

n° d'ordre:

Projet de THESE

présenté à

**L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE**

Ecole Doctorale Sciences de la Matière et du Rayonnement  
UFR de Physique

Pour obtenir le titre de  
**DOCTEUR**

Spécialité : Sciences des Matériaux

**par Arnaud HENNION**

**MICROSTRUCTURE ET FRAGILISATION  
DES ACIERS DE CUVE DES REACTEURS NUCLEAIRES VVER 440**

Soutenue le 8 mars 1999

Commission d'examen:

A.BARBU	Ingénieur, CEA, Rapporteur
G.BECK	Directeur de recherches, CNRS, Ecole des Mines de Nancy
D.BLAVETTE	Professeur, Université de Rouen, Rapporteur
J.FOCT	Professeur, USTL
J-P.MASSOUD	Ingénieur, EDF
R.TAILLARD	Professeur, USTL, Directeur de thèse





## SOMMAIRE

## INTRODUCTION

### CHAPITRE I) ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE: COMPORTEMENT EN SERVICE DES ACIERS DE CUVE DES REACTEURS VVER 440

I.1) Présentation de la filière des réacteurs VVER 440	9
I.1.1) Parc de réacteurs	9
I.1.2) Cuves de réacteurs	11
I.1.3) Conditions de service des cuves	16
I.2) Prévention de la rupture brutale de la cuve	17
I.2.1) Principe général	17
I.2.2) Programme de surveillance	18
I.2.3) Formules prévisionnelles	18
I.2.4) Le recuit de cuve	21
I.3) Dommages intragranulaire	26
I.3.1) Dommages primaires	26
I.3.2) Nature du dommage observé dans les aciers de cuve occidentaux	26
I.3.3) Cas des alliages modèles fer-cuivre	28
I.3.4) Données sur les aciers de cuve VVER 440	29
I.4) Ségrégation intergranulaire du phosphore	30
I.4.1) Fragilité de revenu réversible des aciers	30
I.4.1.1) Mécanismes de ségrégation du phosphore	30
I.4.1.2) Influence de la ségrégation sur les propriétés mécaniques	34
I.4.1.3) Cinétique de ségrégation et données sur les aciers de cuve VVER 440	37
I.4.2) Fragilisation intergranulaire sous irradiation	39
I.4.2.1) Mécanismes de ségrégation sous irradiation	39
I.4.2.2) Données sur la fragilisation intergranulaire sous irradiation des cuves de réacteurs	41
I.5) Synthèse	41
Bibliographie du Chapitre I	44

### CHAPITRE II) MICROSTRUCTURE ET PROPRIETES MECANIQUES DES ACIERS DE CUVE VVER-440

II.1) Introduction	51
II.2) Métaux de base	51
II.2.1) Composition chimique	51
II.2.2) Microstructure	52
II.2.2.1) Aspect en métallographie optique	52
II.2.2.2) Veines ségréguées	56
II.2.2.3) Aspect en MET	58
II.2.2.4) Nature et composition chimique des carbures	58
II.2.3) Propriétés mécaniques	61
II.2.3.1) Résultats des essais de traction et de résilience	61
II.2.3.2) Corrélation composition chimique, microstructure et propriétés mécaniques	62
II.3) ZAT	64
II.3.1) Composition chimique	64
II.3.2) Aspect en métallographie optique	64
II.3.3) Filiation de dureté	65

II.4) Zones fondues	68
II.4.1) Composition chimique	68
II.4.2) Microstructure	70
II.4.2.1) Aspect en métallographie optique	70
II.4.2.2) Aspect en MET	70
II.4.3) Propriétés mécaniques	72
II.4.3.1) Résultats des essais de traction et de résilience	73
II.4.3.2) Corrélation composition chimique, microstructure et propriétés mécaniques	75
II.5) Fragilité de revenu réversible des zones fondues : Application de l'attaque picrique-Zéphyrol et du small punch test	78
II.5.1) Introduction	78
II.5.2) Attaque picrique-Zéphyrol	79
II.5.2.1) Etat de réception	79
II.5.2.2) Diagramme temps-température de sensibilité à l'attaque picrique-Zéphyrol	79
II.5.3) Small Punch test	82
II.6) Synthèse	83
Bibliographie du Chapitre II	85

## CHAPITRE III) DOMMAGE D'IRRADIATION DANS LES ZONES FONDUES DES ACIERS DE CUVE DES REACTEURS VVER 440

III.1) Introduction	89
III.2) Matériaux	89
III.3) Irradiation neutronique	91
III.3.1) Propriétés mécaniques	91
III.3.2) Atmosphères de soluté	93
III.3.2.1) Examens en diffusion des neutrons aux petits angles	93
III.3.2.2) Examens en sonde atomique	96
III.3.3) Distribution des carbures de vanadium	98
III.4) Irradiation électronique	100
III.4.1) Propriétés mécaniques	100
III.4.1.1) Essais de microdureté	100
III.4.1.1) Essais de small punch test	102
III.4.2) Attaque picrique-Zéphyrol	102
III.4.3) Distribution des carbures de vanadium	103
III.5) Discussion	104
III.6) Synthèse	110
Bibliographie du Chapitre III	112

## CHAPITRE IV) CONCLUSION GENERALE

*ANNEXE 1: Techniques d'investigations*

*ANNEXE 2: Schémas de prélèvement des éprouvettes de traction et de résilience*

## INTRODUCTION

Deux des préoccupations majeures liées à la production de l'énergie nucléaire sont la sûreté et la longévité des installations. La cuve du réacteur nucléaire est une barrière nous séparant des produits de fission dont le remplacement est difficilement envisageable. Aussi, garantir et suivre son intégrité, au cours du fonctionnement du réacteur, est un impératif. Les conditions de service et tout particulièrement le bombardement de neutrons issus du cœur du réacteur dégradent, en effet, les propriétés de ce composant.

L'irradiation neutronique engendre dans les aciers de cuve, des changements significatifs de propriétés mécaniques et de microstructure. Le matériau durcit et sa température de transition ductile-fragile s'accroît. Cette évolution est attribuée au développement de défauts de fine échelle engendrés par l'irradiation. Les principaux facteurs régissant la cinétique de fragilisation sont connus, il s'agit de la fluence neutronique (flux intégré sur le temps) et des teneurs de l'acier en certains éléments tels que le cuivre, le phosphore et le nickel.

Les réacteurs VVER 440, réacteurs à eau pressurisée conçus dans les années 60, comptent à ce jour 27 unités en fonctionnement en Europe de l'Est et en ex-URSS. Les cuves de ces réacteurs, en aciers faiblement alliés au Cr-Mo-V, se caractérisent par la présence d'un joint soudé circonférentiel en regard de la zone de cœur du réacteur. Ce joint, qui contient des teneurs élevées en éléments fragilisants (cuivre et phosphore), subit en outre un important flux neutronique. Sa cinétique de fragilisation s'en trouve accélérée, abrégeant l'espérance de vie des réacteurs. Pour cette raison, un recuit de cuve, destiné à restaurer les propriétés mécaniques de l'acier de cuve, a été mis au point et pratiqué dès 1987 sur 14 unités VVER 440.

L'accident de Tchernobyl (réacteur RBMK de type graphite-gaz) en 1986 et les bouleversements politiques des années 90 ont favorisé un mouvement général des pays occidentaux visant à évaluer le niveau de sûreté de ces cuves, dans le but de porter assistance aux pays exploitants. A ce titre, Electricité De France (EDF) fournit une assistance technique et joue un rôle d'investisseur dans l'industrie nucléaire des pays exploitants de VVER. Les actions sont menées sur la base d'informations techniques d'origines diverses. Afin de vérifier certaines d'entre elles et d'acquérir des connaissances manquantes, EDF (Direction de l'Equipement et des Etudes et Recherches) a défini ses propres programmes d'études. C'est dans ce cadre que s'inscrit le présent travail dont les principaux objectifs sont :

- d'acquérir des connaissances sur la microstructure et les propriétés mécaniques des aciers de cuve VVER 440,
- d'identifier la nature, mal connue et sujette à controverse, du dommage d'irradiation en utilisant les techniques, telles que la Diffusion des Neutrons aux Petits Angles (DNPA) et la Sonde Atomique (SA), déjà mises en œuvre sur les aciers de cuve occidentaux.

Le premier chapitre présente la filière des réacteurs VVER 440 et les moyens mis en œuvre pour prévenir la rupture brutale des cuves. Il fait état des connaissances sur la nature du dommage d'irradiation des aciers de cuve en service. En raison des teneurs élevées en phosphore des aciers de cuve VVER 440, une attention toute particulière est accordée au phénomène de fragilisation intergranulaire.

Le second chapitre présente la microstructure et les propriétés mécaniques, à l'état de réception, des différentes régions constituant le joint soudé en regard du cœur : métal de base,

Zone Affectée Thermiquement (ZAT) et zone fondue. Des matériaux à teneurs en cuivre et phosphore variables sont fournis par Skoda Nuclear Machinery, dans le cadre d'un programme d'études EDF. Ces matériaux font l'objet d'investigations microstructurales classiques, métallographie optique et Microscopie Electronique en Transmission (MET). Les résultats d'essais de traction et de résilience réalisés sur les métaux de base et les zones fondues sont corrélés à leur composition chimique et à leur microstructure. En raison de leur sensibilité à la fragilité de revenu réversible, la caractérisation des zones fondues, est complétée à l'aide de l'attaque picrique-Zéphyrol. Un essai d'emboutissage instrumenté sur petits échantillons, essai de Small Punch Test (SPT), est expérimenté sur les zones fondues.

Enfin le troisième chapitre présente les résultats d'investigations microstructurales menées sur des zones fondues irradiées et irradiées puis revenues. L'utilisation conjointe des techniques de DNPA et de SA, qui fait défaut à l'étude du dommage d'irradiation dans les aciers de cuve VVER 440, est mise en œuvre dans le cadre du programme Européen TACIS-91. Nous avons réalisé les expériences de DNPA à l'Institut Laüe-Langevin à Grenoble. Les résultats des investigations en SA ont été obtenus par le Laboratoire de Métallurgie Physique (UMR 6634) de l'Université de Rouen. Des examens en MET de zones fondues irradiées dans le cadre du programme de surveillance de Dukovany ont été réalisés par nos soins au Nuclear Research Institute (NRI) de Rez. Ces derniers ont pour but de compléter nos connaissances relatives à l'évolution de la population des carbures au cours de l'irradiation. Dans le but d'apporter des informations sur les mécanismes de formation du dommage, une zone fondue irradiée aux électrons fait l'objet d'essais mécaniques et d'investigations microstructurales. Enfin, dans une dernière partie, il est discuté des différentes composantes du dommage d'irradiation et des spécificités des aciers de cuve VVER 440.

**CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE  
COMPORTEMENT EN SERVICE DES ACIERS DE CUVE  
DES REACTEURS VVER 440**

## **I.1) Présentation de la filière des réacteurs VVER 440**

### **I.1.1) Parc de réacteurs**

Bien que disposant de grandes ressources énergétiques, l'URSS se lance très tôt dans le nucléaire militaire puis dès la période 1945-1950 dans l'électronucléaire. Après avoir testé de nombreux réacteurs exploratoires et réacteurs calogènes, l'URSS développe la filière RBMK constituée de réacteurs électrogènes du type graphite-gaz. Le premier réacteur RBMK est mis en service en 1974, au total 14 unités dont une à Tchernobyl sont encore en exploitation.

Le concept VVER (Vodo Vodensi Energetikestky Reactor: réacteur de puissance eau-eau analogue au REP, Réacteur à Eau Pressurisée, français) est mis au point en 1958 et sera suivi par la construction de deux pilotes: Novovoronezh 1 et 2. Le standard VVER 440 (440 MWe) est lancé en 1965 avec la construction des prototypes Novovoronezh 3 et 4. Deux modèles successifs sont ensuite développés les VVER 440/230 (1<sup>ère</sup> génération) et les VVER 440/213 (2<sup>nde</sup> génération). La filière VVER 440 représente aujourd'hui 27 unités en fonctionnement et une expérience proche de 800 années réacteurs. La filière VVER 1000 (1000 Mwe), de conception plus proche de celle des réacteurs occidentaux est lancée au début des années 1980. Elle compte actuellement 20 réacteurs en exploitation.

Dès les années 1970, l'URSS a entraîné dans son sillage les pays d'Europe centrale et orientale. Avec son assistance, ils ont lancé des programmes électronucléaires basés sur les réacteurs VVER. La Finlande s'est également équipée à la fin des années 1970 de deux réacteurs VVER 440 dont elle améliorera sensiblement la sûreté. La Yougoslavie et la Roumanie quant à elles se sont adressées à des constructeurs occidentaux pour marquer leur indépendance vis à vis de l'URSS. La Pologne, forte de ses ressources en charbon, n'a commencé la construction d'une centrale qu'au début des années 1980. Ces travaux ont finalement été annulés à cause de la crise économique qu'elle traversait à cette époque. On trouve donc six pays (Bulgarie, Finlande, Hongrie, ex-RDA, République Tchèque et Slovaquie) et trois états de l'ex-URSS (Arménie, Russie et Ukraine) ayant exploité des réacteurs VVER 440 (Tableau I-1, Figure I-1).

L'évolution du nucléaire civil dans les pays de l'Est a par la suite été largement influencée par l'accident de Tchernobyl en 1986 qui a mis en évidence de graves problèmes de sûreté. L'ouverture de ces pays suite aux bouleversements politiques de la période 1989-1991 (chute du mur de Berlin et dissolution de l'URSS) a favorisé un mouvement général des pays occidentaux. Celui-ci vise à évaluer le niveau de sûreté des centrales de l'Est dans le but de porter assistance aux pays exploitants. Aujourd'hui, l'IAEA (International Atomic Energy Agency) et les organismes de sûreté internationaux espèrent l'abandon de la filière RBMK. Ils essaient de convaincre les pays exploitants de réacteurs VVER de programmer l'arrêt des unités les plus anciennes, qui présentent des problèmes de sûreté importants<sup>1</sup>. Le soutien apporté par les pays occidentaux dans le cadre des différentes coopérations mises en place a favorisé en tout cas l'émergence d'une culture de sûreté.

