M2 (écroui)	0	4,9 x10 ¹⁵	1,4 x10 ¹⁵	6,1 x10 ¹⁴
L50M6D (vieilli)	1,5 x10 ¹⁵	1,9 x10 ¹⁵	1,4 x10 ¹⁵	6,1 x10 ¹⁴

Tableau 18 : forces de puits pour les lacunes associées aux précipités k_p^2 et aux dislocations k_{vd}^2 pour les microstructures de L50M2 et L50M6D avant et après irradiation dans la campagne J14.

Tous les états écrouis et vieillis (M6Z) gonflent plus que l'état brut de trempe (M1) (Tableau 16), alors que l'état M1 ne possède pas de puits pour les défauts ponctuels dans son état initial. Le moins bon comportement des états écrouis et vieillis par rapport à l'état hypertrempe est également remarqué par Garner lors d'irradiations aux neutrons [140]. On peut résumer le gonflement des états irradiés de la manière suivante (Figure 101):

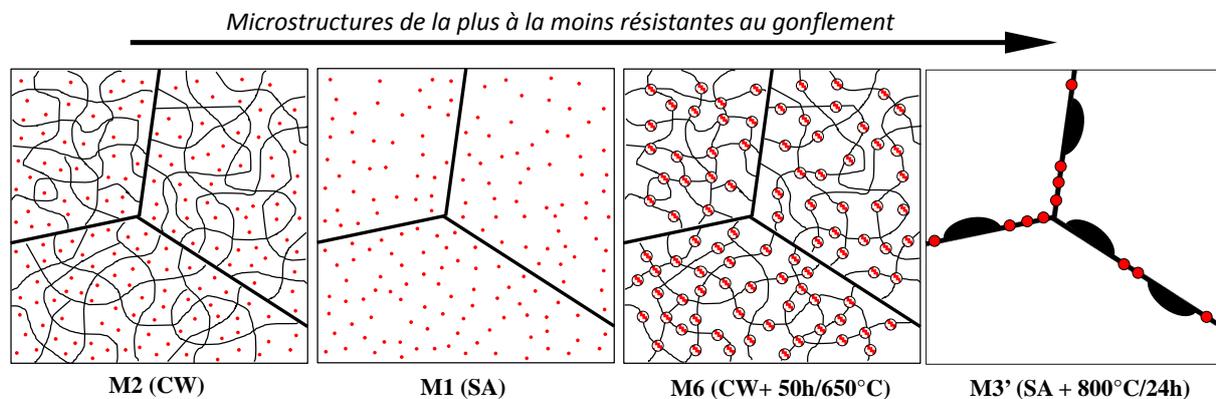


Figure 101 : schéma des microstructures par ordre décroissant de résistance au gonflement : M2 (dislocations + riches en solutés) ; M1 (riche en solutés) ; M6 (nano-MC + dislocations + matrice appauvrie en soluté) ; M3' (précipitation aux joints de grains et matrice appauvrie en solutés)

De cette hiérarchie, on tire la conclusion que l'effet des solutés (matrices appauvries dans M6 et M3') est prépondérant devant les éventuels effets de force de puits. Plus précisément, il est pensé que le soluté spécialement nécessaire en solution solide pour limiter le gonflement est le titane. Ce point est étudié dans la suite (§V.5).

V.4. EFFETS DE LA TENEUR EN NICKEL

Il a été observé sur nos alliages la nécessité d'avoir une microstructure supersaturée en solutés et dotée d'une forte et stable densité de puits pour ralentir le gonflement. Cette partie s'intéresse maintenant à l'effet d'un enrichissement en nickel de 15% (L50) à 25% (L47). Le bénéfice d'un tel enrichissement pour limiter le gonflement a été démontré, mais principalement sur des alliages modèles ternaires (§ I.4.2.3.2), ainsi que sur quelques aciers industriels [13], [221], [105]. Sur des aciers stabilisés au titane, aucune étude comparable n'a été repérée dans la littérature. Shibahara montre seulement, en réalisant des mesures de déformation, qu'un acier 15/25-Ti gonfle moins qu'un acier 15/20-Ti, la distribution des cavités n'étant pas analysée.

V.4.1. EFFET DU NICKEL AUX FORTES DOSES D'IRRADIATION

Pour étudier l'effet d'un enrichissement en nickel, le comportement de deux nuances est comparé : celui de l'alliage modèle de référence L50 qui est un 15/15-Ti, avec l'alliage L47 qui est un 15/25-Ti. Seul le taux de nickel varie entre les deux nuances.

A l'état hypereutecté (M1), la teneur en titane en solution solide est trop importante pour permettre la formation de cavités. Aucune conclusion sur la résistance au gonflement ne peut être tirée de la comparaison des échantillons L50M1 et L47M1 irradiés dans la campagne J14. Néanmoins, il apparaît que la concentration de phases secondaires dans l'alliage enrichi en nickel (L47) est particulièrement importante. Celle-ci est visible sur la micrographie Figure 102.

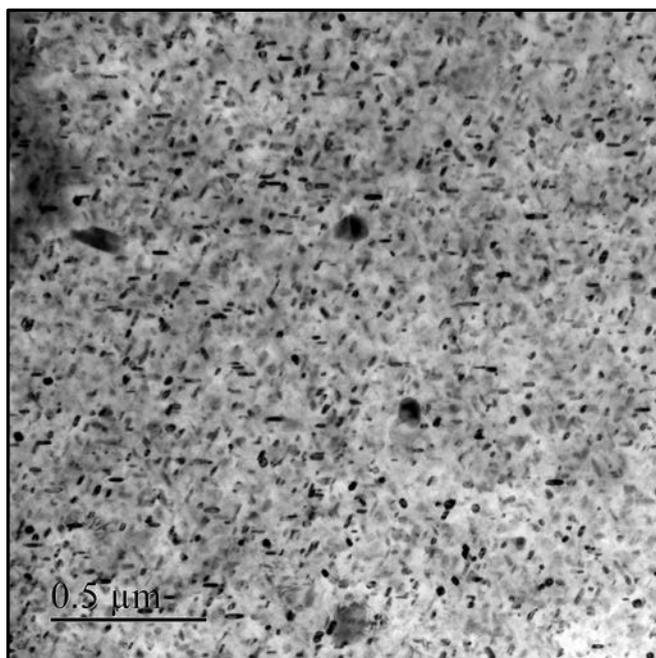


Figure 102 : Micrographie MET de l'alliage L47 (15/25-Ti) hypereutecté après irradiation. Mise en évidence de la précipitation secondaire

Pour s'affranchir de l'effet inhibiteur du gonflement du titane en solution, les deux nuances sont étudiées à l'état M3' (état hypertrempé et recuit 24h à 800°C). Cette microstructure est appauvrie en solutés et dépourvue de puits (dislocations). Seul le rôle intrinsèque du nickel est mis en avant par comparaison des échantillons L50M3' (référence) et L47M3' (fort nickel). Des micrographies après irradiation sont données respectivement en Figure 103A et en Figure 103B.

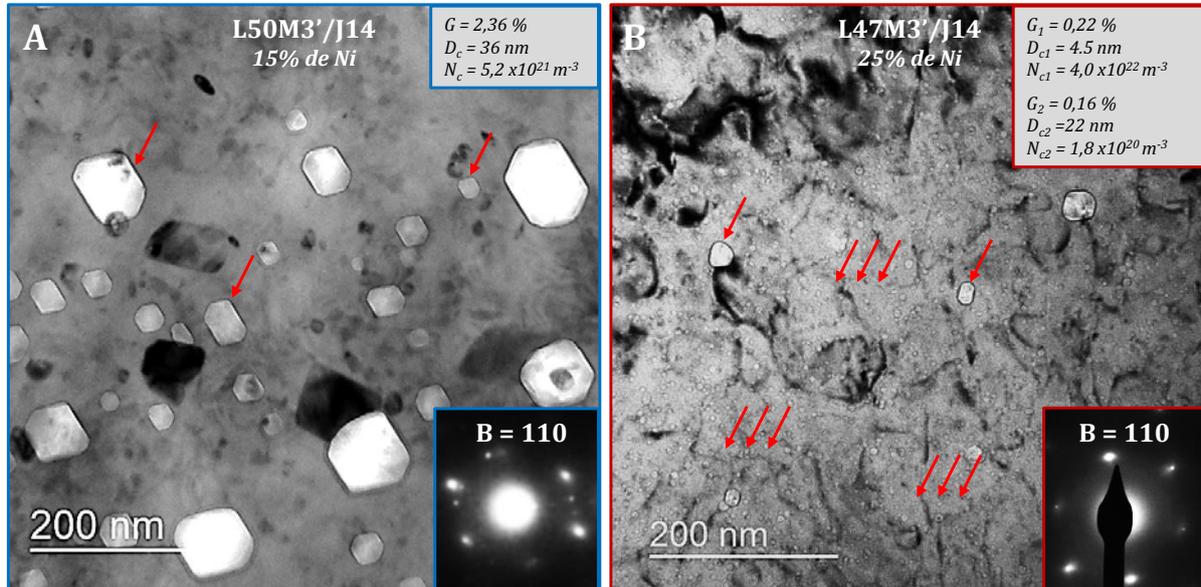


Figure 103 : Effet du nickel - Micrographies MET après irradiation (A) de la nuance de référence et (B) d'un alliage enrichi en nickel, tous deux hypertrempés puis recuits 24h à 800°C (M3')

Le gonflement de la nuance L47 (0,38%) est presque 10 fois inférieur à celui de la nuance modèle de référence : L50 (2,36%). Cela est provoqué par des cavités beaucoup plus petites de 6,3 nm de diamètre en moyenne, contre 36 nm dans la nuance L50. La densité de ces cavités est en revanche beaucoup plus importante dans la nuance L47. Les distributions de ces cavités sont données Figure 104 : en bleu pour l'alliage 15/15-Ti (L50) et en rouge pour le 15/25-Ti. La distribution des cavités dans la l'échantillon L47 est bimodale. Ce comportement bimodal avec l'augmentation du taux de nickel avait déjà été observé par Mansur [127].

La diminution du gonflement avec le taux de nickel était attendue car précédemment mentionnée dans la littérature (Figure 25). Ce qui diffère dans ces expériences en revanche, c'est la cause d'une telle diminution. Dans des aciers modèles ternaires irradiés dans des conditions similaires, c'est la réduction de densité des cavités avec le taux de nickel qui est responsable de la baisse de gonflement. Des micrographies tirées de la littérature d'un acier 15/20 et d'un acier 15/35 irradiés sont données Figure 104 pour illustrer ces propos. Dans notre expérience, la densité des cavités augmente avec le taux de nickel, mais leur taille est très faible.

Les mécanismes qui sont évoqués dans la littérature pour expliquer le rôle du nickel sont divers et résumés ici puis mis en regard des deux microstructures obtenues après irradiation (Figure 103):

- Le « **mécanisme 1** » décrit dans le chapitre I (§ I.4.2.3.1) est en bonne cohérence avec les microstructures obtenues. Il envisage la création de complexes nickel-lacunes facilités par

une forte énergie de liaison (0,25 eV) [157]. Ils constitueraient des sites de germination pour les cavités mais faciliteraient également la recombinaison des défauts ponctuels, réduisant ainsi le gonflement. La microstructure obtenue, possédant une forte densité de cavités mais un gonflement faible, est cohérente avec un tel mécanisme. Dans la même idée, des auteurs pensent que la baisse de mobilité engendrée par la création des complexes diminuerait la mobilité des lacunes et faciliterait la germination de petits amas lacunaires finement répartis [84].

- Le « **mécanisme 2** » (§ I.4.2.3.1), couramment exposé pour justifier réduction du gonflement avec le taux de nickel dans les aciers ternaires, ne semble pas cohérent avec les microstructures obtenues. Une augmentation du taux de nickel augmenterait la diffusion des lacunes, ce qui augmenterait le rayon critique des cavités et limiterait leur germination [93], [77]. C'est cependant l'inverse qui est observé dans nos expériences (Figure 103).
- Enfin, la réduction du biais des puits par l'ajout de nickel [168], [159], [79] (**mécanisme 3** : § I.4.2.3.1) va également dans le sens d'une distribution plus fine de cavités avec le taux de nickel. Leur croissance se trouve mécaniquement ralentie par la diminution du biais (31).

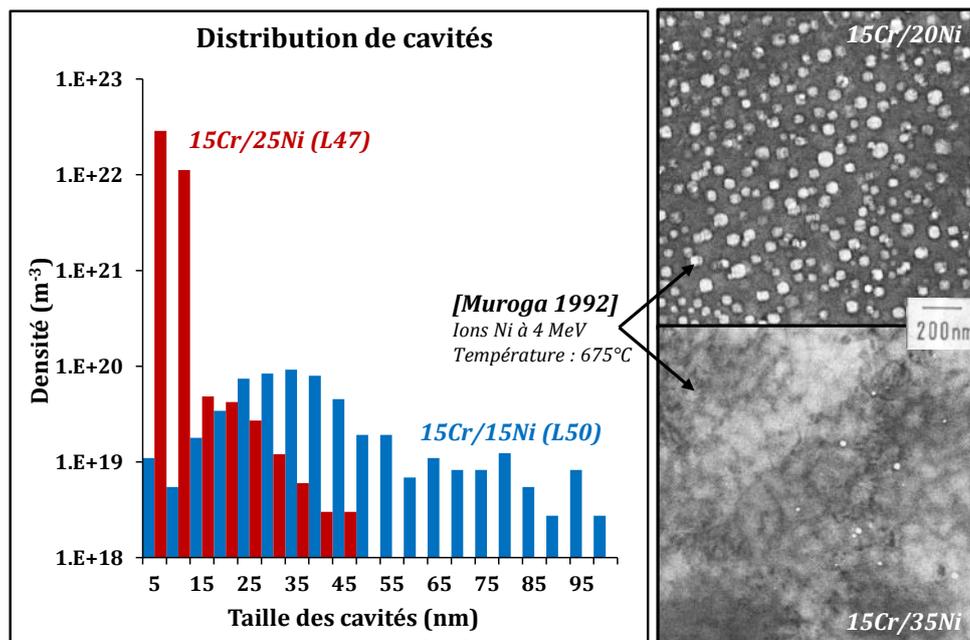


Figure 104 : Distribution de la taille des cavités dans nos échantillons et comparaison avec des micrographies tirées de la littérature [32]

Si on interprète la distribution de cavités comme étant bimodale dans l'alliage enrichi en nickel L47 (15/25-Ti : rouge), on distingue une population de cavités plus large ($D_{c2} = 22$ nm) d'une population plus fine ($D_{c1} = 4,5$ nm). Cette population a déjà été remarquée dans un acier 15Cr/35Ni enrichi [127], [93]. En considérant uniquement la population la plus grossière, les résultats obtenus sont en bonne cohérence avec ceux donnés dans la littérature [79]. En passant de 15% de nickel à 25%, on observerait une diminution de la densité des cavités de $5,2 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ à $1,8 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$. Cette approche suggère que la population de fines cavités aurait pu échapper aux observations de Muroga [79] ou qu'elle ait une autre origine que celle d'une augmentation du taux de nickel.

Un enrichissement en nickel de 15% à 25% diminue le gonflement. Contrairement aux essais réalisés précédemment sur des aciers ternaires, il provoque la germination d'une fine population de nano-cavités. Les mécanismes relevés dans la littérature concernant le nickel ont été analysés en regard des résultats obtenus.

V.4.2. EVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE AUX FAIBLES DOSES

Dans le but de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans le gonflement lors d'un enrichissement en nickel, des irradiations in-situ aux ions Kr^+ à 1MeV ont été réalisées afin de suivre de manière continue l'évolution microstructurale sous irradiation à faibles doses (de 0 à 3 dpaKP). Elle a été conduite sur les deux mêmes échantillons : l'alliage modèle de référence équivalent à l'AIM1 L50M3' (15/15-Ti), et un alliage modèle enrichi en nickel L47M3' (15/25-Ti). Les échantillons ont été observés dans les mêmes conditions de diffraction, soit avec un faisceau proche de l'axe de zone B = $\langle 111 \rangle$ et avec $g = \langle 002 \rangle$. Cette expérience réalisée à l'Intermediate Voltage Electron Microscopy (IVEM) à Argonne National Laboratory, est détaillée dans un article proposé en annexe F.

Sur la Figure 105A est représentée l'évolution de la densité linéique de boucles dans l'échantillon L50M3' (courbe bleue) et dans l'échantillon enrichi en nickel L47M3' (courbe rouge). Des micrographies de leur microstructure à 2 dpaKP sont données en figure B et C respectivement. Bien que cela n'ait pas été confirmé expérimentalement, il est supposé que les boucles sont de type interstitiel, ce qui est couramment signalé dans la littérature.

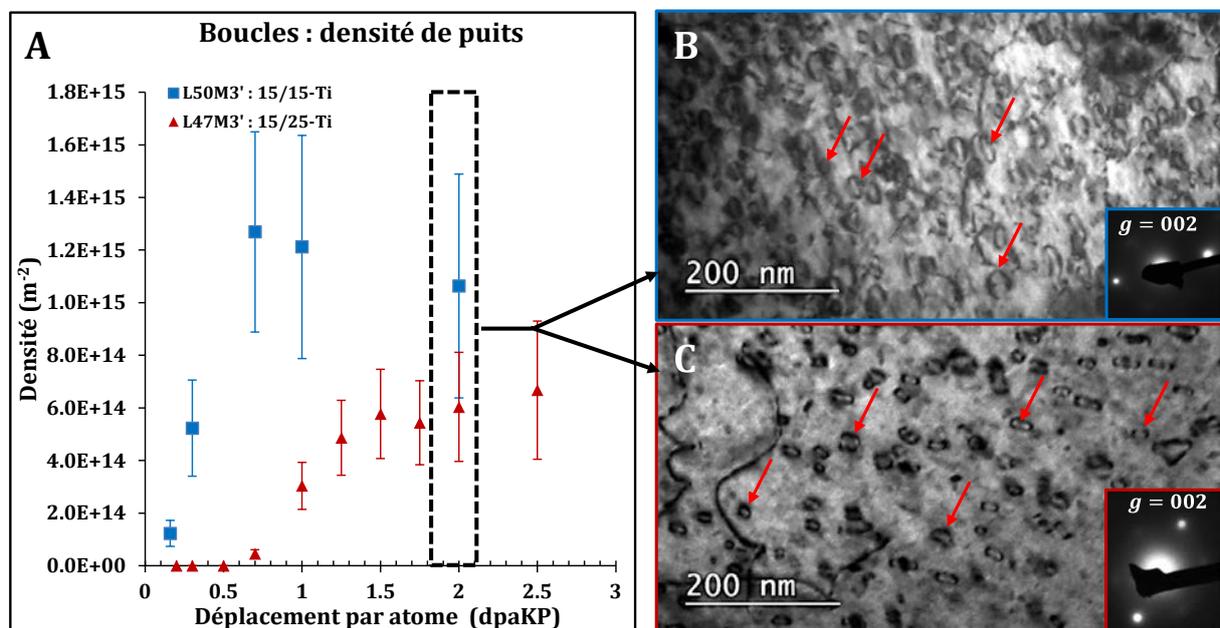


Figure 105 : (A) Evolution de la densité linéique de boucles dans les échantillons L50M3' (hypertrempé + revenu à 800°C) et L47M3' (hypertrempé + revenu à 800°C) à faibles doses pendant une irradiation aux ions Kr^+ à 1MeV dans l'IVEM ; (B) Micrographie MET de L50M3' (15/15-Ti) après une irradiation de 2 dpaKP ; (C) Micrographie MET de L47M3' (15/25-Ti) après une irradiation de 2 dpaKP

Dans la nuance contenant 15% de nickel (bleu), les boucles apparaissent très tôt, (dès 0,1 dpaKP) et grossissent très rapidement. Elles atteignent $1,2 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ au bout de 0,7 dpaKP, dose à partir de laquelle leur densité sature. Cette saturation est provoquée par le recouvrement mutuel des boucles, observés au MET. Dans l'échantillon contenant 25% en nickel (L47M3' : courbe rouge), on remarque un retard de l'apparition des boucles. Elles ne sont visibles qu'à partir de 0,7 dpaKP et croissent beaucoup plus lentement.

On peut également représenter ce résultat par l'évolution de la densité surfacique de boucles en m^{-1} en fonction de la dose en m^{-1} (Figure 106). Si on considère que la surface d'une boucle est proportionnelle au nombre d'interstitiels qu'elle contient, la pente « x » des courbes tracées, peut être interprétée comme un taux d'absorption. En utilisant la formule suivante, on définit alors un taux d'absorption τ en pourcentage d'atomes absorbés par dpaKP :

$$\tau = \frac{x * N_{at(111)} * a^3}{4} \quad (34)$$

Avec le paramètre de maille $a = 0,358 \text{ nm}$ et $N_{at(111)} = 2,03 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2}$, le nombre d'atome par m^2 dans les plans denses (111), on obtient $\tau_{L50M3'} = 0.13\%$ et $\tau_{L47M3'} = 0.05\%$. Le taux d'absorption d'interstitiels par les boucles est plus de 3 fois moins élevé dans la nuance enrichie en nickel (L47M3' : courbes rouge).

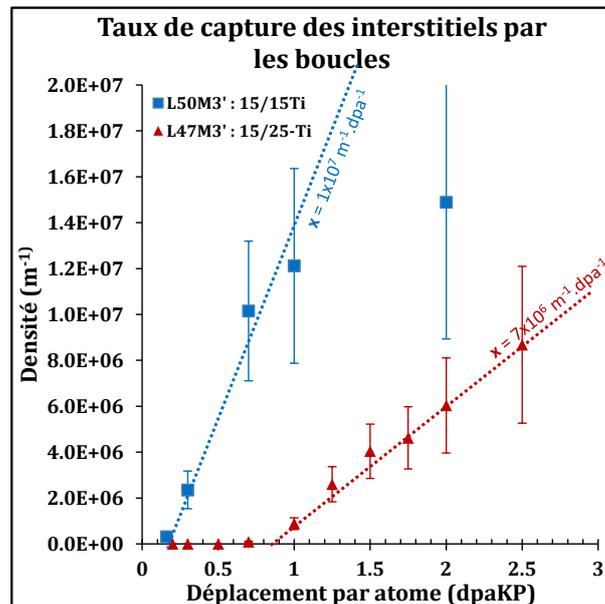


Figure 106 : Evolution de la densité surfacique des boucles dans les échantillons L50M3' (hypertrempé + revenu à 800°C) et L47M3' (hypertrempé + revenu à 800°C) à faibles doses pendant une irradiation aux ions K⁺ à 1MeV dans l'IVEM

Ainsi, un enrichissement en nickel provoque à la fois un retard de l'apparition des boucles et une croissance plus faible. Les hypothèses pour expliquer les différences d'évolution des boucles entre les deux échantillons sont les suivantes :

- Le nickel augmente l'énergie de faute d'empilement [42]. Il en découlerait une plus grande difficulté à former des boucles fautées, ce qui expliquerait à la fois le retard de germination et

la croissance plus faible dans l'alliage enrichi en nickel (L47). Cependant, il n'a pas été démontré que les boucles observées étaient fautées bien qu'elles le soient généralement dans ces conditions d'irradiation.

- Benkaddour montre que la mobilité des interstitiels augmente avec l'ajout de nickel [167]. Cet argument pourrait expliquer la plus grande difficulté des boucles à germer dans l'acier L47. Ce n'est cependant pas cohérent avec leur croissance plus lente qui devrait donc avoir une origine différente.
- On peut expliquer la différence de croissance comme la conséquence de la diminution du biais avec l'ajout de de nickel [159], [79]. L'efficacité d'absorption d'interstitiels par les boucles diminuerait avec le taux de nickel. La croissance de celles-ci s'en trouve alors ralentie. Ce taux serait en quelque sorte une mesure du biais des dislocations.

On cherche maintenant à utiliser ce comportement des échantillons à faibles doses d'irradiation pour enrichir la compréhension de leur microstructure lorsqu'ils sont fortement irradiés (Figure 103). Dans un régime stationnaire dominé par les puits, la croissance des cavités est plus forte pour les matériaux qui développent des boucles rapidement. Les interstitiels sont piégés dans les boucles et les lacunes en excès forment les cavités.

Bien que le bénéfice d'un enrichissement de l'alliage en nickel ait été retrouvé dans nos alliages, les mécanismes qui s'opèrent ne restent pas suffisamment bien compris. Il peut y avoir plusieurs explications pour justifier les microstructures obtenues. La réduction du biais des puits (dislocations et boucles) pouvant expliquer la faible croissance des boucles d'interstitiels et donc des cavités par la suite.

V.5. EFFETS DU TITANE ET DU NIOBIUM

Jusqu'à présent, il a pu être montré que les conditions d'irradiation utilisées reproduisaient relativement bien les comportements de gonflement lors d'irradiations aux neutrons. Cela permet d'aborder avec une certaine confiance un point très peu étudié dans la littérature : la double stabilisation au titane et au niobium. Avec l'enrichissement en nickel, ils représentent les deux principales pistes d'amélioration de résistance au gonflement qui ressortent des récents résultats obtenus lors d'irradiation aux neutrons [8], [13].

Pour comprendre l'effet couplé entre le titane et le niobium, on traite d'abord le cas d'un alliage stabilisé seulement au titane et celui-ci sera ensuite comparé à un alliage stabilisé uniquement au niobium. La double stabilisation est étudiée dans un troisième temps.

V.5.1. QUANTITE DE STABILISANT TITANE

Dans cette partie est abordé l'effet de la teneur en titane dans l'alliage sur le gonflement. Il a été indiqué que le premier objectif de l'ajout de titane dans l'alliage était de créer des nano-précipités de type MC qui stabilisent le réseau de dislocations de l'alliage à haute température (§ I.4.2.3.5). Lorsque leur interface perd sa cohérence, ils constituent également des puits pour les défauts ponctuels. Enfin, leur importance en solution solide avant irradiation a été mise en évidence dans un brevet [185], bien que peu d'hypothèses aient été développées sur leur éventuel rôle direct pendant l'irradiation.

Les analyses du brevet semblent avoir été confirmées au regard des résultats exposés précédemment (§ V.3.2). Il a été souligné que dans les cas des alliages stabilisés au titane, un acier non vieilli, et donc non appauvri en titane, ne formait pas de cavités. Le titane semble nécessaire en solution à l'état initial. Cependant, lors d'un vieillissement, la matrice est appauvrie en titane, mais également en carbone, molybdène, et d'autres éléments chimiques. Les expériences à venir cherchent à prouver que l'espèce qui limite le gonflement est précisément le titane.

Sur la Figure 107, sont données les micrographies MET de trois échantillons irradiés avec différents taux de titane. La nuance de référence (L50) avec 0,4% de titane est en position B, une nuance appauvrie en titane (L51) avec 0,2% est en position A et un alliage contenant 0,6% de Ti en position C. Ces trois échantillons sont à l'état vieilli M6Z (écroui + 50h/650°C). On remarque alors que la densité de cavités diminue avec le taux de titane, ainsi que leur taille. En particulier, aucune cavité n'a été repérée sur l'échantillon à fort taux de titane (L52M6Z/J15-3).

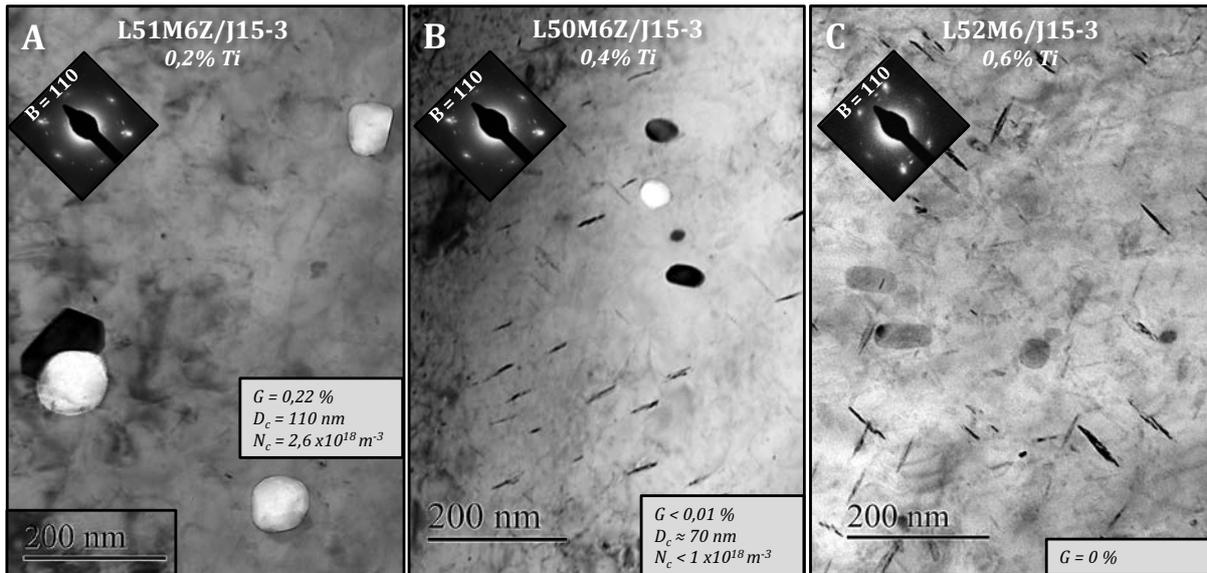


Figure 107 : Effet du titane - Micrographies MET après irradiation (A) d'un alliage appauvri en titane (B) de la nuance de référence et (C) d'un alliage enrichi en titane, tous trois écrouis et vieillis 50h à 650°C (M6Z)

Dans les états M6Z concernés, la microstructure avant irradiation est appauvrie en titane en solution solide et riche en nano-précipités qui peuvent constituer des puits pour les défauts ponctuels. Lorsque le taux de titane dans l'alliage varie, deux paramètres principaux sont impactés et reportés dans le Tableau 19 :

- La distribution de nano-précipités à l'état initial et donc la force de puit k_p^2 associée
- Le taux de titane en solution solide.

Calculs d'après les mesures du § III	k_p^2 (m ⁻²)	%Ti sol.
L51M6Z (0,2% Ti)	9,2 x10 ¹⁴	0,02
L50M6Z (0,4% Ti)	1,6 x10 ¹⁵	0,09
L52M6Z (0,6% Ti)	1,6 x10 ¹⁵	0,18

Tableau 19 : forces de puits des nano-MC et taux de titane en solution à l'état initial calculés à partir des données DNPA du chapitre III dans les échantillons vieillis contenant différents taux de titane.

D'après les calculs présentés dans le Tableau 19, la force de puits que représente les nano-MC avant irradiation (si leur interface est incohérente), augmente entre 0,2% et 0,4% de titane, puis stagne jusqu'à 0,6%. Bien que ces puits puissent contribuer à diminuer le gonflement, ce dernier semble plus directement corrélé au taux de titane en solution dans la matrice. Ce qui indique que c'est plutôt l'effet du Ti en solution solide à l'état initial qui serait prépondérant à l'effet des puits.

Dans ce sens, la nuance L52M6Z, ayant un rapport de stabilisation Ti/C bien supérieur à 1, est la seule des trois à garder du titane en solution solide, après le vieillissement M6 et probablement durant toute l'irradiation. Or, c'est la seule qui ne présente aucune cavité. A l'inverse, L51M6Z, qui possède un rapport de stabilisation inférieur à 1, et qui rapidement ne contient donc plus de titane en solution, est le seul qui présente un gonflement notable.

Le titane en solution limite la densité de cavités à 600°C, mais on ne peut exclure que le pic de gonflement ne soit pas décalé vers les plus basses températures avec l'ajout du titane comme observé dans la littérature (Figure 26) [100]. Une étude sur une plus large gamme de températures est donc nécessaire pour statuer de manière fiable sur l'efficacité du titane pour réduire le gonflement.

A 600°C, une augmentation du taux de titane dans l'alliage de 0,2% à 0,6% diminue le gonflement. Le soluté responsable de la résistance au gonflement pourrait donc être précisément le titane.

V.5.2. NATURE DU STABILISANT : TITANE OU NIOBIUM

V.5.2.1. EFFET A FORTE DOSE D'IRRADIATION

Afin d'explorer l'avantage éventuel d'une double stabilisation, on étudie ici l'effet de la nature du stabilisant. On compare alors deux nuances avec le même rapport atomique de stabilisation (Ti ou Nb)/C, mais l'un avec du titane (L50), et l'autre avec du niobium (L49). Cette comparaison est réalisée avec deux états métallurgiques différents. L'état M2 (ou écroui) est l'état proche de celui obtenu industriellement, et l'état M6Z est vieilli 50h à 650°C. Les résultats permettront de confirmer si oui ou non, le soluté qui limite le gonflement est bien le titane.

Sur la Figure 108 sont données les micrographies MET des microstructures après irradiation, des 4 échantillons concernés. En bleu à gauche (A et C), la nuance stabilisée au titane et à droite en rouge (B et D), la nuance stabilisée au niobium. Les microstructures A et B sont à l'état écroui (M2) avant irradiation, tandis que C et D sont à l'état vieilli (M6Z). Un gonflement significatif est observé dans les nuances stabilisées au niobium et ceci quel que soit l'état métallurgique. Il a été mesuré à 2,6% dans l'état M2 et 1,9% dans l'état M6Z. La nuance de référence L50 stabilisée au titane, en revanche, ne présente aucun signe de gonflement à l'état écroui (M2) et seulement de rares cavités à l'état vieilli M6Z.

Enfin, sur la Figure 109 sont données les distributions de nano-précipités après irradiation dans chacune des microstructures. Le même code couleur a été adopté. Le bleu concerne la nuance L50 et le rouge la nuance L49. Les parties pleines traitent de l'état métallurgique M2 et les barres hachurées de l'état métallurgique M6Z.

La précipitation de ces nano-MC est très similaire dans les deux alliages. Elle est légèrement plus grossière dans le cas des NbC mais les fractions volumiques mesurées sont identiques. Cette tendance des nano-NbC à évoluer vers une distribution plus grossière que les nano-TiC avait déjà été notée en DNPA (Chapitre III).

Ces observations confirment que c'est le titane qui limite le gonflement avec un effet en solution solide dominant dans les conditions d'irradiation utilisées. D'autre part, le niobium semble inefficace en solution pour limiter le gonflement.

En effet, Les deux nuances présentent un comportement sous irradiation très différent alors même que leur précipitation de nano-MC, qui constituent des puits pour les défauts ponctuels, est très similaire (Figure 109). Les NbC sont cependant légèrement plus gros avec une taille moyenne de 5,0 et 7,0 nm dans les états M2 et M6Z contre 4,3 et 6,6 nm pour les TiC. Les forces de puits de ces nano-MC sont calculées et données dans la Tableau 20. Il apparaît que les forces de puits des TiC et des NbC sont du même ordre de grandeur. Elles pourraient donc ne pas être à l'origine des différences de gonflement.

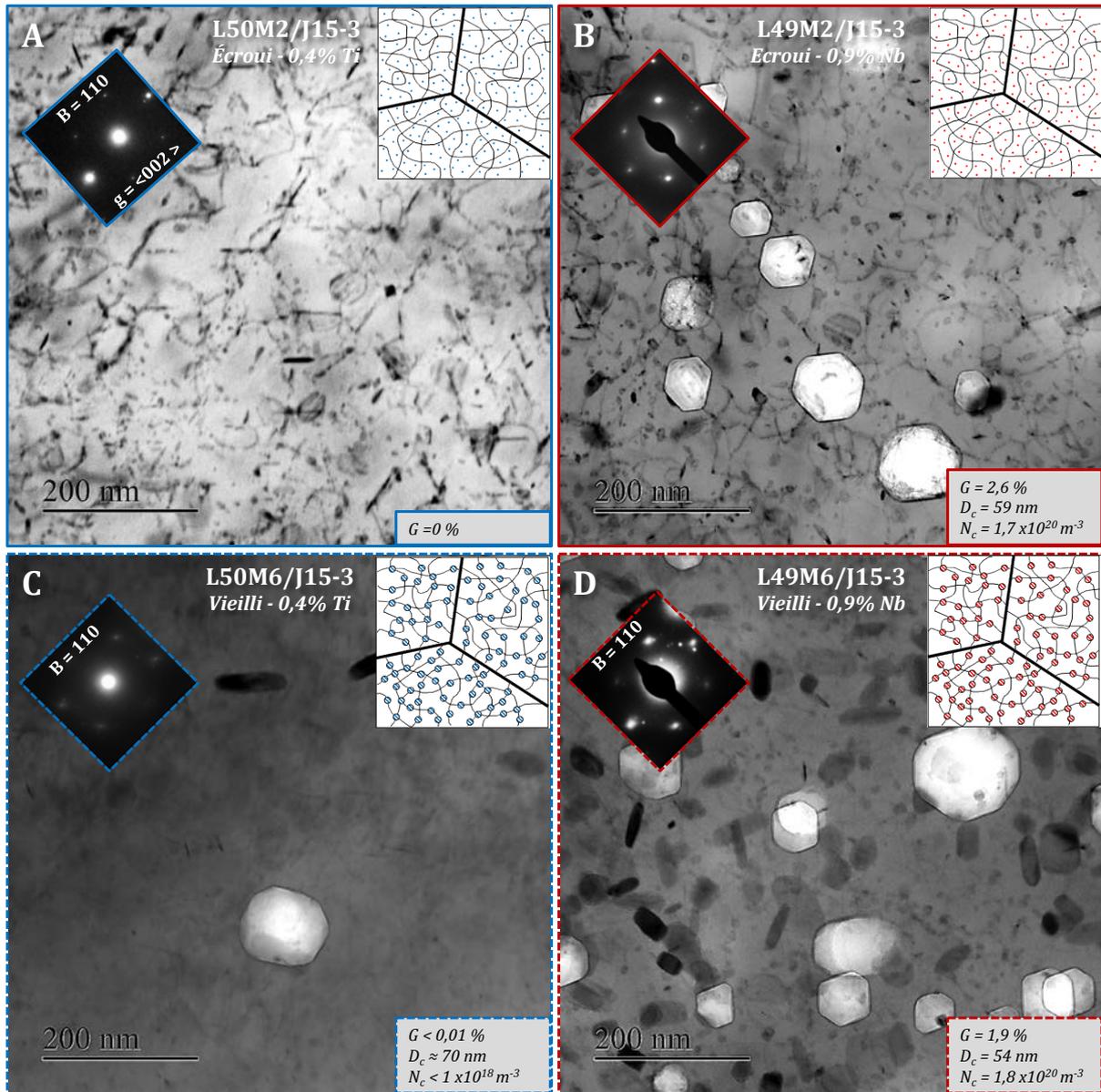


Figure 108 : Effet de la nature du stabilisant - Micrographies MET après irradiation (A et C) d'un alliage stabilisé au titane et (B et D) d'un alliage stabilisé au niobium, à l'état initial écroui M2 (A et B) ou vieilli M6Z (C et D)

Le gonflement est donc davantage attribué aux solutés. Or, si on remplace le titane par le niobium dans l'alliage, celui-ci gonfle fortement. Cette observation prouve que dans les solutés, c'est le titane qui est efficace pour limiter le gonflement. Cela ne semble pas être le cas du niobium.

Force de puit des nano-précipités (m ⁻²)	Avant irradiation		Après irradiation	
	TiC (L50)	NbC (L49)	TiC (L50)	NbC (L49)
M2 (écroui : CW)	0	0	7,4 x10 ¹⁴	7,8 x10 ¹⁴
M6Z (CW + vieilli)	1,6 x10 ¹⁵	8 x10 ¹⁴	1,0 x10 ¹⁵	7,5 x10 ¹⁴

Tableau 20 : Force de puit associée aux nano-MC après irradiation

Le manque d’efficacité du niobium en solution solide pour limiter le gonflement est confirmé en comparant les états M2 et M6Z de la nuance L49 (stabilisée au niobium). Avant irradiation, la microstructure M2 possède beaucoup de niobium en solution, soit 0,4% selon les analyses du chapitre III. La microstructure M6Z, en revanche, contient moins de niobium dans la matrice, soit environ 0,25% selon les analyses du chapitre III. Or leur gonflement est important et identique. Le niobium ne semble donc ne pas intervenir sur la formation des cavités quand il est en solution solide à l’état initial.

Cette analyse suppose que les propriétés des TiC et des NbC sont les mêmes. On pourrait également penser que l’efficacité de piégeage des deux précipités est différente.

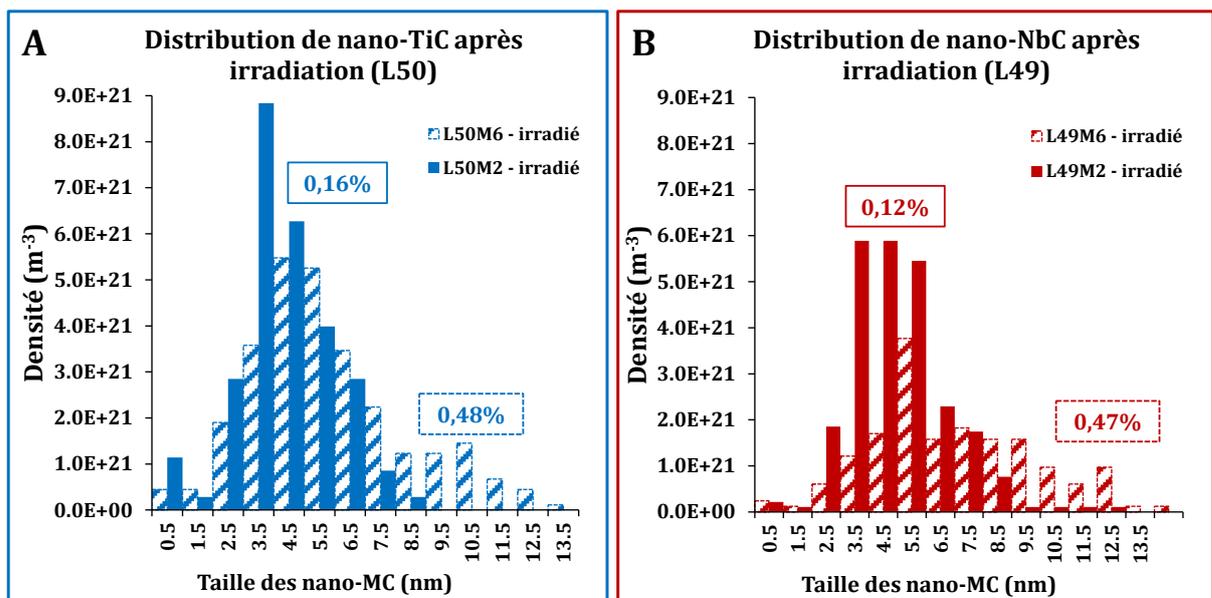


Figure 109 : Distributions de nano-MC après irradiation dans la nuance stabilisée au titane (L50) et dans la nuance stabilisée au niobium (L49).

Il avait déjà été montré que les solutés jouaient un rôle prépondérant sur la diminution du gonflement dans nos conditions d’irradiation. Dans cette partie, on a pu confirmer que c’était le titane en particulier qui possédait ces qualités. En solution, le niobium semble beaucoup moins efficace que le titane pour limiter le gonflement, au moins à 600°C.

V.5.2.2. EVOLUTION DE LA MICTROSTRUCTURE AUX FAIBLES DOSES

De la même manière que pour le cas du nickel, des irradiations in-situ aux ions Kr^+ à 1MeV ont été réalisées afin de suivre de manière continue l'évolution microstructurale sous irradiation à faibles doses (de 0 à 3 dpaKP). Elle a été conduite sur deux échantillons à l'état brut de trempe (M1). L'absence de dislocations facilite l'observation des boucles de Frank. Cette expérience est en effet difficilement réalisable sur les états M2 et M6Z qui contiennent un dense réseau de dislocations. Deux nuances ont été comparées : L50M1 et L49M1 respectivement stabilisées au titane et au niobium, comparaison qui permet de mettre en évidence le rôle en solution solide du Ti et du Nb.

Sur la Figure 110A est donnée l'évolution de la densité linéique de boucles en fonction du dommage pour les deux échantillons concernés. En bleu est représentée la nuance de référence stabilisée au titane (L50M1) et en rouge la nuance stabilisée au niobium. Il apparaît que les boucles suivent une évolution très similaire dans les deux échantillons. Une dose d'incubation de 0,4 dpaKP est constatée avant l'apparition des premiers défauts visibles. Sur ces expériences, la dégradation rapide des lames n'a pas permis d'atteindre la dose de saturation de la densité de boucles, saturation engendrée par le recouvrement et le défautement des boucles entre elles.

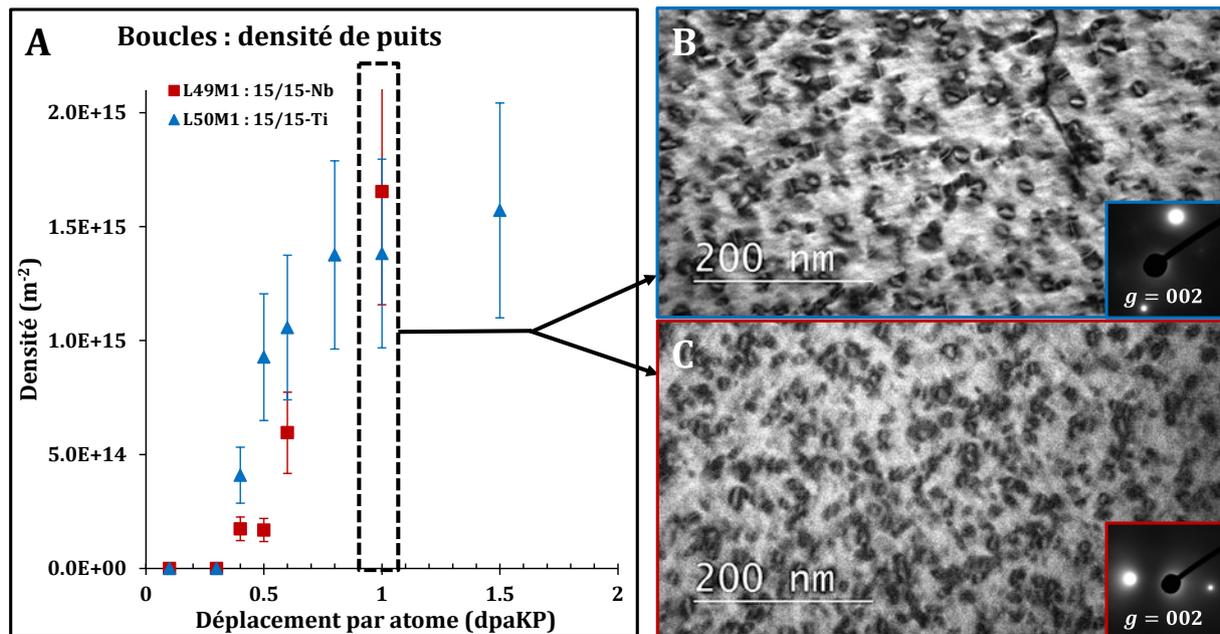


Figure 110 : (A) Evolution de la densité linéique de boucles dans les échantillons L50M1 (15/15-Ti hypertrempe) et L49M1 (15/15-Nb hypertrempe) à faibles doses pendant une irradiation aux ions K^+ à 1MeV (B) Micrographie MET de L50M3' (15/15-Ti) après une irradiation de 1 dpaKP (C) Micrographie MET de L47M3' (15/25-Ti) après une irradiation de 1 dpaKP

Malgré une très forte différence de résistance au gonflement à forte dose (Figure 108), les microstructures évoluent de manière similaire à faible dose. Les arguments avancés pour le cas d'un enrichissement en nickel ne peuvent être développés ici (§ V.4.2). Autrement dit, les boucles ne semblent pas jouer un rôle prépondérant sur la différence de gonflement entre les deux nuances.

A nouveau, l'évolution surfacique des boucles est tracée en Figure 111. On peut alors calculer un taux d'absorption τ d'interstitiels par les boucles (34). Celui-ci est de 0,14% dpa⁻¹ pour la référence L50, et de 0,23% dpa⁻¹ pour l'acier stabilisé au niobium (L49). L'incertitude de ces mesures ne permet pas de conclure quant à la pertinence de cette différence.

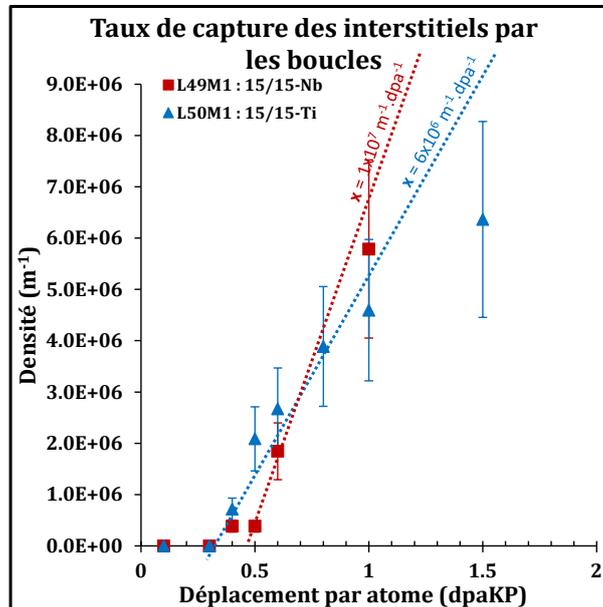


Figure 111 : Evolution de la densité surfacique des boucles dans les échantillons L50M1 (15/15-Ti hypertrempé) et L49M1 (15/15-Nb hypertrempé) à faibles doses pendant une irradiation aux ions K⁺ à 1MeV dans l'IVEM

Néanmoins, on peut remarquer que c'est bien la nuance qui aurait le taux d'absorption le plus élevé (L49), et donc qui aurait le biais en faveur des interstitiels le plus important, qui gonflerait le plus.

Contrairement à ce qui a pu être démontré pour le rôle du nickel (§ V.4.2), les éléments chimiques stabilisants (titane ou niobium) ne semblent pas jouer de rôles indirects sur le gonflement en influant sur la population de boucles ou en augmentant leur biais. L'effet de ces solutés pourrait donc être lié à des mécanismes atomistiques plus complexes comme le piégeage des lacunes par exemple.

V.5.3. DOUBLE STABILISATION TI/NB

Il a été montré que le titane en solution solide était le paramètre prépondérant pour limiter la formation des cavités et que le niobium était moins efficace. Dans cette partie, il va être démontré que le niobium pourrait même avoir un rôle néfaste sur le gonflement en favorisant la germination des cavités. Le cas de la double stabilisation est en particulier étudié.

Sur la Figure 112 sont données les micrographies MET après irradiation d'échantillons doublement stabilisés à différents états métallurgiques. L'état hypertrempé (A) présente un gonflement intermédiaire de 1,1%, l'état écroui (B) gonfle de 0,13% et l'état écroui puis vieilli (C) de 2,0%. Il est à noter que l'échantillon (A) a été irradié dans la campagne J14 alors que les deux autres échantillons proviennent de la campagne J15-3.

Sur la Figure 113 sont données les distributions de nano-MC mesurées au MET après irradiation dans les échantillons M2 et M6Z. Les barres pleines concernent l'échantillon L46M2 (Figure 112B) et les barres hachurées montrent les nano-MC contenus dans L46M6Z (Figure 112C).

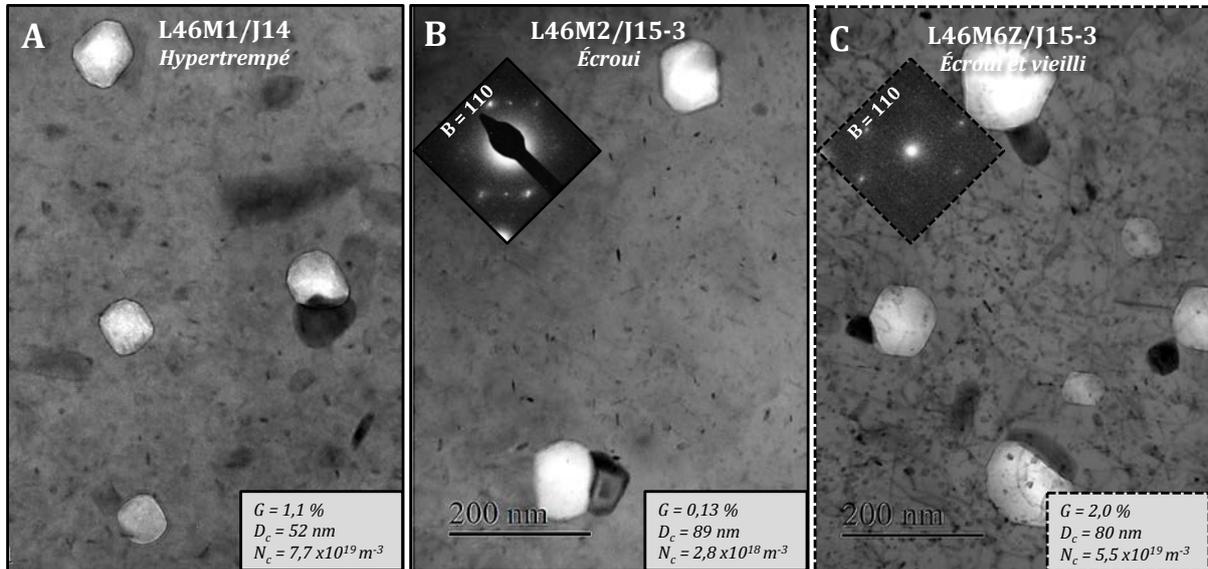


Figure 112 : Double stabilisation - Micrographies MET après irradiation de la nuance L46 (15/15-TiNb) à différents états métallurgiques. (A) hypertrempé (B) écroui (C) écroui et vieilli 50h à 650°C.

Quel que soit l'état métallurgique considéré, les nuances doublement stabilisées présentent une mauvaise résistance au gonflement dans les conditions d'irradiation utilisées, en particulier moins bonne que celle d'un alliage stabilisé simplement au titane.

Le mauvais comportement des aciers doublement stabilisés n'est pas forcément en contradiction avec la littérature. Lors d'irradiations aux neutrons, il avait été montré que les nuances doublement stabilisées trouvaient leur intérêt spécifiquement avec des rapports de stabilisation très élevés, supérieurs à trois (Figure 27) [173]. Avec des rapports plus faibles (1,1) comme c'est le cas dans nos expériences, le gonflement pourrait être plus important. Il pourrait être intéressant de réaliser des nuances avec des taux de Ti et Nb plus élevés.

Garner remarque cependant lors d'irradiations aux neutrons, que même avec des rapports de stabilisation élevés, quand le taux de dommage augmente de $5 \times 10^{-7} \text{ dpa.s}^{-1}$ à $1,5 \times 10^{-6} \text{ dpa.s}^{-1}$, un acier doublement stabilisé peut voir sa résistance au gonflement amoindrie, comparée à celle d'un alliage stabilisé uniquement au titane ou au niobium [119].

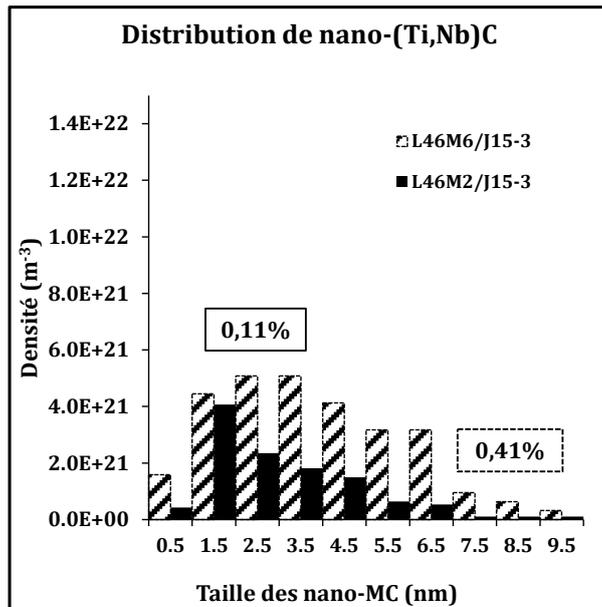


Figure 113 : Distribution de nano-MC après irradiation dans la nuance doublement stabilisée au titane et au niobium.

Aussi, le DS4 présente une très bonne résistance au gonflement sous irradiation aux neutrons [8] alors que son rapport de stabilisation est faible (proche de 1,1). Cependant, dans le cas du DS4, ces qualités pourraient être causées par son fort taux de nickel (Tableau 1). Aussi, pour retrouver le bon comportement de l'acier DS4, un échantillon équivalent, doublement stabilisé avec un fort taux de nickel (L48M6Z/J15-3) a également été irradié et n'a formé aucune cavité.

Dans nos conditions d'irradiation, la double stabilisation au titane et au niobium n'apporte pas d'amélioration sur la résistance au gonflement. Ce constat n'est pas forcément en contradiction avec les résultats déjà obtenus par d'autres auteurs car l'éventuel bénéfice d'une double stabilisation semble très sensible aux rapports de stabilisation du matériau et à ses conditions d'irradiation.

V.5.4. BILAN DE L'EFFET COUPLE DU TITANE ET DU NIOBIUM

La Figure 114 résume les études concernant les éléments chimiques stabilisants, à savoir le titane et le niobium. Tous les échantillons faisant intervenir des variations de ces deux éléments chimiques sont placés sur le graphique, où le gonflement est tracé en fonction du taux de titane en solution à état initial. Cette concentration est tirée des études du chapitre III.

En carrés bleus sont présentés les échantillons contenant uniquement du titane (L51, L50 et L52) et en triangles rouges ceux qui contiennent du niobium. On y retrouve donc les aciers doublement stabilisés (L46) et mono stabilisés au niobium (L49). Enfin, les aciers écrouis (M2) sont représentés en marques pleines tandis que les aciers vieillis 50h à 650°C sont représentés en marques vides.

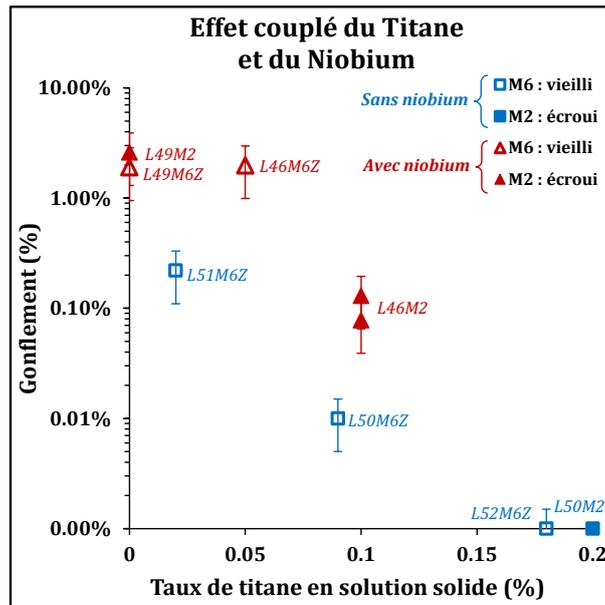


Figure 114 : Gonflement mesuré au MET sur différents échantillons irradiés contenant différentes teneurs en titane et niobium en solution solide. Ces teneurs ont été évaluées dans le chapitre III.

Il apparaît que le facteur prépondérant pour limiter le gonflement est le taux de titane en solution à l'état initial. En augmentant ce taux, le gonflement diminue.

Cependant, la présence de niobium dans l'alliage (marques rouges) augmente le gonflement, et ceci, même avec un taux de titane équivalent en solution. Par exemple, l'échantillon appauvri en titane et vieilli (L51M6Z) ne posséderait que 0,02% de Ti en solution avec un gonflement de 0,22%. En ajoutant du niobium à l'alliage, on obtient la nuance L46 doublement stabilisée. Après vieillissement (L46M6Z), elle ne contient plus que 0,05% de titane en solution auquel s'ajoute 0,12% de Nb (non représenté sur la figure). Malgré ces éléments stabilisants en solution en plus grande quantité que dans L51M6, L46M6 présente un gonflement dix fois plus important. On attribue donc ce mauvais comportement à la présence du niobium en solution.

Enfin, en l'absence de titane (nuance L49), on retrouve le fait que le vieillissement n'a aucun impact sur le gonflement. Le niobium en solution à l'état initial, en l'absence de titane, ne semble donc pas avoir d'influence sur la formation des cavités.

Dans nos conditions d'irradiation, c'est la présence de titane en solution solide à l'état initial qui réduit le gonflement en diminuant principalement la densité de cavités. Le niobium en solution à l'état initial, quant à lui, ne semble pas avoir d'impact. L'ajout de niobium dans un alliage déjà stabilisé au titane diminue sa résistance au gonflement sous irradiation à 600°C.

Il est cependant possible que le pic de gonflement ne soit pas situé à la même température entre les différents alliages testés. Pour s'assurer de la meilleure résistance au gonflement d'un échantillon par rapport à l'autre, une étude sur une plus large gamme de températures d'irradiation serait nécessaire pour compléter notre étude.

V.6. EFFET DE LA TEMPERATURE D'IRRADIATION

A titre d'ouverture, une irradiation à plus basse température a été réalisée sur les échantillons L50M3'. De nuance équivalente au 15/15-Ti industriel, ils sont hypertrempés puis recuits 24h à 800°C pour appauvrir la matrice en solutés et notamment en titane. Sur la Figure 115 sont données les micrographies MET de ces échantillons irradiés à 550°C (A) et à 600°C (B). On retrouve également en Figure 116 la distribution en taille de la contribution au gonflement des cavités.

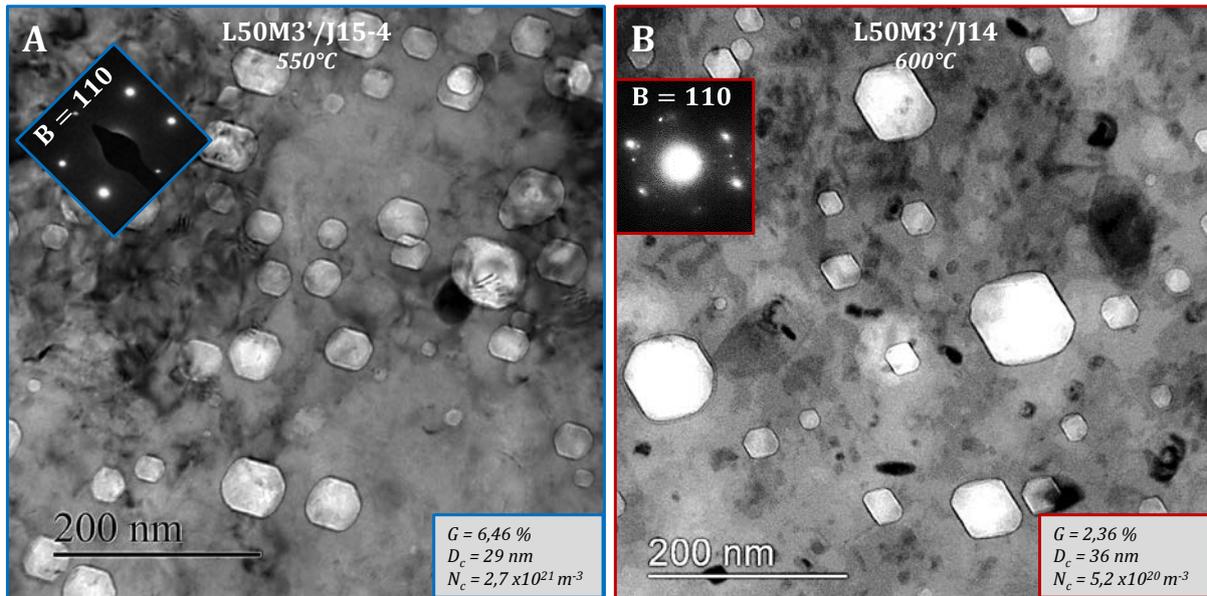


Figure 115 : Effet de la température - Micrographies MET de la nuance de référence (15/15-Ti) hypertrempée et recuite 24 à 800°C puis irradiée (A) à 550°C et (B) à 600°C

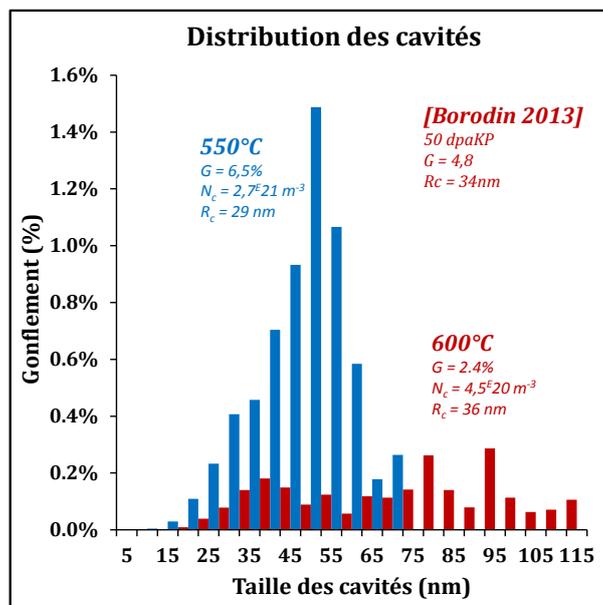


Figure 116 : Distribution de cavités dans l'échantillon L50M3' irradié à deux températures : 550°C en bleu (campagne J15-4) et 600°C en rouge (campagne J14)

On note tout d'abord un gonflement plus fort à 550°C qu'à 600°C, et ceci malgré le fait que l'état métallurgique soit appauvri en titane. Cette observation laisse penser que le même alliage à l'état hyperefflué (M1), et donc riche en titane en solution, pourrait voir son pic de gonflement en dessous de 550°C. En effet, ce dernier se décale vers les basses températures avec l'augmentation du taux de titane lors d'irradiations aux ions (Figure 26). La distribution des cavités sur la microstructure A est caractéristique d'une diminution de température avec une densité plus forte et une taille moyenne plus faible. Borodin observe également le même comportement sur un acier 18Cr/10Ni-0,2Ti à 600°C [99].

Nous pensons notamment que la température d'irradiation peut être encore optimisée. En effet, de nombreux échantillons n'ont montré aucun signe de gonflement, ce qui a limité le nombre d'interprétations possibles. Aux très fortes doses d'irradiation atteintes (180 dpaKP), même les aciers très optimisés tels que le 15/15-Ti écroui présenteraient un gonflement de plusieurs pourcents après des irradiations aux neutrons. Or, il s'avère que son équivalent modèle L50M2 ne présente aucune cavité (Tableau 16). Dans le cas étudié Figure 115, on obtient un gonflement 2 fois plus élevé à une température de 550°C, plus faible que celle utilisée pour toutes les autres irradiations (600°C).

V.7. CONCLUSIONS

Dans ce chapitre a été discuté l'effet de différents paramètres sur le gonflement sous irradiation aux ions. Des effets de puits ont d'abord été investigués et comparés à l'effet des solutés. L'influence d'un enrichissement en nickel a alors été étudié, puis l'effet couplé du titane et du niobium. Ces deux derniers points constituent les deux pistes principales d'optimisation de l'AIM1 qui conduisent au DS4 (15/25-TiNb), acier le plus prometteur d'après les derniers résultats d'irradiations aux neutrons [8].

Effets des puits : dislocations et nano-MC

Les dislocations et nano-MC constituent des puits pour les défauts ponctuels et contribuent à la baisse de leur concentration. Théoriquement, la baisse de concentration des lacunes devrait diminuer la sursaturation lacunaire et limiter la germination des cavités. Dans nos expériences, la présence d'un dense réseau de dislocations à l'état initial réduit principalement la taille des cavités. Ce n'est qu'avec la présence conjointe des nano-MC que la densité de cavités est également fortement réduite. Ce bénéfice pourrait se jouer, soit dans la diminution de la mobilité des dislocations par un effet d'épinglage par les nano-MC, soit dans une modification des forces de puits qu'ils représentent pour les interstitiels et les lacunes.

Pour étudier l'effet des nano-MC seul, il faudrait élaborer une microstructure avec une forte densité de nano-MC mais sans dislocations, ce qui est impossible sans passer par des matériaux de type ODS. Concernant notre étude, il serait pertinent de vérifier qu'il n'existe pas une différence d'efficacité de puits pour les défauts ponctuels entre les TiC et les NbC.

Effet de la composition de la matrice : enrichissement en nickel de 15% à 25%

Dans nos irradiations, un enrichissement de 15% à 25% en nickel dans l'alliage diminue le gonflement. Il réduit grandement la taille des cavités mais une fine population de très fines cavités est présente à fort taux de nickel. Différents mécanismes évoqués dans la littérature sont discutés en regard des microstructures obtenues. Il semble qu'il puisse y avoir plusieurs hypothèses pour expliquer les microstructures obtenues. La réduction du biais des puits (dislocations et boucles) explique la faible croissance des cavités et des boucles d'interstitiels. Cependant, elle ne suffit pas à expliquer ni la forte densité de cavités à forte dose d'irradiation dans l'alliage L47 (15/25-Ti), ni le retard d'apparition des boucles dans ce même alliage. Pour cela, des arguments mettant en cause la mobilité des défauts ponctuels sont nécessaires.

Effets des éléments stabilisants : titane et niobium

L'analyse de l'effet des vieillissements thermiques a d'abord montré que l'importance d'avoir des éléments en solution solide à l'état initial était prépondérante pour limiter le gonflement dans nos conditions d'irradiation. Puis, en faisant varier le taux de titane dans l'alliage ou en le remplaçant par du niobium, il a été mis en évidence que c'était le titane en particulier qui était nécessaire en solution à l'état initial. La présence de niobium en solution avant irradiation semble notamment n'avoir aucun impact sur la formation des cavités. Enfin, dans le cadre d'une stratégie de double stabilisation, il s'est

avéré que l'ajout de niobium dans un alliage contenant déjà du titane, dégradait sa résistance au gonflement.

Les mécanismes mis en jeu par ces solutés dans la formation des cavités sont difficiles à analyser. Les résultats laissent penser que les solutés pourraient jouer un rôle direct à une échelle atomique. En effet, aucune différence significative de densité de puits induite ou de variation de biais n'a été remarquée entre des nuances stabilisées au titane ou au niobium.

Effet de la température d'irradiation

Une diminution de la température d'irradiation de 600°C à 550°C diminue la taille des cavités mais augmente leur densité d'un facteur 4 dans l'échantillon analysé. Excepté pour cet échantillon, une seule température d'irradiation a été utilisée pour effectuer toutes nos analyses. Des irradiations dans une plus large gamme de températures seraient nécessaires pour vérifier et compléter les analyses de ce chapitre.

Le gonflement semble plus important à 550°C, ce qui suggère que les conditions d'irradiation pourraient être optimisées pour analyser les échantillons à une température où ils gonflent davantage.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une relance des études sur les aciers austénitiques avancés résistant au gonflement sous irradiation. Il contribue au développement d'une nouvelle nuance pour succéder à l'AIM1 comme acier de gainage des réacteurs nucléaires de génération IV (RNR-sodium). Une démarche analytique a été adoptée en produisant des matériaux modèles qui ont ensuite été irradiés avec des ions pour simuler le dommage neutronique. Les principaux résultats obtenus sont résumés dans cette conclusion.

BILAN DES RESULTATS

Elaboration des matériaux modèles :

Dix nuances ont été coulées avec des variations chimiques en titane, niobium, nickel, phosphore et silicium par rapport à une référence industrielle 15/15-Ti. Des analyses ICP confirment que les compositions chimiques visées ont pu être atteintes. Les alliages ont également été élaborés dans 4 états métallurgiques différents. L'état hypereutecté puis écroui est équivalent à l'état industriel de référence. Des états hypereutectés, revenus à 800°C et vieillis entre 600°C et 700°C ont également été élaborés.

Une gamme de fabrication avec différentes étapes de laminage et de traitements thermiques a été utilisée pour reproduire la microstructure des aciers industriels. Un taux de laminage à froid de 79% suivi d'une hypereutecté de 2 min à 1140°C a été préféré dans nos alliages pour obtenir une distribution de grains satisfaisante. La taille de grains moyenne obtenue varie entre 15 μm et 20 μm . Bien que légèrement inférieure aux tailles visées (20-60 μm), elle a été jugée satisfaisante pour une étude comparative.

Caractérisation des microstructures avant irradiation :

Les matériaux modèles élaborés ont fait l'objet d'une campagne de caractérisation qui a permis d'étudier la croissance des grains dans les différents alliages, les cinétiques de nano-précipitation de MC et d'évaluer le taux de titane/niobium en solution solide dans chacune des microstructures élaborées.

Les paramètres qui limitent la taille des grains lors d'une hypereutecté à 1140°C sont essentiellement une augmentation du taux de titane dans l'alliage (0,2%, 0,4%, et 0,6%) ou le remplacement du titane par du niobium. Le Ti et le Nb stabilisent les carbures primaires qui épinglent plus efficacement les joints de grains et freinent la croissance des grains. Un enrichissement en nickel (de 15% à 25%) favorise une croissance anormale et conduit à une distribution plus hétérogène des grains. Enfin, l'impact de variations du taux de phosphore (100-1000 ppm) et de silicium (500-800 ppm) sur la taille des grains est faible.

La nano-précipitation de MC évolue vers une valeur de saturation qui dépend davantage de l'état métallurgique que de la température de vieillissement (600-700°C). La précipitation de nano-MC est

similaire dans l'ensemble des 10 nuances élaborées. Il s'avère qu'un enrichissement en nickel, silicium et titane favorise une distribution plus fine de MC. La présence de niobium, en revanche, augmente très légèrement la taille des nano-précipités. Aucun effet significatif du phosphore sur les nano-MC n'a été remarqué.

Les teneurs en titane et niobium ont été évaluées dans les microstructures élaborées. Il a été mis en évidence qu'environ la moitié du titane ou du niobium de l'alliage était en solution solide après l'hypertrempe, dans les états bruts de trempe ou écrouis. Un revenu de 24h à 800°C sur un état hypertrempe appauvrit la matrice en titane jusqu'à une concentration comprise entre 90 et 50 ppm. Un vieillissement de 50h à 650°C, sur acier préalablement écroui, produit un appauvrissement similaire.

Finalement, la connaissance des états de précipitation et des éléments en solution dans chaque état métallurgique et pour chaque alliage a permis de sélectionner les échantillons les plus pertinents pour être irradiés et de mettre en évidence les effets souhaités sur le gonflement.

Le gonflement sous irradiation

Des irradiations aux ions Fe^{2+} à 600°C, générant des dommages de l'ordre de 180 dpaKP en une vingtaine d'heures, ont été effectuées sur les échantillons sélectionnés. Les conclusions suivantes ont pu être formulées :

Dans les conditions d'irradiation utilisées, l'effet des éléments en solution est prépondérant devant celui des puits. Ainsi, un matériau hypertrempe (riche en solutés) gonfle moins qu'un matériau écroui et vieilli (pauvre en solutés), malgré une densité de puits à l'état initial beaucoup plus faible. La présence de puits pour les défauts ponctuels participe néanmoins à réduire le gonflement. Concernant ces puits, c'est en particulier la combinaison d'un dense réseau de dislocations stabilisé par des nano-précipités qui réduit le plus efficacement le gonflement.

L'enrichissement de 15% à 25% de nickel dans nos alliages diminue le gonflement en réduisant principalement la taille des cavités. Cette baisse de gonflement avec le taux de nickel est corrélée avec la formation plus tardive et la croissance plus lente des boucles de Frank aux faibles doses d'irradiation (0-3 dpaKP).

La comparaison de nuances avec différents taux de titane et niobium a montré que c'était le titane en solution qui était principalement responsable de la baisse de gonflement. Le niobium semble n'avoir aucun impact en solution pour limiter la formation des cavités et sa présence pourrait même le favoriser.

D'un point de vue technologique, et sur la base des résultats obtenus après des irradiations aux ions à 600°C, l'intérêt de la double stabilisation (titane + niobium) n'a pas été confirmée. Pour un nouvel acier optimisé AIM2, de nombreuses évaluations sont à conduire mais un alliage écroui avec 25% de nickel et une stabilisation au titane semble le mieux adapté pour succéder à l'AIM1.

PERSPECTIVES

Pour compléter la partie expérimentale de ce travail, différentes expériences pourraient être conduites.

Des irradiations à plusieurs doses entre 50 et 200 dpaKP permettraient de suivre la cinétique de germination / croissance des cavités. En effet, dans les résultats présentés, il n'est par exemple pas possible de préciser si certaines microstructures sont le fruit d'une dense distribution de cavités qui ont germées rapidement et ont ensuite coalescées ou si peu cavités se sont formées et ont crues avec le temps.

Des irradiations réalisées à plusieurs températures permettraient aussi de compléter les analyses effectuées. Il est nécessaire de vérifier que les différences de comportement observées restent valides sur toute la gamme de température pour laquelle l'acier peut gonfler. Par exemple, il a été vu qu'un certain nombre de paramètres pouvaient décaler le pic de gonflement en température. Il semble notamment que ce soit le cas du titane, qui diminue la température du pic de gonflement lors d'irradiation aux ions (Figure 26, page 57). Concernant l'étude du taux de nickel, la préoccupation est moindre puisqu'il semblerait que la position du pic de gonflement se décale peu lorsque le taux de nickel varie (Figure 25).

L'ensemble des interprétations du comportement sous irradiation se sont construites sur la base des états initiaux des matériaux modèles. Or, ces microstructures évoluent sous irradiation et le lien entre le gonflement des échantillons et leurs microstructures finales après irradiation (nano-MC + boucles) pourrait être précisé.

- Des analyses en Sonde Atomique Tomographique (SAT) sur les états irradiés permettraient, par exemple, de connaître les taux de titane et de niobium en solution solide après irradiation, paramètres identifiés comme prépondérants sur la résistance au gonflement.
- Des répliques au carbone sur les lames irradiées permettraient aussi d'extraire et de caractériser plus facilement la précipitation secondaire induite par l'irradiation.

Aussi des outils de modélisation en dynamique d'amas peuvent être utilisés pour simuler les évolutions microstructurales sous irradiation, même si ce type de modélisation ne considère que des alliages homogènes. Elle ne tient pas encore compte des hétérogénéités spatiales et de compositions que l'on peut trouver dans un acier industriel.

Enfin, la caractérisation fine d'alliages industriels irradiés dans le réacteur Phénix est en cours au CEA. Elle permettra d'affiner la compréhension du comportement des aciers austénitiques sous irradiation. Quelques un des matériaux modèles élaborés dans cette thèse ont été introduits dans le réacteur Bor-60 pour atteindre des doses de 20 dpaNRT et leur analyse contribuera aussi à définir la nouvelle nuance AIM2.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] CEA, “Systèmes nucléaires du futur, Génération IV,” in Clefs N°55, ISSN 0298-6248, 2007.
- [2] J. L. Seran, “NT DMN : Synthèse des études sur le gonflement des alliages austénitiques développés au CEA pour le gainage du combustible RNR-Na-1ère partie,” 2014.
- [3] P. J. Maziasz and J. T. Busby, “Properties of austenitic steels for nuclear reactor applications,” in *Comprehensive Nuclear Materials*, Oak Ridge: Elsevier Inc., 2012, pp. 267–283.
- [4] R. Swindeman, P. J. Maziasz, E. Bolling, and J. F. King, “Evaluation of Advanced austenitic alloys relative to alloy design criteria for steam service, Part1,” 1990.
- [5] S. J. Zinkle, “Radiation-Induced Effects on Microstructure *,” in *Comprehensive Nuclear Materials*, Elsevier Inc., 2012, pp. 65–98.
- [6] G. S. Was, *Fundamentals of Radiation materials Science. Materials Science and Engineering*, 2007.
- [7] W. G. Wolfer, “Fundamental properties of defects in metals,” in *Comprehensive Nuclear Materials*, vol. 1, Elsevier Inc., 2012, pp. 1–45.
- [8] C. Bisor, “NT DEN : Bilan des essais mécaniques et examens microstructuraux réalisés sur les nuances 15/15Ti lot CE, 15/25TiNb DS4 et 16/25TiNbV issues du programme supernova - orientation AIM2,” 2012.
- [9] V. S. Neustroev and F. A. Garner, “Severe embrittlement of neutron irradiated austenitic steels arising from high void swelling,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 386, pp. 157–160, 2009.
- [10] J. L. Seran, “NT : La R&D sur les matériaux de gaine & de TH : Bilan et Perspective,” 1995.
- [11] J. L. Straalsund, R. W. Powell, and B. a. Chin, “An overview of neutron irradiation effects in LMFBR materials,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 108–109, pp. 299–305, 1982.
- [12] C. Cawthorne and E. J. Fulton, “Voids in irradiated stainless steel,” *Nature*, vol. 216, pp. 575–576, 1967.
- [13] J. L. Seran, “NT DMN : Synthèse des études sur le gonflement des alliages austénitiques développés au CEA pour le gainage du combustible RNR-Na-2ème partie,” 2015.
- [14] P. L. Andresen and G. S. Was, *Comprehensive Nuclear Materials*, vol. 5. Elsevier, 2012.
- [15] F. A. Garner, “Irradiation Performance of Cladding and Structural Steels in Liquid Metal Reactors,” in *A comprehensive Treatment*, Vol 10, 1994.
- [16] P. J. Cunat, “Aciers inoxydables: Critères de choix et structure,” *Tech. l’Ingenieur*, vol. 33, no. 0, p. 18, 2000.
- [17] D. N. Braski and P. J. Maziasz, “Tensile properties of unirradiated PCA from room temperature to 700°C,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 122, no. 1–3, pp. 338–342, 1984.
- [18] IAEA, “Structural Materials for Liquid Metal Cooled Fast Reactor Fuel Assemblies — Operational Behaviour,” 2012.
- [19] I. M. Neklyudov and V. N. Voyevodin, “Radiation swelling of modified austenitic steels,” *Russ. Phys. J.*, vol. 51, no. 4, pp. 400–413, Sep. 2008.
- [20] J. L. Bertin and C. Milet, “Note technique SRMA : Dossier technique de l’expérience Supernova 1,” 1987.
- [21] H. R. Brager, “The effects of cold working and pre-irradiation heat treatment on void formation in neutron-irradiated type 316 stainless steel,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 57, no. 1, pp. 103–118, 1975.
- [22] H. R. Brager, F. A. Garner, E. R. Gilbert, J. E. Flinn, and W. G. Wolfer, “Stress-affected microstructural development and the creep-swelling interrelationship .pdf,” in *international conference on radiation effects in breeder Reactor Structural Materials*, 1977.
- [23] V. I. Voronin, E. Z. Valiev, I. F. Berger, B. N. Goschitskii, N. V. Proskurnina, V. V. Sagaradze, and N. F. Kataeva, “Neutron diffraction analysis of Cr–Ni–Mo–Ti austenitic steel after cold plastic deformation and fast neutrons irradiation,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 459, pp. 97–102, 2015.
- [24] H. Tripathy, S. Raju, A. K. Rai, and T. Jayakumar, “A calorimetric study of recovery and recrystallization in Fe-14.4 Cr-15.4 Ni-2.4 Mo-2.36 Mn-0.25 Ti-0.04 C-0.05 P (mass %) austenitic stainless steel,” *Steel Res. Int.*, vol. 84, no. 10, pp. 1046–1059, 2013.

- [25] W. Kesternich, "Microstructural titanium-stabilized 15Cr-15Ni Steel," *ACTA Metall.*, vol. 34, no. 6, pp. 1071–1082, 1986.
- [26] C. Delalande, "Influence du phosphore sur le comportement hors et sous irradiation des aciers austénitiques multistabilisés," 1992.
- [27] J. Erneman, M. Schwind, P. Liu, J. O. Nilsson, H. O. Andrén, and J. Ågren, "Precipitation reactions caused by nitrogen uptake during service at high temperatures of a niobium stabilised austenitic stainless steel," *Acta Mater.*, vol. 52, no. 14, pp. 4337–4350, 2004.
- [28] W. B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and structures of metals and alloys*. 1958.
- [29] M. H. Lewis and B. Hattersley, "Precipitation of M23C6 in austenitic steels," *ACTA Metall.*, vol. 13, pp. 1159–1168, 1965.
- [30] D. F. Pedraza and P. J. Maziasz, "Void-Precipitate Association During Neutron Irradiation of Austenitic Stainless Steel," in *Radiation-Induced Changes in Microstructure: 13th International Symposium (Part I)*, ASTM STP 955, 1987, pp. 161–194.
- [31] S. W. Yang, "Precipitate Evolution in Type 316 stainless Steels Irradiated in EBR-II," in *Radiation-Induced Changes in Microstructure: 13th International Symposium (Part I)*, ASTM STP 955, 1987, p. 628.
- [32] A. F. Padilha, G. Schanz, and K. Anderko, "Ausscheidungsverhalten des titanstabilisierten austenitischen stahls 15% Q-15% Ni-1% Mo-Ti-B (din-werkstoff-nr. 1.4970)," *J. Nucl. Mater.*, vol. 105, pp. 77–92, 1982.
- [33] M. Terada, R. Altobelli, and A. Fernando, "Comparison of the Corrosion Resistance of DIN W . Nr . 1 . 4970 Austenitic Stainless Steels for Biomedical Applications," *Mater. Res.*, vol. 9, no. 3, pp. 281–286, 2006.
- [34] M. Terada, M. Saiki, I. Costa, and A. F. Padilha, "Microstructure and intergranular corrosion of the austenitic stainless steel 1.4970," *J. Nucl. Mater.*, vol. 358, no. 1, pp. 40–46, Nov. 2006.
- [35] P. J. Maziasz, "Microstructural stability and control for improved irradiation resistance and for high-temperature strength of austenitic stainless steels," *Optim. Process. Prop. Serv. Perform. Through Microstruct. Control*, pp. 116–164, 1988.
- [36] E. . Lee and L. . Mansur, "Fe–15Ni–13Cr austenitic stainless steels for fission and fusion reactor applications. III. Phase stability during heavy ion irradiation," *J. Nucl. Mater.*, vol. 278, no. 1, pp. 20–29, 2000.
- [37] P. J. Maziasz, "Overview of microstructural evolution in neutron-irradiated austenitic stainless steels," *J. Nucl. Mater.*, vol. 205, pp. 118–145, 1993.
- [38] M. I. Vega, S. F. Medina, A. Quispe, M. Gómez, and P. P. Gómez, "Recrystallisation driving forces against pinning forces in hot rolling of Ti-microalloyed steels," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 423, no. 1–2, pp. 253–261, 2006.
- [39] J. Kunze, B. Beyer, M. Leonhardt, and C. Mickel, "Precipitation during the solidification and cooling of microalloyed iron," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 173, no. 1–2, pp. 309–311, 1993.
- [40] M. J. Ghuezaiel, "Influence du titane sur la structure de revenu d'aciers austénitiques," *Université Paris-Sud-Orsay / CEA Saclay*, 1985.
- [41] F. Le Naour, "Influence de la precipitation sur le gonflement des aciers austénitiques inoxydables du type 316 Ti.pdf," 1981.
- [42] A. F. Padilha, R. L. Plaut, and P. R. Rios, "Annealing of Cold-worked Austenitic Stainless Steels.," *ISIJ Int.*, vol. 43, no. 2, pp. 135–143, 2003.
- [43] M. Vasudevan, S. Venkadesan, and P. V. Sivaprasad, "Influence of Ti/(C + 6/7N) ratio on the recrystallization behaviour of a cold worked 15Cr-15Ni-2.2Mo-Ti modified austenitic stainless steel," *J. Nucl. Mater.*, vol. 231, no. 3, pp. 231–241, 1996.
- [44] L. Courtin, "Optimisation de la transformation à froid des tubes de gaines en acier austénitique 15-15Ti AIM1," *Université de Poitiers*, 2015.
- [45] H. Tripathy, S. Raju, A. K. Rai, G. Panneerselvam, and T. Jayakumar, "Thermal stability and thermal property characterisation of Fe–14.4Cr–15.4Ni–2.4Mo–2.36Mn–0.25Ti–1.02Si–0.042C–0.04P–0.005B (mass%) austenitic stainless steel (Alloy D9I)," *Nucl. Eng. Des.*, vol. 255, pp. 86–96, 2013.