	Tranche VVER 440	Modèle	Date de mise en service et d'arrêt
RUSSIE	Novovoronezh 1	Pilote	1963-1988
	Novovoronezh 2	Intermédiaire	1969-1990
	Novovoronezh 3	Prototype	1971
	Novovoronezh 4	Prototype	1972
	Kola 1	230	1973
	Kola 2	230	1974
	Kola 3	213	1981
	Kola 4	213	1984
UKRAINE	Rovno 1	213	1980
	Rovno 2	213	1981
ARMENIE	Armenia 1	230	1976-1989
	Armenia 2	230	1979-1989 redémarré en 1995
HONGRIE	Paks 1	213	1982
	Paks 2	213	1984
	Paks 3	213	1986
	Paks 4	213	1987
BULGARIE	Kozloduy 1	230	1974
	Kozloduy 2	230	1975
	Kozloduy 3	230	1980
	Kozloduy 4	230	1982
REPUBLIQUE TCHEQUE	Dukovany 1	213	1985
	Dukovany 2	213	1986
	Dukovany 3	213	1986
	Dukovany 4	213	1987
SLOVAQUIE	Bohunice 1	230	1978
	Bohunice 2	230	1980
	Bohunice 3	213	1984
	Bohunice 4	213	1985
FINLANDE	Loviisa 1	213	1977
	Loviisa 2	213	1980
Ex-RDA	Greifswald 1	230	1973-1990
	Greifswald 2	230	1974-1990
	Greifswald 3	230	1977-1990
	Greifswald 4	230	1979-1990

Tableau I-1: Réacteurs du Parc VVER 440 <sup>2,3</sup>.



Figure I-1: Carte des pays exploitants de réacteurs VVER 440.

### I.1.2) Cuves de réacteurs

Un acier spécial à haute résistance mécanique, du type Cr-Mo-V de désignation GOST\* 15Kh2MFA (0,15Cr2MoV-A, A signifiant "acier de haute pureté"), a été développé, dans l'ex-URSS pour les cuves des réacteurs VVER 440/230. La composition chimique de l'acier et son traitement thermique furent choisis pour obtenir les valeurs requises de résistance mécanique, ductilité et ténacité et assurer une bonne soudabilité. Selon Brumovsky <sup>4</sup>, le choix d'un acier du type Cr-Mo-V était justifié par sa grande résistance à la fragilité de revenu durant la fabrication de la cuve (qui nécessite plusieurs revenus à haute température), au vieillissement thermique et à la fragilisation sous irradiation.

Ce type d'acier qui exigeait une qualité supérieure à celle prescrite pour les cuves de l'industrie chimique et thermique, fut spécifié par le grade -A. Les cuves des réacteurs VVER 440/230 et des premiers VVER 440/213 furent construites avec ce matériau. Au début des années 1980, quand fut établi l'influence désastreuse de certains éléments tels que le cuivre et

\* Norme des standards soviétiques.

le phosphore, des exigences supplémentaires au niveau de la composition chimique furent incluses dans les spécifications. Les matériaux pour réacteurs VVER 440/213 fabriqués suivant ces nouvelles recommandations sont désignés par le grade -AA (Tableau I-2 et Tableau I-3). A ces métaux de base sont associés les métaux fondus de joint soudé de désignation GOST Sv-10KhMFT (0,10CrMoVTi) pour le modèle 230 et Sv-10KhMFTU (0,10CrMoVTi-A) pour le modèle 213.

Type de réacteur	V-230	V-213
Métal de base (zone centrale exposée à l'irradiation)	15Kh2MFA	15Kh2MFAA
Métal fondu	Sv-10KhMFT	Sv-10KhMFTU

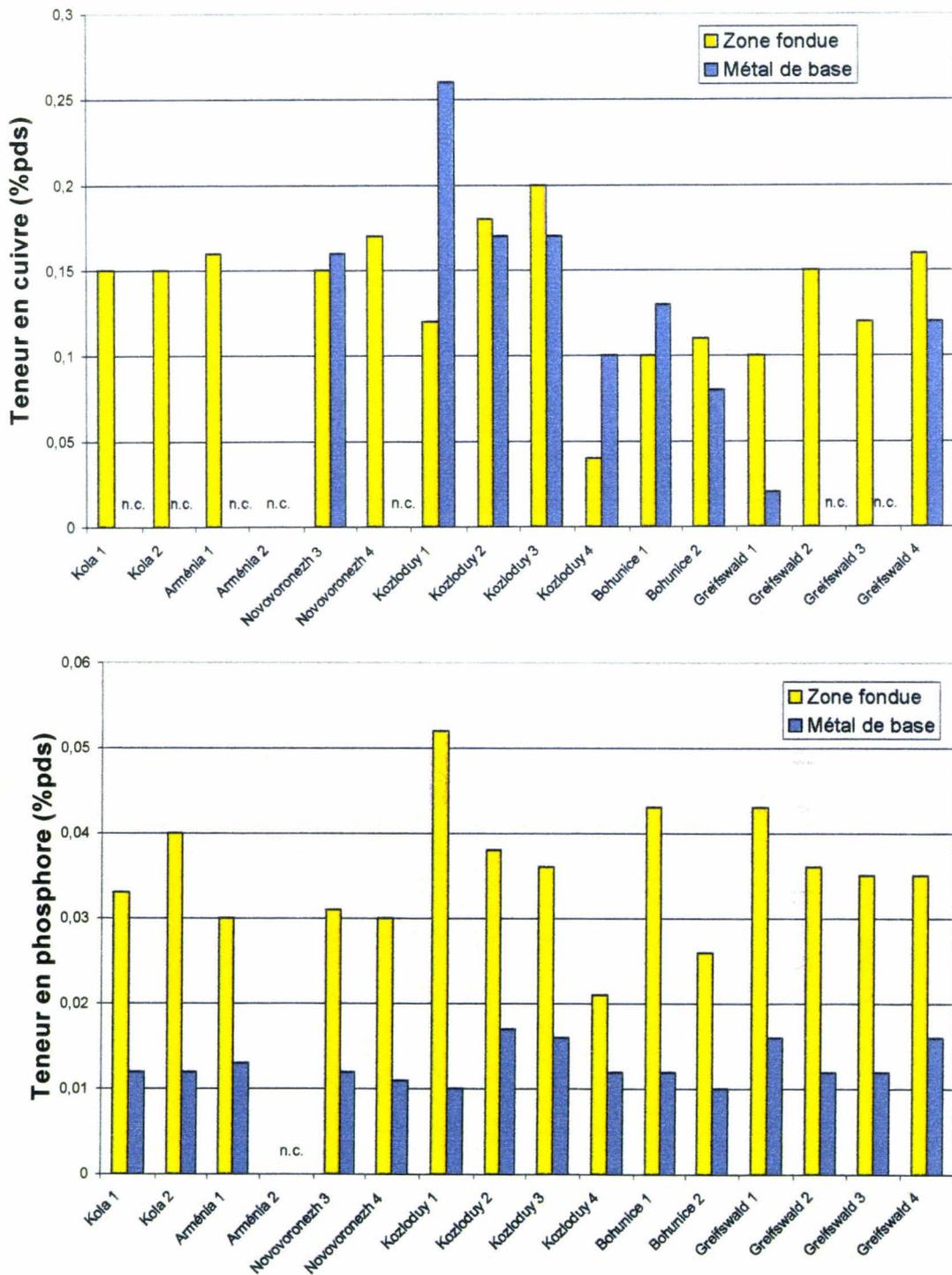
Tableau I-2: Matériaux utilisés pour la fabrication des cuves VVER 440.

Matériaux		C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Ni	Ti	S	P	Cu
15Kh2MFA	min.	0,13	0,17	0,30	2,50	0,60	0,25	-	-	-	-	-
	max.	0,18	0,37	0,60	3,00	0,80	0,35	0,40	-	0,025	0,025	0,30
15Kh2MFAA	min.	0,13	0,17	0,30	2,50	0,60	0,25	-	-	-	-	-
	max.	0,18	0,37	0,60	3,00	0,80	0,35	0,40	-	0,015	0,012	0,10
Sv-10KhMFT Déposé	min.	0,04	0,20	0,60	1,20	0,35	0,20	-	-	-	-	-
	max.	0,12	0,60	1,30	1,80	0,70	0,35	0,30	0,05	0,015	0,042	0,25
Sv-10KhMFTU Déposé	min.	0,04	0,20	0,60	1,20	0,35	0,20	-	-	-	-	-
	max.	0,12	0,60	1,30	1,80	0,70	0,35	0,30	0,05	0,015	0,012	0,10

Tableau I-3: Teneurs spécifiées en éléments (% pds) des métaux de base et des zones fondues des cuves VVER 440<sup>5</sup>.

Les teneurs en cuivre et en phosphore observées dans les cuves des réacteurs VVER 440/230 sont élevées (Figure I-2). Les teneurs en cuivre des métaux de base et des zones fondues sont peu différentes et à une exception près inférieures à 0,2% pds. Les teneurs en phosphore des zones fondues se détachent nettement de celles des métaux de base et peuvent dépasser 400 ppm pds. A titre indicatif, les teneurs maximales en cuivre et en phosphore observées dans les zones fondues des REP français sont respectivement de 0,13% pds et 190 ppm pds<sup>6</sup>.

Les cuves de réacteurs VVER 440/230 ont été fabriquées exclusivement par l'usine Izhora près de St Petersburg, celles des réacteurs VVER 440/213 par l'usine Izhora et l'usine Skoda à Plzen en République tchèque. Une cuve de réacteur 440 est constituée de viroles forgées assemblées par soudage circonférentiel (Figure I-3). Les viroles sont préparées à partir de lingots dont le noyau est retiré par usinage. Cette opération permet de s'affranchir de la majeure partie des macroségrégations résultant de la solidification lente du lingot. Les lingotins creux obtenus sont forgés au moyen d'une presse hydraulique. Immédiatement après forgeage, les viroles sont soumises à un premier traitement de normalisation (1000°C/6h/air) et revenu (710°C/7h/four) (Figure I-4). Le traitement de normalisation, pratiqué à une température légèrement supérieure à Ac3 (Ac1 $\cong$ 790°C, Ac3 $\cong$ 930°C<sup>7</sup>), a pour but d'opérer une fine recristallisation dans le domaine austénitique. Le refroidissement à l'air après austénitisation conduit à des structures mixtes ferrito-bainitiques. Un second traitement, appelé "traitement de qualité", est appliqué aux viroles. Il consiste en une trempe (1000°C/6h/huile) et un revenu (700°C/12h/air). La trempe à l'huile conduit à des structures bainitiques.



n.c. : valeur non-connue.

Figure I-2: Teneurs en cuivre et en phosphore des métaux de base et des zones fondues fondus des cuves des réacteurs VVER 440/230<sup>3,8</sup>.

Avant assemblage par soudage circonférentiel, les viroles sont chanfreinées en forme de X asymétrique. Elles sont ensuite soudées une à une de façon à former deux grosses parties, qui une fois assemblées par soudage, constituent la cuve du réacteur. Le procédé utilisé est le soudage à l'arc automatique sous flux solide avec fil électrode (procédé SAW). L'épaisseur des soudures multipasses est de 140 mm dans la partie centrale du réacteur. Afin d'assurer une structure et des propriétés appropriées à la ZAT, et de se prémunir contre la

fissuration à chaud et à froid, un préchauffage à 300°C est appliqué avant soudage<sup>9</sup>.

Après chaque opération de soudage, les assemblages subissent un revenu de post-soudage (665+15,-5°C/5h/ four jusqu'à 300°C/air). La vitesse de refroidissement au four est inférieure à 20°C/h. Après la soudure finale, le revenu est appliqué au réacteur complet pendant 10h. L'ensemble de ces revenus de post-soudage équivaut à un maintien en température d'une durée proche de quarante heures.