- [46] F. R. Beckitt and B. R. Clark, "The shape and mechanism of formation of M₂₃C₆ carbide in austenite," *Acta Metall.*, vol. 15, pp. 113–129, 1967.
- [47] B. Weiss and S. R., "No Title," *Metall. Trans.*, vol. 3, p. 851, 1972.
- [48] H. Sidhom, "Influence des traitements thermiques et mécaniques sur la microstructure et les propriétés mécaniques des aciers inoxydables stabilisés au titane," CEA Saclay, 1983.
- [49] H. R. Kadhim, "Modification of Microstructure and Hardness Properties of Stainless Steel Through Thermomechanical Treatment," *Damascus Univ. J.*, no. 28, pp. 35–42, 2012.
- [50] R. E. Stoller, "Primary radiation damage formation," in *Comprehensive Nuclear Materials*, vol. 1, Elsevier Inc., 2012, pp. 293–332.
- [51] G. S. Was and T. R. Allen, "Intercomparison of microchemical evolution under various types of particle irradiation," *J. Nucl. Mater.*, vol. 205, no. C, pp. 332–338, 1993.
- [52] G. H. Kinchin and R. S. Pease, "The mechanism of the irradiation disordering of alloys," *J. Nucl. Energy*, vol. 1, no. 3–4, pp. 200–202, 1955.
- [53] C. Erginsoy, G. H. Vineyard, and a. Englert, "Dynamics of radiation damage in a body-centered cubic lattice," *Phys. Rev.*, vol. 133, no. 2 A, 1964.
- [54] E. W. Etherington, J. I. Bramman, R. S. Nelson, and M. J. Norgett, "A UKAEA evaluation of displacement damage models for iron," *Nucl. Eng. Des.*, vol. 33, no. 1, pp. 82–90, 1975.
- [55] M. T. Robinson and M. Torrens, "Computer simulation of atomic-displacement cascades in solids in the binary-collision approximation," *Phys. Rev.*, vol. 9, no. 12, 1974.
- [56] M. J. Norgett, M. T. Robinson, and I. M. Torrens, "A proposed method of calculating displacement dose rates," *Nucl. Eng. Des.*, vol. 33, pp. 50–54, 1975.
- [57] G. S. Was and R. S. Averback, "Radiation Damage Using Ion Beams," in *Comprehensive Nuclear Materials*, Elsevier Inc., 2012, pp. 195–221.
- [58] M. T. Robinson, "Basic physics of radiation damage production," *J. Nucl. Mater.*, vol. 216, no. C, pp. 1–28, 1994.
- [59] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, and J. P. Biersack, "SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010)," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 268, no. 11–12, pp. 1818–1823, Jun. 2010.
- [60] R. E. Stoller, M. B. Toloczko, G. S. Was, A. G. Certain, S. Dwaraknath, and F. a. Garner, "On the use of SRIM for computing radiation damage exposure," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 310, pp. 75–80, Sep. 2013.
- [61] S. J. Zinkle, P. J. Maziasz, and R. E. Stoller, "Dose dependence of the microstructural evolution in neutron-irradiated austenitic stainless steel," *J. Nucl. Mater.*, vol. 206, no. 2–3, pp. 266–286, 1993.
- [62] D. Hull and D. J. Bacon, *Introduction to Dislocations*, vol. 53, no. 9. 2011.
- [63] H. Tsuchida and H. Takahashi, "In situ observation of austenitic stainless steels during dual-beam irradiation," *J. Nucl. Mater.*, vol. 239, no. 1–3, pp. 112–117, 1996.
- [64] D. Terentyev, a. Bakaev, and Y. N. Osetsky, "Interaction of dislocations with Frank loops in Fe–Ni alloys and pure Ni: An MD study," *J. Nucl. Mater.*, vol. 442, no. 1–3, pp. S628–S632, 2013.
- [65] C. Pokor, Y. Brechet, P. Dubuisson, J.-P. Massoud, and A. Barbu, "Irradiation damage in 304 and 316 stainless steels: experimental investigation and modeling. Part I: Evolution of the microstructure," *J. Nucl. Mater.*, vol. 326, no. 1, pp. 19–29, 2004.
- [66] A. Renault Laborne, C. Pokor, J. Garnier, and J. Malaplate, "Microstructure and grain boundary chemistry evolution in austenitic stainless steels irradiated in the bor60 reactor up to 120 dpa," in *14th int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, 2009.
- [67] A. Renault Laborne, P. Gavaille, J. Malaplate, C. Pokor, and B. Tanguy, "Correlation of radiation-induced changes in microstructure/microchemistry, density and thermo-electric power of type 304L and 316 stainless steels irradiated in the phénix reactor," *J. Nucl. Mater.*, vol. 460, pp. 72–81, 2015.
- [68] T. Okita, T. Sato, N. Sekimura, T. Iwai, and F. a. Garner, "The synergistic influence of temperature and displacement rate on microstructural evolution of ion-irradiated Fe–15Cr–16Ni model austenitic alloy," *J. Nucl. Mater.*, vol. 367–370, pp. 930–934, Aug. 2007.

- [69] H. R. Brager and J. L. Straalsund, "Westinghouse Hanford Company, Richland, Washington, USA," *J. Nucl. Mater.*, vol. 47, pp. 105–109, 1973.
- [70] P. J. Maziasz, "Temperature dependence of the dislocation microstructure of PCA austenitic stainless steel irradiated in ORR spectrally-tailored experiments," *J. Nucl. Mater.*, vol. 191–194, no. PART B, pp. 701–705, 1992.
- [71] F. A. Garner, "Evolution of microstructure in face-centered cubic metals during irradiation," *J. Nucl. Mater.*, vol. 205, pp. 98–117, 1993.
- [72] M. Bertrand, "Caractérisation du gonflement et de la microstructure des aciers représentatifs des internes inférieurs de REP par irradiations aux particules chargées," 2016.
- [73] L. K. Mansur and M. L. Grossbeck, "Mechanical property changes induced in structural alloys by neutron irradiations with different helium to displacement ratios," *J. Nucl. Mater.*, vol. 155–157, no. PART 1, pp. 130–147, 1988.
- [74] F. A. Garner, "Radiation Damage in Austenitic Steels," in *Comprehensive Nuclear Materials*, Elsevier Inc., 2012, pp. 33–95.
- [75] F. A. Garner, L. Greenwood, and D. L. Harrod, "Potential high fluence response of pressure vessel internals constructed from austenitic stainless steels," in 6th international conference on environmental degradation of materials in nuclear power systems water reactors, 1993, pp. 783–790.
- [76] S. J. Rothman, "Self-diffusion in austenitic Fe-Cr-Ni alloys," *J. Phys. F Met. Phys.*, no. 383, p. 98, 1980.
- [77] B. Esmailzadeh and A. S. Kumar, "Influence of composition on steady state void nucleation in irradiated alloys," in *Effects of radiation on materials : 12th international symposium*, ASTM STP 870, 1985, pp. 468–480.
- [78] F. A. Garner and A. S. Kumar, "The influence of both major and minor element composition on void swelling in austenitic steels," in *Radiation-Induced Changes in Microstructure: 13th International Symposium (Part I)*, ASTM STP 955, 1987, pp. 289–314.
- [79] T. Muroga, F. A. Garner, and J. M. McCarthy, "Influence of nickel content on microstructures of Fe-Cr-Ni austenitic ternaries irradiated with fast neutrons or heavy ions," *Eff. Radiat. Mater. 15th Int. Symp.*, pp. 1015–1033, 1992.
- [80] T. R. Allen, J. I. Cole, J. Gan, G. S. Was, R. Dropek, and E. A. Kenik, "Swelling and radiation-induced segregation in austenitic alloys," *J. Nucl. Mater.*, vol. 342, no. 1, pp. 90–100, 2005.
- [81] H. Venker and K. Ehrlich, "Relation between partial diffusion coefficients in alloys and their swelling behaviour under fast neutron irradiation," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 60, no. 3, pp. 347–349, 1976.
- [82] W. G. Wolfer, "The effect of nonlinear elasticity on the capture efficiency of dislocation loops," *physics Lett.*, vol. 76A, no. 3,4, pp. 341–343, 1980.
- [83] T. Okita and W. G. Wolfer, "A critical test of the classical rate theory for void swelling," *J. Nucl. Mater.*, vol. 327, no. 2–3, pp. 130–139, 2004.
- [84] F. A. Garner and W. G. Wolfer, "The effect of solute additions on void nucleation," *J. Nucl. Mater.*, vol. 102, no. 1–2, pp. 143–150, 1981.
- [85] Z. Chang, "Modelling of Dislocation Bias in FCC Materials," 2013.
- [86] W. G. Wolfer, "Diffusion of vacancies and interstitials to edge dislocations," *J. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 3, p. 791, 1976.
- [87] W. G. Wolfer and L. K. Mansur, "The capture efficiency of coated voids," *J. Nucl. Mater.*, vol. 91, no. 2–3, pp. 265–276, 1980.
- [88] C. Woo and B. Singh, "The concept of production bias and its possible role in defect accumulation under cascade damage conditions," *Phys. Status Solidi*, vol. 609, pp. 609–616, 1990.
- [89] C. H. Woo, B. N. Singh, and F. A. Garner, "Production bias: a proposed modification of the driving force for void swelling under cascade damage conditions," *J. Nucl. Mater.*, vol. 191–194, pp. 1224–1228, 1992.
- [90] V. I. Dubinko, S. Hu, Y. Li, C. H. Henager Jr, and R. J. Kurtz, "Dislocation vs. production bias revisited with account of radiation-induced emission bias. I. Void swelling under electron and light ion irradiation," *Philos. Mag.*, vol. 92, no. 33, pp. 4113–4150, 2012.

- [91] F. A. Garner, "Use of self-ion bombardment to study void swelling in advanced radiation resistant alloys," in 17th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, 2015.
- [92] B. J. Makenas, "Swelling of 316 stainless steel and D9 cladding in FFTF," in Radiation-Induced Changes in Microstructure:13th International Symposium (Part I) , ASTM STP 955, 1987, p. 146.
- [93] A. Coghlan and F. A. Garner, "Effect of Nickel content on the minimum critical void radius ternary austenitic alloys," in Radiation-Induced Changes in Microstructure:13th International Symposium (Part I) , ASTM STP 955, 1987, p. 315.
- [94] F. A. Garner, "Impact of the injected interstitial on the correlation of charged particle and neutron-induced radiation damage," *J. Nucl. Mater.*, vol. 117, pp. 177–197, 1983.
- [95] F. A. Garner and H. R. Brager, "Swelling of Austenitic Iron Nickel Chromium ternary alloys during fast neutron irradiation," in Effects of radiation on materials : 12th international symposium, ASTM STP 870, 1985, pp. 187–201.
- [96] N. Igata, Y. Kohno, and J. Nishimura, "Dislocation Behavior in the Swelling Process of HVEM Irradiated Stainless Steel," in Radiation-Induced Changes in Microstructure:13th International Symposium (Part I) , ASTM STP 955, 1987, p. 242.
- [97] a. S. Kalchenko, V. V. Bryk, N. P. Lazarev, I. M. Neklyudov, V. N. Voyevodin, and F. a. Garner, "Prediction of swelling of 18Cr10NiTi austenitic steel over a wide range of displacement rates," *J. Nucl. Mater.*, vol. 399, no. 1, pp. 114–121, 2010.
- [98] V. V. Sagaradze, S. S. Lapin, M. A. Kirk, and B. N. Goshchitskii, "Influence of high-dose Kr⁺ irradiation on structural evolution and swelling of 16Cr-15Ni-3Mo-1Ti," *J. Nucl. Mater.*, vol. 274, pp. 287–298, 1999.
- [99] O. V. Borodin, V. V. Bryk, A. S. Kalchenko, V. V. Melnichenko, V. N. Voyevodin, and F. a. Garner, "Synergistic effects of helium and hydrogen on self-ion-induced swelling of austenitic 18Cr10NiTi stainless steel," *J. Nucl. Mater.*, vol. 442, no. 1–3, pp. S817–S820, Nov. 2013.
- [100] C. David, B. K. Panigrahi, S. Balaji, A. K. Balamurugan, K. G. M. Nair, G. Amarendra, C. S. Sundar, and B. Raj, "A study of the effect of titanium on the void swelling behavior of D9 steels by ion beam simulation," *J. Nucl. Mater.*, vol. 383, no. 1–2, pp. 132–136, Dec. 2008.
- [101] S. Balaji, S. Mohan, S. Amirthapandian, S. Chinnathambi, C. David, and B. K. Panigrahi, "Ion irradiation studies on the void swelling behavior of a titanium modified D9 alloy," *J. Nucl. Mater.*, vol. 467, pp. 368–372, 2015.
- [102] O. V. Borodin, V. V. Bryk, a. S. Kalchenko, a. a. Parkhomenko, B. a. Shilyaev, G. D. Tolstolutsкая, and V. N. Voyevodin, "Microstructure evolution and degradation mechanisms of reactor internal steel irradiated with heavy ions," *J. Nucl. Mater.*, vol. 385, no. 2, pp. 325–328, 2009.
- [103] V. V. Bryk, V. N. Voyevodin, I. M. Neklyudov, and A. N. Rakitskij, "Microstructure investigation of Cr and Cr alloys irradiated with heavy ions," in *Journal of Nuclear Materials*, 1995, vol. 225, pp. 146–153.
- [104] F. A. Garner, "Recent insights on the swelling and creep of irradiated austenitic alloys," *J. Nucl. Mater.*, vol. 122–123, pp. 459–471, 1984.
- [105] J. F. Bates and R. W. Powell, "Irradiation-induced swelling in commercial alloys," *J. Nucl. Mater.*, vol. 102, no. 1–2, pp. 200–213, Nov. 1981.
- [106] A. V. Kozlov, "Kozlov - Dependence of Maximum swelling temperature on damage dose in cold worked 16-15-2-1 Cladding irradiated in Bn600," in Effects of radiation on materials : 21th international symposium, ASTM STP 1447, 2004, p. 446.
- [107] W. G. Johnston, J. H. Rosolowski, A. M. turkalo, and T. Lauritzen, "Nickel Ion Bombardment of Types 304 and 316 Stainless Steels : Comparison with Fast-Reactor Swelling Data," in Effects of Radiation on Substructure and Mechanical Properties of Metals and Alloys, ASTM STP 529, 1973, pp. 213–227.
- [108] T. Muroga, K. Araki, Y. Miyamoto, and N. Yoshida, "Void swelling in high purity Fe—Cr—Ni and Fe—Cr—Ni—Ti alloys irradiated in JOYO," *J. Nucl. Mater.*, vol. 155, pp. 1118–1122, 1988.
- [109] T. Muroga, H. Watanabe, and N. Yoshida, "Correlation of fast neutron, fusion neutron and electron irradiations based on the dislocation loop density," *J. Nucl. Mater.*, vol. 174, no. 2–3, pp. 282–288, 1990.
- [110] R. M. Boothby and T. M. Williams, "The effects of silicon and titanium on void swelling and phase transformations in neutron irradiated 12Cr-15Ni steels," *J. Nucl. Mater.*, vol. 152, no. 2–3, pp. 123–138, 1988.

- [111] L. . Mansur, "Correlation of neutron and heavy-ion damage," *J. Nucl. Mater.*, vol. 78, pp. 156–160, 1978.
- [112] L. K. Mansur, "Theory of transitions in dose dependence of radiation effects in structural alloys," *J. Nucl. Mater.*, vol. 206, no. 2–3, pp. 306–323, 1993.
- [113] N. H. Packan, K. Farrell, and J. O. Stiegler, "Correlation of neutron and heavy-ion damage," *J. Nucl. Mater.*, vol. 78, pp. 143–155, 1978.
- [114] T. Okita, W. G. Wolfer, F. a. Garner, and N. Sekimura, "Effects of titanium additions to austenitic ternary alloys on microstructural evolution and void swelling," *Philos. Mag.*, vol. 85, no. 18, pp. 2033–2048, 2005.
- [115] P. Surh, J. B. Sturgeon, and W. H. Wolfer, "Incubation Period for Void Swelling and Its Dependence on Temperature dose rate and dislocation structure Evolution," in *Effects of radiation on materials : 21th international symposium*, ASTM STP 1447, 2004, p. 419.
- [116] R. Allen, J. I. Cole, and E. A. Kenik, "Radiation Induced Segregation and Void Swelling in 304 Stainless Steel," in *Effects of radiation on materials* , ASTM STP 1405, 2001, p. 427.
- [117] T. Okita, T. Sato, N. Sekimura, F. . Garner, and L. . Greenwood, "The primary origin of dose rate effects on microstructural evolution of austenitic alloys during neutron irradiation," *J. Nucl. Mater.*, vol. 307–311, no. October 2015, pp. 322–326, 2002.
- [118] L. K. Mansur and M. H. Yoo, "The effects of impurity trapping on irradiation-induced swelling and creep," *J. Nucl. Mater.*, vol. 74, no. 2, pp. 228–241, 1978.
- [119] F. a Garner, N. I. Budylnkin, V. S. Neustroev, V. K. Shamardin, and A. V Kozlov, "The Influence of DPA Rate on Void Swelling of Russian Austenitic Stainless Steels Frank A. Garner," *Power Eng.*, no. October, pp. 647–656, 2003.
- [120] P. J. Maziasz and D. N. Braski, "Improved swelling resistance for PCA austenitic stainless steel under HFIR irradiation through microstructural control," *J. Nucl. Mater.*, vol. 122, no. 1–3, pp. 311–316, 1984.
- [121] C. David, B. K. Panigrahi, G. Amarendra, S. Abhaya, S. Balaji, a. K. Balamurugan, K. G. M. Nair, B. Viswanathan, C. S. Sundar, and B. Raj, "Void swelling in ion irradiated (15Ni–14Cr), Ti-modified stainless steel: A study using positron annihilation and step height measurements," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 203, no. 17–18, pp. 2363–2366, Jun. 2009.
- [122] W. G. Johnston, J. H. Rosolowski, A. M. Turkalo, and T. Lauritzen, "Nickel ion bombardment of type 304 stainless steel: Comparison with fast reactor swelling data," *J. Nucl. Mater.*, vol. 47, no. 2, pp. 155–167, 1973.
- [123] W. G. Johnston, J. H. Rosolowski, a. M. Turkalo, and T. Lauritzen, "Nickel-ion bombardment of annealed and cold-worked type 316 stainless steel," *J. Nucl. Mater.*, vol. 48, no. 3, pp. 330–338, 1973.
- [124] H. Watanabe, A. I. Aoki, H. Murakami, T. Muroga, and N. Yoshida, "Effects of phosphorus on defect behavior, solute segregation and void swelling in electron irradiated FeCrNi alloys," *J. Nucl. Mater.*, vol. 155–157, no. PART 2, pp. 815–822, 1988.
- [125] N. Sekimura, T. Okita, and F. a. Garner, "Influence of carbon addition on neutron-induced void swelling of Fe–15Cr–16Ni–0.25Ti model alloy," *J. Nucl. Mater.*, vol. 367–370, no. October 2015, pp. 897–903, 2007.
- [126] Y. Dai, G. R. Odette, and T. Yamamoto, "1.06 - The Effects of Helium in Irradiated Structural Alloys," in *Comprehensive Nuclear Materials*, Elsevier Inc., 2012, pp. 141–193.
- [127] L. K. Mansur, E. H. Lee, P. J. Maziasz, and A. P. Rowcliffe, "Control of helium effects in irradiated materials based on theory and experiment," *J. Nucl. Mater.*, vol. 141–143, pp. 633–646, 1986.
- [128] R. E. Stoller, "The influence of helium on microstructural evolution: Implications for DT fusion reactors," *J. Nucl. Mater.*, vol. 174, no. 2–3, pp. 289–310, 1990.
- [129] K. Farrell, M. B. Lewis, and N. H. Packan, "Simultaneous bombardment with helium, hydrogen, and heavy ions to simulate microstructural damage from fission or fusion neutrons," *Scr. Metall.*, vol. 12, pp. 1121–1124, 1978.
- [130] K. Farrell and N. H. Packan, "A helium-induced shift in the temperature dependence of swelling," *J. Nucl. Mater.*, vol. 85 & 86, pp. 683–687, 1979.

- [131] M. R. Hayns and L. K. Mansur, "Applications of the Theory of Cavity Growth to Dual-Ion Swelling," in *Effects of radiation on materials : 10th international symposium*, ASTM STP 725, 1981, no. 4, pp. 213–220.
- [132] E. H. Lee, J. D. Hunn, T. S. Byun, and L. K. Mansur, "Effects of helium on radiation-induced defect microstructure in austenitic stainless steel," *J. Nucl. Mater.*, vol. 280, no. 1, pp. 18–24, 2000.
- [133] V. Levy, D. Gilbon, and C. Rivera, "Influence of Helium on swelling of steels," in *Effects of radiation on materials : 12th international symposium*, ASTM STP 870, 1985, pp. 317–329.
- [134] M. Murphy, "The influence of Helium trapping by vacancies on the behavior of metals under irradiation," in *Radiation-Induced Changes in Microstructure: 13th International Symposium (Part I)*, ASTM STP 955, 1987, p. 330.
- [135] N. H. Packan and K. Farrell, "Simulation of first wall damage : effects of the method of gas implantation," *J. Nucl. Mater.*, vol. 85 & 86, no. 1, pp. 677–681, 1979.
- [136] A. Kohyama, B. A. Loomis, G. Ayrault, and N. IGATA, "Evolution of cavity microstructure in ion-irradiated type 316 stainless steel and Fe-20Ni-15Cr alloy," in *Effects of radiation on materials : 12th international symposium*, ASTM STP 870, 1985, pp. 277–296.
- [137] S. Wood, J. A. Spitznagel, W. J. Choyke, N. J. Doyle, J. N. McGruer, and J. R. Townsed, "Microstructural development in dual-Ion Bombarded 316 stainless steel," in *Effects of radiation on materials : 10th international symposium*, ASTM STP 725, 1981, pp. 455–469.
- [138] S. Hamada, P. J. Maziasz, M. P. Tanaka, M. Suzuki, and a. Hishinuma, "Temperature dependence of swelling in type 316 stainless steel irradiated in HFIR," *J. Nucl. Mater.*, vol. 155–157, no. PART 2, pp. 838–844, 1988.
- [139] H. R. Brager and F. A. Garner, "Microchemical evolution of neutron Irradiated stainless steel," in *Effects of radiation on materials : 10th international symposium*, ASTM STP 725, 1981, pp. 470–483.
- [140] F. A. Garner, C. A. Black, and D. J. Edwards, "Factors which control the swelling of Fe-Cr-Ni ternary austenitic alloys," *J. Nucl. Mater.*, vol. 245, pp. 124–130, 1997.
- [141] S. Hamada, M. Suzuki, P. J. Maziasz, and A. Hishinuma, "Microstructural evolution in austenitic stainless steels irradiated to 57 dpa in HFIR," *J. Nucl. Mater.*, vol. 179, pp. 515–518, 1991.
- [142] M. Itoh, S. Onose, and S. Yuhara, "Void Swelling and Microstructural Change in Neutron Irradiated Type 316 Stainless Steel," in *Radiation-Induced Changes in Microstructure: 13th International Symposium (Part I)*, ASTM STP 955, 1987, pp. 114–126.
- [143] J. L. Seran, L. Le Naour, P. Grosjean, M. P. Hugon, and A. Maillard, "Swelling of Microstructure of Neutron Irradiated Titanium Modified Type 316 Stainless steel," in *Effects of radiation on materials : 12th international symposium*, ASTM STP 870, 1985, pp. 233–247.
- [144] E. Wakai, N. Hashimoto, J. P. Robertson, T. Sawai, and A. Hishinuma, "Swelling of cold-worked austenitic stainless steels irradiated in HFIR under spectrally tailored conditions," *J. Nucl. Mater.*, vol. 307, pp. 352–356, 2002.
- [145] R. A. Weiner and A. Boltax, "Comparison of High-Fluence Swelling behavior of Austenitic stainless steels," in *Effects of radiation on materials : 10th international symposium*, ASTM STP 725, 1981, pp. 484–499.
- [146] A. M. Dvoriashin, S. I. Porollo, Y. V. Konobeev, and F. a. Garner, "Influence of cold work to increase swelling of pure iron irradiated in the BR-10 reactor to ~6 and ~25 dpa at ~400°C," *J. Nucl. Mater.*, vol. 283–287, no. October, pp. 157–160, 2000.
- [147] S. I. Porollo, a. M. Dvoriashin, Y. V. Konobeev, and F. a. Garner, "Microstructure and swelling of neutron irradiated nickel and binary nickel alloys," *J. Nucl. Mater.*, vol. 442, no. 1–3 SUPPL.1, pp. S809–S812, 2013.
- [148] H. Watanabe, A. Aoki, T. Muroga, and N. Yoshida, "Effect of combined addition of phosphorus and titanium on microstructural evolution in Fe-Cr-Ni alloys," *J. Nucl. Mater.*, vol. 179, pp. 529–533, 1991.
- [149] T. M. Williams, J. M. Titchmarsh, and D. R. Arkell, "Void-swelling and precipitation in a neutron-irradiated, niobium-stabilised austenitic stainless steel," *J. Nucl. Mater.*, vol. 107, no. 2–3, pp. 222–244, 1982.
- [150] P. Dubuisson, A. Maillard, C. Delalande, D. Gilbon, and J. L. Seran, "The effect of phosphorus on the radiation induced microstructure stabilize austenitic stainless steels," in *15th symposium of the Effects of Radiation on Materials*, 1990.

- [151] L. K. Mansur, "Theory and experimental background on dimensional changes in irradiated alloys *," *J. Nucl. Mater.*, vol. 216, no. 2008, pp. 97–123, 1994.
- [152] J. F. Bates, "Heterogeneous void nucleation in irradiated materials," *Scr. Metall.*, vol. 11, pp. 265–269, 1977.
- [153] O. V. Borodin, V. V. Bryk, V. N. Voyevodin, I. M. Neklyudov, V. Shamardin, and V. S. Neystroev, "Microstructural evolution of austenitic stainless steels irradiated in a fast reactor," in *Effects of Radiation on materials*, 17th International Symposium, ASTM STP 1270, 1996, p. 817.
- [154] V. N. Voyevodin, I. M. Neklyudov, V. V. Bryk, and O. V. Borodin, "Microstructural evolution and radiation stability of steels and alloys," *J. Nucl. Mater.*, vol. 271–272, pp. 290–295, 1999.
- [155] R. J. Puigh and F. A. Garner, "Neutron induced swelling in cold worked titanium modified AISI 316 Alloys," in *Radiation-Induced Changes in Microstructure: 13th International Symposium (Part I)*, ASTM STP 955, 1987, pp. 154–160.
- [156] L. K. Mansur, "Effects of point defect trapping and solute segregation on irradiation-induced swelling and creep," *J. Nucl. Mater.*, vol. 83, no. 1, pp. 109–127, 1979.
- [157] B. Raj and M. Vijayalakshmi, "Radiation damage of structural Materials for Fast Reactor Fuel Assembly," no. November, 2009.
- [158] L. Mansur and W. Wolfer, "Influence of a surface coating on void formation," *J. Nucl. Mater.*, vol. 70, pp. 825–829, 1978.
- [159] J. J. Hoyt and F. a Garner, "The Solute Dependence of Bias Factors in Irradiated {F}e--{N}i Alloys," *J. Nucl. Mater.*, vol. 179–181, pp. 1096–1099, 1991.
- [160] F. a. Garner, M. B. Toloczko, and B. H. Sencer, "Comparison of swelling and irradiation creep behavior of fcc-austenitic and bcc-ferritic/martensitic alloys at high neutron exposure," *J. Nucl. Mater.*, vol. 276, no. 1, pp. 123–142, 2000.
- [161] J. Stubbins, "Phase Stability in Fe-15Ni-xCr alloys Under Ion or Electron Irradiation," in *Radiation-Induced Changes in Microstructure: 13th International Symposium (Part I)*, ASTM STP 955, 1987, pp. 758–774.
- [162] F. a. Garner, H. R. Brager, R. a. Dodd, and T. Lauritzen, "Ion-induced spinodal-like decomposition of Fe-Ni-Cr invar alloys," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 16, no. 2–3, pp. 244–250, 1986.
- [163] R. A. Dodd, F. A. Garner, T. Lauritzen, and W. G. Johnstona, "Spinodal-like Decomposition and Swelling Induced by Ion Irradiation in Simple Fe-Ni and Fe-Ni-Cr Alloys," in *Radiation-Induced Changes in Microstructure: 13th International Symposium (Part I)*, ASTM STP 955, 1987, p. 788.
- [164] W. G. Johnston, J. H. Rosolowski, a. M. Turkalo, and T. Lauritzen, "An experimental survey of swelling in commercial Fe-Cr-Ni alloys bombarded with 5 MeV Ni ions," *J. Nucl. Mater.*, vol. 54, pp. 24–40, 1974.
- [165] F. Rotman and O. Dimitrov, "Rotman - Void swelling in electron irradiated Fe-Cr-Ni model alloys," in *Radiation-Induced Changes in Microstructure: 13th International Symposium (Part I)*, ASTM STP 955, 1987, p. 250.
- [166] F. A. Garner and W. G. Wolfer, "Factors which determine the swelling behavior of austenitic stainless steels," *J. Nucl. Mater.*, vol. 122, no. 1–3, pp. 201–206, 1984.
- [167] a. Benkaddour, C. Dimitrov, and O. Dimitrov, "Influence of chromium concentration on point defect properties in austenitic Fe-Cr-Ni alloys," *J. Nucl. Mater.*, vol. 217, no. 1–2, pp. 118–126, 1994.
- [168] T. Muroga, F. A. Garner, and S. Ohnuki, "Microstructural investigation of swelling dependence on nickel content in fast neutron-irradiated Fe-Cr-Ni austenitic ternaries," *J. Nucl. Mater.*, pp. 546–549, 1991.
- [169] T. R. Allen, J. T. Busby, E. A. Kenik, and G. S. Was, "Correlation between swelling and radiation-induced segregation in Iron-Chromium-Nickel alloys," in *Symposium on Effects of Radiation on Materials*, 1998.
- [170] F. A. Garner, H. R. Brager, and J. M. McCarthy, "Neutron induced spinodal like decomposition of Fe-Ni and Fe-Ni-Cr alloys," *Radiation-Induced Chang. Microstruct. Int. Symp. (Part I)*, ASTM STP 955, p. 775, 1987.

- [171] F. a. Garner, J. F. Bates, and M. a. Mitchell, "The strong influence of temper annealing conditions on the neutron-induced swelling of cold-worked austenitic steels," *J. Nucl. Mater.*, vol. 189, no. 2, pp. 201–209, 1992.
- [172] K. G. M. Nair, J. Arunkumar, C. David, B. K. Panigrahi, and C. S. Sundar, "Application of resonant nuclear reactions for studying the diffusion of nitrogen and silicon in ti-modified stainless steel," *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2012, no. January, 2012.
- [173] J. L. Seran, "NT-SRMA-Analyse du comportement des Aciers multistabilisés irradiés dans l'expérience CASTOR," 1988.
- [174] D. J. Mazey, D. R. Harries, and J. A. Hudson, "The effects of silicon and titanium on void swelling and phase stability in 12Cr-15Ni austenitic alloys irradiated with 46 MeV nickel ions," *J. Nucl. Mater.*, vol. 89, no. 1, pp. 155–181, 1980.
- [175] H. Watanabe, F. a. Garner, T. Muroga, and N. Yoshida, "The influence of silicon and phosphorus additions on neutron induced microstructural evolution of FeCrNi ternary alloys at 646–703 K," *J. Nucl. Mater.*, vol. 225, pp. 76–84, 1995.
- [176] D. Gilbon, L. Naour, and G. Didout, "Influence de la concentration en silicium et en titane sur le gonflement d'aciers du type 316 irradiés par des électrons de 1MeV," *J. Nucl. Mater.*, vol. 100, pp. 253–265, 1981.
- [177] D. Chen, K. Murakami, K. Dohi, K. Nishida, N. Soneda, Z. Li, L. Liu, and N. Sekimura, "Depth distribution of Frank loop defects formed in ion-irradiated stainless steel and its dependence on Si addition," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, 2015.
- [178] M. P. Macht, A. Muller, and V. Naundorf, "Diffusion coefficients of nickel and silicon in ion irradiated Fe-20Cr-20Ni," in *Radiation-Induced Changes in Microstructure: 13th International Symposium (Part I)*, ASTM STP 955, 1987, p. 5.
- [179] H. Watanabe, T. Muroga, and N. Yoshida, "The temperature dependent role of phosphorus and titanium in microstructural evolution of FeCrNi alloys irradiated in FFTF," *J. Nucl. Mater.*, vol. 228, pp. 261–274, 1996.
- [180] H. Watanabe, T. Muroga, and N. Yoshida, "The influence of combined addition of phosphorus and titanium on void swelling of austenitic Fe-Cr-Ni alloys at 646–700 K," *J. Nucl. Mater.*, vol. 212, pp. 503–508, 1994.
- [181] H. Takahashi, H. Tsuchida, Y. Hidaka, and H. Watanabe, "Behavior of Fe-Cr-Ni-xP-yTi alloys under electron He ion dual beam irradiation.pdf," in *Effects of radiation on materials*, ASTM STP 1325, 1999, p. 701.
- [182] E. H. Lee and L. K. Mansur, "Mechanisms of swelling suppression in cold-worked phosphorus-modified Fe-Ni-Cr alloys," *Philos. Mag. A*, vol. 61, no. 5, pp. 733–749, 1986.
- [183] N. Sekimura and S. Ishino, "The effect of titanium addition on microstructural evolution in austenitic steel irradiated with fast neutrons in FFTF," *J. Nucl. Mater.*, vol. 179–181, no. PART 1, pp. 542–545, 1991.
- [184] J. Yu, M. L. Hamilton, R. J. Kurtz, and R. H. Jones, "The performance of Chinese 316L and 316Ti stainless steel irradiated at 300, 400, 500 and 600 °C in HFIR JP-23 test capsule," *J. Nucl. Mater.*, vol. 311, pp. 357–361, 2002.
- [185] J.-C. Brachet and J.-L. Béchade, "Procédé de contrôle et/ou de prévision des propriétés physiques et/ou mécaniques et/ou chimiques d'un alliage métallique.," 1999.
- [186] P. Ahmedabadi, V. Kain, M. Gupta, I. Samajdar, S. C. Sharma, P. Bhagwat, and R. Chowdhury, "The role of niobium carbide in radiation induced segregation behaviour of type 347 austenitic stainless steel," *J. Nucl. Mater.*, vol. 415, no. 1, pp. 123–131, 2011.
- [187] K. Fukumoto and H. Matsui, "Microstructural effect of solute addition to Fe-15Cr-20Ni steels irradiated in Joyo," in *International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles*, 2009, no. December.
- [188] S. I. Porollo, Y. V. Konobeev, and F. A. Garner, "Swelling and microstructure of austenitic stainless steel ChS-68 CW after high dose neutron irradiation," *J. Nucl. Mater.*, vol. 393, no. 1, pp. 61–66, Aug. 2009.
- [189] D. Gilbon, G. Didout, L. Le Naour, and C. Rivera, "NT : les aciers austénitiques à double stabilisation titane-niobium : de nouveaux matériaux pour les doses élevées _ résultats de gonflement par simulation aux électrons de 1MeV," 1983.

- [190] N. I. Budylnin, T. M. Bulanova, E. G. Mironova, N. M. Mitrofanova, S. I. Porollo, V. M. Chernov, V. K. Shamardin, and F. a. Garner, "The strong influence of displacement rate on void swelling in variants of Fe-16Cr-15Ni-3Mo austenitic stainless steel irradiated in BN-350 and BOR-60," *J. Nucl. Mater.*, vol. 329–333, no. 1–3 PART A, pp. 621–624, 2004.
- [191] G. S. Was, Z. Jiao, E. Getto, K. Sun, A. M. Monterrosa, S. a. Maloy, O. Anderoglu, B. H. Sencer, and M. Hackett, "Emulation of reactor irradiation damage using ion beams," *Scr. Mater.*, vol. 88, pp. 33–36, Oct. 2014.
- [192] W. G. Johnston, J. H. Rosolowski, A. M. Turkalo, and T. Lauritzen, "The depth distribution of void swelling produced by 5 MeV Ni ions," *J. Nucl. Mater.*, vol. 62, no. 2–3, pp. 167–180, 1976.
- [193] J. G. Gigax, E. Aydogan, T. Chen, D. Chen, L. Shao, Y. Wu, W. Y. Lo, Y. Yang, and F. a. Garner, "The influence of ion beam rastering on the swelling of self-ion irradiated pure iron at 450 °C," *J. Nucl. Mater.*, vol. 465, no. October, pp. 343–348, 2015.
- [194] B. Badger, D. Plumton, S. J. Zinkle, L. Sindelar, G. L. Kulcinski, R. A. Dodd, and W. G. Wolfer, "Experimental Investigation of the Effect of Injected Interstitials on Void Formation," in *Effects of radiation on materials : 12th international symposium, ASTM STP 870, 1983*, vol. 88, pp. 297–316.
- [195] E. . Lee, L. . Mansur, and M. H. Yoo, "Spatial Variation in void volume during charged particle bombardment - effects of injected interstitials," *J. Nucl. Mater.*, vol. 86, pp. 577–581, 1979.
- [196] D. L. Plumton and W. G. Wolfer, "Suppression of void nucleation by injected interstitials during heavy ion bombardment," *J. Nucl. Mater.*, vol. 120, pp. 245–253, 1984.
- [197] M. P. Short, D. R. Gaston, M. Jin, L. Shao, and F. a. Garner, "Modeling injected interstitial effects on void swelling in self-ion irradiation experiments," *J. Nucl. Mater.*, pp. 1–8, 2015.
- [198] L. Sindelar, R. A. Dodd, and G. L. Kulcinski, "Comparison of depth dependent microstructure of ion irradiated type 316 stainless steels," in *Effects of radiation on materials : 12th international symposium, ASTM STP 870, 1985*, pp. 330–343.
- [199] J. B. Whitley, G. L. Kulcinski, P. Wilkes, and H. V. Smith Jr., "The depth dependent damage profile in nickel irradiated with nickel or copper ions," *J. Nucl. Mater.*, vol. 79, pp. 159–169, 1979.
- [200] Q. Auzoux, "Fissuration en relaxation des aciers inoxydables austénitiques - Influence de l'écrouissage sur l'endommagement intergranulaire," *Ecole des mines de Paris*, 2004.
- [201] W. M. Rainforth, M. P. Black, R. L. Higginson, E. J. Palmiere, C. M. Sellars, I. Prabst, P. Warbichler, and F. Hofer, "Precipitation of NbC in a model austenitic steel," *Acta Mater.*, vol. 50, no. 4, pp. 735–747, Feb. 2002.
- [202] M. Maalekian, R. Radis, M. Militzer, A. Moreau, and W. J. Poole, "In situ measurement and modelling of austenite grain growth in a Ti/Nb microalloyed steel," *Acta Mater.*, vol. 60, no. 3, pp. 1015–1026, 2012.
- [203] B. Feng, "Effect of Ti and Ti-Nb on the stability of the austenite grain structure and [austenite to ferrite] transformation characteristics in C-Mn steel under hot rolling conditions," 1991.
- [204] S. Mandal, a. K. Bhaduri, and V. S. Sarma, "Studies on twinning and grain boundary character distribution during anomalous grain growth in a Ti-modified austenitic stainless steel," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 515, no. 1–2, pp. 134–140, 2009.
- [205] H. Ma, S. Liao, and S. Wang, "Effect of Ti on Austenite Grain Growth Behavior in High Carbon Steels," *J. Iron Steel Res. Int.*, vol. 21, no. 7, pp. 702–709, 2014.
- [206] T.-W. Lee, S.-I. Kim, M.-H. Hong, W.-Y. Kim, Y.-G. Yoo, and S.-H. Lim, "Microstructural characterization and thermodynamic analysis of precipitates in ultra-low-carbon bake hardened steel," *J. Alloys Compd.*, vol. 582, pp. 428–436, Jan. 2014.
- [207] O. Kwon and a. J. DeArdo, "Interactions between recrystallization and precipitation in hot-deformed microalloyed steels," *Acta Metall. Mater.*, vol. 39, no. 4, pp. 529–538, 1991.
- [208] M. Maalekian, "Effects of alloying elements on steels," 2007.
- [209] H. S. Kim, Y. Kobayashi, and K. Nagai, "Prediction of Prior Austenite Grain Size of High-phosphorous Steels through Phase Transformation Simulation," *ISIJ Int.*, vol. 46, no. 6, pp. 854–858, 2006.
- [210] S. W. Yang and J. E. Spruiell, "Cold-worked state and annealing behaviour of austenitic stainless steel," *J. Mater. Sci.*, vol. 17, pp. 677–690, 1982.

- [211] D. Poddar, P. Cizek, H. Beladi, and P. D. Hodgson, "Evolution of strain-induced precipitates in a model austenitic Fe-30Ni-Nb steel and their effect on the flow behaviour," *Acta Mater.*, vol. 80, pp. 1–15, 2014.
- [212] S. Mauriès, "Caractérisation et modélisation de la séquence de précipitation de carbures au cours du traitement thermique d'aciers martensitiques alliés," Université de Toulouse, 2008.
- [213] M. H. Mathon, "Etude de la précipitation et des mécanismes microscopiques de durcissement sous irradiation dans des alliages ferritiques dilués," Université de Paris-Sud, 1995.
- [214] M. Kountchou, "Gonflement sous irradiation d'un acier de structure pour un réacteur de génération IV : rapport d'avancement de deuxième année de thèse .," 2016.
- [215] M. Perez, "Mémoire d'habilitation à diriger des recherches : Approche multi-échelle de la précipitation," Université de Lyon, 2007.
- [216] A. Courcelle, P. Gavoille, M. Le Flem, J. L. SERAN, C. BISOIR, B. Verhaeghe, C. Desserouer, and Y. De Carlan, "Ion Irradiation of Cladding Material AIM1 for Fast Reactor Applications," Saclay, 2013.
- [217] B. Rouxel, C. Bisor, Y. D. E. Carlan, A. Courcelle, A. Legris, C. E. a Saclay, D. Dmn, and B. G. Cedex, "Influence of the Austenitic Stainless Steel Microstructure on the Void Swelling under Ion Irradiation," *Epjn*, vol. 30, pp. 1–11, 2016.
- [218] L. Shao, C.-C. Wei, J. Gigax, a. Aitkaliyeva, D. Chen, B. H. Sencer, and F. a. Garner, "Effect of defect imbalance on void swelling distributions produced in pure iron irradiated with 3.5MeV self-ions," *J. Nucl. Mater.*, vol. 453, no. 1–3, pp. 176–181, Oct. 2014.
- [219] R. E. Stoller, "Microstructural Evolution in Fast-Neutron-irradiated austenitic stainless steels," 1987.
- [220] B. Michaut, T. Jourdan, J. Malaplate, A. Renault-Laborne, F. Sefta, and B. Décamps, "Cluster dynamics modelling of the effect of injected interstitials and its correlation with experimental observations," *J. Nucl. Mater.*, 2016.
- [221] I. Shibahara, N. Akasaka, and S. Onose, "Effects of Metallurgical variables on swelling of modified 316 and higher Ni austenitic stainless steels," in *Effects of Radiation on materials, 17th International Symposium, ASTM STP 1270*, 1996, p. 858.
- [222] R. Sizmann, "The effect of radiation upon diffusion in metals," *J. Nucl. Mater.*, vol. 70, pp. 386–412, 1968.
- [223] S. I. Golubov, A. V. Barashev, and R. E. Stoller, "Radiation damage theory," in *Comprehensive Nuclear Materials*, 1st ed., vol. 1, Elsevier Inc., 2012, pp. 357–391.
- [224] S. I. Golubov, "Dislocation Bias Revisited," in *Ms.Ornl.Gov*, pp. 118–132.
- [225] I. W. Chen and A. Taiwo, "Nucleation of Voids- The Impurity Effect," in *Effects of radiation on materials : 12th international symposium, ASTM STP 870*, 1985, pp. 507–524.
- [226] C. POKOR, "Caractérisation microstructurale et modélisation du durcissement des aciers austénitiques irradié des structures internes des réacteurs à eau pressurisée," INPG, 2002.
- [227] L. L. Horton and L. K. Mansur, "Experimental Determination of The critical cavity radius in Fe-10Cr for Ion Irradiation," in *Effects of Radiation on Materials: Twelfth International, ASTM STP 870*, 1985, p. 344.

ANNEXE A : EVALUATION DE L'EFFICACITE DE L'HYPERTREMPE.

Le traitement d'hypertrempe est sans doute l'étape de fabrication la plus importante du cycle de fabrication. Non seulement elle est responsable de la recristallisation, mais elle est utilisée pour remettre en solution solide les carbures, et notamment les carbures de titane ou niobium (MC). Cette remise en solution est essentielle pour obtenir une bonne résistance au gonflement (§ I.4.6.3.3) [185]. Pour évaluer l'efficacité de l'hypertrempe, deux expériences sont présentés :

- Dissolution sélective
- Diffusion des Neutrons aux Petits Angles (DNPA)

A.1. EXPERIENCE DE DISSOLUTION SELECTIVE

On utilise couramment la technique de dissolution sélective pour mesurer l'efficacité de l'hypertrempe. Les échantillons sont placés dans une solution d'acide. La matrice est dissoute mais pas les précipités qui sont récupérés dans un filtre. En comparant la fraction massique de précipités avant et après traitement d'hypertrempe, on en déduit la fraction massique de précipités dissous par le traitement d'hypertrempe.

ECH.	Pds % total de précipités	DRX	f _{m/p} Pds %	ECH.	Pds % total de précipités	DRX	f _{m/p} Pds %
L50M5	0,38 (±0,02)	TiC	0,32	L47M5	0,43 (±0,02)	TiC	0,23
		TiCN	0,05			TiCN	0,05
		Ti ₂ CS	0,02			Ti ₂ CS	0,01
		M ₂₃ C ₆	0,01			M ₂₃ C ₆	0,06
		M ₇ C ₃	0			M ₇ C ₃	0,06
L50M1	0,38 (±0,02)	TiC	0,32	L47M1	0,36 (±0,02)	TiC	0,30
		TiCN	0,03			TiCN	0,04
		Ti ₂ CS	0,03			Ti ₂ CS	0,02

Tableau 21 : Résultats de dissolution sélective et DRX sur les états M5 et M1 hypertrempés

Incertitudes proportion des phases = ±20%

En Tableau 21 est donnée la fraction massique de précipités récupérée pour 4 échantillons (2 nuances à 2 états métallurgiques). L50 est la composition de référence et L47 est enrichie en nickel. L'état métallurgique M5 (brut de laminage à chaud) précède l'hypertrempe tandis que M1 est l'état brut de trempe.

Les deux nuances L50 et L47 voient leur fraction massique de précipités légèrement diminuée lors de l'hypertrempe : de M5 à M1. Le faible écart dans le cas de la nuance L50 se situe cependant dans l'incertitude de mesure qui est de 0,02 %. La fraction massique atteint 0,38 % et 0,36 %, respectivement

pour L50M1 et L47M1. Ces valeurs semblent satisfaisantes à la vue des résultats de Brachet qui associe, sur un acier équivalent, un gonflement 0,73 % à une fraction de précipités de 0,38 %, contre un gonflement de 2,26 % à une fraction de précipités de 0,44% [185]. Cependant, des analyses de diffraction des rayons X (DRX) complémentaires sur les résidus de précipités montrent que c'est principalement les carbures complexes de types $M_{23}C_6$ ou M_7C_3 qui se dissolvent lors de l'hypertrempe (Figure 117).

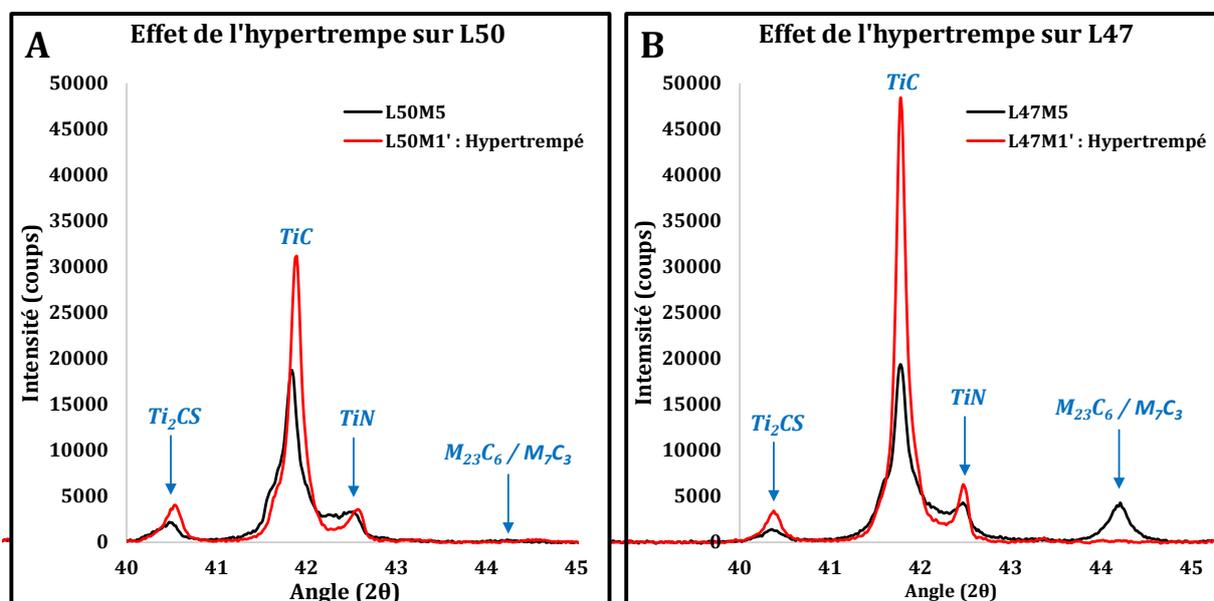


Figure 117 : Zoom sur les spectres DRX sur les poudres issues de la dissolution sélective des échantillons (A) L50M5-L50M1' et (B) L47M5-L47M1'

Une mesure semi-quantitative des phases, basée sur la hauteur des pics DRX, est reportée dans le Tableau 21 et indique que les TiC ne se sont peut-être pas dissous. Ils se seraient même développés dans l'acier L47 passant de 0,23 % à 0,30 % massique. Il est nécessaire de rester prudent sur ces valeurs qui sont soumises à une grande incertitude de mesure, estimée à ± 20 %.

Néanmoins ces mesures sont en bon accord avec les calculs thermodynamiques (§ I.1). La fraction volumique de Ti_2CS mesurée (0,03%) est très proche de celle calculée Figure 32 (0,04%). Les carbures complexes dans les états M5 se sont probablement formés lors du refroidissement des tôles après laminage à chaud. La plus grande quantité dans L47 (enrichi en nickel) avait également été prédite par calcul (Figure 36A). Aussi, Figure 34 prévoit une fraction d'équilibre de précipité de 0,64% volumique à la température d'hypertrempe dans L50: soit 0,40% massique.

Un affinement des pics de diffraction correspondants aux MC (Figure 117) est la marque d'une augmentation de leur taille moyenne. Cette augmentation peut être interprétée, soit par la dissolution et disparition des plus petits MC, soit par la croissance des plus gros. Les micrographies MET de L50M0 et L50M1 (Figure 40), laissent penser que des nano-précipités se sont bien dissous durant l'hypertrempe. Ils ne sont en effet plus visibles dans l'état M1. Néanmoins, même si des nano-MC se sont bien dissous, rien n'affirme que ce ne soit pas au profit de la coalescence des plus gros. Dans ce dernier cas, aucun atome de titane ne serait réintroduit dans la solution solide.

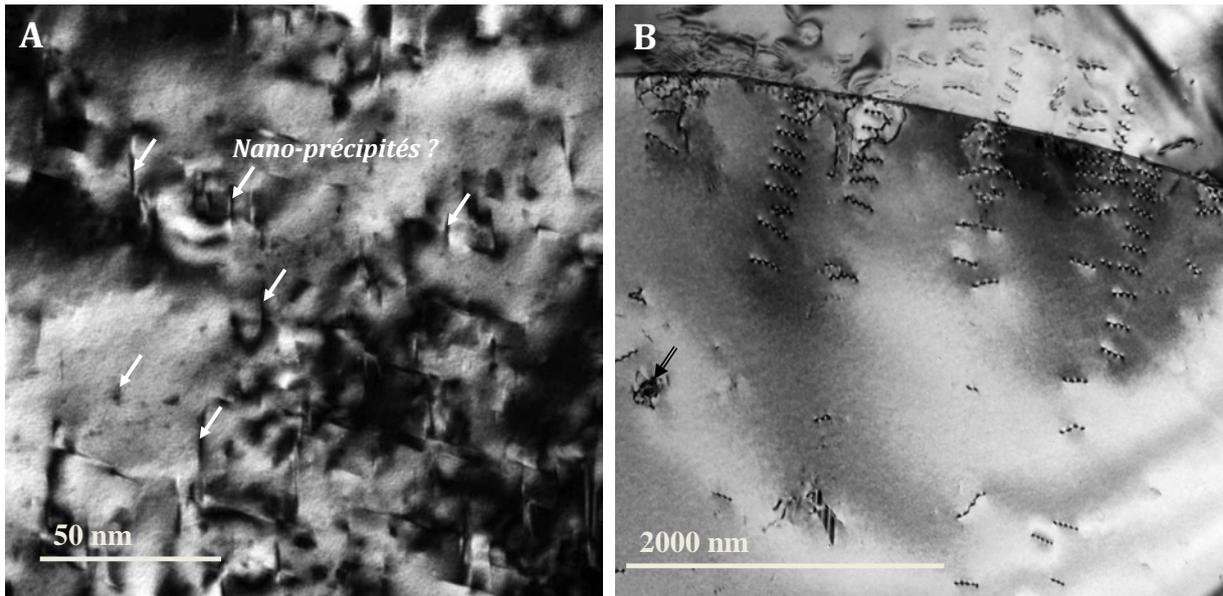


Figure 118 : Micrographies MET (A) de l'acier model de référence à l'état brut de laminage à froid (L50M0) et (B) de son état recristallisé L50M1 (L50M1).

Ces éléments, qui reposent sur des mesures directes, poussent donc à croire que le traitement d'hypertrempe réalisé n'a peut-être pas l'efficacité de remise en solution espérée.

A.2. DIFFUSION DES NEUTRONS AUX PETITS ANGLES (DNPA)

Pour mieux comprendre son utilité, on réalise l'expérience donnée en Figure 119. Il est question de comparer la capacité de l'acier à former des nano-précipités avant et après hypertrempe, distribution de nano-précipités qui est mesurée par DNPA.

Huit échantillons ont été testés : deux nuances, à nouveau L50 et L47, chacune à 4 états métallurgiques. En figure A est donné un schéma du cycle d'élaboration de ces états. Les états M0 est M2 font tous deux partie du cycle de fabrication des alliages modèles, respectivement « brut de laminage à froid » et « brut d'écroutissage final à 20% ». Tous deux contiennent un dense réseau de dislocations, dislocations qui sont les sites de germination pour la formation de nano-MC. En revanche, M0 n'a pas subi de traitement d'hypertrempe alors que c'est le cas de M2. Le même vieillissement « Y » à 650°C pendant 2000 heures est effectué sur M0 et M2 pour provoquer la précipitation des nano-MC. Les états vieillis obtenus sont respectivement appelés L50M0Y et L50M2Y.

Les 4 analyses DNPA de la nuance L50 (référence) sont données en figure B et C respectivement pour les états M0/M0Y et M2/M2Y. Les mêmes 4 analyses réalisées sur l'acier L47 sont visibles en figure D et E. Elles représentent l'intensité de neutrons diffusés en fonction du vecteur de diffusion q . Plus la microstructure contient de nano-précipités, plus l'intensité de neutrons diffusés est importante ; plus la taille de ces particules est petite, plus les neutrons sont diffusés avec un angle important, soit un q élevé.

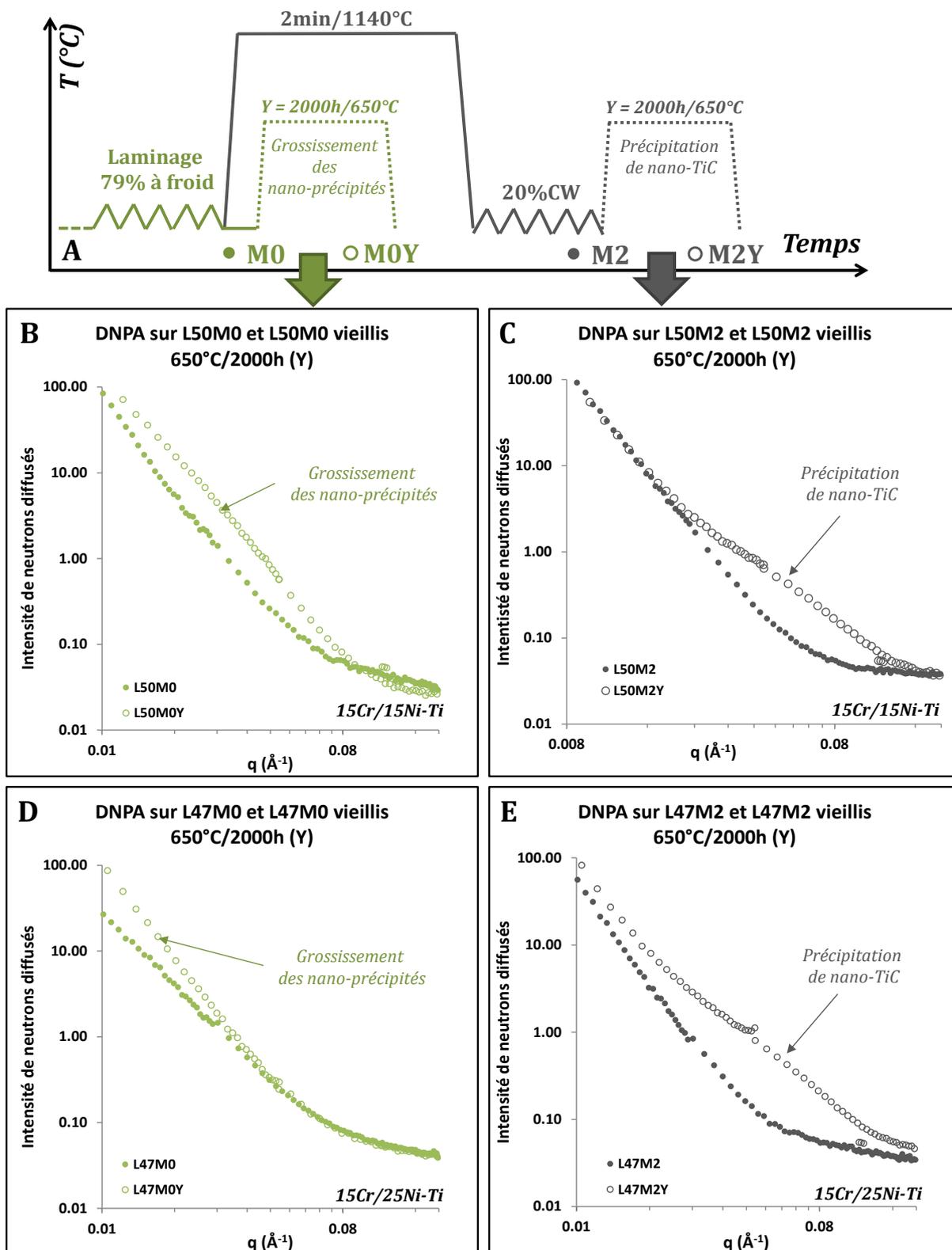


Figure 119 : (A) Schéma de 4 traitements thermiques et résultats d'expériences de DNPA associées, (B et C) pour la nuance L50 (15/15-Ti) et (D et E) pour la nuance L47 (15/25-Ti)

Les courbes d'intensité des états non vieillis et M0 et M2 (points gris pleins) suivent une évolution proche de la loi de Porod : proportionnelle à Q^{-4} . Les coefficients de corrélation associés sont respectivement $R^2_{L50M2}=0,992$, $R^2_{L47M2}=0,988$, $R^2_{L50M0}=0,989$ et $R^2_{L47M0}=0,993$. Les neutrons doivent

donc leur diffusion majoritairement à des paramètres de structure mais pas à des nano-précipités. Des observations au MET révèlent cependant la présence probable de nano-précipités dans l'état M0 pour la nuance L50 (Figure 118A).

Après vieillissement, une forte différence de comportement des états M0 et M2 est observable. Dans les états M2 qui ont subi un traitement d'hypertrempe et un écrouissage (figures C et E), une dense précipitation de fin nano-TiC apparaît lors du vieillissement, comme en témoigne la forte diffusion des neutrons pour $q = [03;0,8]$. Ce n'est pas le cas des états bruts de laminage à froid, où la diffusion des neutrons indique d'une précipitation plus grossière (figures B et D). Elle pourrait venir de la croissance de nano-précipités déjà présents avant le vieillissement (Figure 118A)

Enfin, cette dernière expérience démontre que même si la remise en solution du titane n'est pas prouvée, le traitement d'hypertrempe apporte un bénéfice indéniable sur la capacité de l'acier écroui à former des nano-précipités. Il a été vu qu'une fine précipitation de nano-MC était indispensable pour obtenir une bonne résistance au gonflement (§ I.4.2.2).

ANNEXE B : COMPORTEMENT MECANIQUE

On s'intéresse aux propriétés mécaniques des alliages élaborés. La sélection d'un matériau pour une application spécifique implique d'étudier tous les aspects de son cahier des charges. C'est ce qui justifie cette étude annexe à la problématique principale, qui reste le gonflement sous irradiation.

B.1. ESSAIS DE TRACTION

Des essais de traction ont été effectués sur l'ensemble des 10 nuances modèles. Le bilan des essais réalisés est donné en Figure 120, ainsi qu'une photo et un schéma des éprouvettes. Celles-ci sont prélevées au milieu des tôles où la microstructure est supposée la plus homogène (Figure 43 page 84). La finesse de l'échantillon (0,5 mm) représente la principale difficulté technique et impose l'utilisation de petites éprouvettes. La géométrie sélectionnée est de type « Alexandre ». Une vitesse de déformation standard de $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ est imposée pour permettre une bonne comparaison des résultats avec ceux obtenus sur des tubes industriels [8].

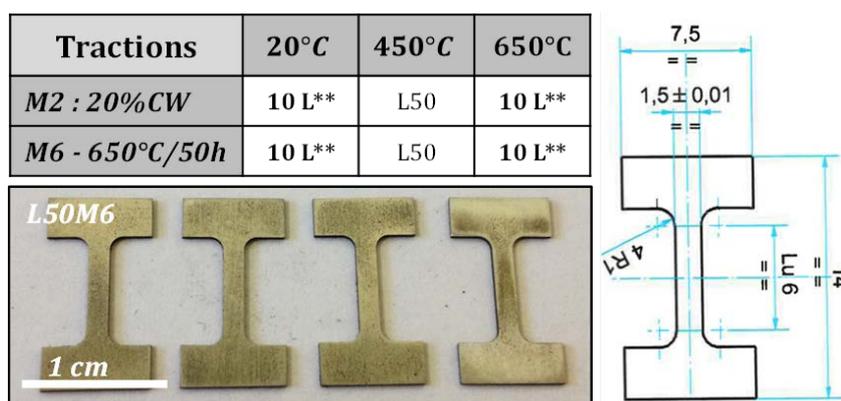


Figure 120 : Bilan des essais de traction réalisés et schéma de l'éprouvette.

Pour chaque nuance, deux états métallurgiques et deux températures ont été testés. La température ambiante est une condition d'essai standard et 650°C représente la température maximale de service. Une température intermédiaire de 450°C a été testée uniquement pour la nuance de référence L50. En dessous de 500°C, elle permet d'éviter l'effet Portevin Le Chatelier souvent observé sur ces aciers [44]. L'état métallurgique M2 est l'état de référence qui correspond à celui des 15/15-Ti industriels lors de son utilisation en réacteur. M6 est un état vieilli à 650°C pendant 50h sous hélium. Il permet de différencier plus facilement les 10 alliages modèles, pour lesquels, l'état de précipitation peut varier (§ III.2.4). Cet état est également stable en température et ne subit pas de précipitation dynamique durant les essais à 650°C, ce qui simplifie les interprétations. Une photo des éprouvettes vieilles est donnée en Figure 120. Malgré l'atmosphère neutre dans le four, une fine couche d'oxyde est visible et pourrait provoquer la germination de fissures.

L'objectif de ces essais est dans un premier temps de vérifier la pertinence de la géométrie d'éprouvettes utilisées, puis d'identifier les effets d'alliage sur le comportement mécanique.

B.2. RESULTATS ET DISCUSSION

Sur la Figure 121 sont données les courbes de traction représentant la contrainte en fonction de la déformation pour la nuance de référence L50 dans tous ses états. Ces courbes réalisées pour chaque nuance sont fournies en Annexe C.4. Les Figure 122, Figure 123, et Figure 124 donnent les valeurs déduites de ces courbes, respectivement la limite élastique $R_{p0.2\%}$, la contrainte maximale R_m et l'allongement à rupture A_r de chacune des éprouvettes. Les essais réalisés à température ambiante sont de couleur bleue, à 450°C en vert et en rouge à 650°C. Les états vieillis sont représentés hachurés.

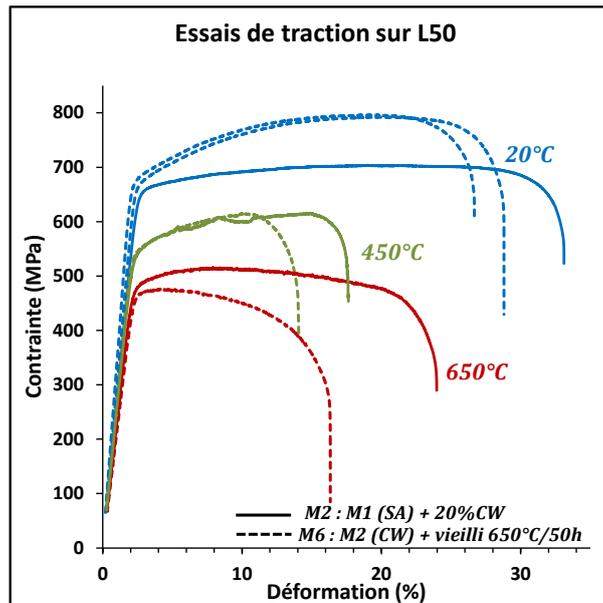


Figure 121 : résultats d'essais de traction à trois températures (20-450-650°C) sur la nuance L50 à deux états métallurgiques : M2 (écroui) et M6 (écroui et vieilli)

Le comportement moyen (Figure 9) des aciers français écrouis (\Leftrightarrow M2) proches de la composition de l'AIM1 sont représentés par des traits pointillés sur les histogrammes. A température ambiante, la résistance mécanique de l'ensemble des aciers modèles se situe entre 700 MPa et 750 MPa, soit 100MPa en dessous de la loi moyenne. Le même constat est fait à 450°C sur la nuance L50. En revanche, à 650°C, les R_m sont en bon accord avec la loi moyenne. Ce comportement est identique à celui obtenu par Braski sur un acier PCA avec des éprouvettes planes [17]. Il est donc attribué à ce choix de géométrie.

Pour s'assurer de la fiabilité des résultats obtenus, un essai a été doublé : L50M6 (15/15-Ti vieilli 50h à 650°C) sollicité à 20°C : courbes représentées en pointillées bleus sur la Figure 121. Seul l'allongement à rupture diffère. Il est en effet constaté pour l'ensemble des nuances, et particulièrement à température ambiante, que les allongements à rupture sont largement inférieurs à ceux obtenus sur de l'AIM1 (Figure 124). Ce point est également imputé à la géométrie de l'éprouvette, très petite et donc très sensible à son état de surface.

Les effets de compositions chimiques sont maintenant étudiés sur trois propriétés extraites de ces courbes :

- La limite élastique
- La résistance mécanique
- L'allongement à rupture

Limite élastique :

La limite élastique est liée à la mobilité des dislocations. Elle augmente avec la densité de dislocations, la quantité d'éléments en solution solide, la densité et la taille des précipités, et la taille des grains (Hall-Petch).

En augmentant la température de 20°C à 650°C la limite élastique baisse d'environ 150 MPa, la mobilité des dislocations étant supérieure et donc leur montée (contournement des obstacles) plus facile. On aurait pu s'attendre à un durcissement des alliages (augmentation de la limite élastique) entre l'état écroui (M2) et vieilli (M6), provoqué par la présence de nano-précipités (§III.2.2). Cependant ces variations ne sont pas monotones à travers les alliages. La nano-précipitation est sans doute compensée par une restauration partielle des dislocations qui pourrait s'opérer dès 500°C d'après les analyses DSC (Figure 51).

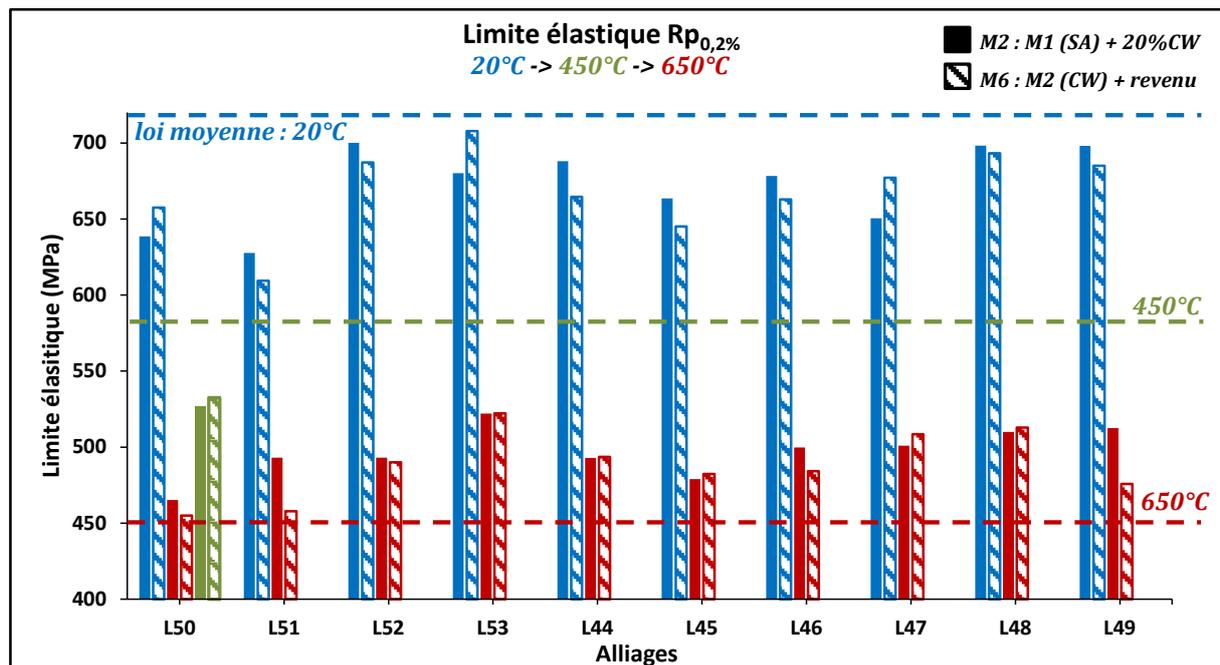


Figure 122 : Limite élastique de l'ensemble des échantillons

Peu de différences sont constatées entre les nuances. Néanmoins, les plus fortes limites élastiques à température ambiante dans l'état M2, sont attribuées aux nuances L52, L48 et L49 qui possèdent les grains les plus petits (§ III.1.4). L'alliage L51, qui possède les grains les plus grands, a naturellement la limite élastique la plus petite.

A haute température (650°C), les mécanismes sont probablement différents. C'est maintenant la nuance L53, enrichie en phosphore, qui présente la plus grande limite élastique. On peut alors penser que les phosphures, connus pour être très efficaces pour stabiliser le réseau de dislocations, limite leur mobilité. A température ambiante, L53M6 a la plus grand limite élastique.

Résistance mécanique maximale :

A température ambiante, la résistance maximale est plus importante pour les états vieillis, et ceci dans tous les alliages. Comme la limite élastique n'évolue peu, c'est le coefficient d'écroutissage qui augmente pour les états vieillis, c'est-à-dire la capacité du matériau à durcir avec la déformation. Les courbes de traction à l'état écroui (M2), à l'image de L50M2 (trait plein bleu : Figure 121), possède un très faible coefficient d'écroutissage. Dans les états M6, les dislocations qui s'étaient partiellement restaurées lors du vieillissement, se forment à nouveau avec la déformation et solidifient l'acier. Avec la déformation, la densité de dislocations retrouvée, combinée aux nano-précipités, augmentent résistance mécanique de 7% à 12%.

Lorsque l'essai est réalisé à haute température (650°C), c'est l'inverse qui se produit. Après vieillissement, la résistance mécanique maximale est plus faible. A l'exception de la nuance L47, le coefficient d'écroutissage à haute température est plus faible dans les états vieillis (M6) que dans les états écrouis (M2). Aucune différence significative de résistance mécanique n'est constatée entre les alliages.

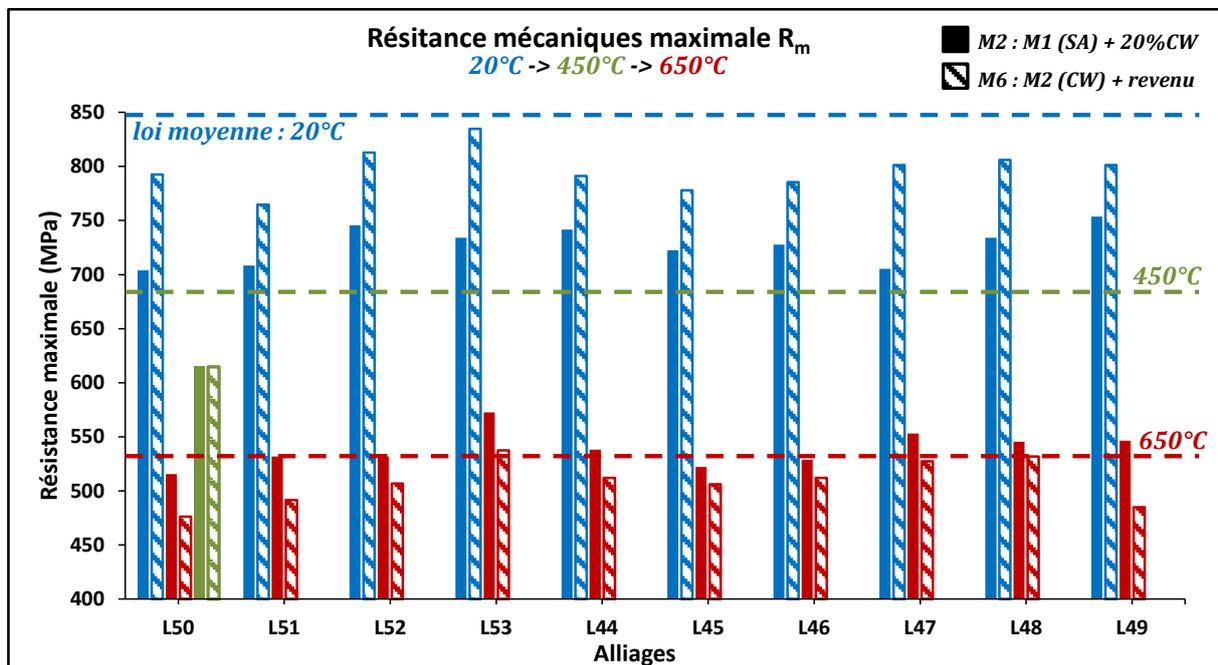


Figure 123 : Résistances mécaniques maximales de l'ensemble des échantillons

Allongement à Rupture :

Entre 20°C et 650°C l'allongement à rupture diminue pour toutes les nuances, de la même manière que pour les essais réalisés sur des tubes [8]. La ductilité de l'alliage L50 diminue à 450°C, ce qui est en bonne cohérence avec les résultats de Courtin sur des tubes [44]. D'après ses résultats, cette baisse de ductilité est en particulier très forte à 200°C mais n'est pas expliquée. Le fait qu'elle soit également constatée sur un état vieilli (qui contient des nano-précipités) laisse penser qu'elle pourrait être due, non pas à un changement de mécanisme dans le contournement des précipités, mais dans le mode propagation des dislocations elles-mêmes.

L'effet du vieillissement sur l'allongement n'est cependant pas monotone sur l'ensemble des nuances, ni à 20°C, ni à 650°C. On rappelle que cette valeur est soumise à une incertitude importante et que notamment, une rectification des éprouvettes aurait été préférable pour améliorer leur état de surface et éviter la propagation prématurée de fissures. Enfin, de la même manière que le DS4 présente une ductilité plus faible que l'AIM1, c'est le cas de leur équivalent modèle : L48 par rapport à L50 [8].

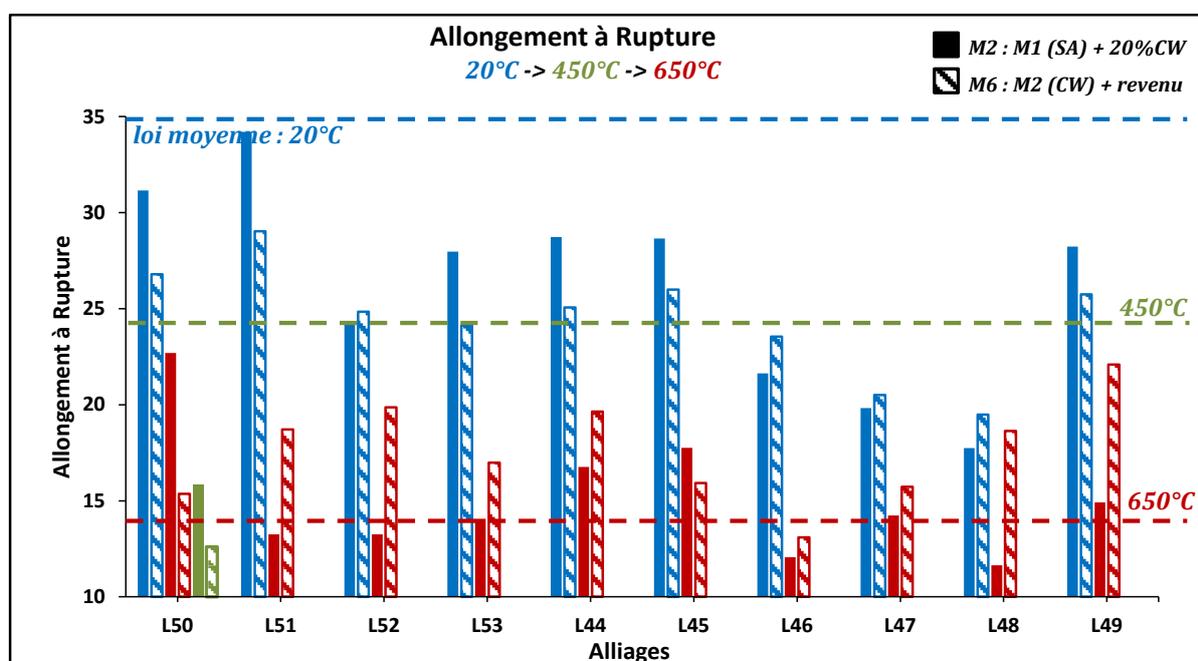


Figure 124 : Allongement à rupture de l'ensemble des essais

En résumé, il apparaît que les différentes nuances ont des propriétés mécaniques très similaires. Seul un enrichissement en nickel pourrait provoquer une légère baisse de ductilité.

La taille des grains est le paramètre prépondérant sur le durcissement des alliages, tandis que les nano précipités jouent un rôle mineur. Seule les nuances L53 et L47 qui ont les plus fortes densités de précipités après vieillissement, voit leur limite élastique augmenter légèrement à température ambiante. Par ailleurs, un vieillissement de 50h à 650° augmente le coefficient d'écrouissage de l'acier sollicité à température ambiante. Cependant, lorsque les alliages sont sollicités à 650°C un vieillissement diminue leur résistance mécanique.

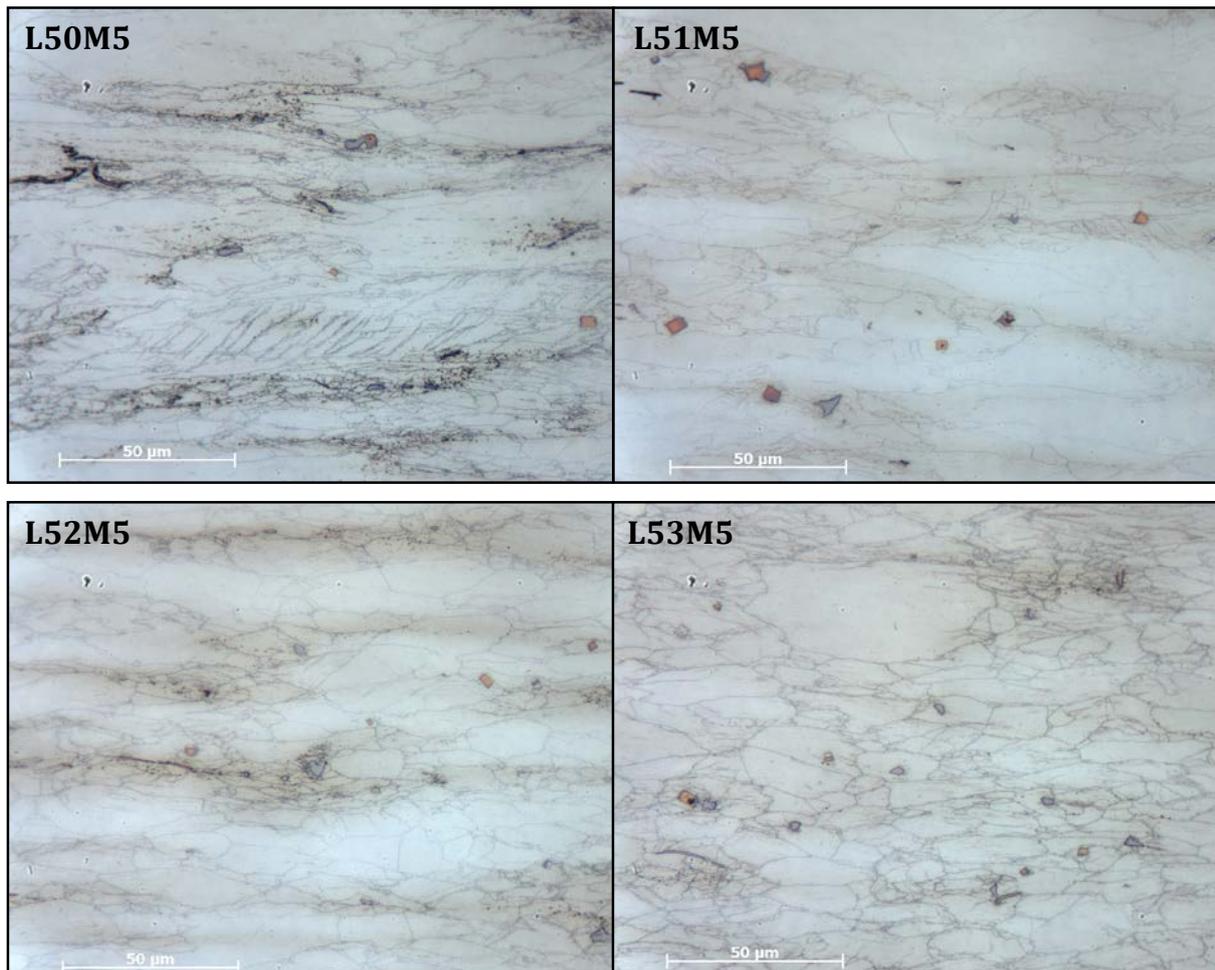
ANNEXE C : COMPLEMENTS DE CARACTERISATION

Cette annexe fournit des données complémentaires de caractérisation des matériaux avant irradiation concernant :

- La métallographie optique
- Grains après les essais d'hypertrempe
- La Diffusion des Neutrons au Petits Angles (DNPA)
- Le comportement mécanique des alliages

C.1. METALLOGRAPHIES OPTIQUES

On peut observer sur la Figure 125 des micrographies prises au microscope optique, de chacun des 10 alliages modèles à l'état brut de laminage à chaud. On y distingue les grains et les carbures primaires répartis de manière hétérogène.