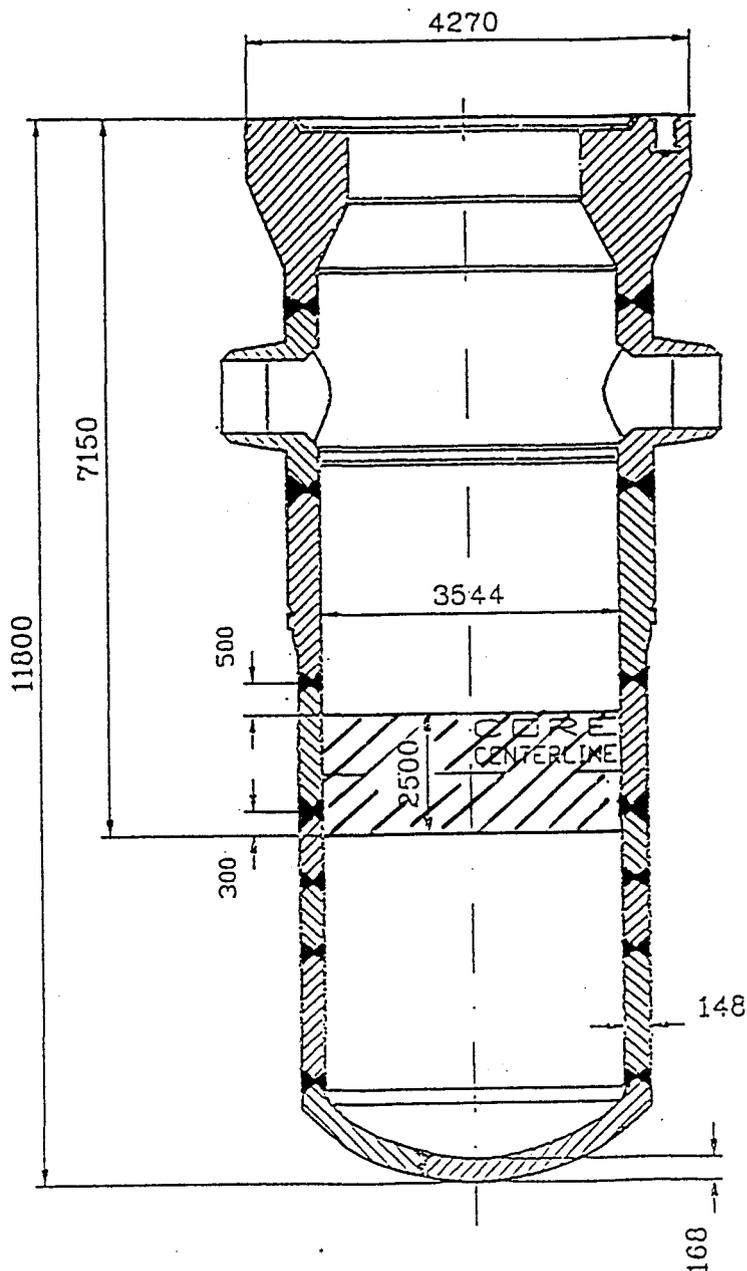


Figure I-3: Schéma de la partie inférieure des cuves VVER 440

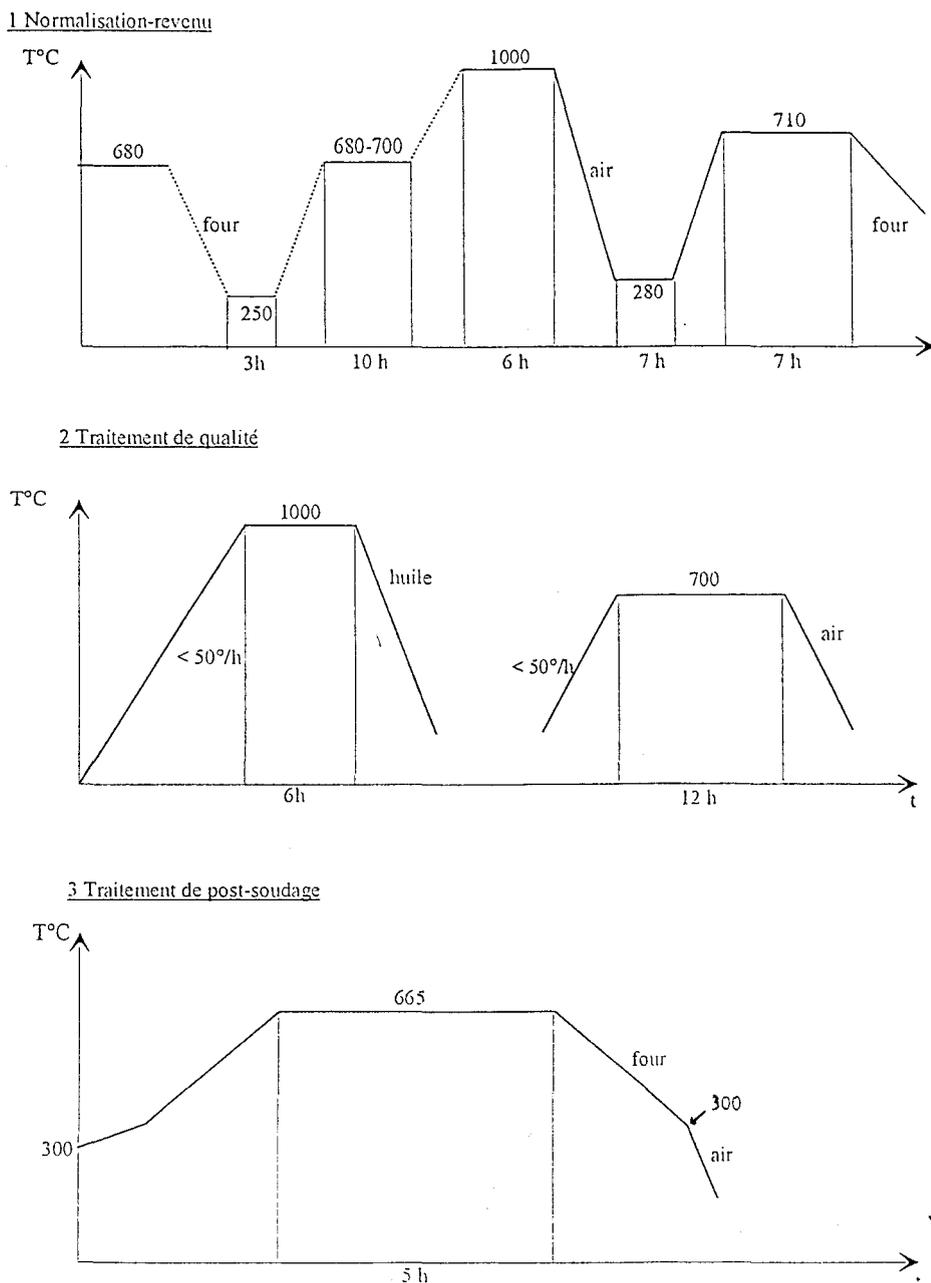


Figure I-4: Schéma thermique du procédé de fabrication SKODA.

La paroi interne des cuves des réacteurs VVER 440 construites après Loviisa 1 est revêtue. Le revêtement consiste en deux couches d'acier inoxydable austénitique plaquées par soudage automatique sous flux<sup>3</sup>. Ce revêtement a une épaisseur totale de 8 millimètres.

Le faible diamètre des cuves (diamètre interne de 3,5 mètres contre 4 mètres pour les REP 900 MWe) est dû à la volonté de pouvoir les transporter par trains. En réduisant la lame d'eau entre la peau interne et le cœur, il augmente le flux de neutrons subi par la cuve dans sa partie centrale qui comporte en outre une soudure. Ces détails de conception associés aux teneurs élevées en cuivre et en phosphore des matériaux limitent la durée de vie de la cuve.

### I.1.3) Conditions de service des cuves

Les paramètres importants conditionnant la fragilisation des aciers de cuve sont la température d'irradiation, le flux et la fluence neutronique. La fragilisation est d'autant plus importante que la fluence neutronique est élevée. Il est en outre admis que pour une fluence donnée, la fragilisation des aciers de cuve est accentuée par de basses températures d'irradiation <sup>10</sup> et des flux importants <sup>11</sup>.

La pression du circuit primaire des réacteurs VVER 440 est de 123 bars. Les températures de fonctionnement sont de 269°C et 301°C au point le plus froid et le plus chaud <sup>5</sup> (contre respectivement 287°C et 330°C pour les REP 900 MWe <sup>12</sup>). La température dans la zone centrale de la cuve du réacteur est de 270°C +/-10°C.

Le rôle des neutrons rapides est particulièrement important pour la création de défauts stables, c'est pourquoi la dose neutronique est généralement évaluée en ne comptant que les neutrons d'énergie supérieure à un certain niveau. Conventionnellement les pays occidentaux ne tiennent compte que des neutrons d'énergie supérieure à 1 MeV contre 0,5 MeV dans les pays de l'Est. Le rapport entre les flux de ces deux types dépend du spectre neutronique. Brumovsky <sup>13</sup> donne ce rapport pour différentes positions dans un réacteur VVER 440 (Tableau I-4).

Position	F(E>0,5 MeV)/ F(E>1 MeV)
Paroi interne de la cuve	1,64
Paroi externe de la cuve	2,59
Eprouvettes de surveillance	1,80

Tableau I-4: Facteur de conversion du flux neutronique dans un réacteur VVER 440 <sup>13</sup>.

Le flux neutronique en paroi interne est sensiblement supérieur à celui des réacteurs occidentaux (Tableau I-5). Il en résulte que l'exploitation normale de ces réacteurs conduit à des fluences en fin de vie importantes.

Type de réacteur	Flux ( $10^{14}$ n.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> ) E>1MeV	Fluence en fin de vie ( $10^{19}$ n.cm <sup>-2</sup> ) E>1MeV
VVER 440 soudure centrale	12	12
VVER 440 max.	15	15
REP 900 max.	7	7

Tableau I-5: Flux et fluence en fin de vie des réacteurs VVER 440 <sup>3</sup> et REP 900 <sup>12</sup> en paroi interne.

La fluence en fin de vie des réacteurs est calculée sur une base de 40 ans de service avec un taux d'exploitation à pleine puissance de 80% soit 32 ans pleine puissance.

## 1.2) Prévention de la rupture brutale de la cuve

### 1.2.1) Principe général

La rupture brutale de la cuve d'un réacteur constituerait un accident majeur. C'est pourquoi les conditions pouvant favoriser cette rupture doivent être impérativement déterminées afin de vérifier que la cuve n'y est jamais soumise en service normal ou en cours d'accidents. Aux particularités nationales près, une approche commune inspirée du code ASME est utilisée à travers le monde par les pays exploitants<sup>14,15</sup>.

Le facteur d'intensité de contrainte  $K_1$  qui dépend du chargement mécanique appliqué au composant et de la géométrie des défauts qu'il contient ne doit jamais dépasser le  $K_{1C}$  du matériau. L'influence de la température sur la ténacité de l'acier de cuve à l'état non-irradié est d'abord déterminée. Les mesures donnent lieu à l'établissement d'une courbe maîtresse, borne inférieure des valeurs de ténacité obtenues sur cet acier. Au cours de l'irradiation, cette courbe se déplace vers les températures plus élevées. Ce déplacement ne peut être suivi par des essais de ténacité. La ténacité élevée des aciers de cuve nécessite l'utilisation d'éprouvettes de taille importante difficiles à irradier. Cette courbe est en général indexée sur la  $RT_{NDT}$  (Reference Temperature; Nil Ductility Temperature) définie par des essais de résilience Charpy V et des essais de Drop Weight Test. Le décalage de la courbe de ténacité après irradiation est déterminé par celui de la  $RT_{NDT}$ .

Dans le régime élastique, une marge quantitative de sûreté est évaluée en comparant la limite basse de la courbe de ténacité avec le calcul d'une situation de chargement pénalisante telle que l'injection d'eau froide dans le cœur associée à des défauts conventionnels de grande taille. Dans le régime plastique, la manière la plus simple de juger la résistance contre la rupture ductile est d'utiliser le niveau d'énergie du palier ductile de l'essai de résilience.

Chaque cuve doit faire l'objet d'un suivi du dommage d'irradiation dans le cadre d'un **programme de surveillance**. Des éprouvettes sont placées dans des capsules disposées dans le réacteur. Elles sont soumises à une température proche de celle de la cuve et reçoivent une dose de neutrons plus importante que la paroi interne de la cuve. Il est ainsi possible d'anticiper le dommage d'irradiation.

La démonstration de l'absence de risque de rupture brutale est faite dès la construction de la cuve. La prévision de l'évolution de la ténacité s'effectue au moyen d'une **formule prévisionnelle** empirique qui prend en compte les teneurs en éléments fragilisants du matériau et la fluence neutronique qui sera reçue en fin de vie par la cuve au point le plus irradié. En exploitation le programme de surveillance sert à vérifier le conservatisme de ces prévisions.

De nouvelles méthodes et critères d'analyse de l'intégrité des cuves sont constamment développés par les pays exploitants notamment pour palier à l'insuffisance de l'essai Charpy V. Celui-ci constitue toutefois l'essentiel des bases de données nationales.

### 1.2.2) Programme de surveillance

Les réacteurs VVER 440/230 ne disposent pas de programme de surveillance. Lors du premier retrait des éprouvettes de surveillance des VVER 440/213 de Loviisa en 1979, puis de Kola et de Rovno, l'importante fragilisation de la cuve a été découverte. Ces premiers résultats révélèrent en effet des écarts significatifs avec les prévisions.

Les programmes de surveillance des cuves VVER 440/213 ont subi des développements spécifiques à chaque pays. Le programme de surveillance standard tel qu'il avait été défini à la conception de ces réacteurs consistait en l'exploitation de six lots d'éprouvettes de surveillance formant chacun deux chaînes de 2,55 m de long<sup>13, 16</sup>. Ces chaînes contenues dans des capsules en acier inoxydable sont constituées d'éprouvettes de traction, d'éprouvettes de résilience Charpy V et d'éprouvettes pour essai COD (Critical Opening Displacement). Les éprouvettes sont prélevées dans le métal de base, la zone fondue et la ZAT. Les capsules sont équipées de détecteurs permettant de mesurer le flux neutronique et la température. Elles sont positionnées assez près du cœur entraînant des facteurs d'anticipation importants<sup>13, 15, 16</sup> de 7 à 15 contre 2 à 3 dans les REP français posant le problème de l'effet de flux. Selon Amayev et al.<sup>17</sup>, à fluence égale, l'accroissement du flux aggraverait la fragilisation des aciers de cuve VVER 440.

### 1.2.3) Formules prévisionnelles

Selon les codes publiés dans l'ex-URSS applicables aux VVER 440/230<sup>15</sup>, une température acceptable de fonctionnement  $T_{ka}$  est définie à partir de calculs de facteur d'intensité de contraintes pour différents types de chargement. La "température critique de rupture fragile",  $T_k$  doit toujours être inférieure à  $T_{ka}$ . L'évolution de  $T_k$  au cours du service est exprimée comme suit:

$$T_k = T_{k0} + \Delta T_T + \Delta T_N + \Delta T_F \quad \text{Équation I-1}$$

$T_{k0}$  est la valeur initiale de la température critique de rupture fragile déterminée par un essai de résilience où trois éprouvettes Charpy V sont testées par température.  $T_{k0}$  satisfait les quatre critères suivants:

- La valeur moyenne de l'énergie absorbée à la température  $T_{k0}$  ne doit pas être inférieure aux valeurs tabulées (Tableau I-6).
- A la température  $T_{k0}$ , aucune des trois éprouvettes testées ne doit présenter une valeur d'énergie absorbée inférieure à 70% des valeurs tabulées.
- La valeur moyenne des énergies absorbées à la température  $T_{k0} + 30^\circ\text{K}$  ne doit pas être inférieure à 1,5 fois les valeurs tabulées.
- La proportion de rupture ductile de chaque éprouvette à la température  $T_{k0} + 30\text{ K}$  ne doit pas être inférieure à 50%.

Limite d'élasticité Rp <sub>0,2</sub> (MPa)	Energie absorbée ramenée à la section (J/cm <sup>2</sup> )	Energie absorbée (J)
<300	30	24
300-400	40	32
400-550	50	40
550-700	60	48

Tableau I-6: Détermination de la température de transition T<sub>k0</sub> selon les codes publiés dans l'ex-URSS <sup>15</sup>.

Les paramètres ΔT<sub>T</sub> et ΔT<sub>N</sub> représentent la fragilisation engendrée respectivement par le vieillissement thermique et par la fatigue oligocyclique. Dans la partie centrale de la cuve, ces deux quantités sont faibles. Le décalage induit par l'irradiation, ΔT<sub>F</sub>, s'exprime de la manière suivante:

$$\Delta T_F = A_f \cdot (F \cdot 10^{-22})^{1/3} \quad \text{pour } 10^{22} < F < 3 \cdot 10^{24} \text{ n.m}^{-2} \text{ (E} > 0,5 \text{ MeV)} \quad \text{Équation I-2}$$

où F est la fluence neutronique et A<sub>f</sub> est le coefficient de fragilisation sous irradiation. Pour une température d'irradiation de 270°C, A<sub>f</sub>=18°C pour les métaux de base <sup>15</sup>. Pour les zones fondues, il s'exprime en fonction des teneurs pondérales en phosphore et en cuivre:

$$A_f = 800 (P + 0,07 \text{ Cu}) \quad \text{Équation I-3}$$

L'expression du décalage de la température de transition des zones fondues correspond à une forme classique des formules de prévision utilisées à travers le monde. Celles-ci sont en général fonction d'au moins deux des trois éléments cuivre, phosphore et nickel et de la fluence. Ces expressions dépendent en partie de la base de données expérimentales utilisée.

En raison du manque de matériaux d'archives, des relations empiriques ont été développées, pour évaluer les propriétés initiales des aciers de cuve VVER 440/230. Notons que la carence de données concerne aussi bien les caractéristiques mécaniques que la composition chimique. La connaissance de la température de transition ductile-fragile initiale est rarement basée sur des mesures sur coupons de fabrication. Elle est plus généralement déterminée à partir de formules empiriques telle que la formule d'Ermakov obtenue pour les aciers 15Kh2MFA <sup>15, 18</sup>:

$$T_{k_{\text{Ermakov}}} = 101,6 - 171(\text{Mn.Mo}) + 151,8(\text{Mn.V}) + 9224(\text{Si.P}) - 42139(\text{S.P}) - 2726(\text{P}) - 163(\text{Si.Mo})$$

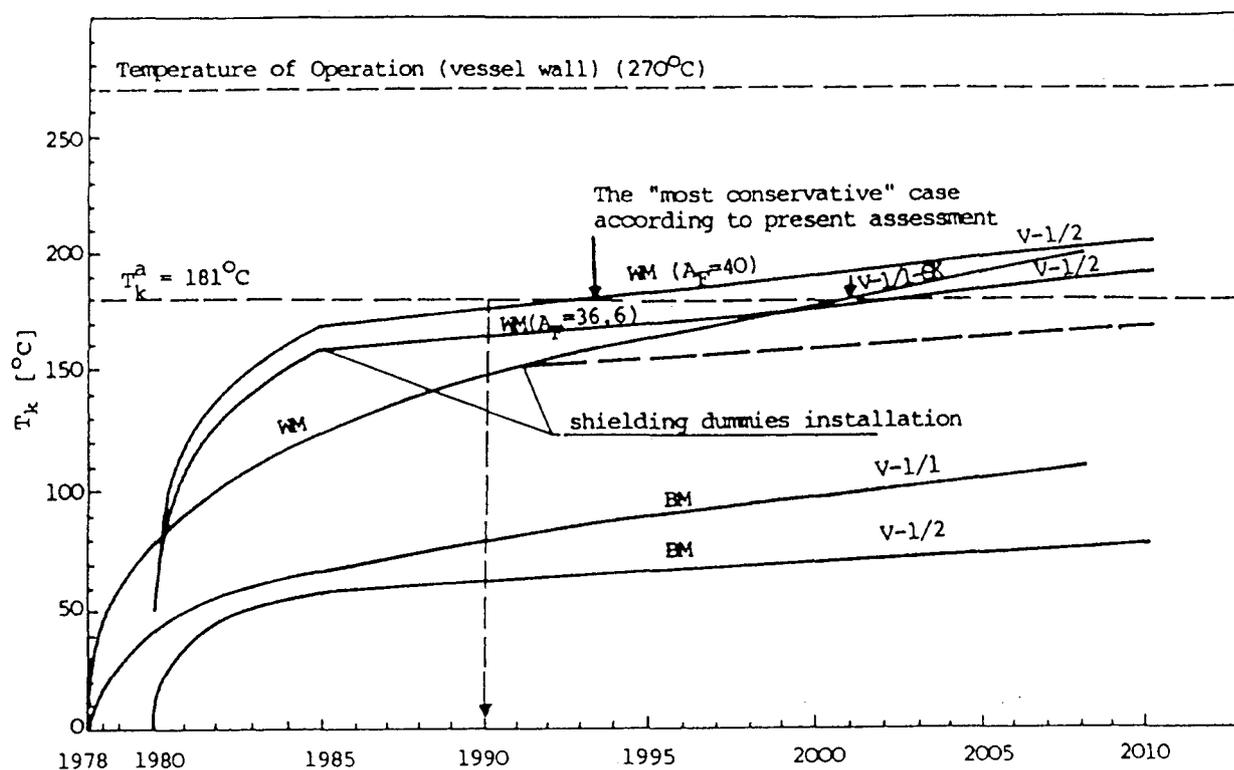
Équation I-4

Cette formule empirique basée sur la composition chimique (en %pds) des métaux de base rend compte des propriétés mécaniques indépendamment de leur microstructure. Deux traitements thermiques ont également été envisagés pour évaluer à posteriori les propriétés mécaniques à l'état initial <sup>3</sup>. Le premier traitement consiste en un revenu de 2 h à 560°C suivi d'un refroidissement à l'air. Le second traitement se rapproche du dernier revenu subi par la cuve, il comporte un maintien de 2h à 650°C suivi d'un refroidissement lent à 10°C/h jusqu'à 500°C puis d'un refroidissement à 5°C/h. Il semblerait que les résultats obtenus soient très

sensibles aux vitesses des refroidissements faisant suite au revenu (vraisemblablement à cause de la ségrégation du phosphore).

Ce problème de carence de données est bien illustré par le cas de Kozloduy 2. L'analyse d'échantillons prélevés dans la paroi interne de la cuve de Kozloduy 2<sup>19</sup> a montré que le décalage de la température de transition d'une zone fondue mesurée (162°C) était en conformité avec celui prévu à l'aide des formules prévisionnelles (165°C). Cependant la valeur de la température de transition mesurée (+212°C) était de 40°C supérieure à la température prévue en raison d'une sous-estimation de la température de transition initiale. Celle-ci avait été calculée par le fabricant à partir d'une analyse de la composition chimique du joint soudé.

Enfin, la fin de vie de la cuve est déterminée par l'intersection de la température critique de rupture fragile  $T_k$  avec la température acceptable de fonctionnement  $T_{ka}$  (Figure I-5). Les valeurs de  $T_{ka}$  sont comprises entre 150 et 200°C selon les tranches<sup>15, 16, 18</sup>.



BM: métal de base.  
WM: zone fondue.

Figure I-5: Evaluation de la durée de vie résiduelle de la cuve: Illustration du concept de la température acceptable de fonctionnement  $T_{ka}$ <sup>15</sup>.

#### 1.2.4) Le recuit de cuve

Les flux neutroniques importants associés à des teneurs élevées en éléments fragilisants ont conduit à la mise en œuvre industrielle d'un procédé de recuit des cuves de réacteurs VVER 440. Le recuit des cuves permet, quand la fragilisation sous irradiation excède un niveau acceptable, de restaurer les propriétés mécaniques et d'étendre la durée de vie du réacteur. Les recuits effectués à des températures supérieures à la température d'irradiation conduisent en effet à une décroissance de la dureté, de la limite d'élasticité et de la température de transition ductile-fragile. Corrélativement le niveau d'énergie du palier ductile s'élève.

Le procédé utilisé sur les cuves VVER 440 est qualifié de recuit à sec par opposition au recuit humide qui est obtenu par l'élévation de la température de l'eau du circuit primaire. Des essais de recuit humide ont été menés aux USA sur la cuve du réacteur militaire SM-1A en 1967 et en Belgique sur le réacteur BR-3 en 1984<sup>15</sup>. La restauration des propriétés mécaniques est limitée par la température de l'eau qui n'excède pas 370°C.

Le recuit à sec consiste à vider la cuve de ses équipements internes et à chauffer la zone de cœur avec des résistances ou du gaz chaud. Les températures sont ici limitées par les contraintes thermiques dans la cuve. Le recuit est concentré sur la zone de cœur. Il est réalisé sur une hauteur de 2,5 m environ (Figure I-6). La mise en œuvre de cette technologie se trouve favorisée par la conception des cuves VVER, du fait de l'absence de soudure longitudinale et de la localisation éloignée des tubulures de la zone sensible.

Le recuit a été pratiqué sur 14 tranches (Tableau I-7). La tranche de Novovoronezh 3 a subi deux recuits successifs à quatre ans d'intervalle. L'efficacité du recuit dans la restauration des propriétés mécaniques a été confirmée. A titre d'exemple, un taux de restauration de la température de transition ductile-fragile\* de 85% a été obtenu pour le joint soudé central de Kozloduy 2<sup>19</sup>.

---

\* Le taux de restauration est défini par l'expression suivante:  $tr\% = \frac{TT_{irr} - TT_{rev}}{TT_{irr} - TT_{ini}} * 100$  où  $TT_{ini}$ ,  $TT_{irr}$

et  $TT_{rev}$  sont respectivement les températures de transition ductile-fragile de l'état initial, irradié et irradié puis revenu. Ces températures correspondent à une énergie absorbée de 60 J/cm<sup>2</sup> lors d'un essai de résilience Charpy V.

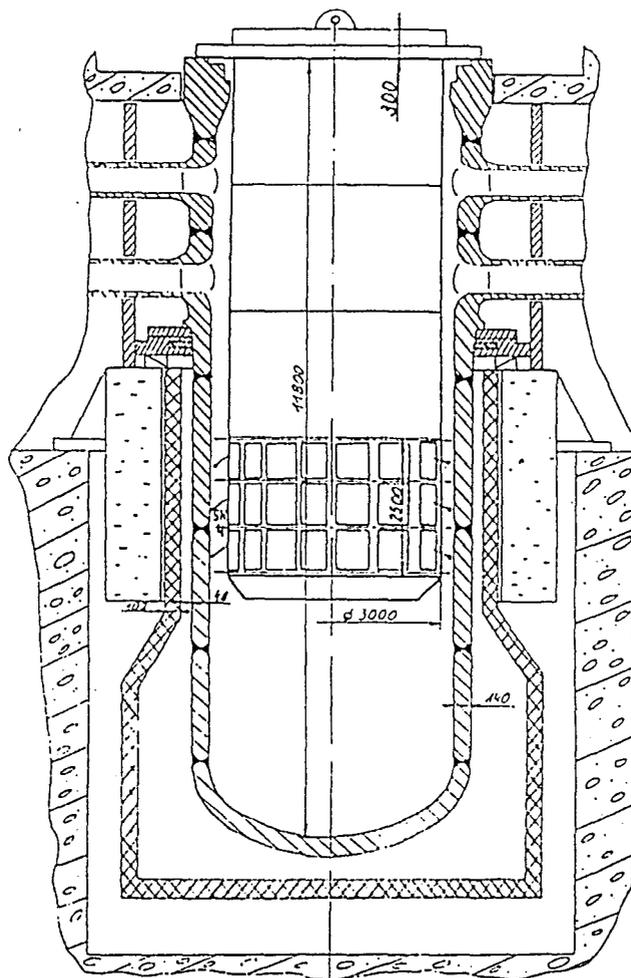


Figure I-6: Schéma de l'installation du recuit de cuve appliqué aux VVER 440 <sup>18</sup>.

Année	Tranche	Traitement Thermique
1987	Novovoronezh 3	410-450°C/150 h
1988	Armenia 1	460-490°C/150 h
1988	Greifswald 1	460-490°C/150 h
1989	Kola 1	460-490°C/150 h
1989	Kola 2	460-490°C/150 h
1989	Kozloduy 1	460-490°C/150 h
1989	Kozloduy 3	460-490°C/150 h
1990	Greifswald 2	460-490°C/150 h
1990	Greifswald 3	460-490°C/150 h
1991	Novovoronezh 3	460-490°C/100 h
1992	Novovoronezh 4	460-490°C/150 h
1992	Kozloduy 2	460-490°C/150 h
1993	Bohunice 2	475-503°C/160 h
1993	Bohunice 1	475-496°C/168 h
1995	Loviisa 1	475-500°C/100 h

Tableau I-7: Cuves des réacteurs VVER 440 ayant fait l'objet d'un recuit <sup>3</sup>.

Amayev et al.<sup>17</sup> ont mené des travaux sur le recuit des aciers de cuve VVER 440. Les teneurs en cuivre et en phosphore des métaux de base et des zones fondues étudiés variaient respectivement de 0,03 à 0,22% pds et de 0,006 à 0,055% pds. Ces matériaux ont été irradiés dans des réacteurs VVER 440 à la position des éprouvettes de surveillance avec des fluences de  $1.10^{19}$  à  $5.10^{20}$  n/cm<sup>2</sup> ( $E > 0,5$  MeV). Ces travaux font apparaître que la restauration de la température de transition ductile-fragile dépend principalement de la température de revenu (Figure I-7). Des taux de restauration supérieurs à 80% sont obtenus pour des métaux de base et des zones fondues revenus 150h à des températures supérieures à 450°C. Le décalage résiduel de la température de transition est indépendant de la fluence pour un recuit de 150h à 420°C pratiqué sur une zone fondue (P: 0,028% et Cu 0,18% pds). La fragilisation résiduelle dépend par contre de la teneur en phosphore du matériau (Figure I-8). Les auteurs notent enfin que le taux de restauration du niveau d'énergie du palier ductile est toujours supérieur à celui de la température de transition.

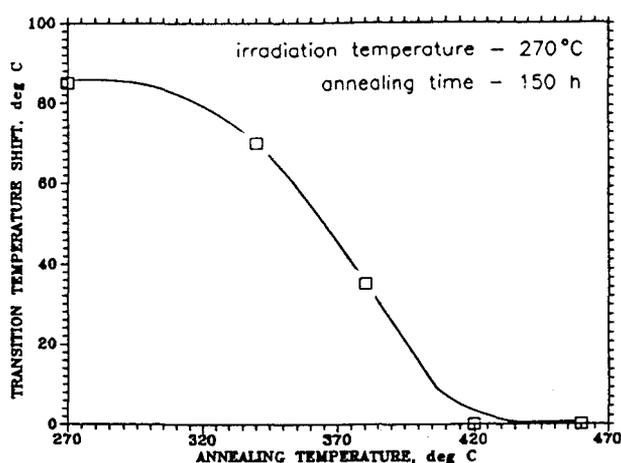


Figure I-7: Influence de la température de recuit sur la restauration de la température de transition ductile-fragile d'une zone fondue (P: 0,023% et Cu: 0,12% pds) irradiée avec une fluence de  $1.10^{20}$  n/cm<sup>2</sup> ( $E > 0,5$  MeV)<sup>17</sup>.