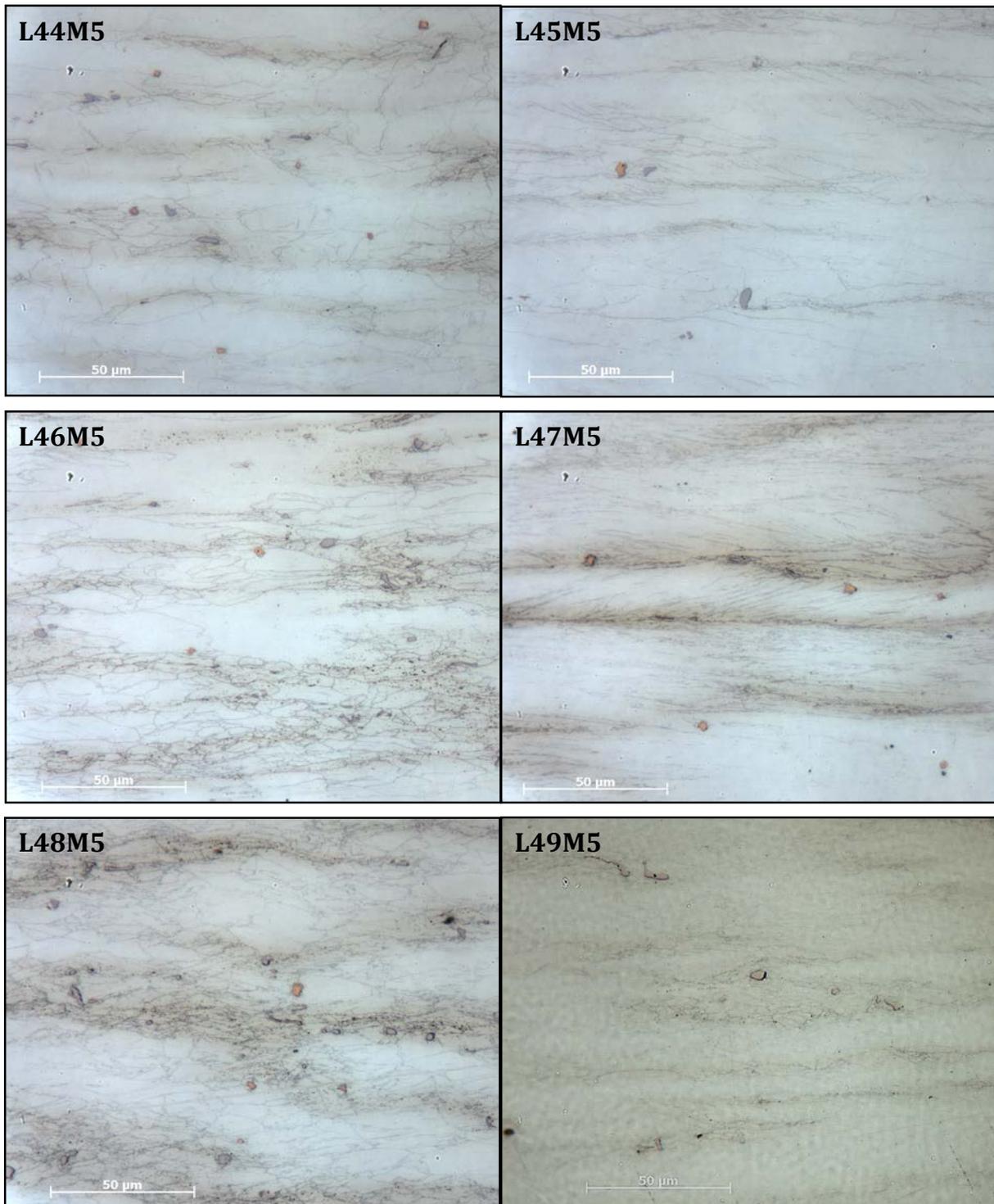


Figure 125 : Micrographie optique des microstructures laminées à chaud (M5) des dix alliages modèles élaborés

C.2. GRAINS APRES LES ESSAIS D'HYPERTREMPE

On peut lire dans le Tableau 22 l'ensemble des tailles de grains mesurées suite aux essais d'hypertrempe sur les alliages modèles (§ II.3.3.1). Puis, est donné l'ensemble des cartographies de grains réalisées concernant la nuance de référence L50 (Figure 126), puis sur les échantillons hypertrempés pendant 2 minutes (Figure 127) et pendant 10 minutes (Figure 128).

Nuances :	L50	L51	L52	L53	L44	L45	L46	L47	L48	L49
TAILLE DE GRAINS APRES UN TRAITEMENT D'HYPERTREMPE DE 2 MIN										
A = 79% CR	29	58	23	20	16	26	12	25	17	17
B = 69%CR	26	63	13	24	17	20	15	45	20	13
C = 58%CR	30	56	13	18	17	33	16	17	14	15
TAILLE DE GRAINS APRES UN TRAITEMENT D'HYPERTREMPE DE 10 MIN										
A = 79% CR	34		24	76	36	43		26	37	25
B = 69%CR	29		41							
C = 58%CR	39	62	33	39	27	32	21	64		31

Tableau 22 : Taille de grains (μm) mesurés dans des échantillons hypertrempés. Incertitude : $\pm 5 \mu\text{m}$

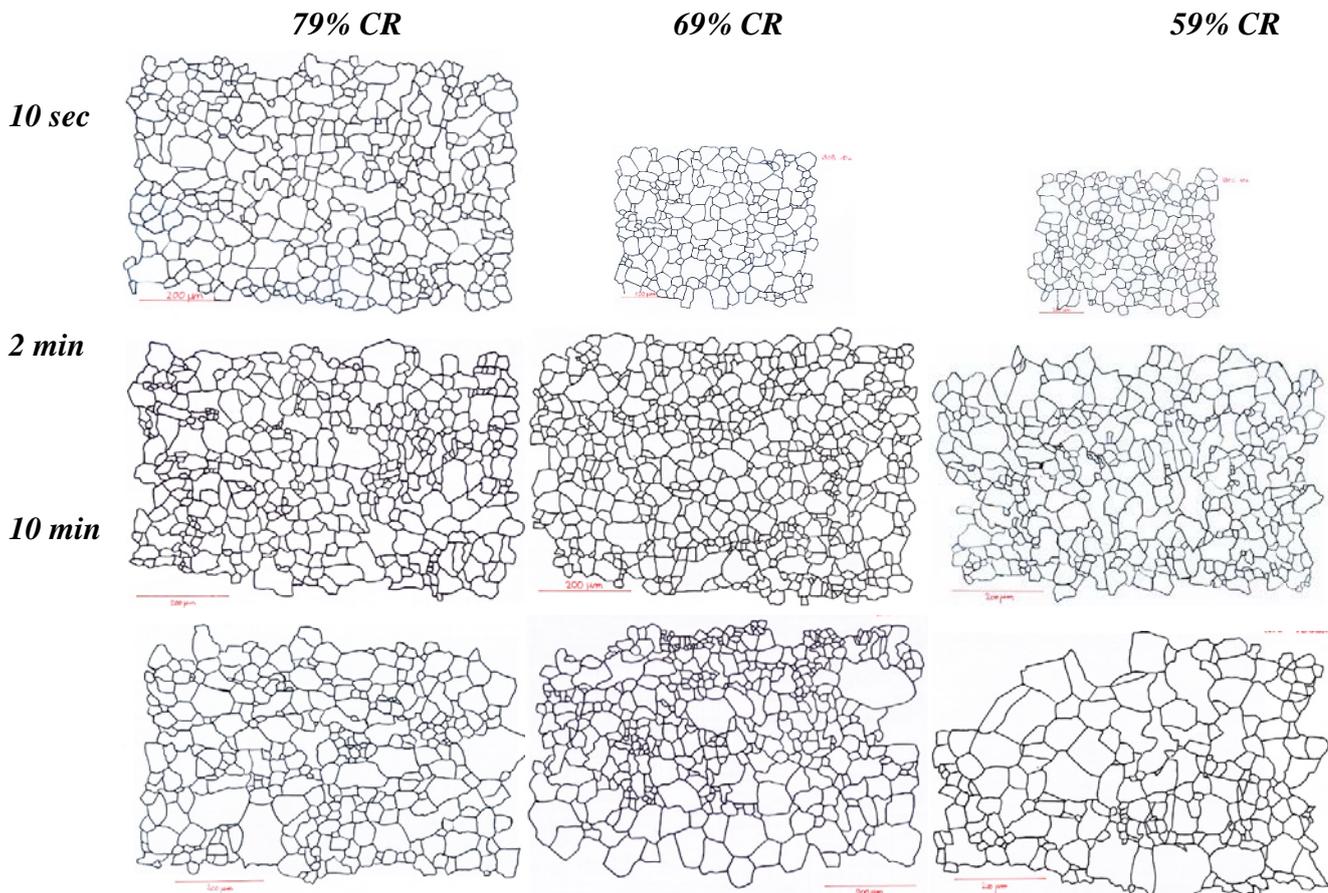


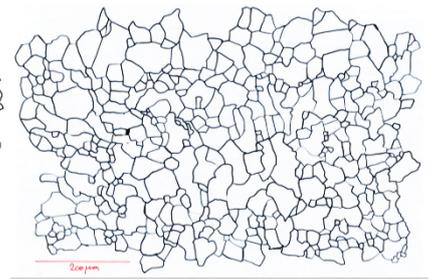
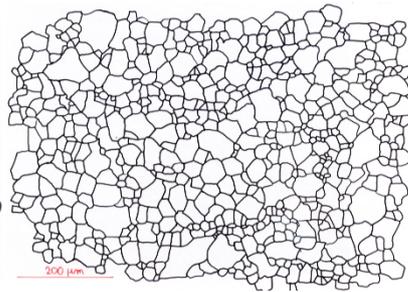
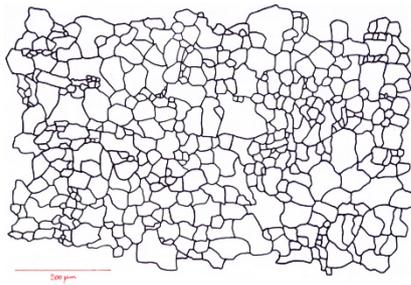
Figure 126 : cartographie des grains de L50 à l'état M1 pour des traitements d'hypertrempe à 1140°C

79% CR

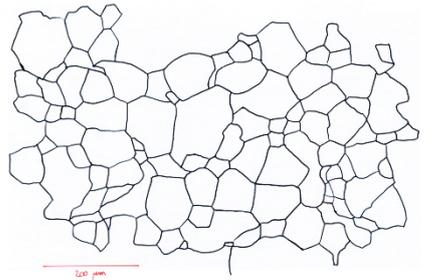
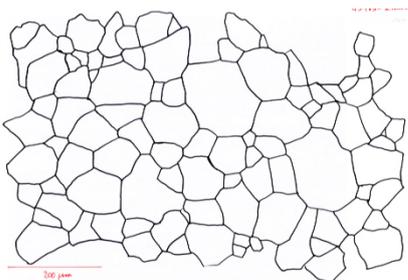
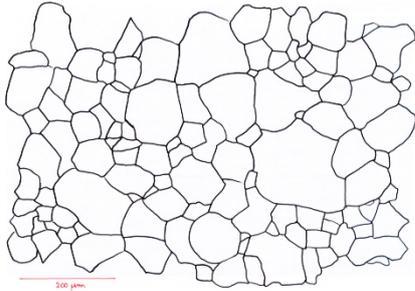
69% CR

59% CR

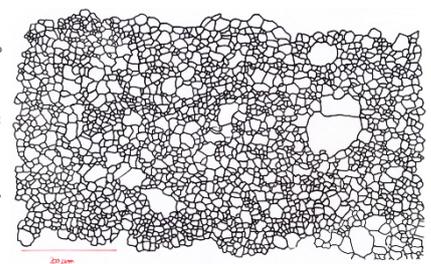
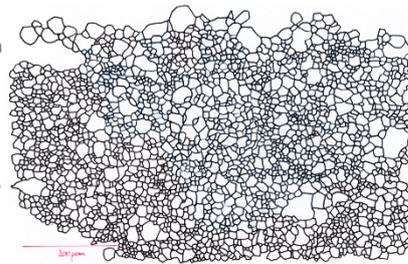
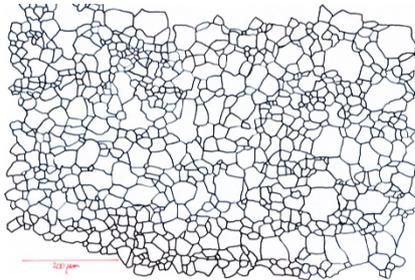
L50



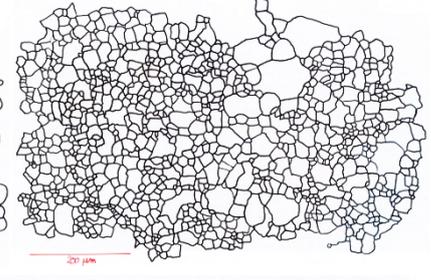
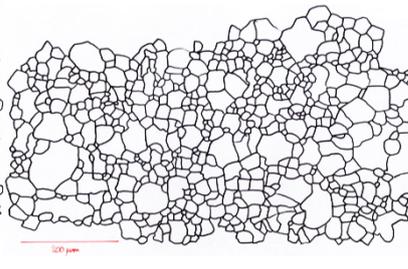
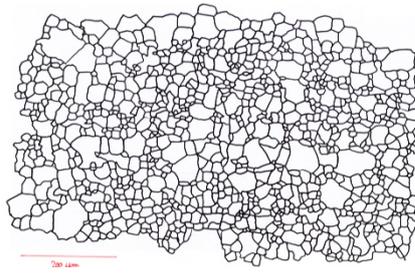
L51



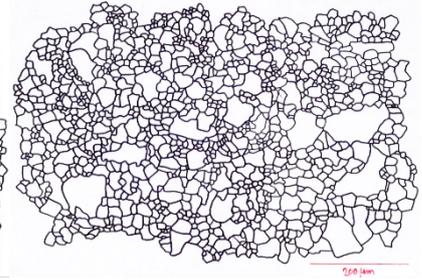
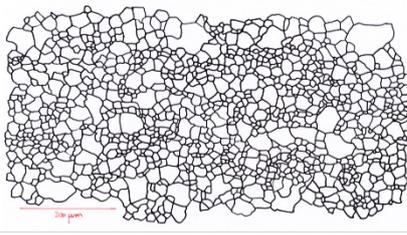
L52



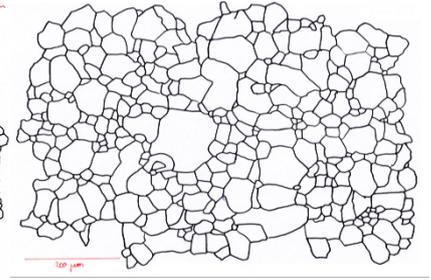
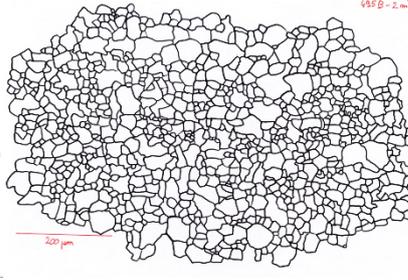
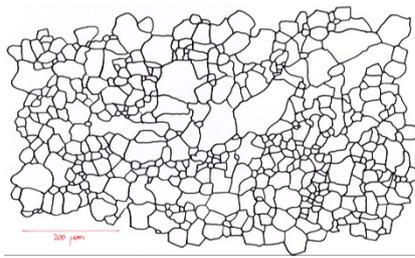
L53



L44



L45



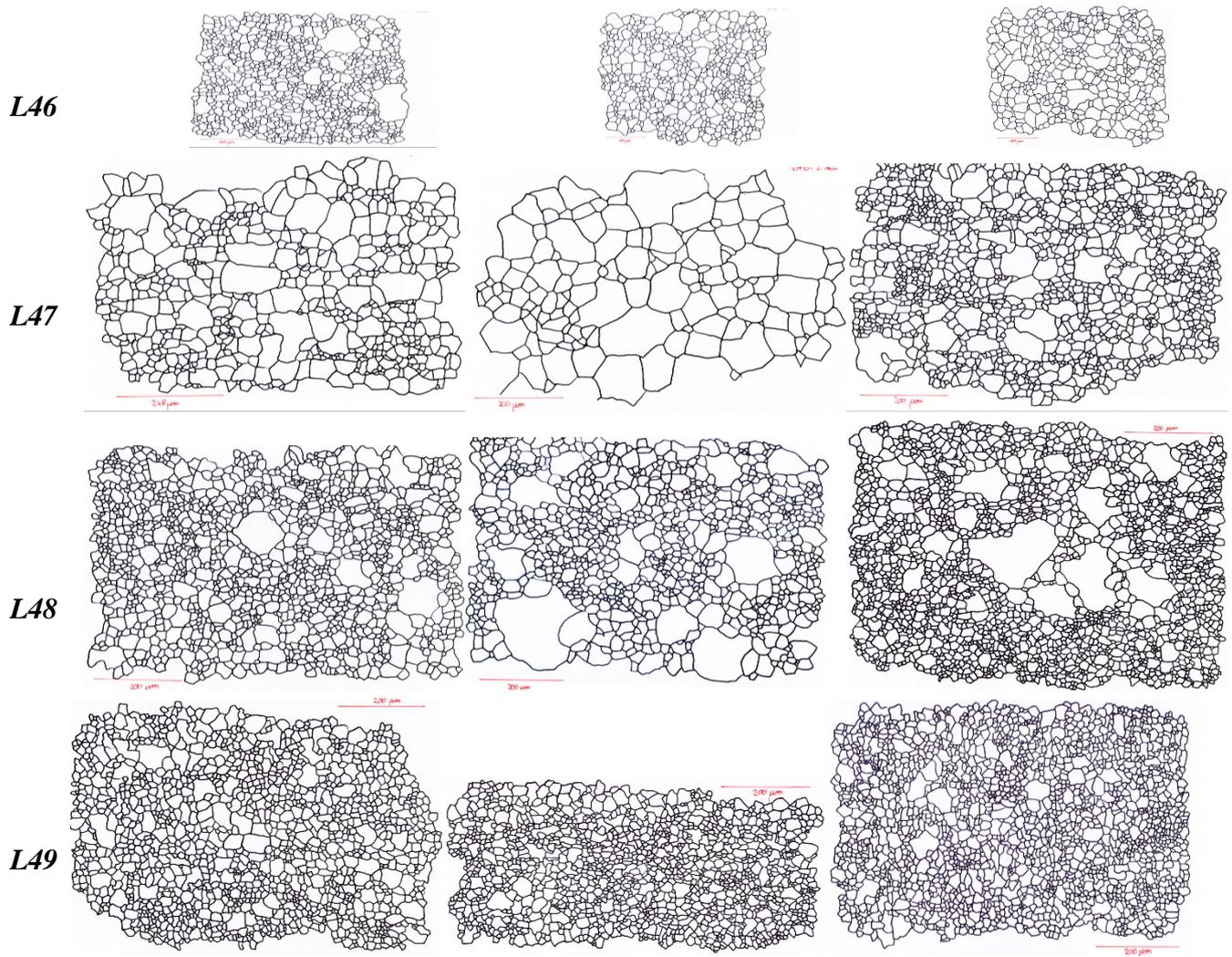
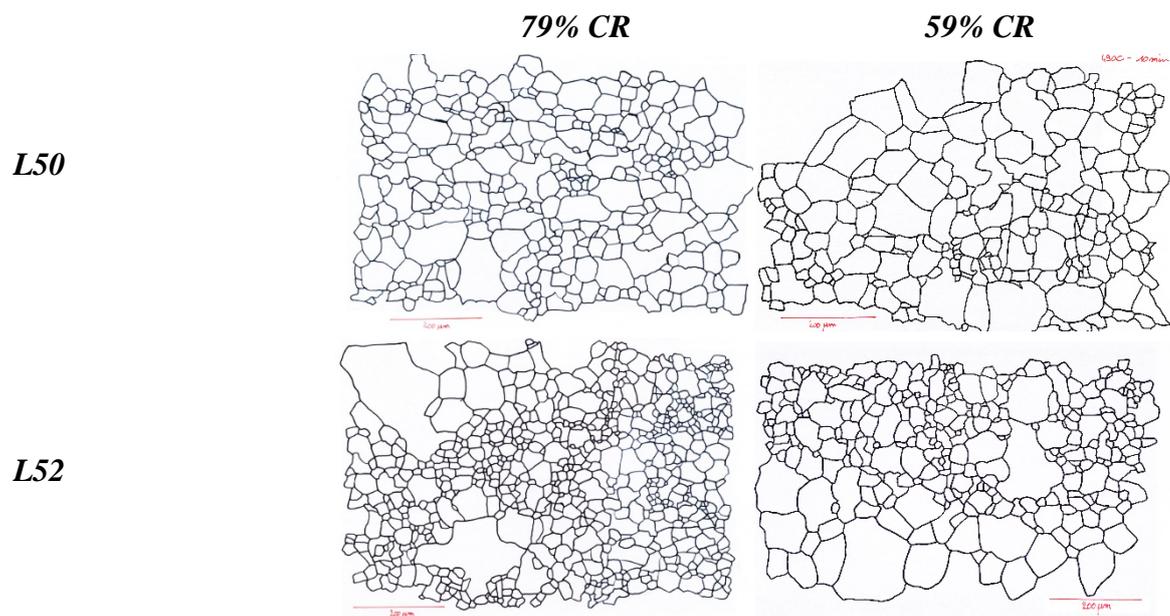
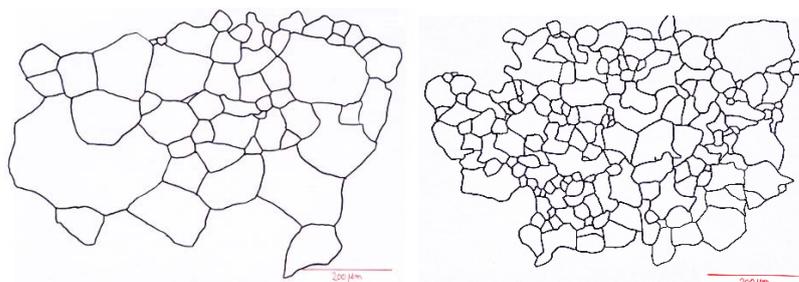


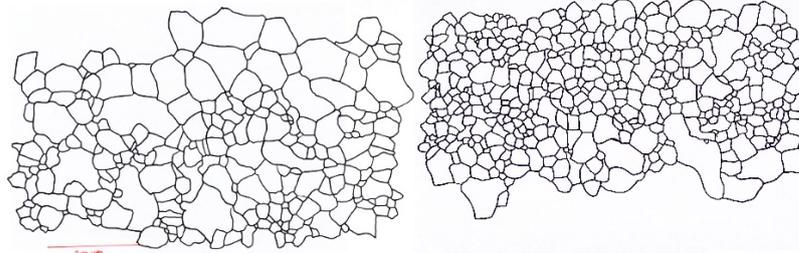
Figure 127 : cartographie des grains pour chacune des 10 nuances à l'état M1 pour des traitements d'hypertrempes de 2 min à 1140°C



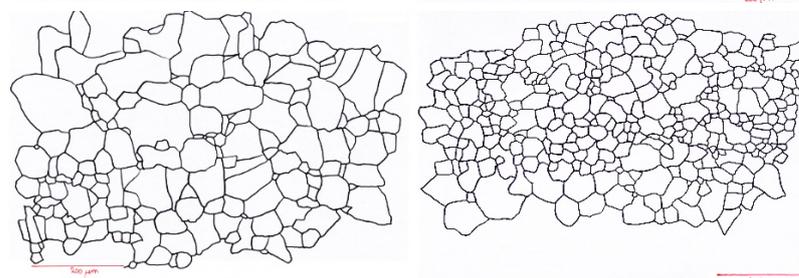
L53



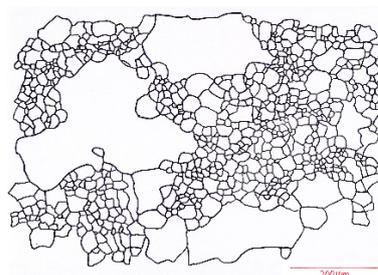
L44



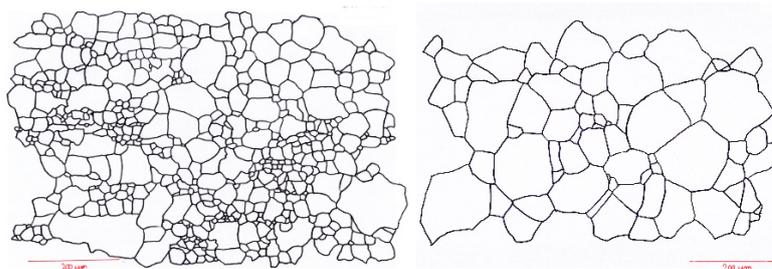
L45



L46



L47



L49

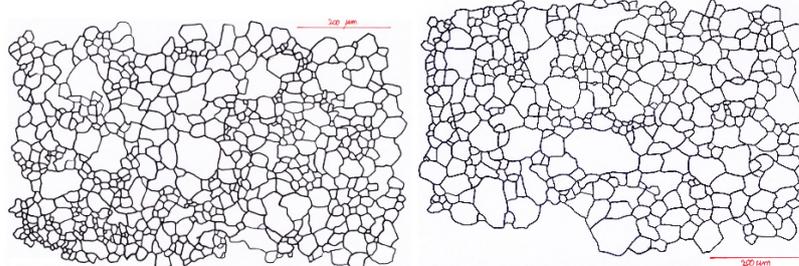


Figure 128 : cartographie des grains pour chacune des 10 nuances à l'état M1 pour des traitements d'hypertrempe de 10 min à 1140°C

C.3. LA DIFFUSION DES NEUTRONS AUX PETITS ANGLES

Le Tableau 23 et le Tableau 24 donnent les valeurs de paramétrage utilisées pour analyser les intensités de neutrons diffusé dans chaque échantillon (DNPA) : équation (16). Deux distributions gaussiennes de nano-MC sont considérées pour ce paramétrage. $R1$ et $R2$ sont les rayons moyens respectifs de ces deux familles avec γ_1 et γ_2 les écarts type associés. A est une constante liée à l'intensité de neutrons diffusés et C (Porod) une constante liée à la contribution de la microstructure sur la diffusion des neutrons [212], [213].

Echantillon	T (°C) de recuit	Temps (h) de recuit	Porod C	Bruit de fond	A	R1	R2	f	γ_1	γ_2	R_{vp}	F_v de nano-MC
<i>Aciers industriels : AIM1 et DS4</i>												
AIM1 ind	/	/	1.5	0.033	-9	3	0.1	100%	0.2	0.1	3.0	0.00%
AIM1 ind H	650	5	1.5	0.3	-6	1.8	1	70%	0.6	0.3	1.6	0.10%
AIM1 ind D	650	50	1.5	0.3	-5	2.6	1.4	50%	0.7	0.4	2.0	0.26%
AIM1 ind F	650	500	1.5	0.3	-4.8	3	2	45%	0.9	0.4	2.5	0.32%
AIM1 ind Y	650	2000	1.5	0.3	-4.8	4.2	2.2	30%	0.9	0.5	2.8	0.32%
DS4	/	/	1.5	0.033	-9	3	0.1	100%	1	0.1	3.0	0.01%
DS4 H	650	5	1		-5.6	3	1.1	5%	1.1	0.5	1.2	0.29%
DS4 D	650	50	1.5	0.3	-5.5	3	1.1	15%	1.1	0.5	1.4	0.32%
DS4 F	650	500	1.5		-5.5	3.4	1.1	25%	1.1	0.5	1.7	0.32%
DS4 Y	650	2000	1.5		-5.5	4	1.3	15%	1.1	0.5	1.7	0.32%
<i>Aciers modèles non recuits (états initiaux)</i>												
L50M1	/	/	2	0.034	-7.9	1.6	0.01	100%	0.5	0.1	1.6	0.01%
L47M1	/	/	2	0.034	-7.1	1.4	0.01	100%	0.5	0.1	1.4	0.03%
L50M2	/	/	6	0.37	-7.9	2	0.1	100%	0.6	0.1	2.0	0.01%
L46M2	/	/	1.5	0.025	-7	1	0.1	100%	0.2	0.1	1.0	0.07%
L47M2	/	/	2	0.034	-6.7	1.2	0.1	100%	0.6	0.1	1.2	0.05%
L49M2	/	/	0.5	0.029	-8.7	1.9	0.1	100%	1	0.1	1.9	0.09%
L50M0	/	/	4	0.037	-7.4	2.3	0.1	100%	0.5	0.1	2.3	0.02%
L47M0	/	/	1.5	0.04	-6.1	4.6	1.5	30%	2.2	0.8	2.4	0.08%
L49M0	/	/	0.7	0.029	-7.4	4.8	2.1	35%	2	0.7	3.1	0.31%
<i>Traitements thermiques spécifiques (§ III.3.1.3)</i>												
L50M3	800	24	5	0.025	-6.1	5.6	1.6	70%	2	0.5	4.4	0.09%
L47M3	800	24	5	0.034	-6.4	4.6	1.6	50%	1.5	0.6	3.1	0.06%
L50M0Y	650	2000	6	0.025	-5.7	6	2.3	60%	2	1	4.5	0.13%
L47M0Y	650	2000	4	0.04	-6.4	4.6	1.5	30%	2.2	0.8	2.4	0.06%
L50M3Y	800+650	24+2000	6	0.025	-6	6	2	70%	2	0.6	4.8	0.10%
L47M3Y	800+650	24+2000	6	0.038	-6.1	6	1.6	50%	2	0.7	3.8	0.08%
<i>Vieillissements de la nuance modèle de référence L50 après écrouissage (M2 -> M6)</i>												
L50M6S	600	5	3	0.037	-6.3	1.2	0.1	100%	0.4	0.1	1.2	0.07%
L50M6H	650	5	3	0.037	-5.9	1.6	0.1	100%	0.5	0.1	1.6	0.11%
L50M6G	700	5	3	0.037	-5.1	2.2	0.1	100%	0.9	0.1	2.2	0.23%
L50M6O	600	50	3	0.037	-5.9	1.3	0.1	100%	0.5	0.1	1.3	0.11%
L50M6D	650	50	3	0.037	-5.2	2	0.1	100%	0.7	0.1	2.0	0.21%
L50M6E	700	50	3	0.3	-4.9	3.2	2	45%	1	0.6	2.5	0.29%
L50M6P	600	500	3	0.3	-4.9	2.8	1.8	60%	1	0.7	2.4	0.29%
L50M6F	650	500	3	0.3	-4.9	3.6	1.9	30%	1.2	0.6	2.4	0.29%
L50M6R	700	500	3	0.3	-4.8	6	2.2	25%	1.5	0.9	3.2	0.32%
L50M6Y	650	2000	4	0.3	-5.1	4.2	1.9	25%	1.2	0.6	2.5	0.23%
<i>Vieillissements de la nuance modèle de référence L50 après hypertrempe (M1 -> M6')</i>												
L50M6'S	600	5	2.5	0.03	-7.9	1.3	0.1	100%	0.5	0.1	1.3	0.01%
L50M6'H	650	5	2.5	0.03	-8.1	2.1	0.1	100%	0.8	0.1	2.1	0.01%
L50M6'G	700	5	2.5	0.033	-7.1	5.6	1.5	70%	1.8	0.7	4.4	0.03%
L50M6'O	600	50	3	0.044	-6.4	3.4	1.1	20%	1.2	0.5	1.6	0.06%
L50M6'D	650	50	3	0.044	-6.5	4.5	1.5	30%	1.5	0.73	2.4	0.06%
L50M6'E	700	50	3	0.03	-6.6	6.2	2.5	55%	2.1	0.9	4.5	0.05%
L50M6'P	600	500	3.5	0.03	-7.1	5	1.5	30%	1.4	0.5	2.6	0.03%
L50M6'F	650	500	3.5	0.03	-6.5	5.4	1.9	55%	1.9	0.9	3.8	0.06%
L50M6'R	700	500	4	0.03	-5.9	7	2.5	70%	2.4	0.9	5.6	0.11%

Tableau 23 : Valeurs utilisées pour le paramétrage de la DNPA pour chaque échantillon.

Echantillon	T (°C) de recuit	Temps (h) de recuit	Porod C	Bruit de fond	A	R1	R2	f	γ_1	γ_2	R _{vp}	F _v de nano-MC
<i>Vieillissements des nuances modèles après écrouissage (M2 -> M6)</i>												
L51M6H	650	5	1.5	0.03	-5.6	3.8	1.3	20%	1.2	0.5	1.8	0.14%
L51M6D	650	50	2	0.03	-5.5	4.6	1.7	20%	1.5	0.6	2.3	0.16%
L51M6F	650	500	2	0.03	-5.3	4.6	1.9	20%	1.5	0.7	2.4	0.19%
L51M6Y	650	2000	3	0.25	-5.3	4.6	1.9	20%	1.5	0.7	2.4	0.19%
L52M6H	650	5	3	0.03	-5.5	2	1	75%	0.6	0.3	1.8	0.16%
L52M6D	650	50	3	0.03	-5.1	2.8	1.6	40%	0.9	0.5	2.1	0.23%
L52M6F	650	500	3	0.03	-5	3.4	1.8	35%	1.1	0.6	2.4	0.26%
L52M6Y	650	2000	4	0.025	-5.1	3.4	1.8	35%	1.1	0.6	2.4	0.23%
L53M6H	650	5	4	0.3	-6.2	1.6	0.1	100%	0.4	0.1	1.6	0.08%
L53M6D	650	50	3	0.3	-5.2	3.2	1.6	40%	1	0.6	2.2	0.21%
L53M6F	650	500	3	0.3	-4.9	3.4	1.8	40%	1.3	0.6	2.4	0.29%
L53M6Y	650	2000	3	0.5	-4.7	3.8	2	40%	1.3	0.7	2.7	0.35%
L44M6H	650	5	4	0.03	-5.2	2.4	1.2	25%	0.8	0.3	1.5	0.21%
L4M6D	650	50	3	0.03	-4.8	3	1.4	25%	1	0.5	1.8	0.32%
L44M6F	650	500	3	0.023	-4.8	3	1.6	40%	1	0.5	2.7	0.32%
L44M6Y	650	2000	3	0.025	-4.8	3.2	1.6	40%	1	0.5	2.2	0.32%
L45M6H	650	5	4	0.03	-5.7	3	1.6	15%	1	0.5	1.8	0.13%
L45M6D	650	50	4	0.03	-5.2	3.4	1.8	25%	1.1	0.6	2.2	0.21%
L45M6F	650	500	4	0.03	-5	3.4	2	25%	1.1	0.6	2.4	0.26%
L45M6Y	650	2000	4	0.35	-4.9	4	2	25%	1.2	0.6	2.5	0.29%
L46M6H	650	5	2	0.35	-6.7	3	1.5	10%	1	0.5	1.7	0.10%
L46M6D	650	50	2	0.03	-6.1	3	1.9	25%	1	0.6	2.2	0.18%
L46M6F	650	500	2	0.035	-5.9	3.4	1.9	30%	1.1	0.6	2.4	0.22%
L46M6Y	650	2000	2	0.03	-5.7	3.8	1.9	30%	1.3	0.6	2.5	0.27%
L47M6H	650	5	5	0.041	-5.3	3	1.2	15%	1	0.4	1.5	0.19%
L47M6D	650	50	5	0.51	-5.1	3	1.6	30%	1	0.5	2.0	0.23%
L47M6F	650	500	5	0.037	-5	3.2	1.6	30%	1	0.5	2.1	0.25%
L47M6Y	650	2000	4	0.41	-4.9	3.2	1.7	35%	1	0.6	2.2	0.28%
L48M6H	650	5	2	0.04	-6	3	1.5	5%	1	0.5	1.6	0.19%
L48M6D	650	50	2	0.04	-5.7	3.8	1.5	20%	1.2	0.5	2.0	0.26%
L48M6F	650	500	2	0.04	-5.6	4.6	1.5	20%	1.5	0.5	2.1	0.29%
L48M6Y	650	2000	2	0.03	-5.6	4.6	1.5	20%	1.5	0.5	2.1	0.29%
L49M6H	650	5	0.7	0.03	-7.4	4	1.5	20%	1.2	0.5	2.0	0.31%
L49M6D	650	50	0.8	0.03	-7	4	1.5	30%	1.2	0.5	2.3	0.47%
L49M6F	650	500	1	0.026	-6.9	4	1.7	35%	1.4	0.5	2.5	0.52%
L49M6Y	650	2000	1.5	0.032	-6.9	4	1.7	35%	1.4	0.5	2.5	0.52%
L49M6G	600	500	0.6	0.033	-7	4.6	1.5	20%	1.3	0.5	2.1	0.47%
L49M6R	700	500	1	0.033	-6.9	5	1.7	35%	1.4	0.5	2.9	0.52%

Tableau 24 : Valeurs utilisées pour le paramétrage de la DNPA pour chaque échantillon (suite)

Les courbes d'intensités de neutrons diffusées dans tous les échantillons vieillis sont données ci-dessous. La Figure 129 concerne les échantillons vieillis de la nuance de référence L50. On y retrouve 4 temps de vieillissement (5/50/500/2000h) réalisés à 3 températures (600/650/700°C) sur des états initiaux écrouis (M2) et hypertrempés (M1). La Figure 130 concerne le reste des nuances modèles écrouies et vieillis à 650°C pendant 5/50/500/2000h.