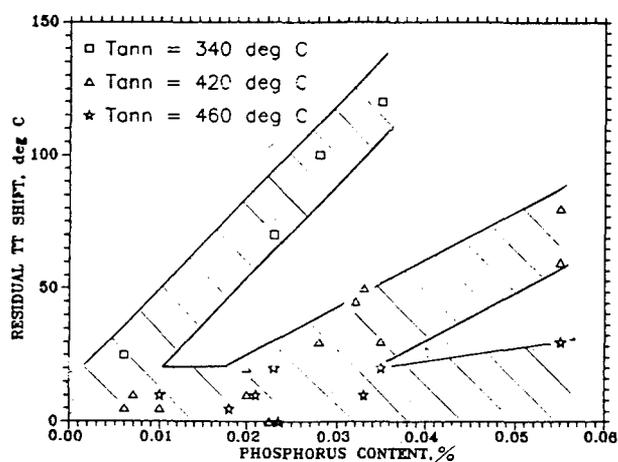
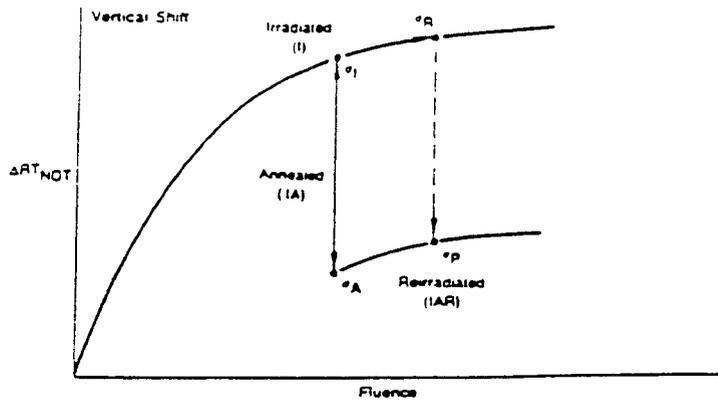


Figure I-8: Influence de la température de revenu et de la teneur en phosphore de métaux de base et de zones fondues sur le décalage résiduel de la température de transition ductile-fragile après un revenu de 150 h<sup>17</sup>.

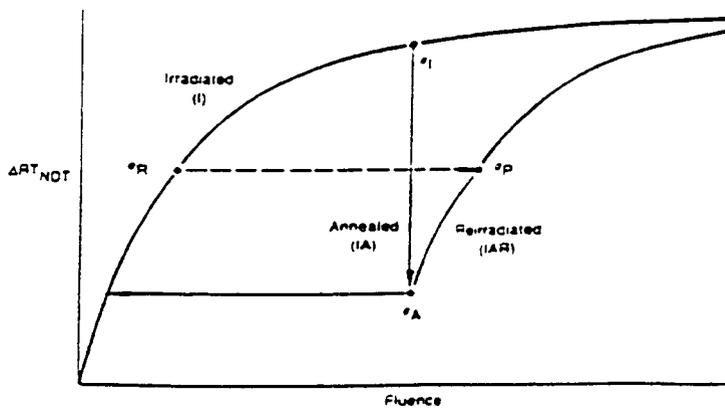
La cinétique de fragilisation après recuit est un élément déterminant pour garantir le résultat dans la durée et l'intérêt économique du recuit. Elle peut être estimée de trois manières différentes (Figure I-9):

- **le décalage vertical**, la cinétique de fragilisation après recuit est la même que celle qu'aurait eu le matériau sans le recuit,
- **le décalage latéral**, le matériau retrouve la cinétique sur la courbe de fragilisation initiale correspondant à son état après recuit,
- **le décalage conservatif**, la cinétique de fragilisation après recuit est la même que celle initialement présentée par le matériau à l'état non-irradiée.

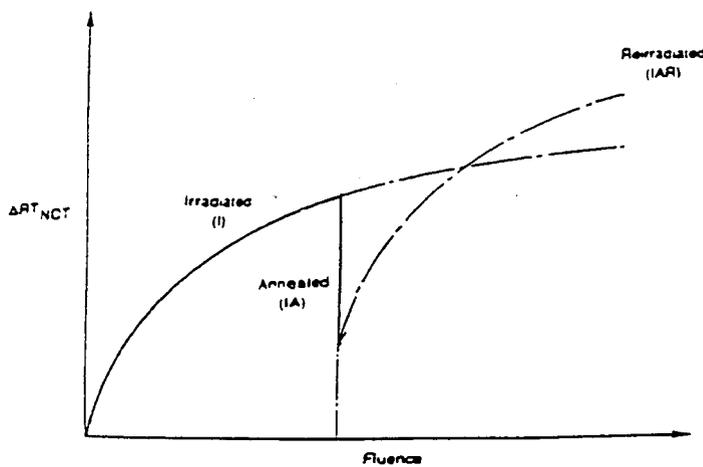
Peu de résultats expérimentaux sur la cinétique de fragilisation après recuit sont disponibles. Selon Amayev et al.<sup>17</sup> pour des températures de revenu supérieures à 460°C, la cinétique de fragilisation des aciers de cuve VVER 440 s'apparente au décalage latéral (Figure I-10). Les cycles irradiation-revenu n'augmentent pas la cinétique de fragilisation. La fragilisation résiduelle n'évolue pas au cours des cycles et dépend de la teneur en phosphore du matériau.



décalage vertical



décalage latéral



décalage conservatif

Figure I-9: Cinétique de fragilisation après recuit: a) décalage vertical b) décalage latéral c) décalage conservatif<sup>20</sup>.

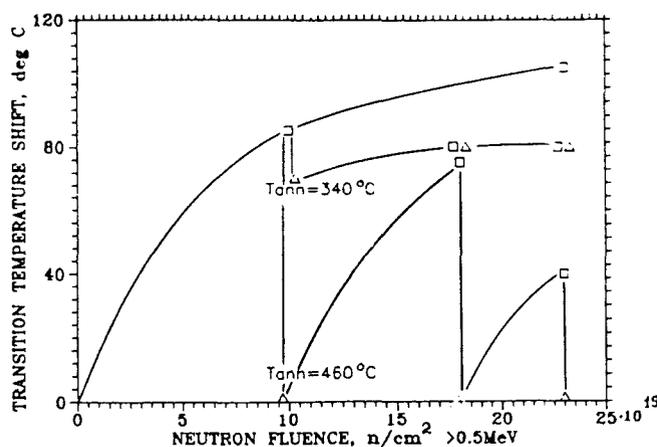


Figure I-10: Evolution de la température de transition ductile-fragile d'une zone fondue de cuve VVER 440 (P<200 ppm pds) au cours de cycles irradiation-revenu <sup>17</sup>.

### 1.3) Dommage intragranulaire

#### 1.3.1) Dommage primaire

Le dommage primaire induit par les neutrons dans l'acier est composé de défauts ponctuels isolés (paires de Frenkel) et de cascades de déplacements atomiques. Le libre parcours moyen d'un neutron de 1 MeV dans l'acier de cuve est de l'ordre de 40 mm. Quand le neutron entre en collision avec le noyau d'un atome, il lui transfère une partie de son énergie. Les atomes heurtés sont appelés PKA (Primary Knock-on Atom), ils reçoivent une énergie comprise entre zéro et une valeur maximale qui est de l'ordre de 70 KeV pour des neutrons de 1 MeV. Lorsque cette énergie est inférieure à celle requise pour créer une paire de Frenkel stable (Energie seuil de déplacement,  $E_d \approx 40$  eV dans le fer <sup>21</sup>) l'atome revient à sa position d'équilibre. Ceux qui reçoivent une énergie comprise entre  $E_d$  et  $2 E_d$  créent des paires de Frenkel. Pour les énergies supérieures, l'atome quitte son site cristallin et heurte d'autres atomes. Il apparaît une avalanche de collisions atomiques formant une cascade de déplacements. Les modèles théoriques ont montré que les zones affectées par les cascades devaient être composées d'une région très riche en lacunes avec en périphérie des interstitiels plus ou moins stables <sup>22</sup>. Ce point a été confirmé par Beaven et al. <sup>23</sup>, à partir d'images obtenues par microscopie ionique sur du tungstène irradié avec des ions  $W^+$  d'énergie 20 KeV à une température de 18 K.

La présence de défauts ponctuels libres peut accroître suffisamment les coefficients de diffusion des éléments pour conduire à une précipitation ou à une ségrégation accélérées. D'autre part cette sursaturation de défauts provoque leur migration vers les puits. Par des phénomènes de couplage, les atomes de soluté peuvent suivre ou remonter ces flux de défauts, engendrant ainsi des phénomènes de précipitation ou de ségrégation induites.

#### 1.3.2) Nature du dommage observé dans les aciers de cuve occidentaux

A notre connaissance, il n'a jamais été observé d'amas de défauts ponctuels tels que des cavités ou des boucles de dislocation dans les aciers de cuves occidentaux irradiés dans

les conditions proches du service. Les études par annihilation des positons n'ont pas révélé d'amas importants de lacunes, mais elles ont mis en évidence la formation de complexes composés de lacunes et d'atomes de soluté <sup>24</sup>.

L'utilisation depuis le début des années 80 de techniques expérimentales très fines telles que la SA et la DNPA a permis d'avancer dans la compréhension des mécanismes de fragilisation. Ces techniques ont mis en évidence dans les aciers de cuve occidentaux l'existence d'atmosphères d'atomes de soluté formées pendant l'irradiation <sup>25, 26, 27, 28, 29</sup>. Il est maintenant admis que ces défauts constituent des obstacles au déplacement des dislocations et contribuent pour une part importante à la fragilisation sous irradiation <sup>12, 30</sup>.

Les atmosphères observées sont de nature diffuse. Elles contiennent des atomes de cuivre, nickel, manganèse et silicium mais restent majoritairement constituées d'atomes de fer (Tableau I-8). Elles ont typiquement un rayon compris entre 1 et 2 nm et une densité supérieure à  $10^{23}$  particules par  $m^3$ . Leur densité augmente avec la fluence sans évolution de leur taille ni de leur composition chimique <sup>25, 30</sup>. Une synthèse bibliographique de Lucas et al. <sup>30</sup> indique que la dispersion de ces objets est moins fine (augmentation de la taille et réduction de la densité) pour des températures d'irradiation croissantes et des flux décroissants.

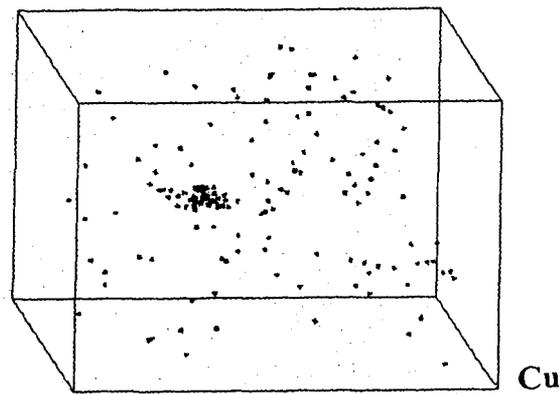
	Ni	Mn	Si	Cu	Fe
Composition des atmosphères (%at)	3,6 +/- 0,6	3,8 +/- 0,7	4,8 +/- 0,7	0,9 +/- 0,3	bal.
Taux d'enrichissement par rapport à la matrice	6	3	5	11	-

Tableau I-8: Composition chimique moyenne des atmosphères mesurée en sonde atomique par P.Pareige dans un métal de base irradié dans le cadre du programme de surveillance de Chooz A <sup>25</sup>.

Les atmosphères évoluent au cours des revenus de post-irradiation. Les études de DNPA <sup>30</sup> indiquent une augmentation de leur taille et une réduction (d'un facteur 10) de leur densité. Les travaux de Pareige et al. <sup>31</sup> en SA ont mis en évidence un enrichissement important en cuivre et un appauvrissement en nickel, en manganèse et en silicium de ces atmosphères (Figure I-11). L'analyse d'un métal de base de CHOOZ A irradié puis revenu 150h à 450°C a ainsi révélé la présence d'un objet de 2 nm de rayon contenant une teneur en cuivre supérieure à 60% <sup>12</sup>.

D'autres types d'objets ont été identifiés en SA dans les aciers de cuve irradiés. Miller et al. <sup>29</sup> observent des amas ultrafins de phosphore dans un acier A302B (20MD5) ainsi que de fins phosphures de molybdène dans un acier A533B (20MND5) contenant des niveaux importants de molybdène et de phosphore. Les auteurs notent également une légère augmentation de la densité des fins nitrures et carbures de molybdène préexistants dans des aciers A302B et A533B à l'état irradié.

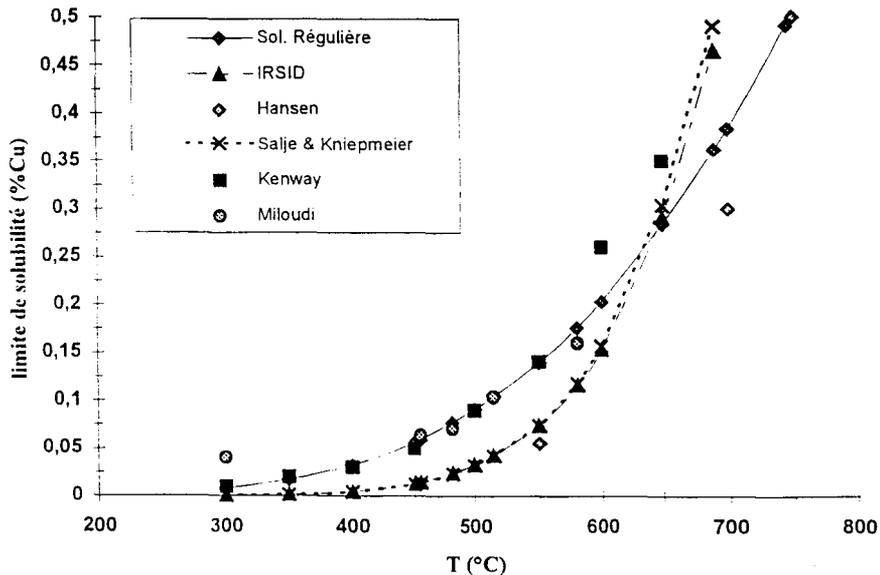
\* Miller <sup>28</sup> définit l'amas et l'atmosphère comme des régions présentant un enrichissement local en soluté; L'amas se distingue de l'atmosphère par l'existence de quelques liaisons de proches voisins entre ces atomes.



**Figure I-11:** Examen par sonde atomique tomographique d'un métal de base de Chooz A irradié avec une fluence de  $12 \cdot 10^{19} \text{ n.cm}^{-2}$  et recuit 2h à  $450^\circ\text{C}$ : atmosphères d'atomes de cuivre ( $\approx 30\% \text{ at}$ ) (Volume de la boîte:  $17 \times 17 \times 11 \text{ nm}^3$ )<sup>12</sup>.

### I.3.3) Cas des alliages modèles fer-cuivre

Les modèles les plus anciens proposaient que l'effet du cuivre était dû à la précipitation accélérée de précipités riches en cuivre. La limite de solubilité du cuivre dans le fer à basse température est en effet très faible (Figure I-12). Il n'a cependant jamais été observé de précipités de cuivre pur dans les aciers de cuve irradiés aux neutrons.



**Figure I-12:** Evolution de la limite de solubilité du cuivre (% pds) dans le fer en fonction de la température: Synthèse de résultats expérimentaux et extrapolations de formules aux basses températures<sup>32</sup>.

Dans le but de comprendre le rôle du cuivre sous irradiation, de nombreuses études ont été menées sur des alliages modèles de type Fe-Cu irradiés avec des neutrons ou des électrons.

L'irradiation avec des électrons d'une énergie de l'ordre de 3 MeV induit la formation de paires de Frenkel isolées sans formation de cascades de déplacements. La sursaturation de défauts produite par cette irradiation peut reproduire les phénomènes induits ou accélérés de précipitation ou de ségrégation. La comparaison avec l'irradiation neutronique peut permettre de cerner le rôle spécifique joué par les cascades de déplacements.

Les études d'alliages fer-cuivre irradiés aux électrons montrent que la précipitation du cuivre est accélérée<sup>12, 33</sup>. Cependant lorsque la teneur en cuivre est de l'ordre de 0,1% pds aucune démixtion de la solution solide n'est observée. Un durcissement de la matrice est toutefois constaté alors que l'irradiation électronique d'un fer pur ne produit pas de durcissement. Il est possible que la formation de complexes cuivre-lacunes soit à l'origine de ce durcissement. Des mesures par annihilation des positons ont en effet révélé que les atomes de cuivre s'entourent de quatre à six lacunes<sup>34</sup>.

L'irradiation aux neutrons des alliages Fe-Cu entraîne une démixtion de la solution solide même aux faibles teneurs en cuivre (0,1% pds). Lorsque la teneur en cuivre est supérieure à 0,1% des précipités riches en cuivre se forment. Pour les plus basses teneurs en cuivre, des atmosphères contenant du cuivre sont observées. Welzel et al.<sup>31</sup> ont observé une atmosphère de faible taille, riche en cuivre, après un bombardement aux ions Fe<sup>+</sup> de 300 KeV d'un alliage Fe-0,1%Cu, dans des conditions d'irradiation (à 300 K pendant 10 s) peu favorables à une diffusion significative des atomes de cuivre. Par ailleurs, l'irradiation électronique ne forme pas d'atmosphères pour ces teneurs. Il est donc vraisemblable que la cascade joue un rôle spécifique dans la formation de ces objets.

#### I.3.4) Données sur les aciers de cuves VVER 440

Kocik et al.<sup>35</sup> ont étudié en MET l'effet de l'irradiation sur la microstructure de métaux de base et de zones fondues de cuve VVER 440. Ces matériaux ont été irradiés à des fluences de  $4.10^{23}$  à  $1.10^{24}$  n.m<sup>-2</sup> (E>1 MeV) avec un flux de l'ordre de  $1,7.10^{16}$  n.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> (E>1 MeV) dans le cadre de programmes de surveillance. Les auteurs relèvent:

- une légère restauration de la sous-structure de dislocations,
- des points noirs non-identifiés de taille inférieure à 8 nm concentrés dans le voisinage des lignes de dislocations,
- des boucles de dislocations,
- un affinement des carbures de vanadium préexistants dans ces aciers.

L'affinement des carbures de vanadium se caractérise par une augmentation de la densité des carbures et par une diminution de leur diamètre moyen (Tableau I-9). Tous les défauts cités disparaissent lors d'un recuit de 165 h à 475°C<sup>36</sup>. Parallèlement, une restauration significative de la sous-structure de dislocation est observée.

	Avant irradiation	Après irradiation
Densité volumique (10 <sup>20</sup> m <sup>-3</sup> )	6 +/- 2	11 +/- 2
Diamètre moyen (nm)	25 +/- 12	18 +/- 5

Tableau I-9: Métallographie quantitative des carbures de vanadium dans une zone fondue irradiée avec une fluence de  $8.10^{23}$  n.m<sup>-2</sup> (E>1 MeV)<sup>35</sup>.

Dans les aciers irradiés en réacteur de recherche avec des flux plus importants de l'ordre de  $1,8 \cdot 10^{17} \text{ n.m}^{-2}\text{s}^{-1}$  ( $E > 1 \text{ MeV}$ ), pour des fluences de  $1,2 \cdot 10^{23} \text{ n.m}^{-2}$ , seuls des points noirs sont observés en MET<sup>36</sup>.

Les travaux de Brauer et al.<sup>37</sup> et Grosse et al.<sup>38</sup> en DNPA sur des aciers de cuve VVER 440 irradiés dans le cadre de programme de surveillance indiquent la formation de deux distributions de centres diffusants. Ces distributions sont centrées respectivement sur un diamètre compris entre 1 et 2 nm et 5 et 10 nm. Grosse<sup>39</sup> détecte en ASAXS (Anomalous Small Angle X-ray Scattering) la présence de vanadium dans les objets formés pendant l'irradiation. Les travaux de Brauer<sup>37</sup> réalisées par annihilation des positons montrent l'existence après irradiation d'une composante du dommage riche en lacunes.

L'affinement des carbures de vanadium est l'évolution la plus marquante relevée. L'utilisation de la sonde atomique fait pour le moment défaut à l'étude du dommage d'irradiation dans ces aciers. Il en résulte que les interprétations connues font essentiellement référence aux carbures de vanadium.

#### ***1.4) Ségrégation intergranulaire du phosphore***

Les teneurs élevées en phosphore des aciers de cuve VVER 440 (jusqu'à 500 ppm pds), nous ont amené à accorder une attention particulière au phénomène de ségrégation du phosphore. La fragilisation par ségrégation intergranulaire du phosphore dans l'acier de cuve peut survenir au cours de la fabrication, du service et des revenus de post-irradiation. Nous rappelons dans un premier temps les caractères principaux de ce phénomène, plus connu sous le terme de fragilité de revenu réversible. Dans une seconde partie, nous présentons quelques travaux sur la ségrégation sous irradiation. Ces rappels sont complétés par des résultats concernant les aciers de cuve VVER 440.

##### ***1.4.1) Fragilité de revenu réversible des aciers***

La ségrégation intergranulaire a été largement étudiée en métallurgie. C'est au début du 20<sup>ème</sup> siècle que le terme "fragilité de revenu" est attribué aux mauvaises propriétés de résilience d'une pièce en acier allié refroidie dans le domaine de températures 600-300°C.

##### ***1.4.1.1) Mécanismes de ségrégation du phosphore***

Les techniques expérimentales qui ont permis d'étudier la ségrégation sont essentiellement la spectroscopie Auger<sup>40, 41, 42, 43, 44, 45, 46</sup> et plus récemment la sonde atomique<sup>47, 48, 49, 50, 51</sup> et le FEG-STEM (Field Emission Gun - Scanning Transmission Electron Microscope)<sup>52, 53</sup>. Il est à noter que certaines attaques métallographiques effectuées en particulier avec des réactifs à base d'acide picrique dissolvent préférentiellement les joints lorsque ceux-ci sont affectés par la ségrégation<sup>54, 55</sup>.

### Le modèle de McLean

L'énergie des impuretés est abaissée dans les régions de mauvais arrangement cristallin. McLean<sup>56</sup> a émis pour la première fois l'hypothèse que la cause de la fragilisation était une ségrégation d'équilibre dont la force motrice serait la différence d'énergie de l'impureté dans la matrice et dans le joint. La nature d'équilibre de la ségrégation des impuretés a été confirmée par la spectroscopie Auger. A chaque température de revenu, il existe en effet une valeur de saturation de la ségrégation, qui varie inversement avec la température, en accord avec l'équation de McLean<sup>56</sup>:

$$X_I^\phi(\infty) \approx \frac{X_I^V \exp\left(-\frac{\Delta G_I}{RT}\right)}{1 + X_I^V \exp\left(-\frac{\Delta G_I}{RT}\right)} \quad \text{Équation I-5}$$

où  $X_I^\phi(\infty)$  est la proportion des sites atomiques d'un joint occupés par les atomes de soluté,  $X_I^V$  la concentration atomique de l'impureté I dans la matrice et  $\Delta G_I$  l'enthalpie libre de ségrégation dans le joint.

### La coségrégation

La fragilité de revenu est causée essentiellement par le phosphore, l'antimoine, l'arsenic et l'étain. Ces éléments ont un potentiel de ségrégation important, leur coefficient d'enrichissement aux joints\* est de l'ordre de 100 à 2000<sup>41</sup>. Les éléments d'alliage de la série de transition ont un potentiel de ségrégation moins important (coefficients d'enrichissement de 2 à 10) mais ils ségrègent en présence d'impuretés et influencent profondément la fragilisation<sup>41</sup>. Leur effet devient manifeste à partir de 1% pds pour les éléments nickel, chrome et manganèse et de 0,1% pds pour le molybdène.

Le nickel, le chrome et le manganèse du fait de leur interaction attractive modérément forte avec le phosphore aggravent la fragilisation. Le coefficient d'enrichissement du phosphore aux joints de grains dans les aciers alliés atteint des valeurs de 500 à 2000<sup>57</sup> alors qu'il n'excède jamais 300 dans le fer<sup>41</sup>. De manière générale, ces éléments d'alliage seuls ou combinés, augmentent le potentiel de ségrégation du phosphore d'un facteur 5 à 10<sup>41</sup>.

Les éléments carburigènes tels que le molybdène, le titane, le vanadium et le tungstène du fait de leur très grande affinité pour le phosphore sont capables de réduire ou retarder la fragilisation<sup>41, 45, 58</sup>. Le carbone, quant à lui aurait une interaction répulsive avec les métalloïdes qui limiterait leur ségrégation<sup>58</sup>.

---

\* Le coefficient d'enrichissement aux joints  $\beta$  est donné par le rapport:  $\beta = \frac{X_I^\phi}{X_I^V}$ .

Dumoulin et al. <sup>58</sup> évoquent un second mode d'action des éléments d'alliage qui résulterait de leur propre ségrégation dans les joints. La fragilisation dans ce cas varie avec la nature des éléments d'alliage, les uns (manganèse et nickel) amplifieraient la fragilité, les autres (molybdène, titane et carbone) la réduiraient.

Les interactions chimiques entre les atomes ne pouvant être négligées, Guttman <sup>41</sup> a proposé un modèle tenant compte de celles-ci dans l'hypothèse d'une solution régulière ternaire. L'interaction préférentielle entre une impureté I et un élément métallique M est décrite par un paramètre qui est positif quand l'affinité de l'impureté pour l'élément métallique est plus grande que son affinité pour le fer.

Si les sites disponibles aux joints sont du même type, il y a compétition entre I et M dans le processus de ségrégation et les équations sont <sup>41</sup>:

$$\frac{X_i^\phi}{1 - X_I^\phi - X_M^\phi} \approx X_i^V \exp\left(\frac{\Delta G_i}{RT}\right) \quad \text{pour } i = I, M ;$$

$$\text{avec } \Delta G_I = \Delta G_I^\circ + \alpha' X_M^\phi ; \Delta G_M = \Delta G_M^\circ + \alpha' X_I^\phi \quad \text{Équation I-6}$$

où  $X_i^\phi, X_i^V$  ( $i = I, M$ ) sont respectivement les concentrations aux joints de grains et dans le volume,  $\Delta G_i^\circ$  l'énergie de ségrégation dans la solution binaire FeI ou FeM et  $\alpha'$  le coefficient d'interaction préférentielle entre M et I.

En revanche si I et M ségrègent sans compétition sur des types de sites différents de proportions respectives b et a, on a <sup>41</sup>:

$$\frac{Y_i^\phi}{1 - Y_I^\phi} \approx X_i^V \exp\left(\frac{\Delta G_i}{RT}\right) \quad \text{pour } i = I, M ;$$

$$\text{avec } \Delta G_I = \Delta G_I^\circ + \beta' \frac{Y_M^\phi}{b} ; \Delta G_M = \Delta G_M^\circ + \beta' \frac{Y_I^\phi}{a} \quad \text{Équation I-7}$$

où  $Y_i^\phi$  sont les concentrations de I et M dans leurs sous-réseaux respectifs qui sont saturés lorsque  $Y_I^\phi = Y_M^\phi = 1$  c'est à dire lorsque  $X_I^\phi = b$  et  $X_M^\phi = a$ .

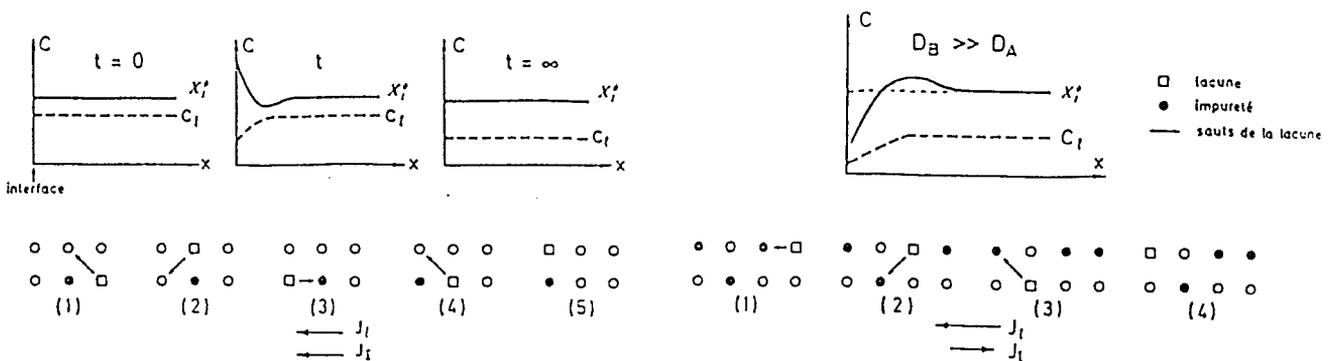
Les équations I-6 et I-7 montrent que pour des interactions attractives entre M et I ( $\alpha'$  et  $\beta' > 0$ ) les énergies de ségrégation des atomes de soluté augmentent en synergie (autant que le permet le processus de compétition).