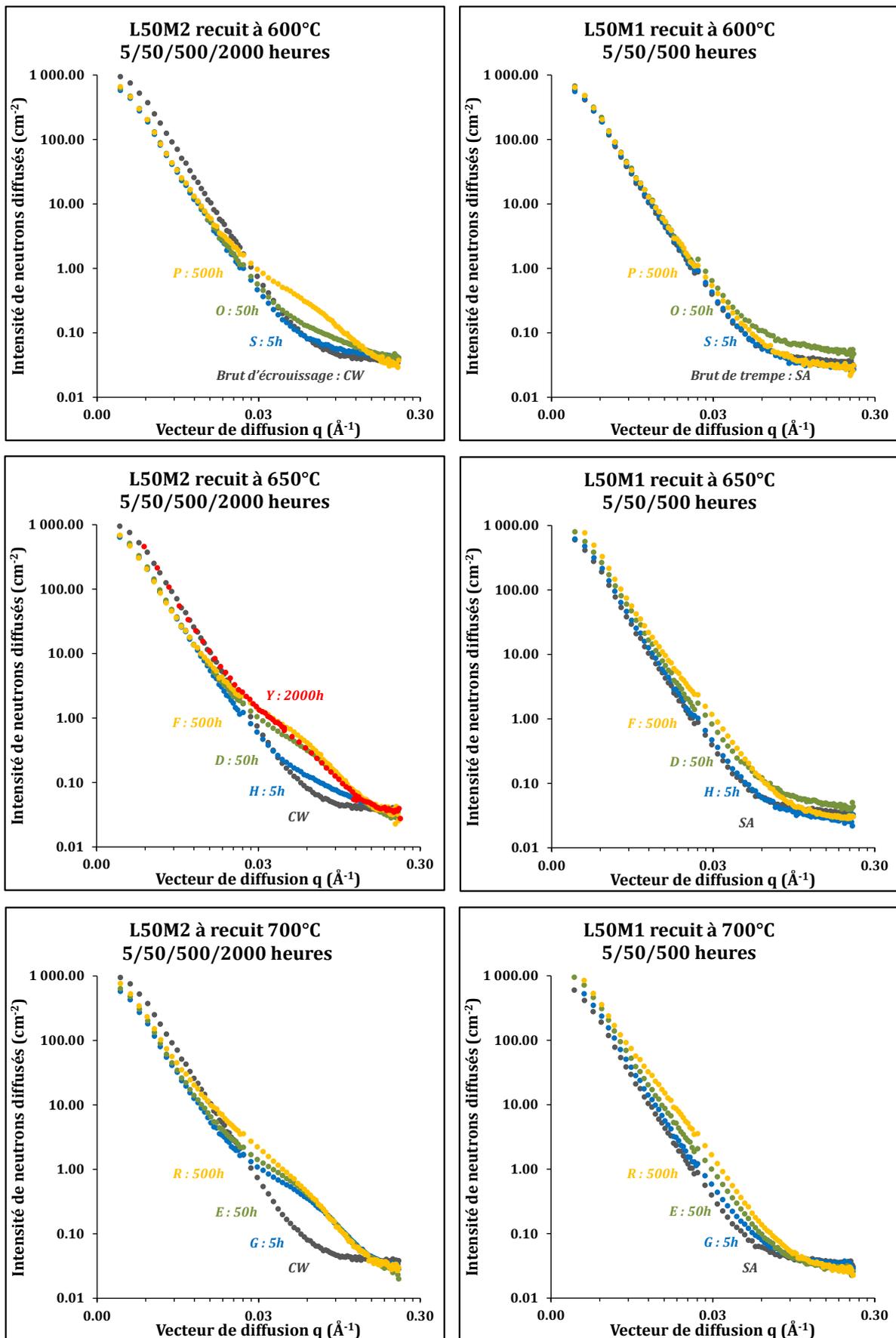
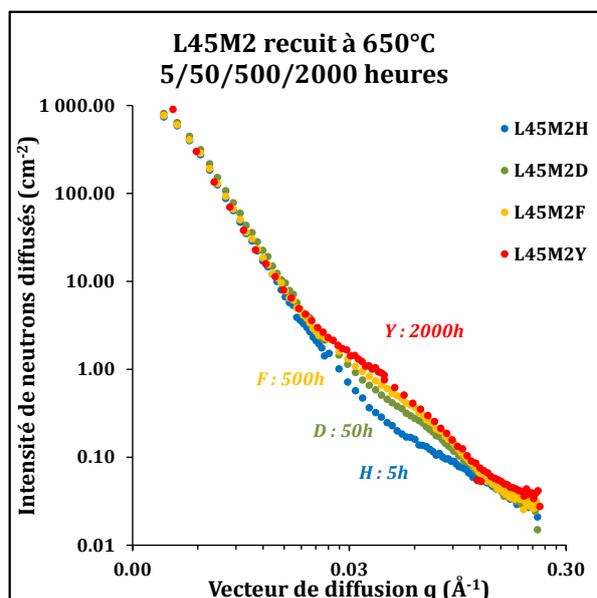
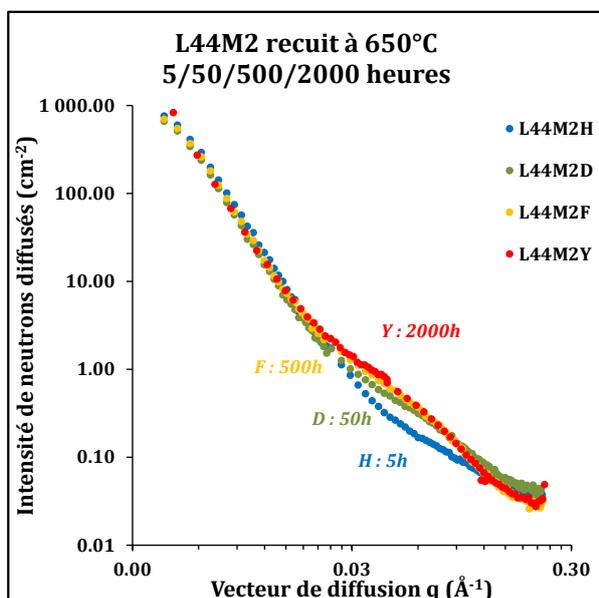
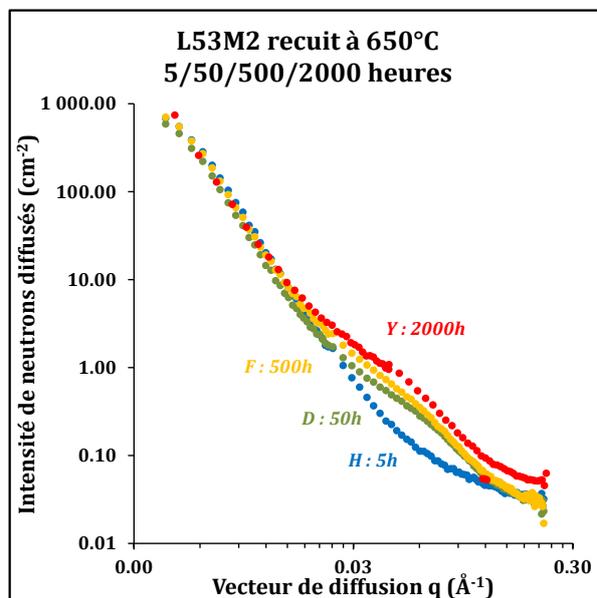
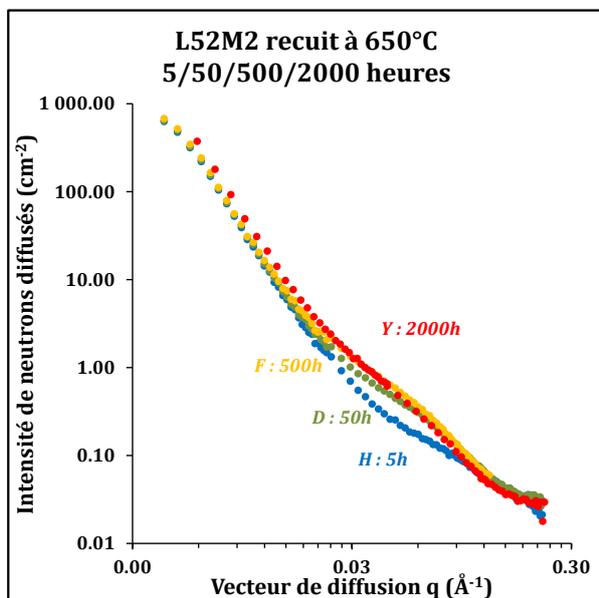
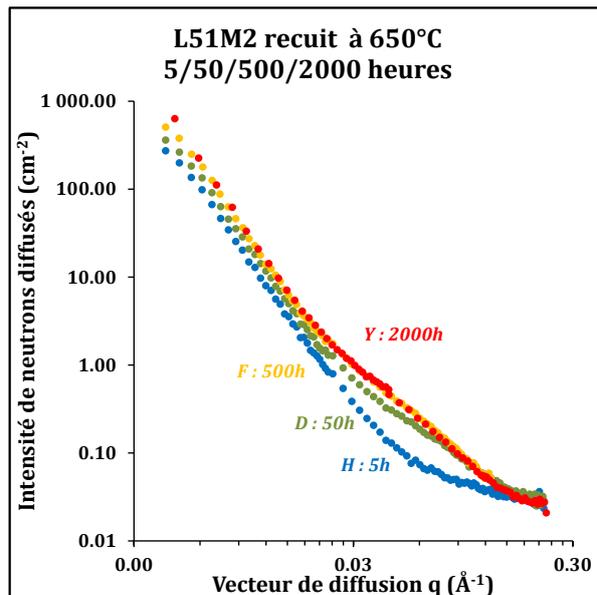
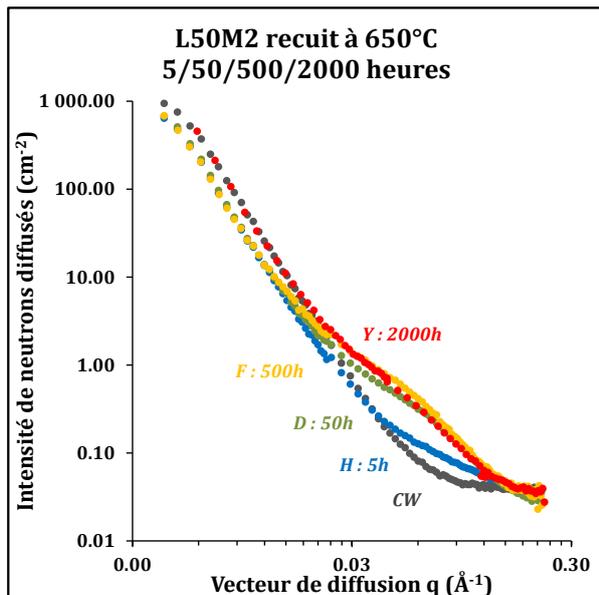


Figure 129 : Courbes d'intensité de diffusion des neutrons en fonction du vecteur de diffusion q pour tous les vieillissements réalisés sur la nuance modèle de référence L50



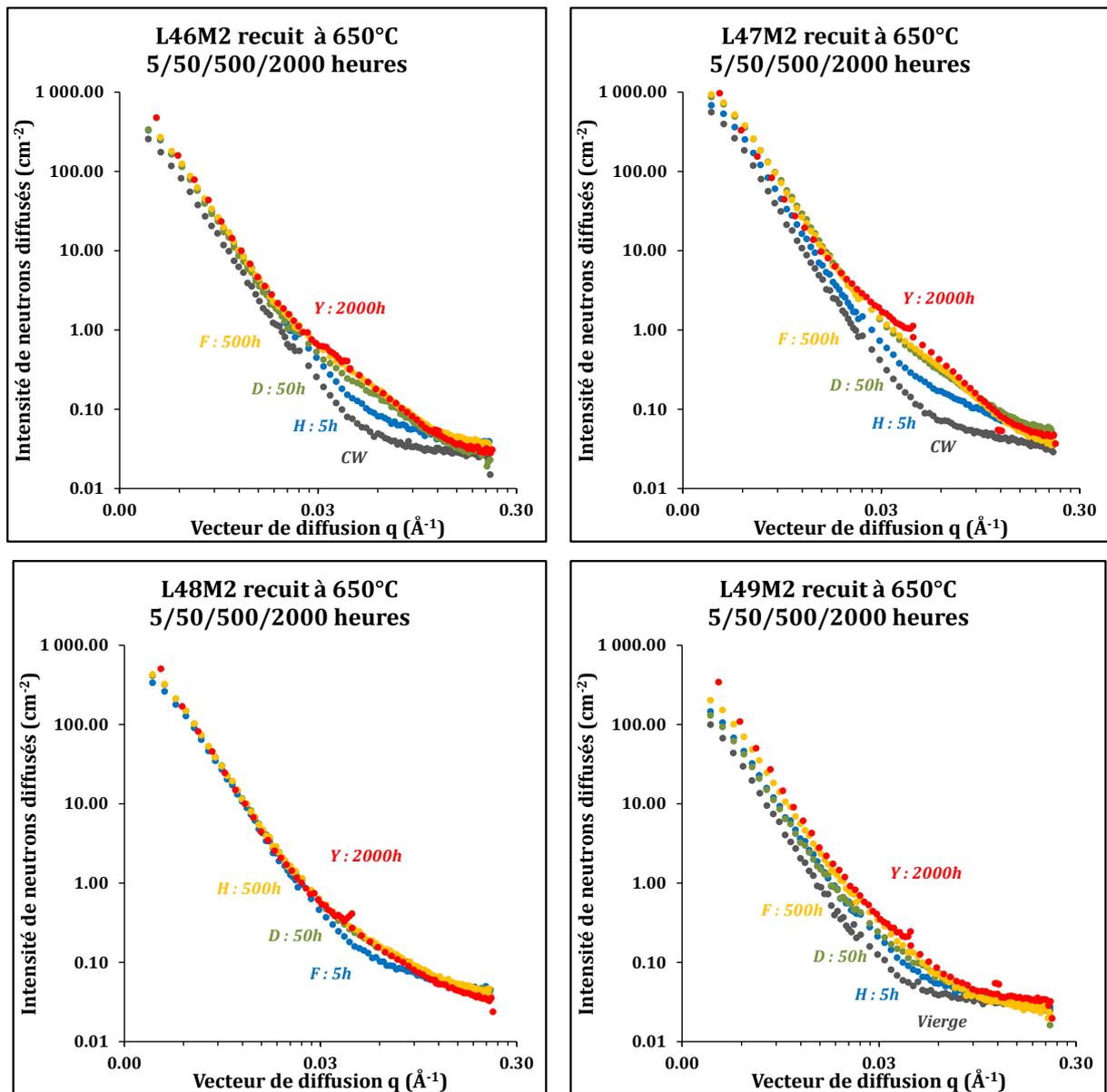


Figure 130 : Courbes d'intensité de diffusion des neutrons en fonction du vecteur de diffusion q pour toutes les nuances écrouies et vieilles à 650°C pendant 5h, 50h, 500h, 2000h.

C.4. COMPORTEMENT MECANIQUE DES ALLIAGES MODELES

Dans cette partie on retrouve un complément de caractérisation mécanique des alliages modèles.

Les histogrammes Figure 131 et Figure 132 donnent les duretés Vickers des matériaux élaborés à l'état M1 (brut de trempe) et écroui (M2). Un écrouissage de 20% entraîne une augmentation de dureté d'environ 100Hv. Cependant, aucune différence significative de dureté entre les alliages n'a été remarquée. La Figure 133 donne toutes les courbes de tractions réalisées sur les alliages modèles.

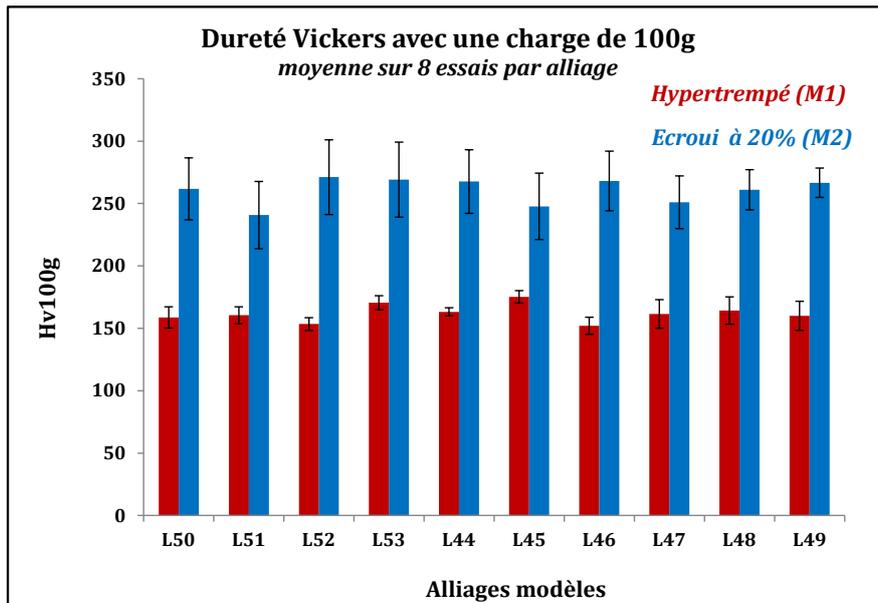


Figure 131 : Dureté Vickers à 100g pour l'ensemble des 10 alliages modèles à l'état brut de trempe (M1) et écrouis à 20% (M2)

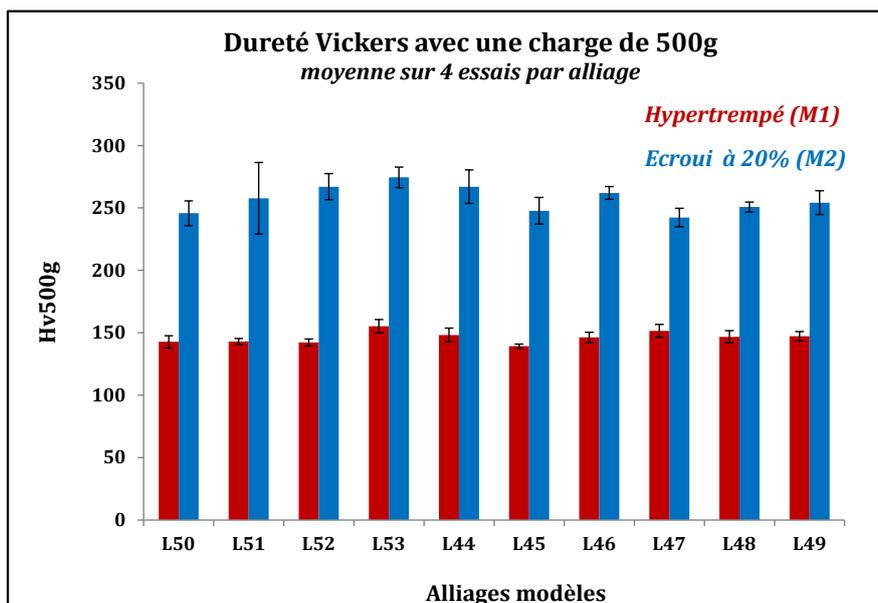
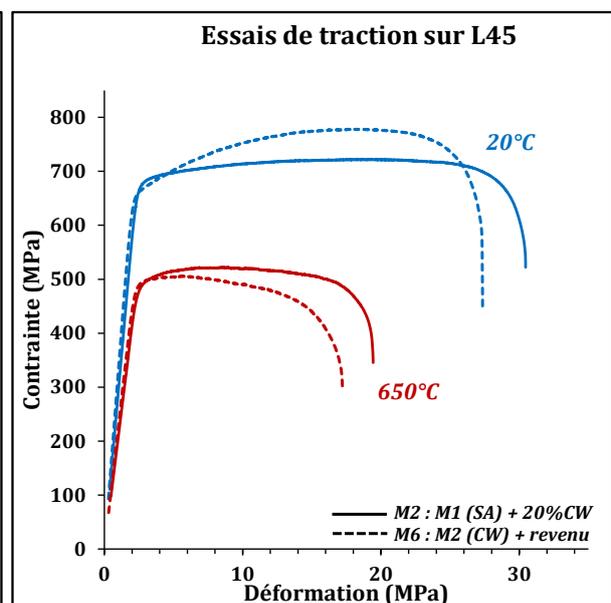
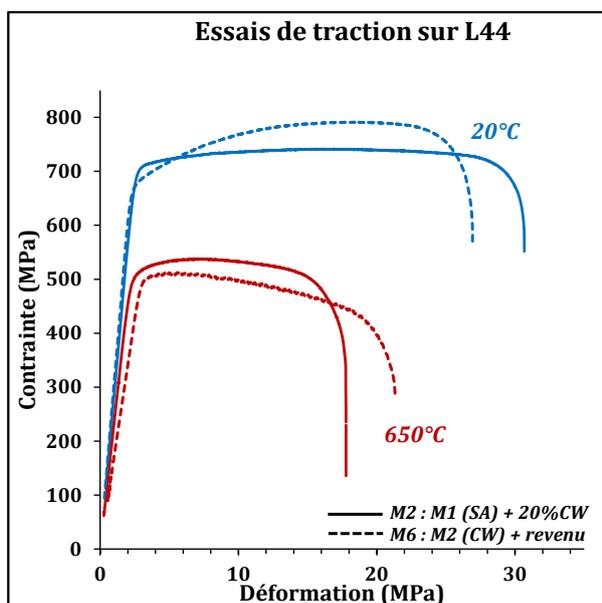
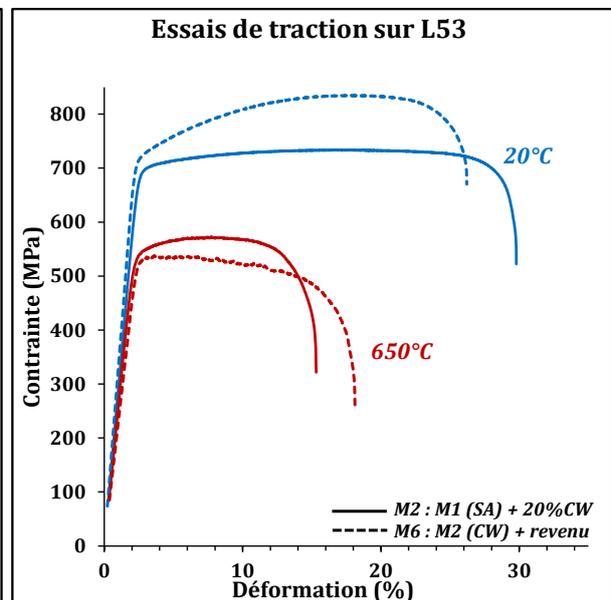
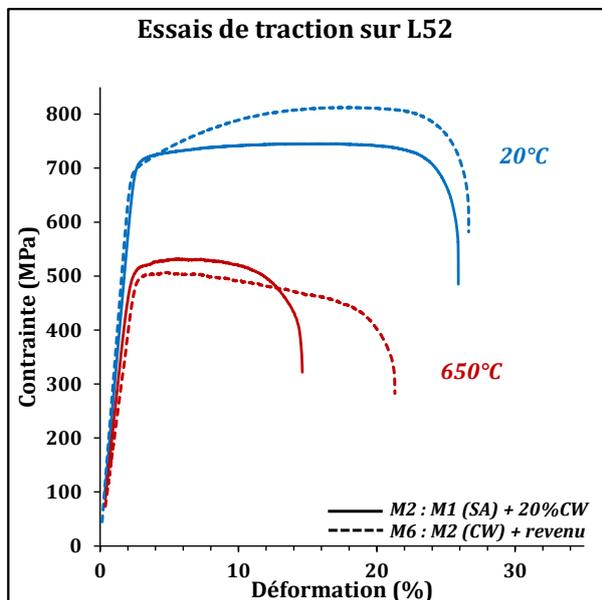
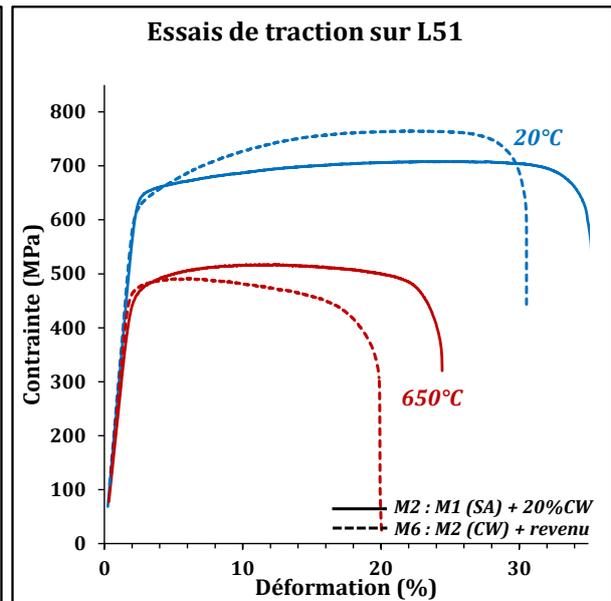
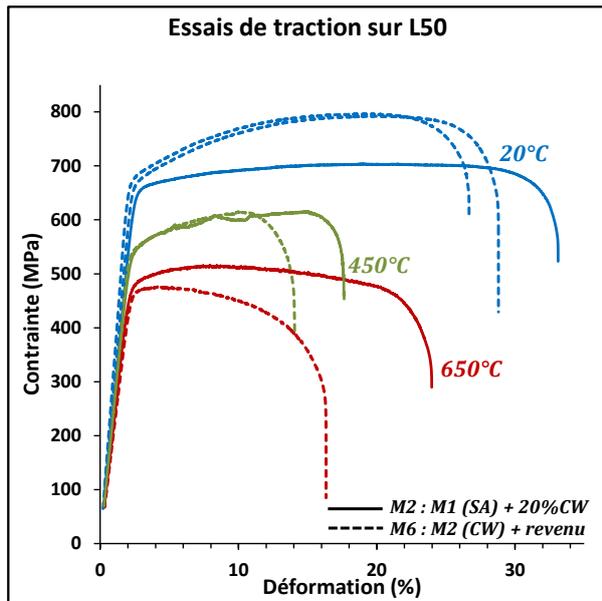


Figure 132 : Dureté Vickers à 500g pour l'ensemble des 10 alliages modèles à l'état brut de trempe (M1) et écrouis à 20% (M2)



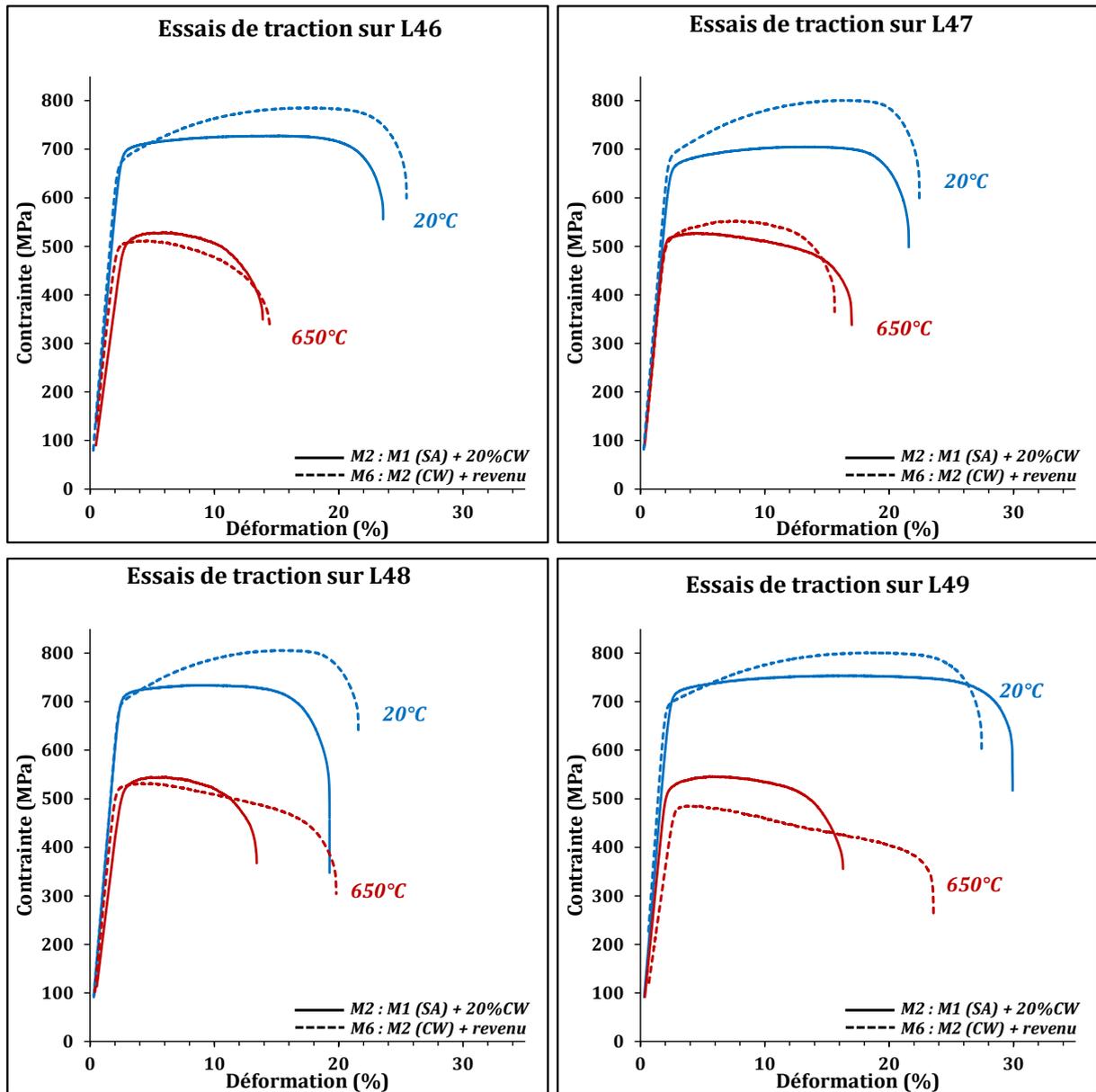


Figure 133 : Courbes de traction de tous les alliages à l'état écroui (M2 : traits pleins) et vieilli à 650°C/50h (M6 : traits pointillés), sollicités à 20°C (traits bleus) et à 650°C (traits rouges).

C.5. POUVOIR THERMO-ELECTRIQUE (PTE)

Dans le Tableau 25, on peut lire l'ensemble des mesures de PTE réalisées dans cette étude. Ce sont pour la majeure partie, les mêmes échantillons qui ont fait l'objet d'une analyse DNPA.

Echantillon	T (°C) de recuit	Temps (h) de recuit	PTE S (nV/K)	Ecart Type	ΔS (nV/K)
Traitements thermiques spécifiques (§ III.3.1.3)					
L50M3	800	24	-364.1	0.3	19.8
L50M3'	800	24	-363.3	0.9	13.0
L47M3	800	24	-338.4	0.2	16.0
L47M3'	800	24	-338.2	0.6	/
L50M0	/	/	-401.9	0.2	/
L47M0	/	/	-366.6	0.2	/
Vieillisements de la nuance modèle de référence L50 après écrouissage (M2 -> M6)					
L50M2	/	/	-384.0	0.3	0
L50M6S	600	5	-369.1	0.2	14.8
L50M6H	650	5	-369.8	0.1	14.2
L50M6G	700	5	-365.7	0.1	18.3
L50M6O	600	50	-367.4	0.1	16.5
L50M6D	650	50	-364.6	0.2	19.4
L50M6E	700	50	-363.6	0.2	20.3
L50M6P	600	500	-363.6	0.1	20.4
L50M6F	650	500	-363.3	0.7	20.6
L50M6R	700	500	-363.2	0.3	20.8
L50M6Y	650	2000	-361.8	0.5	22.2
Vieillisements de la nuance modèle de référence L50 après hypertrempe (M1 -> M6')					
L50M1	/	/	-376.3	0.5	0
L50M6'S	600	5	-367.7	0.4	8.65
L50M6'H	650	5	-367.5	0.3	8.88
L50M6'G	700	5	-369.0	0.1	7.38
L50M6'O	600	50	-368.0	0.3	8.4
L50M6'D	650	50	-368.9	0.1	7.48
L50M6'E	700	50	-365.5	0.2	10.9
L50M6'P	600	500	-367.0	0.3	9.35
L50M6'F	650	500	-366.5	0.5	9.83
L50M6'R	700	500	-363.2	0.3	13.2

Echantillon	T (°C) de recuit	Temps (h) de recuit	PTE S (nV/K)	Ecart Type	ΔS (nV/K)
Vieillisements des nuances modèles après écrouissage (M2 -> M6)					
L51M2	/	/	-392.0	0.2	0
L51M6H	650	5	-379.4	0.1	12.6
L51M6D	650	50	-374.1	0.2	17.9
L51M6F	650	500	-370.8	1.3	21.2
L51M6Y	650	2000	-369.1	1.1	22.9
L52M2	/	/	-375.5	0.3	0
L52M6H	650	5	-357.7	0.1	17.8
L52M6D	650	50	-353.7	0.2	21.9
L52M6F	650	500	-353.7	0.3	21.8
L52M6Y	650	2000	-353.3	0.5	22.2
L53M2	/	/	-384.3	0.1	0
L53M6H	650	5	-370.3	0.2	14.0
L53M6D	650	50	-366.9	0.3	17.5
L53M6F	650	500	-364.2	0.3	20.1
L53M6Y	650	2000	-363.5	1.2	20.8
L44M2	/	/	-384.1	0.4	0
L44M6H	650	5	-362.0	0.1	22.1
L44M6D	650	50	-359.9	0.4	24.2
L44M6F	650	500	-359.2	0.2	24.9
L44M6Y	650	2000	-361.2	4.8	22.9
L45M2	/	/	-372.4	0.2	0
L45M6H	650	5	-352.8	0.2	19.7
L45M6D	650	50	-348.3	0.1	24.1
L45M6F	650	500	-348.0	0.1	24.4
L45M6Y	650	2000	-346.8	0.3	25.6
L46M2	/	/	-384.6	0.4	0
L46M6H	650	5	-367.7	0.2	16.8
L46M6D	650	50	-364.0	0.1	20.6
L46M6F	650	500	-363.0	0.5	21.6
L46M6Y	650	2000	-363.4	0.4	21.2
L47M2	/	/	-354.4	0.2	0
L47M6H	650	5	-341.6	0.1	12.8
L47M6D	650	50	-337.9	0.1	16.5
L47M6F	650	500	-337.9	0.1	16.5
L47M6Y	650	2000	-337.1	0.5	17.3
L48M2	/	/	-352.7	0.1	0
L48M6H	650	5	-339.9	0.1	12.9
L48M6D	650	50	-338.2	0.1	14.5
L48M6F	650	500	-337.9	0.1	14.9
L48M6Y	650	2000	-337.2	0.6	15.5
L49M2	/	/	-376.5	0.2	0
L49M6H	650	5	-364.2	0.1	12.4
L49M6D	650	50	-362.2	0.3	14.4
L49M6F	650	500	-362.6	0.3	13.9
L49M6Y	650	2000	-362.4	0.7	14.1

Tableau 25 : Ensemble des mesures de PTE effectué : 4 mesures réalisées par échantillon

ANNEXE D : DETAIL DES ECHANTILLONS DE CHAQUE CAMPAGNE

Cette annexe détaille sous forme de schémas, les échantillons dans les campagnes d'irradiation Jannus 14, Jannus 15-3 et Jannus 15-4. Les flèches qui relient chaque échantillon indiquent les effets sur le gonflement, mis en avant par la comparaison de leur comportement sous irradiation.

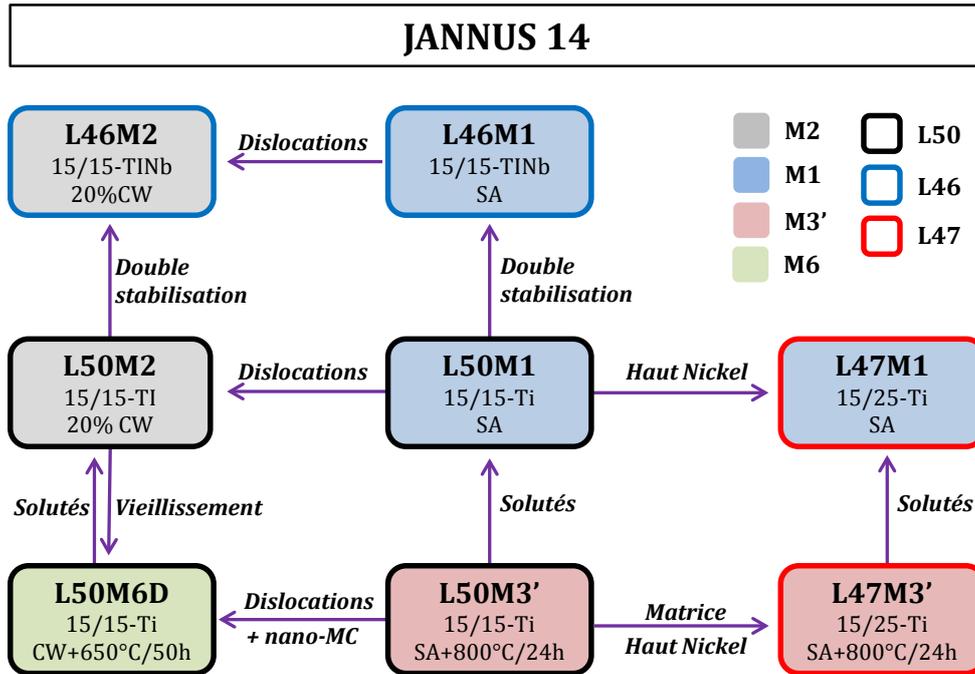


Figure 134 : Schéma des échantillons engagés dans la campagne J14 et effets mis en lumière par la comparaison de leur comportement sous irradiation.

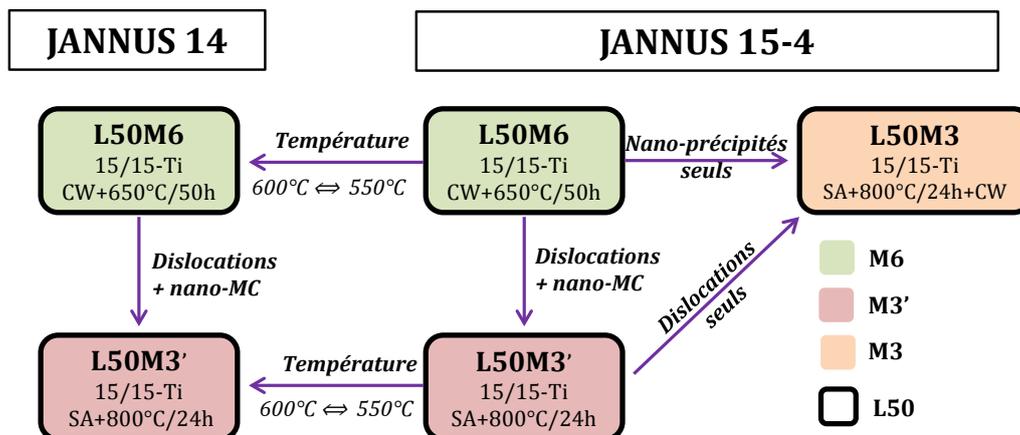


Figure 135 : Schéma des échantillons engagés dans la campagne J15-4 et effets mis en lumière par la comparaison de leur comportement sous irradiation.

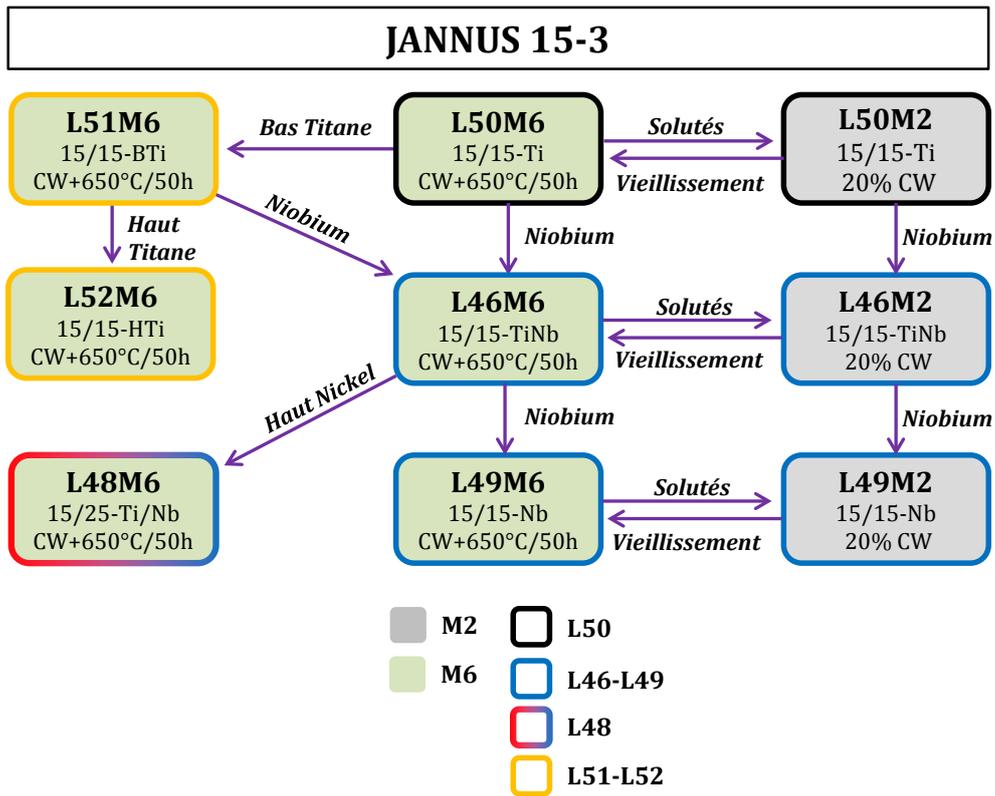


Figure 136 : Schéma des échantillons engagés dans la campagne J15-3 et effets mis en lumière par la comparaison de leur comportement sous irradiation.

ANNEXE E : « RATE THEORY »

Des modèles destinés à décrire l'évolution microstructurale sous irradiation ont été développés dans la littérature. Différentes synthèses ont été effectuées par Sizmann [222], Mansur [151], Was [6] ou Golubov [223]. Elles sont présentées partiellement dans cette partie et aideront à comprendre les microstructures obtenues après irradiation.

E.1. THEORIE DE LA CINETIQUE CHIMIQUE

La formation, la croissance ou la dissolution d'agrégats de défauts ponctuels tels que les cavités, les boucles ou les précipités, sont la conséquence de la diffusion des défauts ponctuels et de leur réaction avec ces agrégats. Elles dépendent également des concentrations moyennes C_i et C_v des défauts ponctuels (respectivement des interstitiels et des lacunes).

Les concentrations sont le résultat d'une compétition entre la production de défauts ponctuels et leur disparition par recombinaison et absorption dans des puits. L'évolution de C_v et de C_i (m^{-3}) peut être modélisée de la façon simplifiée suivante dans le cadre de la théorie de la cinétique chimique (rate theory)

$$\frac{dC_v}{dt} = K_0 - K_{iv}C_iC_v - K_{vs}C_vC_s \quad (35)$$

$$\frac{dC_i}{dt} = K_0 - K_{iv}C_iC_v - K_{is}C_iC_s \quad (36)$$

K_0 ($m^{-3}.s^{-1}$) est le terme de création des défauts ponctuels par irradiation. Dans un modèle simple, on considère qu'autant d'interstitiels que de lacunes sont générés lors d'une cascade d'irradiation. Donc K_0 est le même pour les deux équations. Le deuxième terme rend compte de la recombinaison des paires de Frenkel avec K_{iv} ($m^3.s^{-1}$) la constante cinétique associée à ce mécanisme. Il est également identique pour les deux équations. K_{vs} ou K_{is} , de mêmes unités, sont les constantes associées à la capture, respectivement des lacunes et des SIA par les puits de type s . Enfin, C_i , C_v et C_s sont les concentrations moyennes, respectivement, des interstitiels, des lacunes et des puits de type s . Tout défaut cristallin peut être considéré comme un puit. C'est un lieu où les défauts ponctuels s'annihilent. Il existe des défauts linéiques comme les dislocations, ou surfaciques comme les joints de grains ou la surface des agglomérats (précipités, cavités, boucles).

Les constantes cinétiques sont définies ci-dessous (37/38) où D_i et D_v ($m^2.s^{-1}$) sont les coefficients de diffusion, supposés homogènes, des interstitiels et des lacunes. Les constantes de piégeage $K_{\alpha s}$ dépendent de la force de puit $k_{\alpha s}^2$ associée au puit s pour le défaut ponctuel α . Cette force dépend elle-même d'une efficacité de piégeage notée $Z_{\alpha s}$ (sans unités). Les expressions de l'ensemble de ces valeurs pour différents types de puit sont données dans le Tableau 26. Les forces des puits de nano-précipités sont calculées de la même façon que celles des cavités (disparition des défauts ponctuels à la surface).

$$K_{iv} = 4\pi(D_i + D_v)r_{iv} \quad \text{avec } r_{iv} \text{ le rayon de capture} \quad (37)$$

$$K_{\alpha s} = \frac{k_{\alpha s}^2 D_{\alpha}}{C_s} \quad \text{avec } \alpha = i \text{ ou } v \quad (38)$$

Puit : s	$k_{\alpha s}^2$	$Z_{\alpha s}$
Cavité: c /Précipité : p	$4\pi R_{c/p} Z_{\alpha c/p} C_{c/p}$	1
Dislocation : d	$\rho_d Z_{\alpha d}$	$\frac{2\pi}{\ln[1/(r_{\alpha p} \sqrt{\alpha \rho_d})]}$
Boucle: l	$2\pi R_l Z_{\alpha l} C_l$	$\frac{2\pi}{\ln[8R_l/r_{p\alpha}]}$
Joint de grains : g	$\frac{6(5 + \sqrt{21})Z_{\alpha g}}{d_g^2}$	$\frac{k_{sc} d_g}{5 + \sqrt{21}}$

R_c : Taille des cavités
 R_l : Taille des boucles
 C_c : Densité de cavités
 C_l : Densité de boucles
 ρ_d : Densité de dislocations
 $r_{\alpha p}$: Rayon de capture
 d_g : Taille de grains
 k_{sc} : force de puit d'un cristal (absence de joint de grain)

Tableau 26 : Forces $k_{\alpha s}^2$ et efficacités $Z_{\alpha s}$ des puits s vis-à-vis des défauts ponctuels α (SIA ou lacunes) [6].

Sur la Figure 137 est donné un schéma illustrant les solutions du système d'équations (35/36). Cette résolution est présentée pour une assez faible température et une faible densité constante de puits. On observe plusieurs régimes (A, B, C et D) suivant la prépondérance de chaque terme du système d'équations. Les constantes de temps τ_i délimitent ces différents régimes. Les différents régimes sont détaillés ci-dessous.