*La ségrégation hors équilibre*

A la ségrégation d'équilibre, on oppose la ségrégation hors équilibre. Les phénomènes de ségrégation hors équilibre peuvent être rencontrés lorsqu'un flux de défauts ponctuels est créé, lors de trempe ou sous irradiation (Cf. Ch.I.4.2). Ces mécanismes se basent sur l'hypothèse qu'il existe une interaction positive entre lacunes et soluté qui conduit à la formation de complexes. Une sursaturation de lacunes produite pendant une trempe va établir des gradients de concentration de lacunes au voisinage des puits (joints de grains, surfaces libres, dislocations...). Les lois de conservation de la matière imposent que le flux de lacunes soit balancé par un flux égal d'atomes (conservation du nombre des sites atomiques, en dehors des sources et des puits). Mais dans une solution binaire solvant-soluté, les lacunes ne s'échangent pas à la même fréquence avec les atomes de solvant et de soluté. Suivant les valeurs relatives des fréquences d'échanges de la lacune avec le solvant et le soluté, les flux de lacunes et de soluté seront opposés ou non (Figure I-13). Dans le second cas, il y a enrichissement en soluté au voisinage des puits de lacunes. Le soluté est entraîné du fait de la migration de complexes lacune-atome de soluté.

Un autre phénomène possible est l'effet Kirkendall inverse. En raison des différentes vitesses de diffusion des éléments dans un alliage, un gradient de composition peut induire un flux de lacunes à travers les plans du réseau. Ce mécanisme bien connu est appelé effet Kirkendall. On parle d'effet Kirkendall inverse lorsque le flux de lacunes vers les puits donne naissance à des flux opposés d'atomes. Selon la vitesse relative de diffusion d'un élément, il y a enrichissement ou appauvrissement en cet élément au voisinage des puits.

Ces mécanismes sont qualifiés de ségrégation hors équilibre car ils disparaissent pendant un maintien suffisamment long après la trempe. Quelques travaux expérimentaux sur ce sujet se sont intéressés au comportement du phosphore et du bore dans les aciers austénitiques et ferritiques <sup>59</sup>.



a)

b)

**Figure I-13: Ségrégation par flux de lacunes dans une solution binaire AB: a) forte liaison lacune-atome B; b) faible liaison lacune-atome B <sup>60</sup>.**

#### 1.4.1.2) Influence de la ségrégation sur les propriétés mécaniques

La ségrégation ne se manifeste ni sur la dureté ni sur les caractéristiques mécaniques de traction sur éprouvettes lisses <sup>61</sup>. Elle est en revanche, bien mise en évidence par l'accroissement de la température de transition ductile-fragile ainsi que par l'apparition du mode de rupture intergranulaire.

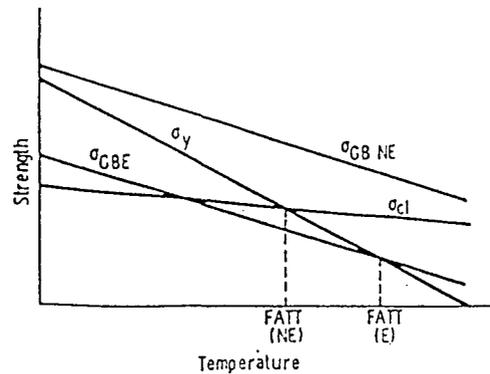
##### *La rupture intergranulaire*

Les examens d'éprouvettes rompues montrent dans de nombreux cas un chemin préférentiel de rupture suivant les anciens joints de grains austénitiques. Ces ruptures furent expliquées dans un premier temps par la ségrégation préférentielle dans l'ancien joint des grains d'austénite.

Les travaux de Ohtani et al. <sup>57</sup> et de Guttman et al. <sup>62</sup> ont montré que tous les joints et interfaces de la ferrite sont soumis à l'effet de la ségrégation. Pour ces auteurs, la raison pour laquelle la fissure passe par l'ancien joint de grains austénitique provient de simples facteurs géométriques. Pendant l'austénitisation il se forme une structure régulière, avec des points triples correspondant à des déflexions angulaires de 120° en moyenne. Dans un acier fragilisé, ce réseau peut rester après transformation en ferrite un chemin privilégié pour la propagation des fissures. La propagation de la fissure aux interfaces est moins favorisée dans la bainite et dans la martensite car les joints se croisent à des angles variés et parfois à 90°. Jordan et al. <sup>63</sup> ont analysé les modes de rupture d'une zone fondue présentant une augmentation de la température de transition de 78°C après vieillissement thermique. L'examen des faciès a révélé la présence de rupture intergranulaire localisée uniquement dans les zones colonnaires. Le mode de rupture intergranulaire est absent des zones réausténitisées.

Le pourcentage de rupture intergranulaire observé sur les faciès d'éprouvettes Charpy est fonction de la position de la zone d'observation sur l'éprouvette et de la température d'essai. Dans la zone de transition ductile-fragile, la séquence des modes de rupture observée par Viswanthan et al. <sup>64</sup> sur un acier Cr-Mo-V, en s'éloignant de l'entaille, est ductile, intergranulaire, clivage et enfin ductile. Le pourcentage de rupture intergranulaire passe par un maximum en fonction de la température d'essai. Ce maximum correspond à peu près à la température à laquelle on atteint le palier fragile sur la courbe de résilience <sup>64, 65</sup>. Ces observations ont inspiré à Viswanthan et al. <sup>64</sup> un diagramme (Figure I-14) du type Davidenkov et Wiltman <sup>66</sup>. L'effet de la fragilité de revenu est de réduire la contrainte de rupture des joints de grains qui passe de  $\sigma_{GBNE}$  à  $\sigma_{GBE}$ . La séquence des modes de rupture prévue par ce diagramme avec l'élévation de la température est clivage, intergranulaire, ductile. Il en résulterait donc un maximum du pourcentage de rupture intergranulaire aux températures intermédiaires.

D'importants décalages de la température de transition (de l'ordre de 50°C) causés par la fragilité de revenu réversible peuvent être observés sans trace significative de rupture intergranulaire en microscopie électronique à balayage <sup>64, 65</sup>.



**Figure I-14:** Diagramme schématique illustrant l'effet de la fragilité de revenu sur la température de transition à 50% de cristallinité<sup>64</sup>.

FATT: Fracture Appearance Transition Température,  $\sigma_y$ : limite d'élasticité,  $\sigma_{cl}$ : contrainte de clivage.

### *Interprétation théorique de la fragilité*

Le problème de la rupture fragile des joints de grains en présence d'atomes ségrégués est complexe. Ce type de rupture résulte en effet d'une compétition entre décohésion et déformation plastique. La condition pour amorcer la rupture n'est pas seulement que la contrainte locale  $\sigma$  excède la contrainte de cohésion  $\sigma_c$  au joint de grains, mais aussi que la relaxation du cisaillement au niveau du joint de grains ne survienne pas<sup>41</sup>.

Peu de choses sont connues sur la cohésion des joints de grains, c'est à dire sur la contrainte  $\sigma_c$  nécessaire pour vaincre les interactions atomiques. C'est pourquoi les mécanismes habituellement évoqués font appel au concept d'énergie de cohésion.

L'énergie de rupture par unité de surface s'écrit:

$$\gamma = 2\gamma_s - \gamma_j \quad \text{Équation I-8}$$

où  $\gamma_s$  est l'énergie superficielle juste après la rupture et  $\gamma_j$  est l'énergie du joint de grains. On peut reporter  $\gamma$  dans une équation de type Griffith pour calculer une contrainte critique macroscopique de propagation :

$$\sigma \propto \sqrt{\frac{2\gamma E}{\pi c}} \quad \text{Équation I-9}$$

avec  $E$  le module de Young et  $c$  la longueur de la fissure. Les théories classiques supposent que la ségrégation d'une impureté peut modifier les termes  $\gamma_s$  et  $\gamma_j$  et diminuer suffisamment  $\gamma$  pour favoriser la rupture le long du joint.

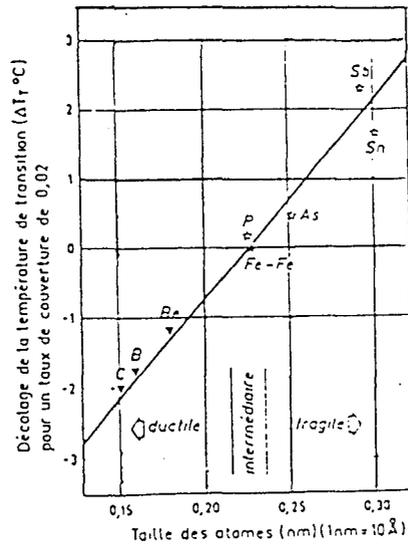


Figure I-15: Relation entre le rayon atomique des atomes et le décalage moyen de température de transition pour un taux de couverture du joint\* de 2%<sup>67</sup>.

Seah<sup>67</sup> propose un modèle de diminution de la contrainte critique de rupture du joint  $\sigma_c$ , basé sur la distorsion des liaisons interatomiques au niveau du joint. La fragilité serait proportionnelle à la concentration  $X_i^\phi$  en impureté ségréguée aux joints et à l'écart entre les diamètres de l'atome de fer  $a_0$  et de l'atome étranger  $a_i$ . La contrainte  $\sigma_c$  passe de  $\sigma_0$  à  $\sigma_f$  donnée par l'expression suivante :

$$\sigma_f = \sigma_0 \cdot \frac{a_0}{a_f}$$

avec  $2a_f = (2 - X_i^\phi) \cdot a_0 + X_i^\phi \cdot a_i$  Équation I-10

On constate le bon accord du modèle avec les résultats expérimentaux (Figure I-15). Cependant à la vue de ces résultats, on pourrait penser que le pouvoir fragilisant du phosphore est faible, ce qui n'est pas le cas en l'espèce.

*Le pouvoir fragilisant des éléments ségrégués*

Le décalage de la température de transition augmente avec la teneur en impuretés du joint. Cette relation est grossièrement linéaire<sup>41</sup> ce qui permet de définir le pouvoir fragilisant comme le décalage de la température de transition ductile-fragile pour 1% d'une monocouche atomique ségréguée. Le pouvoir fragilisant de l'étain et de l'antimoine est plus grand que celui du phosphore conformément au modèle de Seah mais le taux d'enrichissement aux joints varie à l'inverse<sup>41</sup>. La valeur du pouvoir fragilisant du phosphore peut varier considérablement d'un auteur à l'autre compte tenu des coefficients utilisés pour la calibration des pics obtenus en spectroscopie Auger. Le pouvoir fragilisant du phosphore est de l'ordre de 3°C selon Guttman et al.<sup>41</sup>, de 4°C selon Vatter et al.<sup>42</sup> et de 10°C selon Marchut et al.<sup>68</sup>.

\* Par convention le taux de couverture du joint correspond au pourcentage d'une monocouche atomique ségréguée.

### *Influence de la microstructure et des propriétés mécaniques du matériau*

Pour une composition intergranulaire donnée, c'est à dire pour une perte de cohésion des joints de grains donnée, les mécanismes de rupture sont influencés par la microstructure et les propriétés mécaniques du matériau. Il est difficile d'étudier séparément l'influence des différents paramètres microstructuraux et des propriétés mécaniques en raison de leur interdépendance.

Une taille de grains austénitique élevée accroît la sensibilité du matériau à la fragilité de revenu <sup>69, 70, 71</sup>. Druce et al. <sup>69</sup> ont constaté sur des aciers A508 (16MND5) et A533B (20MND5) que le pouvoir fragilisant du phosphore était maximal pour une ZAT simulée à gros grains de forte dureté. Selon Guttman <sup>41</sup>, la ségrégation ne varie pas avec la taille de grains. Cette variation ne serait possible que pour de très faibles valeurs de teneurs en impuretés et de tailles de grains. Un simple calcul montre en effet qu'il ne faut que peu de phosphore pour former une monocouche atomique sur la totalité des joints de grains.

Pour une composition chimique donnée, il semblerait que l'accroissement de la température de transition ductile-fragile soit plus important dans des structures, dans l'ordre décroissant martensitique, bainitique et ferrito-perlitique <sup>69</sup>. Viswanthan et al. <sup>64</sup> ont étudié l'influence de la microstructure et de la dureté sur la fragilité de revenu d'aciers au Cr-Mo-V de structure bainitique et martensitique. Ils concluent qu'en général les aciers ayant une température de transition élevée à l'état non fragilisé subissent de plus faibles décalages engendrés par la fragilité de revenu.

#### *1.4.1.3) Cinétique de ségrégation et données sur les aciers de cuve VVER 440*

##### *Cinétique de ségrégation*

La cinétique de ségrégation est bien décrite pour les alliages binaires par l'équation proposée par McLean <sup>56</sup>. Cette équation est basée sur l'hypothèse d'un équilibre local entre une monocouche atomique au joint de grains et la matrice. Au terme d'un temps t de maintien isotherme, la concentration intergranulaire  $X_I^\phi$  est donnée par:

$$\frac{\{X_I^\phi(t) - X_I^\phi(0)\}}{\{X_I^\phi(\infty) - X_I^\phi(0)\}} = 1 - \exp(s^2) \operatorname{erfc}(s) \quad \text{Équation I-11}$$

avec  $s = \frac{2\sqrt{Dt}}{\beta d}$  où D est le coefficient de diffusion en volume de l'impureté I, d l'épaisseur

du joint de grains et  $\beta$  le coefficient d'enrichissement  $\beta = \frac{X_I^\phi(\infty)}{X_I^V}$ .

Les travaux de Jaffe et Buffum <sup>72</sup> sont parmi les premiers résultats expérimentaux concernant la cinétique de la fragilité de revenu. Ces auteurs proposèrent un diagramme

temps-température de fragilité en traçant des isothermes de transition ductile-fragile. Ils déterminèrent ces températures de transition à l'aide de l'essai Charpy V pour un acier peu allié (C: 0,4%, Ni: 1,26% et Cr: 0,8% pds) contenant 150 ppm pds de phosphore. Ce premier diagramme se caractérisait par un double nez engendré par un durcissement structural. Il fut corrigé par Carr et al.<sup>73</sup> à raison de 2°C par unité de dureté Rockwell C. Le diagramme temps-température obtenu donne la fragilité de revenu à dureté constante et ne comporte qu'un seul nez (Figure I-16).

L'utilisation de l'équation cinétique de McLean (Équation I-11) et d'une version simplifiée de l'équation de Guttman (Équation I-6) a permis à Seah<sup>43</sup> de construire un diagramme théorique temps-température de ségrégation du phosphore pour ce même acier (Figure I-17). Les valeurs des énergies de ségrégation du phosphore et du nickel ainsi que de leur coefficient d'interaction ont été estimées à l'aide des résultats expérimentaux disponibles dans la littérature.

Notons enfin que les courbes d'iso-concentrations du phosphore aux joints se décalent vers de plus hautes températures et des temps plus courts pour des teneurs nominales en phosphore plus élevées<sup>43</sup>.