- **A/** pour $t < \tau_1$: Le premier terme est dominant. Les SIA et les lacunes sont produits en quantité égale dans la matrice : Paires de Frenkel (PF).
- **B/** pour $\tau_1 < t < \tau_2$: La recombinaison des paires de Frenkel contrebalance leur production. Les SIA et les lacunes sont donc toujours présents en concentration égale dans le matériau ($C_i = C_v$) avec $dC_{\alpha}/dt = 0$. On parle de régime stationnaire de recombinaison. La recombinaison entre défauts produits à proximité nécessitant peu de sauts atomiques, ce mécanisme intervient avant l'annihilation aux puits.
- **C/** pour $\tau_2 < t < \tau_3$: L'évolution microstructurale est dominée par le piégeage des défauts interstitiels dans les puits. Les concentrations C_v et C_i ne sont plus égales. On observe un excès de lacunes par rapport aux interstitiels. Comme constaté précédemment, la différence d'évolution de concentration des SIA et des lacunes ne réside que dans le troisième terme du système d'équations (35/36). Lorsque $D_i > D_v$ à concentration égale, les interstitiels sont plus vite absorbés par les puits que les lacunes. Le nombre de lacunes augmente car la recombinaison diminue.

Pour les puits biaisés, $K_{vs} \neq K_{is}$. Cette différence de taux de capture vient d'une différence d'efficacité de capture : $Z_{is} \neq Z_{vs}$. On parle alors de biais B_s d'un puit s . C'est l'affinité qu'a un puit s à piéger davantage un type de défaut ponctuel par rapport à l'autre. Il a différentes définitions mathématiques ; la plus récente est donnée équation (39). Les dislocations et les boucles de dislocations sont des puits identifiés pour leur biais en faveur des interstitiels [82], [83]. Les SIA sont davantage éliminés dans ces puits que les lacunes. Cependant on peut également imaginer des puits biaisés en faveur des lacunes.

C'est par exemple le cas de cavités autour des quelles sont venues ségréger des impuretés avec un rayon atomique important [158].

$$B_s = \frac{Z_{is} - Z_{vs}}{Z_{vs}} \quad [90], [223], [224] \quad (39)$$

- D/ pour $t > \tau_3$: On parle de régime stationnaire dominé par les puits. Les flux de lacunes et de SIA éliminés dans les puits sont égaux ($dC_a/dt = 0$). Autrement dit, $k_{is}^2 D_i C_i = k_{vs}^2 D_v C_v \Leftrightarrow K_{is} C_i C_s = K_{vs} C_v C_s$.

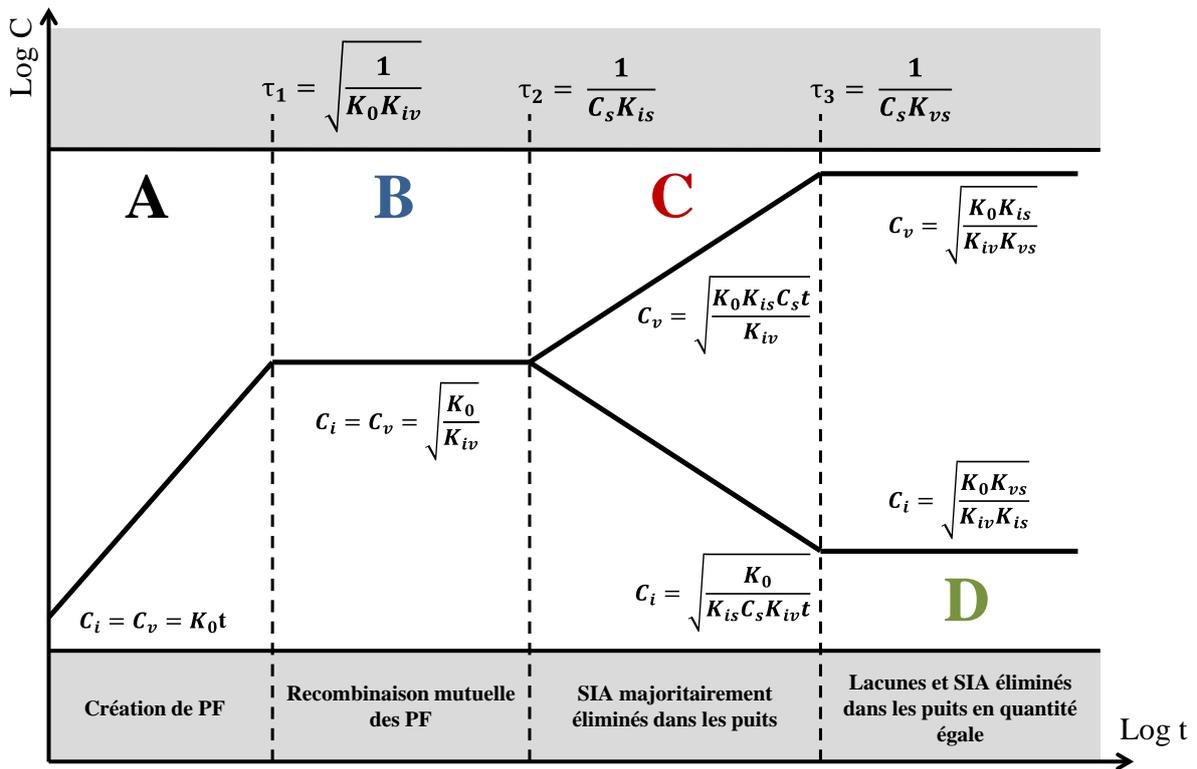


Figure 137 : Schéma des solutions des équations (35/36) modélisant l'évolution sous irradiation des défauts ponctuels C_i et C_v en fonction du temps à basse température et pour une faible densité de puits : reproduit à partir de [6], [222].

E.2. APPLICATION DE « LA RATE THEORY » AU GONFLEMENT

Tous les paramètres microstructuraux affectent le gonflement d'un alliage à travers leur effet sur C_v et C_i . Le taux de gonflement est simplement la différence de flux net de SIA et de lacunes qui arrivent sur une cavité. En remplaçant les expressions des concentrations de DP (Figure 137) dans bilan de flux, Mansur propose une expression du taux de gonflement pour les deux régimes stationnaires [151]:

$$\text{Taux de gonflement :} \quad \dot{S} = 4\pi R_c^2 C_c \dot{R}_c \quad (40)$$

$$\text{Régime de recombinaison (B):} \quad \dot{R}_c = \frac{\Omega}{R_c} \sqrt{\frac{D_i D_v K_0}{Z_{id} Z_{vd} R}} \frac{\sqrt{Q_i Q_v (Z_{id} Z_{vc} - Z_{vd} Z_{ic})}}{\sqrt{(1 + Q_i)(1 + Q_v)}} \quad (41)$$

$$\text{Régime de puits (D):} \quad \dot{R}_c = \frac{\Omega}{R_c} \frac{K_0 Q_i Q_v (Z_{id} Z_{vc} - Z_{vd} Z_{ic})}{Z_{id} Z_{vd} \rho_d (1 - Q_i)(1 - Q_v)} \quad (42)$$

$$\text{Rapport des forces de puits :} \quad Q_\alpha = \frac{k_{\alpha d}^2}{k_{\alpha c}^2} \quad (43)$$

En supposant que les cavités sont des puits non biaisés ($Z_{ic} = Z_{vc} = 1$) (Tableau 26), on retrouve la conclusion précédemment énoncée (§ I.3.3.5) : c'est le biais des dislocations $(Z_{id} - Z_{vd})/Z_{vd}$ qui est responsable de la croissance des cavités en régime stationnaire dominé par les puits (42) \dot{R}_c diminue aussi avec la densité totale des puits [21].

Wolfer propose aussi une expression du taux de germination I des cavités [77], [84], [225]:

$$I = 2(6\pi^2 \Omega)^{1/3} D_v^{eff} (\Delta C_v \bar{C}_v^{eq})^2 \left[\sum_{x=2}^{+\infty} \frac{\exp[\Delta G(x)/kT]}{x^{1/3} Z_{vc}} \right]^{-1} \quad (44)$$

Où $\Delta G(x)$ est l'énergie d'activation pour la formation d'un germe de x lacunes et ΔC_v est la sursaturation lacunaire $C_v - C_v^{eq}$. Grace à cette expression, on peut montrer que le taux de germination des cavités diminue quand la diffusion des lacunes D_v^{eff} augmente [77], [84].

E.3. DETERMINATION DU REGIME DANS NOS EXPERIENCES

Pour savoir dans quel régime évolue la microstructure des échantillons irradiés dans cette étude, les constantes de temps τ_1 , τ_2 et τ_3 ont été calculées en fonction de différentes variables (Figure 138 et Figure 139). Les expressions données sur la Figure 137 ont été utilisées.

Le Tableau 27 indique chaque valeur de paramètre utilisée pour les calculs de courbes, quand celle-ci n'est pas la variable du graphique. Le taux de dommage K_0 et la température sont ceux des expériences réalisées à JANNUS et le taux de dislocations est fixé pour correspondre à un acier austénitique recristallisé. Les valeurs de R_p et C_p (rayon et densité de précipités) rendent compte d'une nano-précipitation formée lors d'un vieillissement de 50h à 650°C sur la nuance L50 (L50M6D).

K_0 (dpa.s ⁻¹)	2,4x10 ⁻³	R_p (nm)	2	D_{v0} (s.m ⁻²)	6x10 ⁻⁵	D_{v0} : Constante de diffusion des lacunes D_{i0} : Constante de diffusion des SIA E_{mi} : Energie de migration des SIA E_{mv} : Energie de migration des lacunes
T (°C)	600	a (nm)	0,358	D_{i0} (s.m ⁻²)	8x10 ⁻⁷	
ρ_d (m ⁻²)	10 ¹²	r_{pi} (nm)	7	E_{mi} (eV)	0,45	
C_p	5x10 ²²	r_{pv} (nm)	5	E_{mv} (eV)	1,35	

Tableau 27 : valeurs utilisées pour le calcul des Figure 138 et Figure 139.

Les grandeurs liées à la migration des défauts ponctuels (colonne de droite) reprennent celles déterminées par C. Pokor dans sa thèse pour simuler le comportement de l'acier 316Ti par dynamique d'amas [65], [226]. Cependant, ces paramètres sont très sensibles à des variations de composition et des écarts importants peuvent être constatés entre les auteurs [77], [131], [227].

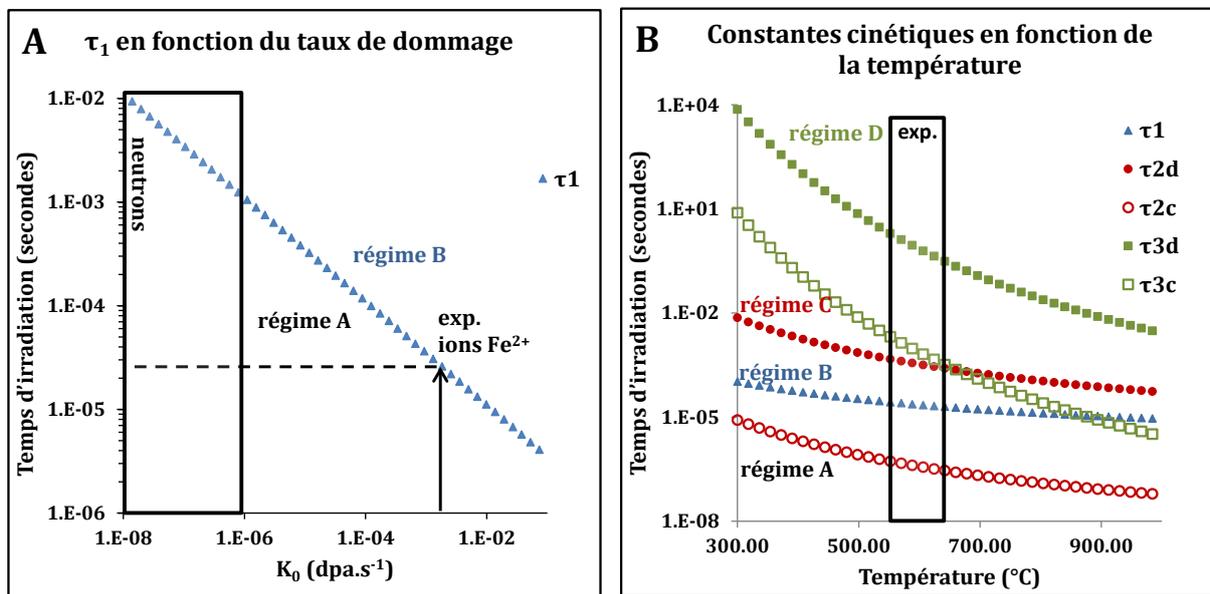


Figure 138 : Constantes de temps définissant les différents régimes, en fonction (A) du taux de dommage (B) de la température d'irradiation.

Sur la Figure 138A, τ_1 est représenté par des triangles bleus en fonction du taux de dommage K_0 . Il marque le début du régime de recombinaison (B sur la Figure 137). Celui-ci est atteint très tôt ($\approx 50 \mu\text{s}$) pour des K_0 imposés par des irradiations aux ions. Il arrive plus tardivement ($\approx 5\text{-}10 \text{ ms}$) lors d'une irradiation aux neutrons.

Une augmentation de température augmente la mobilité des défauts ponctuels et contribue à diminuer les constantes de temps. C'est ce qui est observé sur la Figure 138B. τ_1 est toujours représenté avec des triangles bleus. Les ronds rouges représentent τ_2 et les carrés verts τ_3 . Les constantes τ_2 et τ_3 ont été calculées en considérant séparément les puits comme étant des précipités/cavités (τ_{2c} et τ_{3c} : marques vides), ou comme étant des dislocations (τ_{2d} et τ_{3d} : marques pleines). En présence des deux types de puits, c'est la constante de temps la plus faible qui fixe le régime. Il ressort de ce graphique que même avec un état métallurgique recristallisé, le régime stationnaire dominé par les puits (régime D sur la Figure 137) est très vite atteint à 600°C, en quelques secondes.

Sur les Figure 139A et Figure 139B sont représentées les constantes de temps en considérant respectivement les puits comme étant des dislocations (τ_{2d} et τ_{3d}) et comme étant des cavités/précipités (τ_{2c} et τ_{3c}). Il apparaît sur la Figure A qu'un échantillon recristallisé (SA) passe successivement par les 4 régimes décrits précédemment. Néanmoins, si l'échantillon est écroui (CW) et possède donc une densité de dislocations plus élevée, τ_1 peut devenir supérieur à τ_2 . Cela signifie qu'il n'y a à nouveau pas de régime de recombinaison (régime B). Dans la littérature, on parle de haute densité de puits. Quand $\tau_1 = \tau_2$, la densité est qualifiée d'intermédiaire [6], [222] ; dans le calcul présenté, elle serait égale à $\rho_d = 10^{13} \text{ m}^{-2}$ ou $C_c = 5 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ dans le cas de nano-précipités de 2 nm comme puits dominants.

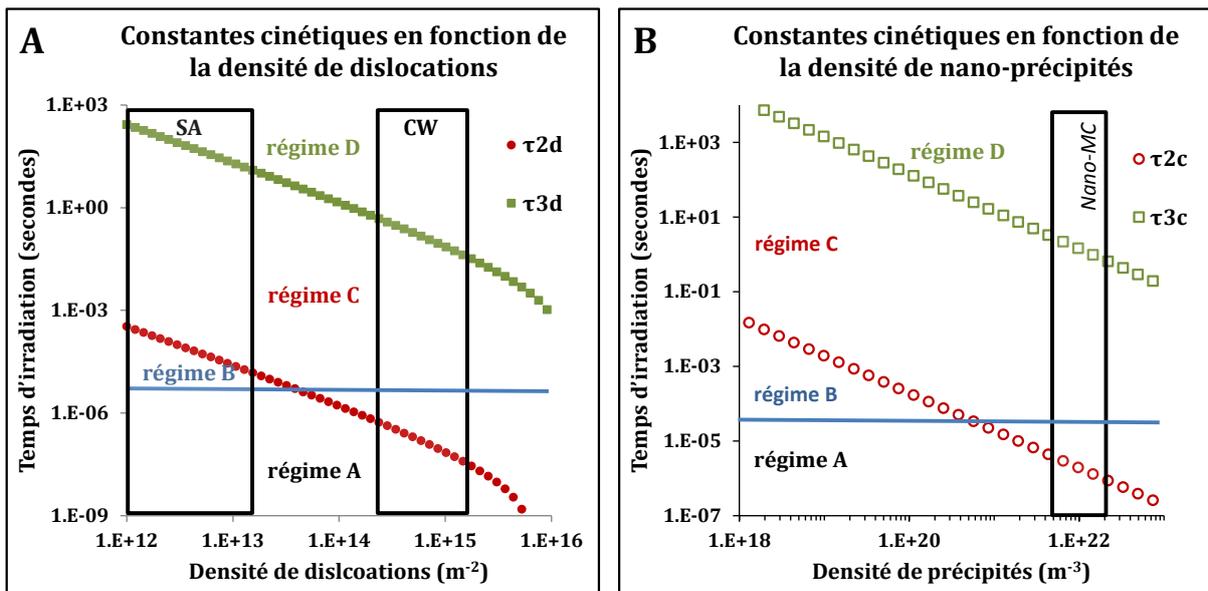


Figure 139 : Constantes de temps définissant les différents régimes en fonction (A) de la densité de dislocations (B) de la densité de cavités (équivalent à des nano-précipités).

De manière générale, entre 550°C et 650°C, températures concernées par cette étude, le régime stationnaire dominé par les puits (régime D) est toujours atteint en moins de 10 secondes, et ceci quel que soit l'état métallurgique de l'acier.

A ces hautes températures et en régime D, c'est l'expression (42) qui donne le taux de croissance des cavités. Dans ce cas, le système d'équations (45/46) donne alors les solutions suivantes pour la concentration des défauts ponctuels.

$$C_v = \frac{K_0}{K_{vs}C_s} = \frac{K_0}{\sum_s k_{vs}^2 D_v} \quad (45)$$

$$C_i = \frac{K_0}{K_{is}C_s} = \frac{K_0}{\sum_s k_{is}^2 D_i} \quad (46)$$

ANNEXE F : IRRADIATIONS IN-SITU A L'IVEM

**“Development of Radiation damage During In-Situ Kr²⁺ Irradiation of Fe-Ni-Cr Model
Austenitic Steels”**

Ref : M. Desormeaux, B. Rouxel et al., *JNM*, vol. 475, pp. 156-167, 2016



Development of radiation damage during in-situ Kr^{++} irradiation of Fe–Ni–Cr model austenitic steels



M. Desormeaux ^{a, c, *}, B. Rouxel ^b, A.T. Motta ^c, M. Kirk ^d, C. Bisor ^a, Y. de Carlan ^b, A. Legris ^e

^a DEN-Service d'Etudes des Matériaux Irradiés, CEA, Université Paris-Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette, France

^b DEN-Service de Recherches Métallurgiques Appliquées, CEA, Université Paris-Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette, France

^c Department of Mechanical and Nuclear Engineering, Pennsylvania State University, University Park, PA 16802, USA

^d Electron Microscopy Center, Materials Science Division, Argonne National Laboratory, Argonne, IL 60439, USA

^e Unité Matériaux et Transformations (UMET), UMR CNRS 8207, Université Lille 1, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 October 2015

Received in revised form

7 March 2016

Accepted 7 April 2016

Available online 11 April 2016

Keywords:

In-situ

Ion-irradiation

Austenitic alloys

Dislocation loops

ABSTRACT

In situ irradiations of 15Cr/15Ni–Ti and 15Cr/25Ni–Ti model austenitic steels were performed at the Intermediate Voltage Electron Microscope (IVEM)-Tandem user Facility (Argonne National Laboratory) at 600 °C using 1 MeV Kr^{++} . The experiment was designed in the framework of cladding development for the GEN IV Sodium Fast Reactors (SFR). It is an extension of previous high dose irradiations on those model alloys at JANNuS-Saclay facility in France, aimed at investigating swelling mechanisms and microstructure evolution of these alloys under irradiation [1]. These studies showed a strong influence of Ni in decreasing swelling. In situ irradiations were used to continuously follow the microstructure evolution during irradiation using both diffraction contrast imaging and recording of diffraction patterns. Defect analysis, including defect size, density and nature, was performed to characterize the evolving microstructure and the swelling. Comparison of 15Cr/15Ni–Ti and 15Cr/25Ni–Ti irradiated microstructure has lent insight into the effect of nickel content in the development of radiation damage caused by heavy ion irradiation. The results are quantified and discussed in this paper.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Austenitic stainless steels have been used as fuel cladding in fast-neutron reactors for decades. These materials offer very good required properties such as formability, weldability, compatibility with sodium, corrosion resistance and very good mechanical properties at the service temperature (400° C–700° C). Nevertheless, austenitic steels are limited by void swelling under irradiation. This phenomenon, discovered in 1967 by Refs. [2], causes dimensional changes [3,4] and embrittlement [5] of fuel assemblies which have to be replaced more frequently.

In the framework of the GEN IV Sodium Fast Reactors, the CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique, French Atomic Energy Commission) has been investigating the swelling mechanism of austenitic steels in order to develop new materials, more resistant to dimensional changes, for its future Sodium Fast Reactor (SFR)

ASTRID. Currently, the most optimized steel is a 15Cr/15Ni alloy (named AIM1) stabilized with titanium and used in the cold-worked condition. In order to understand the microstructural mechanisms behind the swelling phenomenon, several model alloys derived from AIM1, with different metallurgical states and chemical compositions, have been studied after ion-irradiation by [1]. Swelling under irradiation is dependent on various factors, such as the dislocation density [6–8], precipitates [7,9,10] and the chemical elements in solid solution [11–13].

Two model alloys, 15Cr/15Ni and 15Cr/25Ni, both stabilized with titanium, have been irradiated in-situ at the Intermediate Voltage Electron Microscope (IVEM)-Tandem Facility (Argonne National Laboratory) with 1MeV Kr^{++} ions. Those two model alloys had already shown different swelling behaviour after Fe^{2+} [2 MeV] ion-irradiation to 180 dpa_{KP} [1]. The objective of this work is to better understand the effect of nickel on the microstructural evolution of austenitic steels under irradiation at low doses.

* Corresponding author. DEN-Service d'Etudes des Matériaux Irradiés, CEA, Université Paris-Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette, France.

E-mail address: marc.desormeaux@gmail.com (M. Desormeaux).

2. Experimental

2.1. Samples description

The experimental materials 15Cr/15Ni–Ti and 15Cr/25Ni–Ti used in this study are model alloys developed from the industrial alloy AIM1. The experimental materials, made by Rouxel [1], are shaped by rolling in a way to obtain a microstructure close to the industrial alloy AIM1 (see Fig. 1). The composition of the ingots was measured after casting by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES). The major constituents are given in Table 1. The main difference between those two model alloys is the higher Ni/Fe ratio in 15Cr/25Ni–Ti. Rouxel et al. have described the different stages of the fabrication process and have analyzed the final microstructure. In both model alloys, the grain size is between 20 and 60 μm , precipitates are phosphides in the matrix, (Ti,Mo)C in the matrix and at grain boundaries, and $M_{23}C_6$ at grain boundaries.

In order to study the effect of nickel in solid solution on the microstructure evolution during ion-irradiation, both model materials were aged at 800° C during 24 h after solution annealing. The microstructure is recrystallized and the matrix is solute-depleted. The choice of ageing conditions is based on selective dissolution experiments and time-temperature-precipitation (TTP) diagrams in order to precipitate solutes such as titanium or chromium [14,15]. Because this treatment eliminates the effect of dislocation microstructure (both alloys are similar), and the effect of solutes as well as radiation induced precipitation (because elements have been precipitated out), the specific role of the Ni-rich matrix can be more clearly separated and directly studied.

Samples are 3 mm diameter TEM foils, about 100 μm thick, electropolished to electron transparency on both faces with a solution of 5% perchloric acid and 95% methanol.

2.2. IVEM experiment

Ion irradiations were performed in a Hitachi A-9000 transmission electron microscope operating at 300 kV at the IVEM-Tandem Facility (Argonne National Laboratory). The samples were irradiated with Kr^{++} ions at 1 MeV with a flux equal to 6.25×10^{15} ions $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$.

In the IVEM facility, the ion beam is oriented 30° from the microscope axis. The specimens were tilted between 5° and 20° from the electron beam in order that they can be simultaneously irradiated by the ion beam and viewed using the electron beam. The g002 direction spot, close to [110] zone axis, was used for imaging. Both samples were observed using this same diffraction contrast.

A SRIM calculation shows that the displacement damage profile varies very little with respect to the incident angle of the ion beam when the angle is lower than 30°.

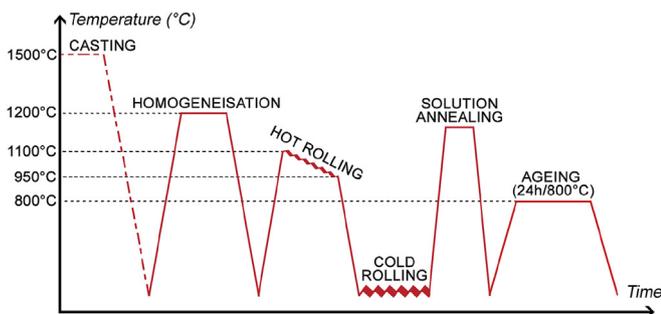


Fig. 1. Fabrication process diagram of the model alloys in this study.

Table 1

Chemical composition for major constituents of model materials as measured by ICP-OES. Units in weight percent (except for*, units in ppm).

Alloy	Fe	C*	N*	Cr	Ni	Ti	Mo
15Cr/15Ni–Ti	Bal.	950	49	14.3	16	0.42	1.5
15Cr/25Ni–Ti	Bal.	900	34	14.4	25.1	0.42	1.5

Before the experiments, the samples were heated to $600 \pm 3^\circ \text{C}$ by a warming resistance in the sample holder. The irradiation temperature was chosen to reach the maximum swelling conditions. The maximum peak temperature is between 525 and 550° C for austenitic steels irradiated with neutrons [16]. Since the dose rate caused by 1 MeV Kr^{++} is much higher than that of fast neutrons, there is less time for thermal diffusion in between displacement events. Increasing the temperature accelerates the diffusion of point defects and allows time for microstructure evolution processes to take place, thus compensating for the higher dose rate. Accordingly, a temperature shift was calculated to allow an equivalent number of thermal jumps per dpa to occur in ion irradiation as in neutron irradiation. Following [4], the peak swelling temperature for a damage rate on the order of $10^{-3} \text{ dpa}_{\text{Kr}} \text{ s}^{-1}$ is approximately 600° C, which is in accordance with experimental results [17–19].

Post irradiation characterization was performed at Penn State University using either a JEOL 2010F field emission microscope or a JEOL 2010 LaB6 microscope. Those two equipments operate at 200 kV.

2.3. Thickness measurements

In order to determine the density of defects in both samples, the thickness of the areas observed and irradiated at the IVEM were measured post-irradiation using electron energy loss spectroscopy (EELS). The EELS log ratio method and convergent beam electron diffraction (CBED) method are described in the literature [20–23]. The EELS method can be used when the sample thickness is comparable to or lower than the value of the inelastic mean free path of plasmons in the material.

The inelastic mean free path of the 15Cr/25Ni–Ti was estimated using both CBED and EELS methods on a 15Cr/25Ni–Ti non-irradiated sample. The equipment used for this experiment was a JEOL 2010F field emission microscope in STEM mode. The size of the condenser aperture, the EELS entrance aperture and the value of the camera length were chosen to yield a convergence semi-angle equal to 5.2 mrad and a collection semi-angle equal to 42.8 mrad.

The CBED measurement (see Fig. 2A) yields a thickness of $142 \pm 7 \text{ nm}$ for the non-irradiated sample at the location studied. The analysis of the electron energy loss spectrum (see Fig. 2B) recorded on the same area gives an inelastic mean free path of plasmons value equal to $110 \pm 11 \text{ nm}$ [23]. propose an empirical formula to determine the value of the inelastic mean free path, which depends on the values of the collection angle, the convergent angle and the density of the material. The calculated value of the inelastic mean free path of plasmons is 112 nm, which is very close to the experimental value.

The EELS profiles of 15Cr/15Ni–Ti and 15Cr/25Ni–Ti areas of interest (AOI) are shown in Fig. 2C and Fig. 2D, respectively. These AOI correspond to the regions observed during the irradiation experiment performed at the IVEM. The analysis of those spectra gives a thickness of $150 \pm 15 \text{ nm}$ for the 15Cr/15Ni–Ti AOI and 430 nm for the 15Cr/25Ni–Ti AOI. Although several point measurements were performed in the 15/25 area of interest and all of

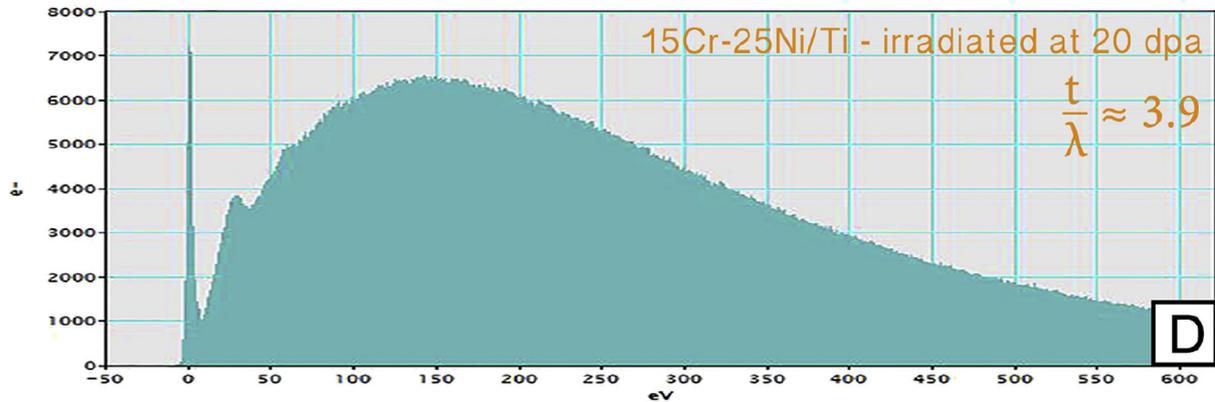
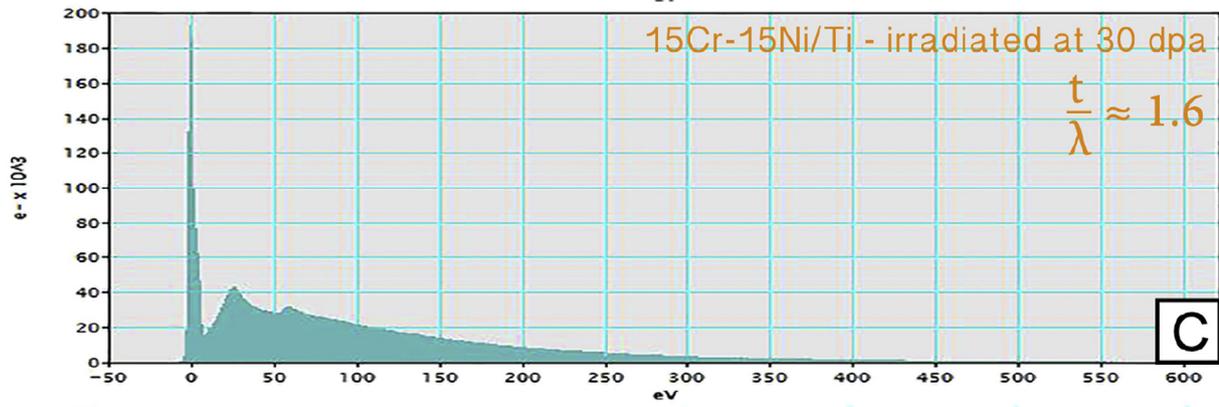
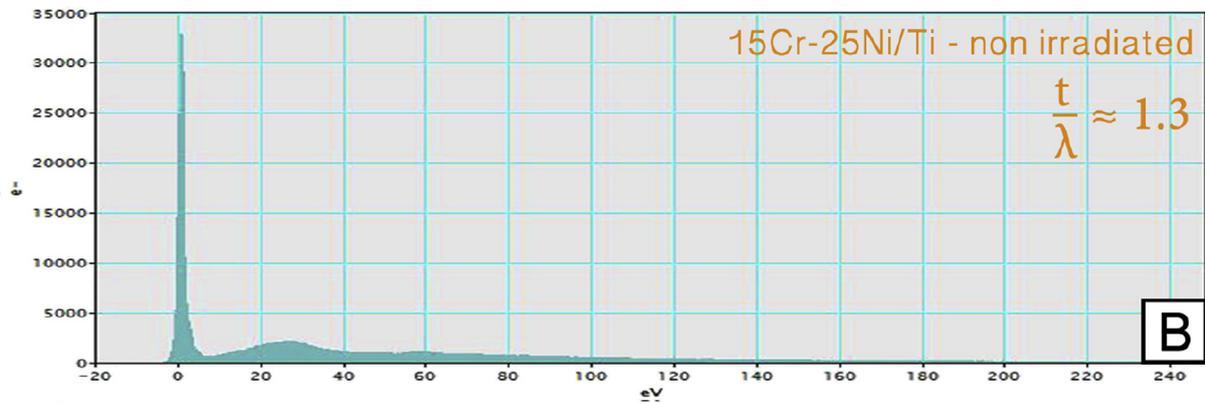
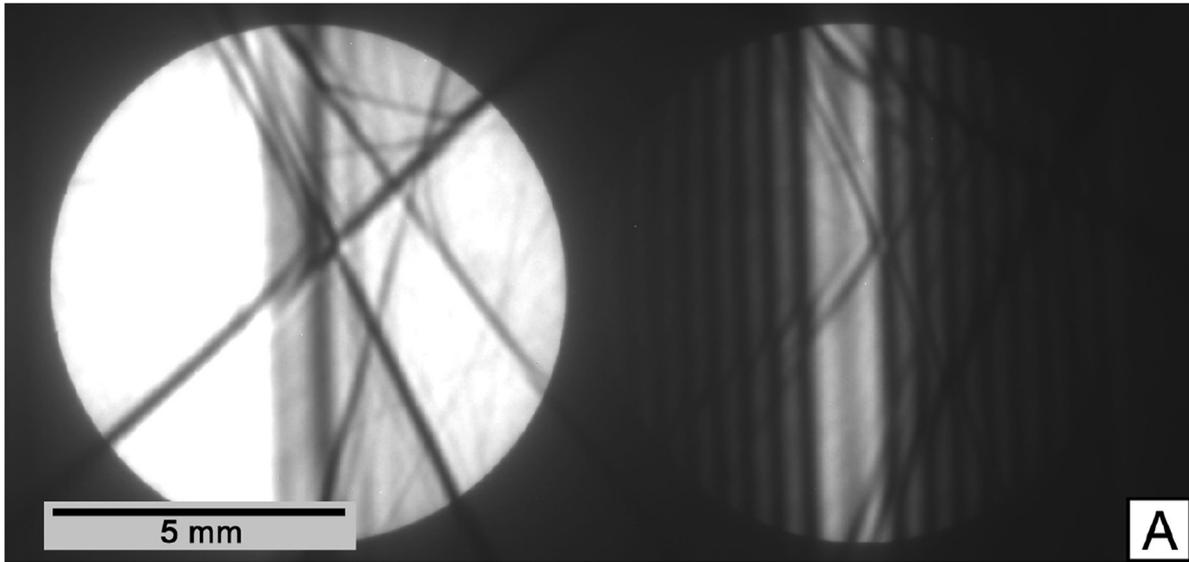


Fig. 2. (A) CBED pattern of a non-irradiated 15Cr/25Ni-Ti sample; (B) EEL spectrum of the area from where the CBED pattern was captured; (C) EEL spectrum of the 15Cr/15Ni-Ti irradiated area of interest (AOI); (D) EEL spectrum of the 15Cr/25Ni-Ti irradiated AOI.

them give a thickness close to 430 nm, this thickness value does not seem realistic. The EELS method is not reliable for the 15/25 sample because its thickness is much higher than the inelastic mean free path. The incident electrons have several interactions with the crystal and the thickness measurement is overestimated. Thus, because the contrasts observed on the micrographs are good, we consider that the thickness value for the 15Cr/25Ni–Ti sample could be between 200 and 300 nm.

2.4. Dose calculation

The damage profile of displacement per atoms (dpa) created by ion irradiation was computed for a flux of Kr^{++} at 1 Me V using SRIM. The damage profile is considered to be the same for the two different alloys. The model used is the modified Kinchin and Pease quick damage estimate with the parameters recommended by [24]: displacement threshold energy equal to 40 eV and lattice and surface binding energy equal to 0 eV. The irradiation damage was calculated using the following formula:

$$dpa_{KP} = \frac{x \cdot \Phi \cdot t \cdot \mathcal{M}}{\rho \cdot \mathcal{N}_A} \quad (1)$$

where:

- x : damage value computed with SRIM [$\text{dpa}_{KP} \text{ ion}^{-1} \text{ m}^{-1}$]
- Φ : ion flux [$\text{ions m}^{-2} \text{ s}^{-1}$]
- t : time [s]
- \mathcal{M} : sample molar mass [kg mol^{-1}]
- ρ : volumetric mass [kg m^{-3}]
- \mathcal{N}_A : Avogadro number [atoms mol^{-1}]

The dose rate profile is given in Fig. 3. Since the thickness of the 15/15 specimen is approximately equal to 150 nm, the average dose rate is equal to $1.2 \pm 0.2 \times 10^{-3} \text{ dpa}_{KP} \text{ s}^{-1}$. In the 15/25 specimen, the AOI is thicker. The average dose rate estimated for thickness between 200 nm and 300 nm is $1.1 \pm 0.3 \times 10^{-3} \text{ dpa}_{KP} \text{ s}^{-1}$.

In order to compare the size of defect depending on the irradiation dose for both materials, the dose rate chosen for both specimens is $1.2 \pm 0.2 \times 10^{-3} \text{ dpa}_{KP} \text{ s}^{-1}$. Using these calculations,

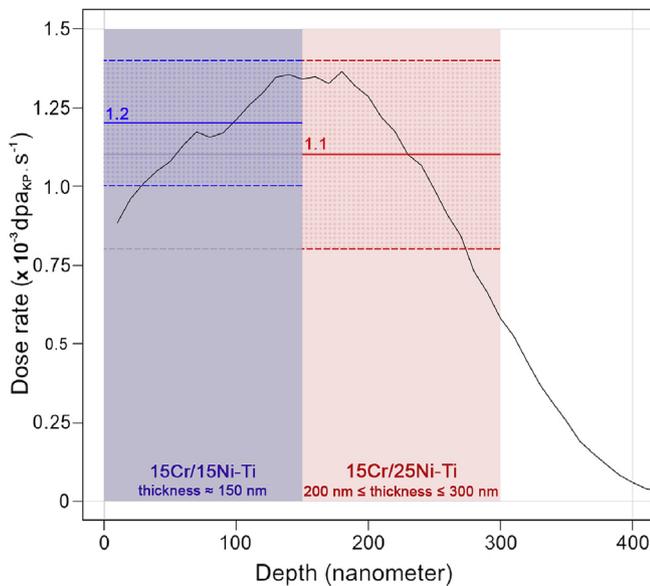


Fig. 3. Dose rate profile calculated using SRIM.

the 15/15 alloy was irradiated to a maximum dose of 30 dpa_{KP} and the 15/25 to 20 dpa_{KP} at a temperature of 600° C .

During irradiation, both samples were observed near the [110] zone axis using the same diffraction contrast ($g002$) in 2-beam conditions.

2.5. Statistical density processing

All the statistical densities were processed using the function *bkde* (package *KernSmooth*) of the R software [29]. Density estimation consists of a smoothing operation. There is a trade-off between bias in the estimate and the variability of the estimate: large bandwidths (equivalent to bin size) produce smooth estimates that may hide local features of the density; small bandwidths may introduce spurious bumps into the estimate. The *bkde* function gives a binned approximation to the ordinary kernel density estimate. Linear binning is used to obtain the bin counts (every 1 nm). For each diameter value where the density has to be estimated, the kernel is centered on that value and the heights of the kernel at each datapoint are summed, using a kernel bandwidth equal to 2 nm. This sum, after a normalization, is the corresponding density estimation. An example of density estimation for the 15/15 specimen at 1.08 dpa_{KP} is shown in Fig. 4.

3. Results

3.1. Development of dislocation loops

In both specimens, the main irradiation defects observed were defect clusters at low doses and dislocation loops at higher doses. The defect clusters became visible at relatively low doses ($< 1 \text{ dpa}_{KP}$). At the beginning, small “black-dots” are visible, which are interpreted as small unresolved defect clusters. These defect clusters are frozen in the material, in contrast with the defect clusters observed in feritic alloys which were mobile under irradiation [25]. The density of “black-dots” increases with dose and they become elliptical, with a “coffee bean” contrast. As the loop diameter increases, these loops may coalesce with each other forming a dislocation network (this occurs at doses above $\sim 1 \text{ dpa}_{KP}$ for the 15Cr/15Ni–Ti and above $\sim 1.6 \text{ dpa}_{KP}$ for the 15Cr/25Ni–Ti) even while more small defect clusters become visible. Thus, it is possible to separate the loop evolution into three phases: nucleation (Fig. 5A), growth (Fig. 5B–D) and the coalescence. The coalescence of dislocation loops is shown by color arrows in Fig. 5: the two loops pointed by red arrows in Fig. 5B coalesce in one loop in Fig. 5C. This process is repeated in Fig. 5C, D and E by yellow and blue arrows. This coalescence process leads to a dense dislocation network

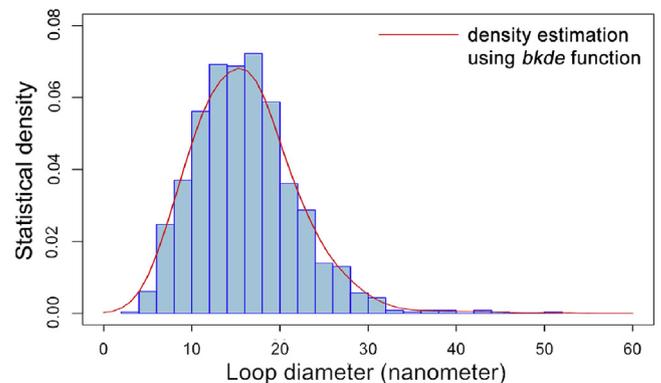


Fig. 4. Histogram of loop diameter and density estimation for the 15Cr/15Ni–Ti specimen at 1.08 dpa_{KP} . 1151 loops were measured in this case.

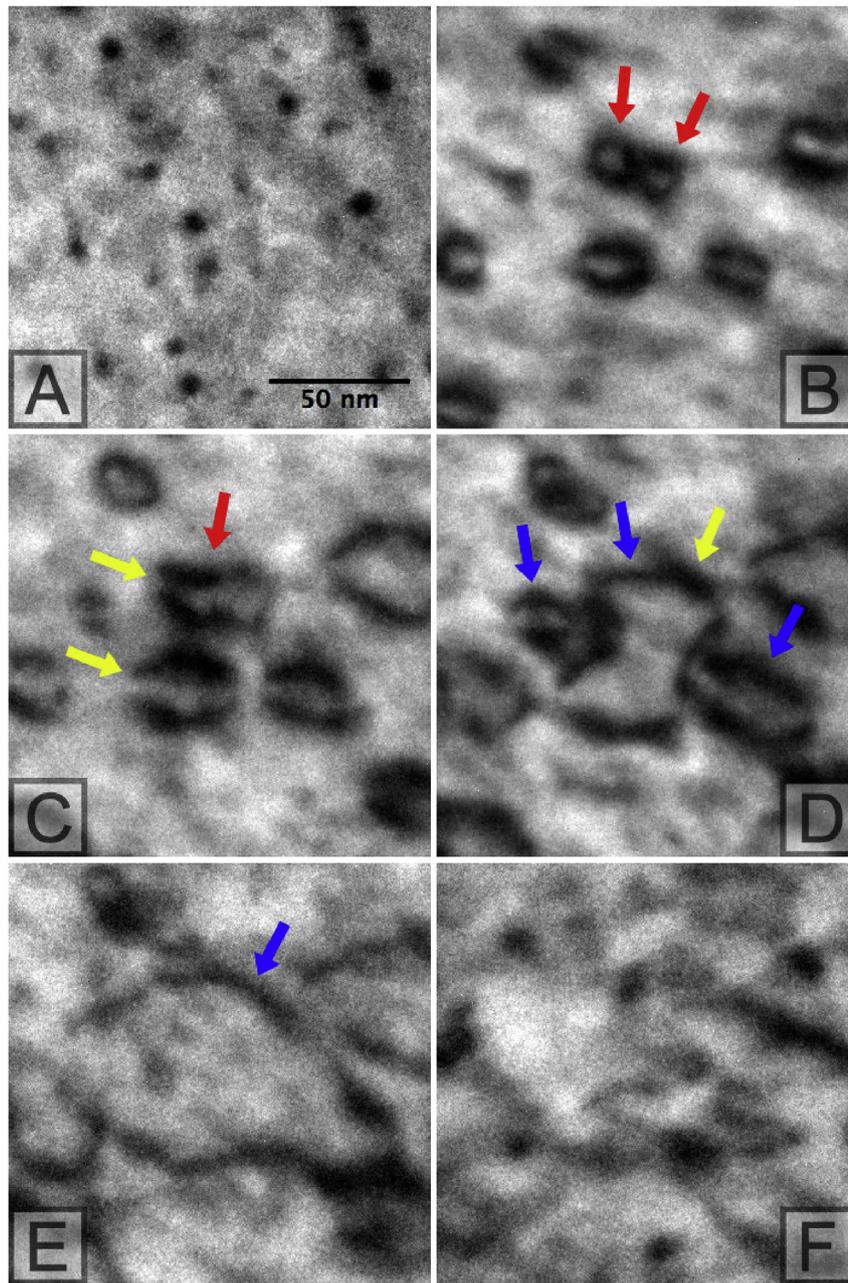


Fig. 5. Evolution of dislocation loops in the 15Cr/25Ni–Ti specimen at (A) 1.08 dpa_{KP}; (B) 1.62 dpa_{KP}; (C) 2.16 dpa_{KP}; (D) 2.71 dpa_{KP}; (E) 3.25 dpa_{KP}; (F) 4.33 dpa_{KP}.

which can absorb smaller dislocation loops (see Fig. 11D.1 and 11.E.1). When this step is attained, it becomes increasingly difficult to identify the dislocation loops as such.

The saturation and coalescence of dislocation loops were previously observed by [26] in neutron-irradiated austenitic steels between 5 and 10 dpa_{KP}. The size and the density of loops will be discussed in the following paragraphs. We also note that cavities were observed in thin regions of both model materials at 20 dpa_{KP} and higher doses.

3.2. Habit planes of dislocation loops

For both alloys, the same dislocation loops are observed. Dislocation loops were observed in two habit planes: {111} and

{110} planes. Most loops appear elliptical, likely as a result of their habit plane being tilted with respect to the observation axis. Those loops should be circular because this shape minimizes the loop energy. Figs. 6 and 7, respectively, show the apparent shape of circular loops in the {111} and {110} planes when the foil is tilted near the [110] zone axis. Circular loops in {111} planes could be seen along three configurations and circular loops in {110} planes could be seen along four configurations.

The majority of the loops observed in both alloys (> 95%) were identified as in Fig. 8 by comparison with loop schematic as located on {111} planes. The visible loop orientations were categorized and the angle of their major axis relative to the specimen orientation were measured. As seen in Fig. 8, the angle between {111} edge-on loops and the [002] direction should be 35.26°, whereas the angles

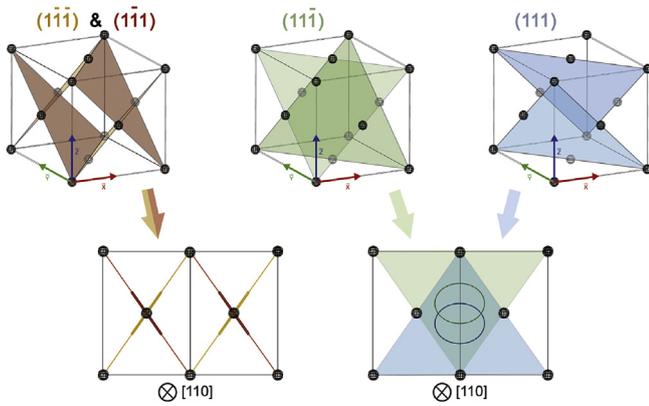


Fig. 6. {111} habit planes of dislocation loops.

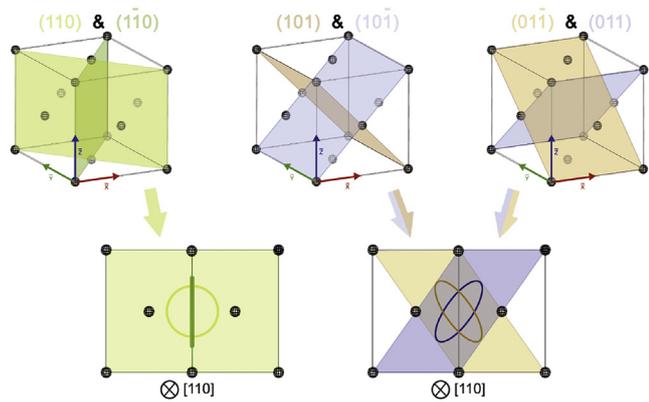


Fig. 7. {110} habit planes of dislocation loops.

measured were between 36° and 37°. Moreover, the major axis of elliptical loops is orthogonal to the diffraction vector g_{002} and the ratio between the major and minor axis of these loops is close to the theoretical value ($3/2 \approx 1.22$).

As shown in Fig. 9, ({110} loop schema), some dislocation loops lie in {110} planes: elliptical loops are oriented 35° with respect to the diffraction vector [27]. has pointed out that stable interstitial or vacancy clusters and dislocation loops in f.c.c material can be either glissile in {110} planes ($\vec{b} = (1/2)\langle 110 \rangle$) or sessile in {111} planes ($\vec{b} = (1/3)\langle 111 \rangle$). We expect that the dislocation loops formed here have these Burgers vectors, although this was not confirmed by g.b. analysis during irradiation. This microstructure development is in agreement with previous observations in the literature which have reported the formation of faulted {111} loops which after growing and reacting with other loops, rotate to the {110} perfect loops [28,26]. The high irradiation temperature in this study may enhance the kinetics for this evolution. In this study, the majority of loops are observed in {111} planes, but it was not confirmed if they were faulted or not.

3.3. Size of dislocation loops

Even though the nature of dislocation loops appears to be similar in the two model alloys, the kinetics of formation of those defects is different. Fig. 10 shows the evolution of two areas in the 15Cr/15Ni–Ti and 15Cr/25Ni–Ti specimens at five different doses. It is clear that the nucleation of loops appears much earlier in the 15/15 sample. In the 15/15 specimen, the first stable “black dots” were observed at a dose around 0.15 dpa_{KP} whereas they are observed at a dose around 0.75 dpa_{KP} in the 15/25 specimen. Some unstable black dots were observed in the 15/25 sample between 0.3 and 0.8 dpa_{KP} (defects appeared and disappeared) but stable defect formation is only seen at higher doses. This suggests that an elimination mechanism occurs for those unstable defects.

During the experiment at the IVEM, defect-denuded zones were observed at 1 dpa_{KP} for both specimens. These zones were a few micrometers wide from the edge of the foil. This suggests that the free surfaces of the foil are strong sinks for point defects formed by irradiation preventing the formation of clusters in the thin regions of the sample.

The size of defects was measured from the micrographs using ImageJ. The defect size is equal to its diameter: if the defect is a “black dot”, its size corresponds to its mean diameter; if the defect

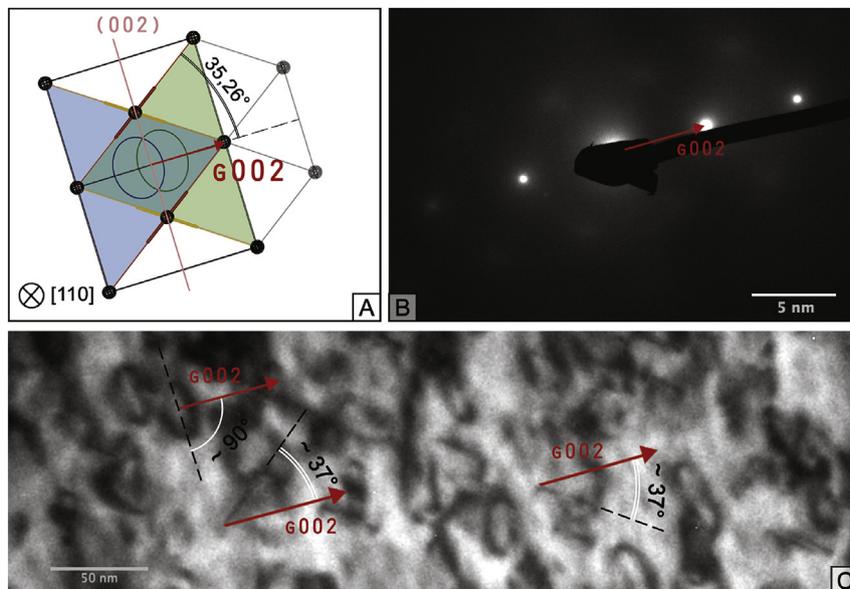


Fig. 8. {111} dislocation loops in 15Cr/15Ni–Ti specimen at 2,16 dpa_{KP}

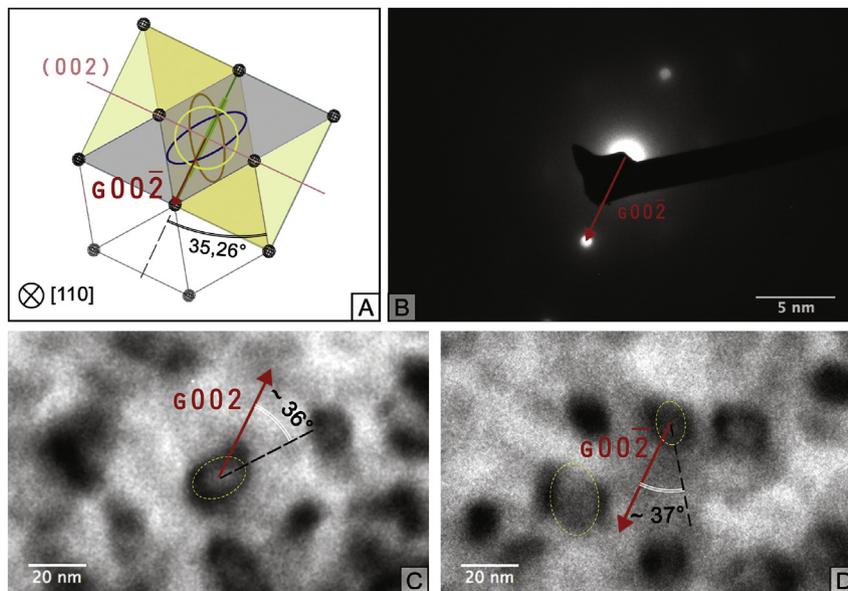


Fig. 9. [110] dislocation loops in 15Cr/25Ni–Ti specimen at 1,62 dpa_{KP}.

is an elliptical loop, its size corresponds to the length of the major axis, which corresponds to the diameter of the circular loop in the {111} planes. If the defect is an edge-on loop, its size is the length of the visible segment. The number of defects measured at each dose was on the average higher than 500 for the 15/15 specimen and higher than 300 for the 15/25 specimen. The number of defects counted reached more than a thousand when the density of defects was very high. Statistical analysis of defect densities as function of dose is needed to show the results properly as the amount of data is substantial.

The mean loop size is plotted for both alloys in Fig. 11A and the statistical size distributions of dislocation loops are plotted in Fig. 11B, C and D. It is clear that loop growth is delayed in the 15Cr/25Ni–Ti alloy. At very low doses (< 2 dpa_{KP}), the distributions are concentrated because all the defects are small and have not yet coalesced. For both alloys, all loop distributions spread when the dose increases because dislocation loops increase and new loops appear continuously. Despite the spreading loop size distribution, it is fairly clear that the nucleation of defects occurs later in the 15Cr/25Ni–Ti alloy. The defect size evolution in the high Ni alloy is delayed by about 1 dpa relative to the low Ni alloy (see Fig. 11A), the two defect size distributions becoming similar at higher doses. In Fig. 11A, the growth rate of dislocation loops (as measured by the slope of the average loop size with dose) appears lower in the 15/15 alloy than in the 15/25 alloy. However, one must be careful in interpreting these results: for doses higher than 1 dpa_{KP} for the 15/15 alloy, and doses higher than 2 dpa_{KP} for the 15/25 alloy, many loops have already coalesced with other small loops. The number of loops measured between 1 and 2 dpa_{KP} is significant (between 400 and 1200, depending on the dose and the alloy), which means that many of the loops measured have already undergone coalescence. Consequently, the mean loop diameter (Fig. 11A) is strongly dependent on the coalescence process.

Although the average loop diameter gives a good idea of overall loop evolution, a complementary method is to follow the growth of a single loop. Performing the study in the IVEM allows to follow the growth of individual defects as a function of dose. The growth of dislocation loop diameter in individual loops was measured in the two model alloys for several defects (5 for the 15/15 and 5 for the

15/25), starting at approximately the same diameter (~15 nm) and which have not yet coalesced with other dislocation loops. The results of these measurements are plotted in Fig. 12.

The growth evolution of those individual defects shows similar slopes in both alloys: the estimated growth rate of loop diameter varies between 8.5 and 12.5 nm dpa_{KP}⁻¹ for the 15/15 specimen and between 9.5 and 13.5 nm dpa_{KP}⁻¹ for the 15/25 specimen. Note that the growth delay for the 15Cr/25Ni–Ti steel is approximately equal to 0.7 dpa_{KP} which is close to the value found for the delay in nucleation dose. Note also that the calculation from Zinkle and co-workers indicate that faulted loops with a diameter in excess of 30 nm should be unstable with respect to unfauling to perfect loops [28].

3.4. Density of dislocation loops

This section reports on the density of loops formed during irradiation. Since as mentioned above, the majority of loops were faulted, we report only on the density of faulted loops. This was partly confirmed by quantitative dislocation loop analysis performed on a 15/15 cold-worked sample irradiated up to 5 dpa (with the exact same conditions used to irradiate both 15/15 and 15/25 sample mentioned in IVEM experiment section). In that case, analysis shows that all loops are faulted. As the loops grow it is possible that some degree of loop unfauling has taken place. It would be certainly be desirable to evaluate its extent by performing more detailed post irradiation analysis, which due to the damaged state of the samples is not possible to do.

In both alloys, the loop density was estimated as follows: for different areas (300×300 nm²) of the irradiated region of interest, {111} elliptical loops were counted. Those defects are more easily visible than edge-on loops. Also, as stated above, the {111} loop density appears to be much higher than the {110} loop density. Consequently, only the {111} loop density is studied in this section. The probability that one loop is formed in one of the four {111} planes is the same. Two of those planes appear edge-on and the two others appear sloped (~35°) with respect to the observation axis. If the elliptical loops are the only defects counted, the total amount of {111} defects should be doubled to consider the edge-on defects.

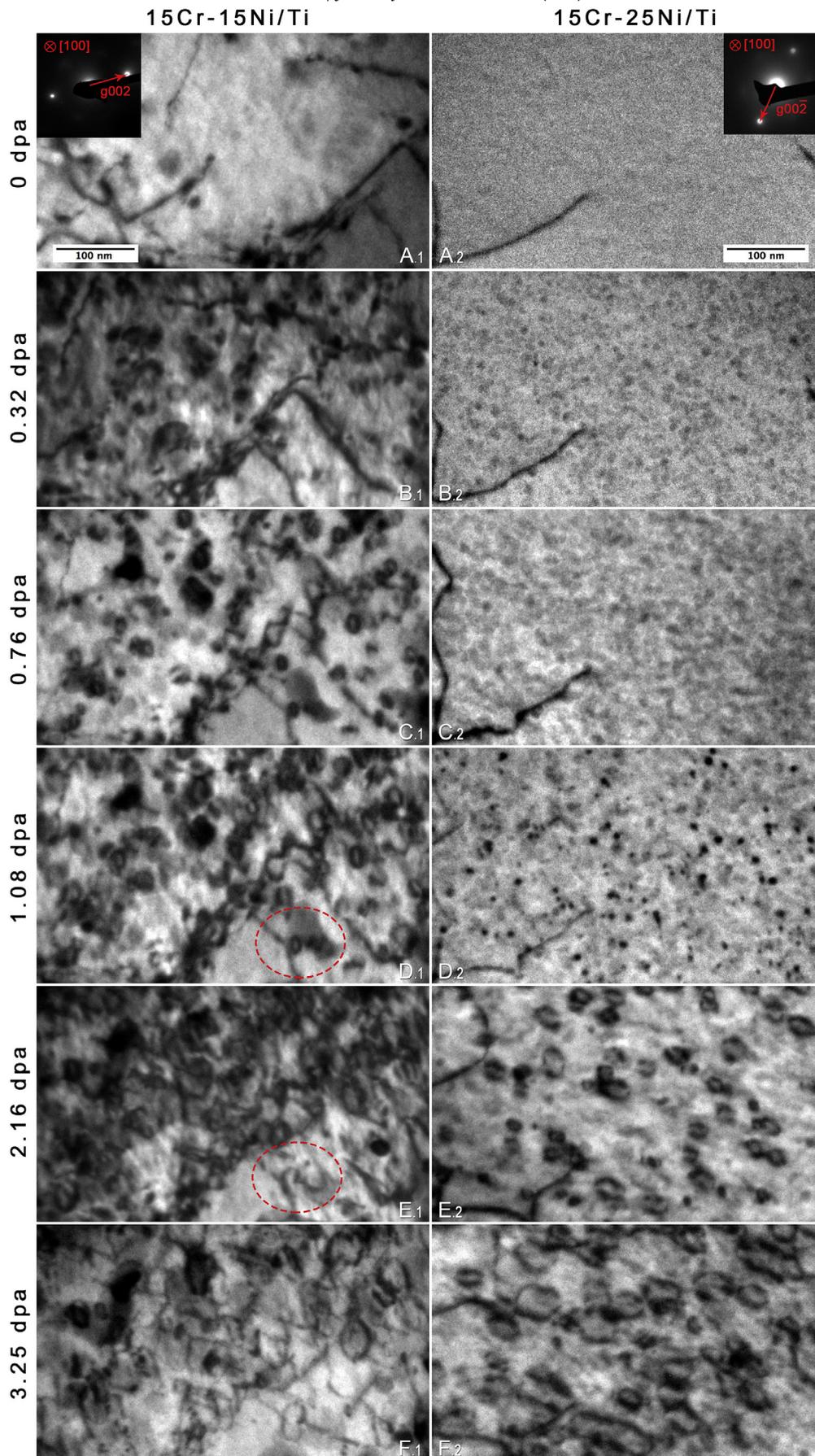
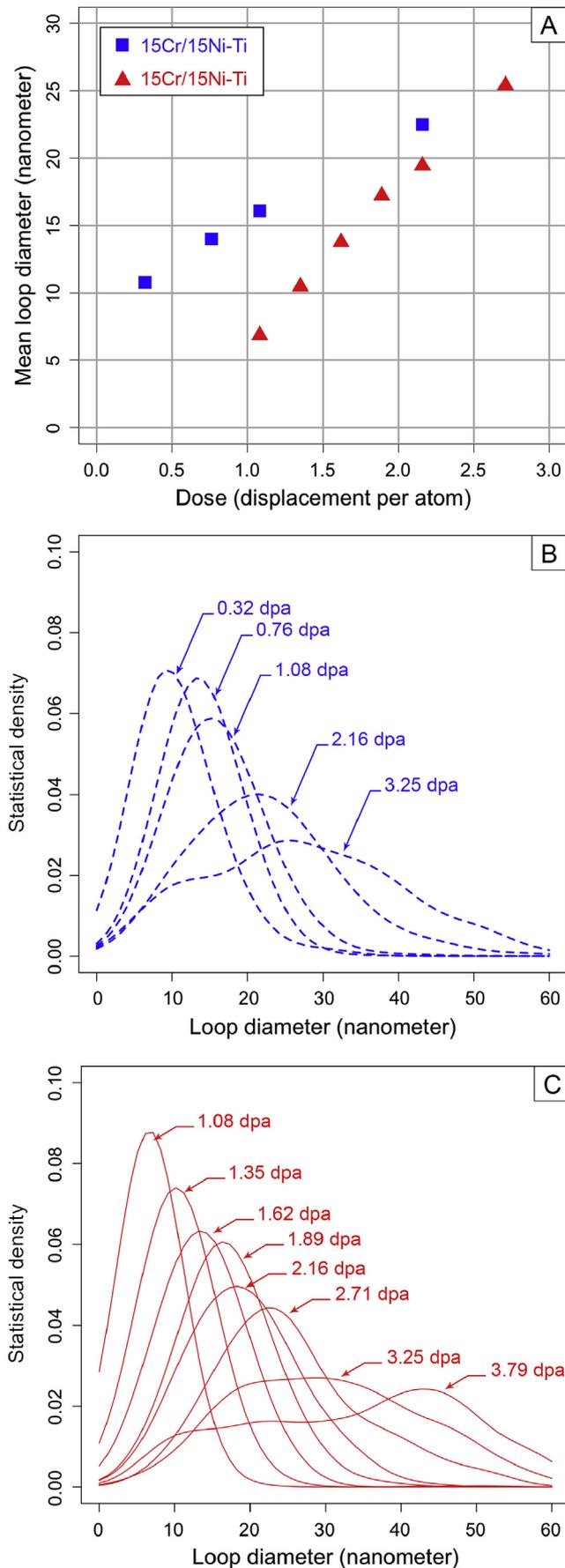


Fig. 10. Bright-field micrographs of 15Cr/15Ni–Ti (1) and 15Cr/25Ni–Ti (2) irradiated areas at five different doses: (A) 0 dpa_{KF}; (B) 0.32 dpa_{KF}; (C) 0.76 dpa_{KF}; (D) 1.08 dpa_{KF}; (E) 2.16 dpa_{KF}; (F) 3.25 dpa_{KF}.



This amount of loops is divided by the total volume of the studied area, which depends on the sample thickness. For the 15/15 specimen, the thickness is equal to 150 ± 15 nm. The loop density for the 15/15 alloy is plotted as function of the dose in blue in Fig. 13. For the 15/25 specimen, which is thicker, it is more difficult to estimate the density because the sample thickness is not clearly known. In Fig. 13, the 15/25 loop densities, calculated with a thickness estimation of 200 nm and 300 nm, are plotted in red and purple respectively.

For both model alloys, the loop density increases quickly when the defect clusters are small “black dots” and then it diminishes because the defects coalesce with each other to form larger loops and eventually the dislocation network. In agreement with what was observed above, the loop nucleation appears at a higher dose (~ 0.75 dpa_{KP}) for the 15/25 alloy.

3.5. Cavities

Towards the end of the irradiation (20 dpa_{KP}), cavities were observed to form in both alloys (see Fig. 14). It was only possible to see those cavities in thin areas, where no dislocation loop was observed, using the overfocus/underfocus method. The average diameter of the cavities is below 5 nm. The density of those defects appears to be similar in the two alloys, and they appear homogeneously dispersed in the grains. The fact that voids were only observed in the thin regions suggests that this is a thin foil effect. Nevertheless, this illustrates an excess of vacancies defects in the lattice, as discussed below.

4. Discussion

As discussed in the previous sections, the microstructure evolution under ion irradiation consisted of various stages: (i) appearance of visible clusters (black dot damage), (ii) defect clusters develop coffee bean contrast and grow, (iii) loops start coalescing with each other to form a dislocation network and (iv) at very high doses, small voids start to appear. The nature of the defects was similar in both alloys: the most common loop identified was one of the four variants of loops with a habit plane of {111} while a smaller percentage (1–5%) was constituted of {110}-type loops. Although the Burgers vector was not specifically determined, it is thought they are respectively $\vec{b} = (1/3)\langle 111 \rangle$ and $\vec{b} = (1/2)\langle 110 \rangle$ [27].

Nucleation of the visible defect clusters was faster on the 15–15 (lower Ni content) sample than on the 15–25 (higher Ni content) sample, happening at 0.15 dpa_{KP} in the former and 0.75 dpa_{KP} in the latter. Once nucleated, the growth rate of the loops was similar (and rapid) in both alloys, indicating that loop formation is a nucleation-controlled process and that the effect of Ni is to retard the nucleation of the visible defects. At higher doses, the loop density starts to decrease, as loops start to coalesce.

Clearly the formation of visible loops (containing at least ~ 100 atoms) occurs gradually, requiring the formation of several classes of sub-visible clusters which absorb other mobile clusters or coalesce with other clusters to form the large visible clusters. To model this process properly, cluster dynamics should be used, in which rate equations are written for each of the defect size classes and rate constants derived for the transitions between different defect cluster sizes [30].

Fig. 11. Measures of dislocation loop size: (A) Mean loop diameter versus irradiation dose (dpa); (B) Statistical densities of loop sizes for the 15/15 model alloy; (C) Statistical densities of loop sizes for the 15/25 model alloy.

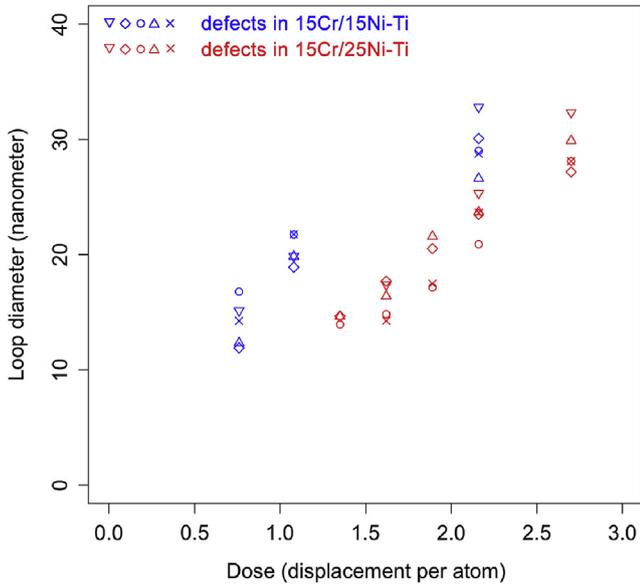


Fig. 12. Growth of several individual dislocation loops in 15Cr/15Ni–Ti and 15Cr/25Ni–Ti alloys. The measurement error is ± 2 nm.

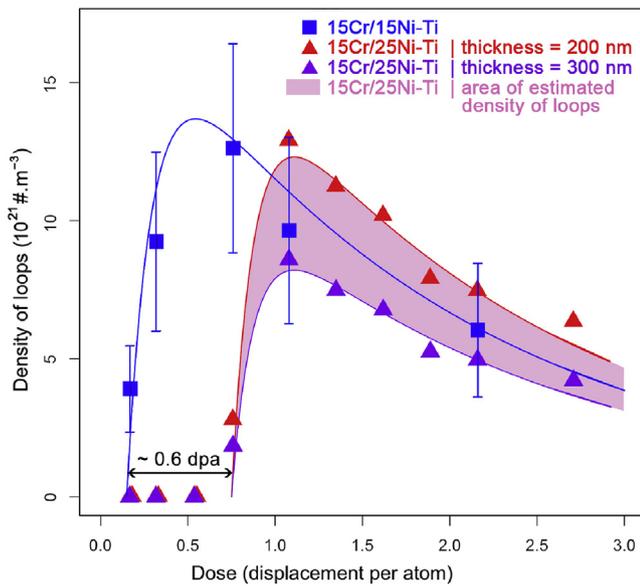
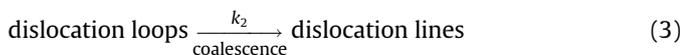
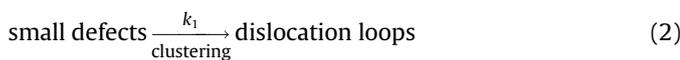


Fig. 13. Evolution of loop density in both alloys and fits according to equation (5).

This process (formation and annihilation of loops) can be roughly described using a semi-empirical model in two stages: the creation of loops by clustering of small defects and the coalescence of such loops. These two stages have different rate constants: formation rate k_1 and annihilation rate k_2 .



The integration of the kinetic equation (4) gives the evolution of loop density (5):

$$\begin{cases} \frac{d \rho_{\text{small defects}}}{d d} = -k_1 \cdot \rho_{\text{small defects}} \\ \frac{d \rho_{\text{disl. loops}}}{d d} = k_1 \cdot \rho_{\text{small defects}} - k_2 \cdot \rho_{\text{disl. loops}} \\ \frac{d \rho_{\text{disl. lines}}}{d d} = k_2 \cdot \rho_{\text{disl. loops}} \end{cases} \quad (4)$$

$$\forall d > d_0, \rho_{\text{disl. loops}} = A_0 \cdot k_1 \cdot \frac{e^{-k_1 \cdot (d-d_0)} - e^{-k_2 \cdot (d-d_0)}}{k_2 - k_1} \quad (5)$$

where:

- $\rho_{\text{small defects}}$: small defect density [$\# \mu\text{m}^{-3}$]
- $\rho_{\text{disl. loops}}$: disl. loop density [$\# \mu\text{m}^{-3}$]
- $\rho_{\text{disl. lines}}$: disl. line density
- d : dose [dpa_{KP}]
- d_0 : nucleation dose [dpa_{KP}]
- A_0 : fitting constant [$\# \mu\text{m}^{-3}$]

Although this simple equation does not reflect the physics behind the phenomena (ignore homogeneous nucleation, assumes all small cluster and loop sizes react at the same rates, etc.), it fits the density data well (they represent the solid lines in Fig. 13). For both alloys, the rate constants are similar and their values are $k_1 \approx 7 \text{ s}^{-1}$ and $k_2 \approx 0.55 \text{ s}^{-1}$. These constants were obtained by fitting the data sets on Fig. 13 with equation (5). This suggests that the growth rate is the same in both model materials, which was previously illustrated by the analysis of individual defect growth. The difference between the nucleation doses of 15Cr/15Ni–Ti and 15Cr/25Ni–Ti (d_0 in the model) is equal to 0.6 dpa_{KP}, which is close to the values observed previously.

It was not determined from our study whether the loops formed were interstitial or vacancy in nature. It is clear that only a small percentage of defects participates in loop formation. A rough calculation of the ratio of the number of atoms present in visible loops to the total number of displaced atoms, at 1 dpa_{KP} gives a value of about 0.02%. That is, only 2×10^{-4} atoms are not either absorbed in sinks, recombining or accumulating in the lattice as sub-visible defects. It is also noteworthy that a defect-free zone is observed near the specimen edge, indicating that some defects are lost to the surface, suggesting that the sample surface is an important sink.

Because the interstitial mobility is higher than that of the vacancies [31], one possible mechanism for loop formation is that interstitials migrate to the surface and are absorbed, leaving an excess of vacancies which then cluster and collapse into dislocation loops. In this case the effect of nickel would be to retard the nucleation of vacancy loops, either by segregating to the loop and increasing the stacking fault energy or by pinning the defects that would normally migrate to the loops in the matrix. However once the loops are nucleated, the growth rate in both alloys is similar, suggesting that the migration of defect clusters to the loops is not affected by Ni content.

The other possibility is that these are interstitial loops. Interstitials have a stronger elastic interaction with defect clusters [32], which can result in a selection of interstitials to arrive at the dislocation loops. In this case the vacancies would be preferentially accumulating in the lattice as sub-visible defect clusters [26], have identified dislocation loops formed in austenitic steels under neutron irradiation as being interstitial in nature. The fact that cavities appear at high doses would support this hypothesis, if one assumes that at high doses such sub-visible excess vacancy defects would cluster and grow.

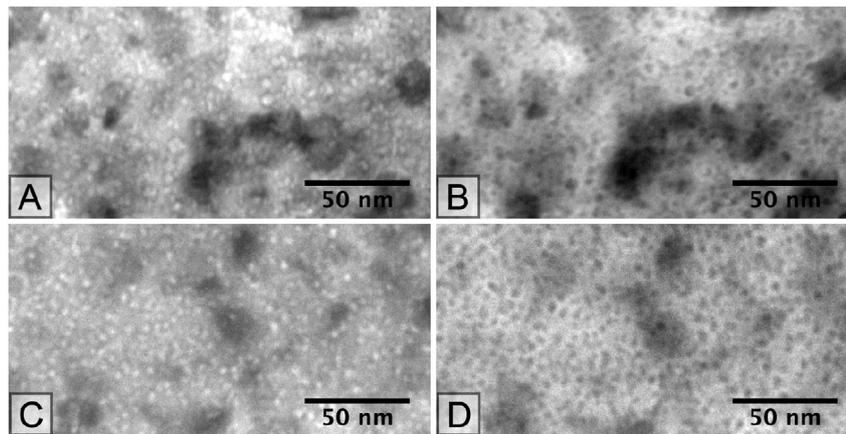


Fig. 14. Cavities at 20 dpa_{Kr}. (A) 15Cr/15Ni–Ti underfocussed; (B) 15Cr/15Ni–Ti overfocussed; (C) 15Cr/25Ni–Ti underfocussed; (D) 15Cr/25Ni–Ti overfocussed.

5. Conclusions

The microstructure evolution under 1 MeV Kr ion irradiation of 15Cr/15Ni and 15Cr/25Ni austenitic steels, both stabilized with titanium and aged 24 h at 800° C after a solution annealing, was investigated in-situ. The observations of the irradiated microstructures lead to the following conclusions:

1. Dislocation loops evolve into three stages: nucleation, growth and coalescence.
2. The majority of dislocation loops are found in {111} planes. A smaller number of loops are located in {110} planes.
3. Nickel in solid solution increases the incubation dose of small defect clusters.
4. Cavities, with a diameter lower than 5 nm, were observed in thin areas of both model alloys at 20 dpa_{Kr}.

Acknowledgments

The electron microscopy with in situ ion irradiation was accomplished at Argonne National Laboratory at the IVEM-Tandem Facility, a U.S. Department of Energy Facility funded by the DOE Office of Nuclear Energy, operated under Contract No. DE-AC02-06CH11357 by UChicago Argonne, LLC.

The authors would like to thank warmly E. Ryan and P. Baldo from Argonne National Laboratory for assistance with the in-situ TEM experiments, J. Gray from Penn State University for assistance with the post-irradiation thickness measurements and C. Ulmer from Penn State University for his help with the preparation of samples.

Nomenclature

x	damage value computed with SRIM [$\text{dpa}_{\text{Kr}} \text{ion}^{-1} \text{cm}^{-1}$]
Φ	ion flux [$\text{ions cm}^{-2} \text{s}^{-1}$]
t	irradiation time [s]
M	sample molar mass [g mol^{-1}]
ρ	volumetric mass [g cm^{-3}]
N_A	Avogadro number [mol^{-1}]
$\rho_{\text{small defects}}$	small defect density [$\# \mu\text{m}^{-3}$]
$\rho_{\text{disl. loops}}$	disl. loop density [$\# \mu\text{m}^{-3}$]
$\rho_{\text{disl. lines}}$	disl. line density
d	dose [dpa_{Kr}]
d_0	nucleation dose [dpa_{Kr}]
k_i	rate constant [s^{-1}]

References

- [1] B. Rouxel, C. Bisor, Y. de Carlan, A. Courcelle, A. Legris, Influence of the austenitic stainless steel microstructure on the void swelling under ion irradiation, in: Proc. Int. Congress on Advances in Nuclear Power Plants (ICAPP '15), Nice, France, May 03–06, 2015, Paper 15481, American Nuclear Society (2015) (CD-ROM), 2015.
- [2] C. Cawthorne, E.J. Fulton, Voids in irradiated stainless steel, *Nature* 216 (1967) 575–576.
- [3] J.L. Straalsund, R.W. Powell, An overview of neutron irradiation effects in LMFBR materials, *J. Nucl. Mater.* 108–109 (1993) 166–186.
- [4] L.K. Mansur, Theory and experimental background on dimensional changes in irradiated alloys, *J. Nucl. Mater.* 216 (1994) 97–123.
- [5] V.S. Neustroev, F.A. Garner, Severe embrittlement of neutron irradiated austenitic steels arising from high void swelling, *J. Nucl. Mater.* 386 (2009) 157160.
- [6] E. Wakai, N. Hashimoto, J.P. Robertson, T. Sawai, A. Hishinuma, Swelling of cold-worked austenitic stainless steels irradiated in HFIR under spectrally tailored conditions, *J. Nucl. Mater.* 307–311 (2002) 352–356.
- [7] S. Hamada, M. Suzuki, P.J. Maziasz, A. Hishinuma, Microstructural evolution in austenitic stainless steels irradiated to 57 dpa in HFIR, *J. Nucl. Mater.* 179–181 (1991) 515–518.
- [8] M. Le Flem, P. Gavaille, Y. de Carlan, C. Bisor, J.L. Séran, Advanced steel claddings for SFRS: feedback and challenges, GETMAT (2013). CEA Saclay, September 2013.
- [9] E. Lee, L.K. Mansur, Fe-15Ni-13Cr austenitic stainless steels for fission and fusion reactor applications. III. Phase stability during heavy ion irradiation, *J. Nucl. Mater.* 278 (2000) 20–29.
- [10] P.J. Maziasz, Overview of microstructural evolution in neutron-irradiated austenitic stainless steels, *J. Nucl. Mater.* 205 (2006) 118–145.
- [11] I.M. Neklyudov, V.N. Voyevodin, Radiation swelling of modified austenitic steels, *Russ. Phys. J.* 51 (4) (2006) 400–413.
- [12] V.N. Voyevodin, I.M. Neklyudov, V.V. Bryk, O.V. Borodin, Microstructural evolution and radiation stability of steels and alloys, *J. Nucl. Mater.* 271–272 (1999) 290–295.
- [13] B. Raj, M. Vijayalakshmi, Radiation damage of structural materials for fast reactor fuel assembly, ICTP/IAEA Sch. (2009). Trieste (Italy), November, 9–20, 2009.
- [14] M. Terada, M. Saiki, I. Costa, A.F. Padilha, Microstructure and intergranular corrosion of the austenitic stainless steel 1.4970, *J. Nucl. Mater.* 358 (2006) 40–46.
- [15] A.F. Padilha, G. Schanz, K. Anderko, Ausscheidungsverhalten des titanstabilisierten austenitischen stahls 15% Q-15% Ni-1% Mo-Ti-B (din-werkstoff-NR. 1.4970), *J. Nucl. Mater.* 150 (1982) 77–92.
- [16] T. Muroga, F.A. Garner, S. Ohnuki, Microstructural investigation of swelling dependence on nickel content in fast neutron-irradiated Fe-Cr-Ni austenitic ternaries, *J. Nucl. Mater.* 179–181 (1991) 546–549.
- [17] O.V. Borodin, V.V. Bryk, A.S. Kalchenko, V.V. Melnichenko, V.N. Voyevodin, F.A. Garner, Synergistic effects of helium and hydrogen on self-ion-induced swelling of austenitic 18Cr10NiTi stainless steel, *J. Nucl. Mater.* 442 (2013) S817–S820.
- [18] F.A. Garner, Recent insights on the swelling and creep of irradiated austenitic alloys, *J. Nucl. Mater.* 122–123 (1984) 459–471.
- [19] C. David, B.K. Panigrahi, S. Balaji, A.K. Balamurugan, K.G.M. Nair, G. Amarendra, C.S. Sundar, B. Raj, A study of the effect of titanium on the void swelling behavior of D9 steels by ion beam simulation, *J. Nucl. Mater.* 383 (2008) 132–136.
- [20] R.F. Egerton, *Electron Energy-loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, second ed., Plenum Press, New-York, 1996.

- [21] R.F. Egerton, S.C. Cheng, Measurement of local thickness by electron energy-loss spectroscopy, *Ultramicroscopy* 21 (1987) 231–244.
- [22] T. Malis, S.C. Cheng, R.F. Egerton, EELS log-ratio technique for specimen-thickness measurement in the TEM, *J. Electron Microsc. Tech.* 8 (1988) 193–200.
- [23] K. Iakoubovskii, K. Mitsuishi, Y. Nakayama, K. Furuya, Thickness measurements with electron energy loss spectroscopy, *Microsc. Res. Tech.* 71 (2008) 626–631.
- [24] R.E. Stoller, M.B. Toloczko, G.S. Was, A.G. Certain, S. Dwaraknath, F.A. Garner, On the use of SRIM for computing radiation damage exposure, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 310 (2013) 75–80.
- [25] C. Topbasi, A.T. Motta, M.A. Kirk, *In situ* study of heavy ion induced radiation damage in NF616 (P92) alloy, *J. Nucl. Mater.* 425 (2012) 48–253.
- [26] S.J. Zinkle, P.J. Maziasz, R.E. Stoller, Dose dependence of the microstructural evolution in neutron-irradiated austenitic stainless steel, *J. Nucl. Mater.* 206 (1993) 266–286.
- [27] Yu.N. Osetsky, D.J. Bacon, A. Serra, B.N. Singh, S.I. Golubov, Stability and mobility of defect clusters and dislocation loops in metals, *J. Nucl. Mater.* 276 (2000) 65–77.
- [28] S.J. Zinkle, L.E. Seitzman, W.G. Wolfer, I. Energy calculations for pure metals, *Philos. Mag. A* 55 (1) (1987) 111–125.
- [29] M.P. Wand, M.C. Jones, *Kernel Smoothing*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1995.
- [30] T.R. Allen, D. Kaoumi, J.P. Wharry, Z. Jiao, C. Topbasi, A. Kohnert, L. Barnard, A. Certain, K.G. Field, G.S. Was, Characterization of microstructure and property evolution in advanced cladding and duct: materials exposed to high dose and elevated temperature, *J. Mater. Res.* 30 (2015) 1246–1274.
- [31] Mansur, L.K. (1987), *Kinetics of nonhomogeneous processes*, ed. G.R. Freeman (Wiley, New York, 1987) pp. 377–463; L.K. Mansur, *Nucl. Technol.* 40 (1978) 5.
- [32] A.D. Brailsford, R. Bullough, The rate theory of swelling due to void growth in irradiated metals, *J. Nucl. Mater.* 44 (1972) 121–135.