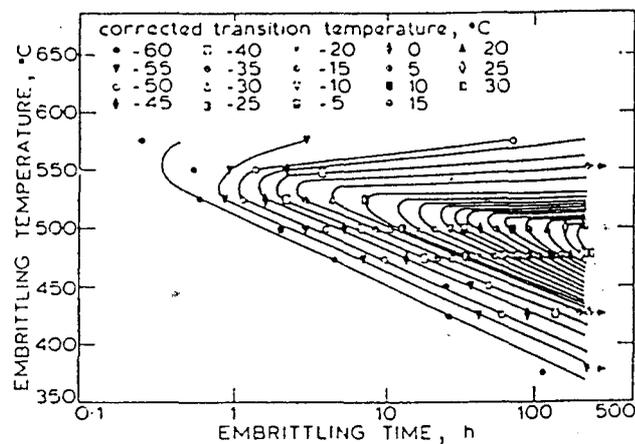


Figure I-16: Diagramme expérimental temps-température de fragilité de revenu exprimé en terme de décalage de la température de transition ductile-fragile<sup>73</sup>.

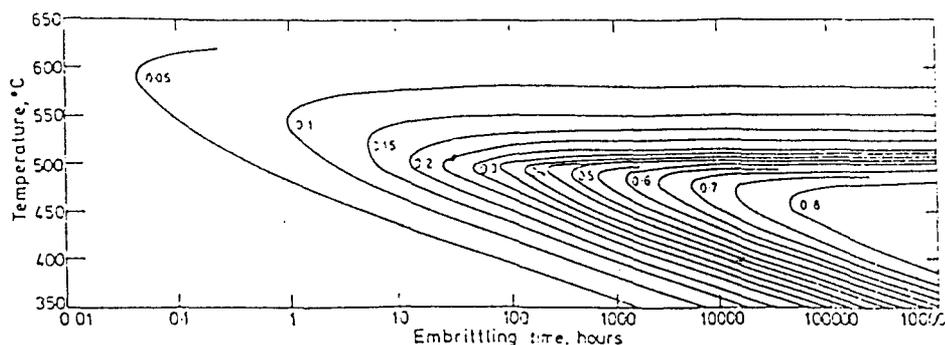


Figure I-17: Diagramme théorique temps-température de ségrégation du phosphore. Les nombres près des courbes indiquent le taux de couverture du phosphore aux joints de grains <sup>43</sup>.

#### Données sur les aciers de cuve VVER 440

Des mesures réalisées par Miller et al. <sup>47, 48, 49, 50</sup>, en sonde atomique, sur les aciers de cuves VVER 440 et VVER 1000 à l'état non-irradié révèlent des niveaux élevés de phosphore dans les joints de grains. La ségrégation du phosphore est confinée dans une région extrêmement étroite indiquant une ségrégation du type monocouche. Les images de microscopie ionique révèlent également des joints décorés par un film semi-continu de carbonitride de molybdène. Il n'est pas possible de déterminer si le phosphore détecté aux joints est associé à ces précipités. Le taux de couverture du phosphore aux joints des métaux de base et des zones fondues est de l'ordre de 10% <sup>47, 48</sup>.

La fragilisation thermique des cuves de réacteur VVER 440 a été étudiée par Pav <sup>74</sup>. Celui-ci a placé dans un réacteur à 280°C à l'abri de l'irradiation et pendant 6 ans deux métaux de base et deux zones fondues de cuves VVER 440. Les teneurs en phosphore de ces matériaux n'excédaient pas 160 ppm pds. Des essais de résilience Charpy V montrent une tendance à l'adoucissement des aciers. Cela se traduit par une augmentation du niveau d'énergie du palier ductile d'une dizaine de J/cm<sup>2</sup> et par l'abaissement de la température de transition à 50% de cristallinité de 10°C en moyenne. Cet adoucissement pourrait masquer une éventuelle fragilité de revenu qui resterait peu significative.

### 1.4.2) Fragilisation intergranulaire sous irradiation

#### 1.4.2.1) Mécanismes de ségrégation sous irradiation

On distingue la ségrégation induite par l'irradiation de la ségrégation accélérée par l'irradiation. Sous irradiation, des défauts ponctuels sont constamment produits. En engendrant une sursaturation de lacunes, celle-ci accélère la diffusion et donc la cinétique de ségrégation. La force motrice du phénomène reste de nature thermodynamique et l'on parle de ségrégation accélérée par l'irradiation. L'irradiation engendre également des flux de défauts vers les puits qui peuvent induire une ségrégation hors équilibre.

Les modélisations des mécanismes de ségrégation hors équilibre induite par l'irradiation se basent sur la formation de complexes soluté-interstitiel et sur l'effet Kirkendall

inverse (Cf. Ch.I.4.1.1). Ces modèles théoriques <sup>75, 76</sup> s'appuient sur des observations expérimentales de ségrégation. Citons les travaux de Kenik <sup>53</sup> sur un acier inoxydable austénitique de type 304 irradié aux neutrons à 288°C. Cet auteur a mesuré par microanalyse EDX dans une région de 4 nm d'épaisseur, un enrichissement en nickel, silicium et phosphore aux dépens d'un appauvrissement en chrome et en fer. Il a également observé un enrichissement en nickel et en fer sur des boucles de dislocations.

Selon Faulkner <sup>76</sup>, pour les petits atomes de soluté tels que le phosphore et le silicium dans les aciers, la diffusion du complexe soluté-interstitiel pourrait être le mécanisme dominant de la ségrégation induite par irradiation. L'auteur le justifie de la manière suivante:

- l'interaction du petit atome de soluté avec un interstitiel est plus forte qu'avec une lacune,
- la migration du complexe soluté-lacune est plus difficile que celle du complexe soluté-interstitiel,
- il n'y a pas ou peu d'interaction entre un gros atome de soluté et un interstitiel.

Le modèle théorique de Faulkner <sup>77</sup> combine le mécanisme de ségrégation d'équilibre de McLean avec un mécanisme de diffusion des complexes induits par l'irradiation. Selon l'auteur, les atomes de soluté, les interstitiels et leurs complexes sont en équilibre à une température donnée. A cause de l'irradiation neutronique, la concentration en interstitiels dépasse la teneur d'équilibre. Près des puits, la concentration des interstitiels approche celle de l'équilibre thermique, il y a donc une réduction de la concentration des complexes dans cette région. Le gradient de concentration des complexes cause leur migration qui mène à un excès de soluté au voisinage du joint de grains. Plus la sursaturation en interstitiels est importante et plus le niveau de ségrégation aux joints sera élevé. Ce modèle prévoit une température d'irradiation proche de 300°C à laquelle le niveau de ségrégation sera minimal pour une dose de neutrons donnée (Figure I-18). En deçà de cette température les phénomènes combinés de ségrégation hors équilibre (effet soluté-interstitiel) induite par l'irradiation et de ségrégation d'équilibre accélérée par l'irradiation sont dominants. A plus haute température, la ségrégation d'équilibre thermique est dominante.

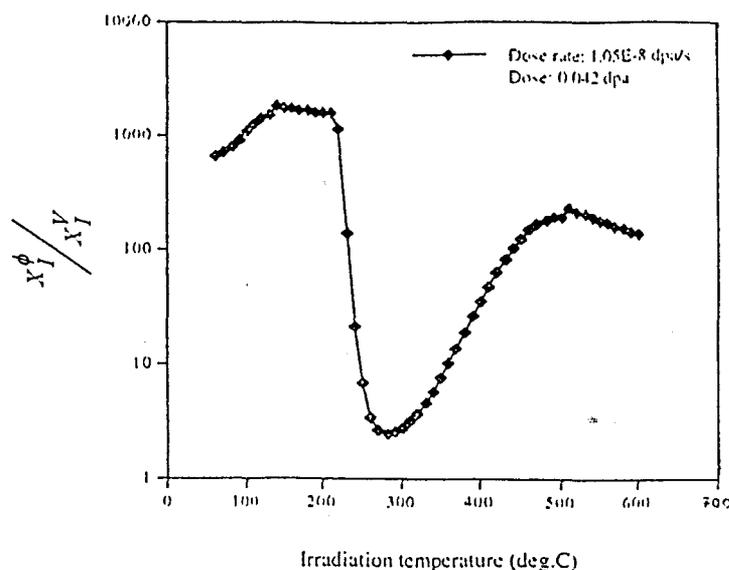


Figure I-18: Prédiction du modèle de Faulkner <sup>76</sup>: Enrichissement en phosphore des joints de grains en fonction de la température d'irradiation dans un fer  $\alpha$  pour  $1,05 \cdot 10^{-8}$  dpa/s et une dose de neutrons de 0,042 dpa.

#### 1.4.2.2) Données sur la fragilisation intergranulaire sous irradiation des cuves de réacteurs

Dans les zones soumises à l'irradiation, le phosphore joue un rôle central dans la fragilisation comme l'atteste les formules empiriques de prévision du décalage de la température de transition ductile-fragile (Équation I-3). Mais les mécanismes par lesquels le phosphore peut fragiliser l'acier sont multiples. Les diverses localisations du phosphore mentionnées dans la littérature en témoignent. Les études menées par Miller et al.<sup>49</sup> en sonde atomique sur des aciers A302B (20MD5) et A533B (20MND5) irradiés ont montré que le phosphore pouvait être observé sous forme d'amas ou de phosphure. Le phosphore a également été localisé dans les carbures et à leur voisinage à l'état irradié et non irradié. Soulat et al.<sup>78</sup> ont constaté sur les aciers de cuve français que le phosphore pouvait avoir un effet durcissant significatif pour les faibles teneurs en cuivre. L'influence du phosphore devient négligeable dès que la teneur en cuivre est supérieure à 0,08% pds.

L'existence de la fragilisation intergranulaire dans ces aciers est toutefois clairement établie. Après irradiation, des zones de rupture intergranulaire sont observées sur les faciès de rupture Charpy aussi bien dans les aciers de cuve de l'Est que de l'Ouest. Gurovitch et al.<sup>79</sup> observe de la rupture intergranulaire dans un métal de base A533B (20MND5) contenant 170 ppm pds de phosphore ainsi que dans une zone fondue A508.cl.3 (16MND5) contenant 260 ppm pds de phosphore. Selon cet auteur, dans les aciers de cuve VVER 440 et VVER 1000, la rupture intergranulaire est présente dans les métaux de base mais pratiquement absente des zones fondues. Des ruptures intergranulaires ont également été signalées dans des soudures à hautes teneurs en phosphore (>250 ppm pds) irradiées dans le cadre de programmes de surveillance de réacteurs de type Magnox<sup>80</sup>.

D'autre part, des mesures de sonde atomique<sup>47</sup> sur des aciers de cuve VVER 440 et VVER 1000 ont montré que la concentration du phosphore aux joints de grains d'une soudure irradiée (250 ppm pds) est significativement supérieure à celle observée dans le matériau non-irradié. Elle passe de 11% à 24% après une irradiation aux neutrons de  $10^{23}$  n.m<sup>-2</sup> (E>1 MeV).

### 1.5) Synthèse

La filière des réacteurs VVER 440 comporte 27 unités en fonctionnement dans 8 pays (Arménie, Bulgarie, Finlande, Hongrie, République Tchèque, Russie, Slovaquie et Ukraine). Les cuves de ces réacteurs sont constituées de viroles assemblées par soudage circonferentiel. Le matériau utilisé est un acier allié au Cr-Mo-V. Les teneurs en phosphore des zones fondues sont particulièrement élevées, elles peuvent atteindre 500 ppm pds. Ces teneurs sont inférieures à 200 ppm pds dans les métaux de base. Les teneurs en cuivre des métaux de base et des zones fondues sont inférieures à 0,2% pds. La partie centrale de la cuve exposée à l'irradiation comporte un joint soudé. Cette région subit un flux neutronique de l'ordre de  $16.10^{19}$  n.cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup> (E>1Mev) à une température de 275°C. Ces conditions de service associées aux teneurs importantes en éléments fragilisants conduisent à une fragilisation rapide des cuves.

Les cuves les plus anciennes (du modèle 230) ne disposent pas de programme de surveillance. Les formules prévisionnelles font intervenir la fluence affectée d'un exposant 1/3

et un coefficient de fragilisation. Dans le cas des zones fondues, ce coefficient est fonction de la teneur en cuivre et en phosphore des matériaux. La fragilisation importante des cuves a conduit à la mise en œuvre industrielle d'un procédé de recuit à sec. Ce recuit a été pratiqué sur 14 tranches. Il restaure efficacement le niveau d'énergie du palier ductile et la température de transition ductile-fragile. Le taux de restauration de la température de transition dépend de la teneur en phosphore des matériaux. La cinétique de fragilisation après recuit est encore mal connue, elle s'apparenterait plutôt au décalage latéral.

Le dommage primaire induit par les neutrons est composé de défauts ponctuels isolés et de cascades de déplacements. Il peut induire ou accélérer des phénomènes de précipitation et de ségrégation. Nous distinguons le dommage de nature intragranulaire, durcissant, du dommage intergranulaire qui réduit la cohésion des interfaces.

La nature du dommage d'irradiation intragranulaire dans les aciers de cuve des réacteurs VVER 440 est encore mal connue. Les études en MET mettent essentiellement en évidence un affinement des carbures de vanadium, des boucles de dislocations et des points noirs non-identifiés. Les études de DNPA révèlent la présence de deux distributions de centres diffusants centrées sur des diamètres inférieurs à 10 nm. L'utilisation de la sonde atomique fait pour le moment défaut à l'étude de ces aciers. Les interprétations font souvent référence à l'affinement des carbures de vanadium n'expliquant pas le rôle fragilisant du cuivre.

La SA et la DNPA ont permis de mettre en évidence dans les aciers de cuve occidentaux irradiés, des atmosphères d'atomes de soluté. Ces atmosphères ont typiquement un rayon de 1 nanomètre et une densité de l'ordre de  $10^{23} \text{ m}^{-3}$ . Elles contiennent du cuivre, du nickel, du manganèse et du silicium. Après les revenus de post-irradiation, leur densité est réduite (d'un facteur 10) et elles s'enrichissent en cuivre. Les études par annihilation des positons mettent en évidence la formation de complexes composés de lacunes et d'atomes de soluté.

Dans le but de comprendre le rôle du cuivre sous irradiation, de nombreuses études ont été menées sur des alliages modèles de type Fe-Cu irradiés avec des neutrons ou des électrons. L'irradiation aux électrons mène à une précipitation accélérée du cuivre ou lorsque la teneur en cuivre est inférieure à 0,1% à la formation de complexes cuivre-lacune. Après irradiation aux neutrons, on observe des précipités riches en cuivre ou des atmosphères pour les teneurs en cuivre inférieures à 0,1%.

Après avoir rappelé les notions clés concernant la fragilisation intergranulaire par le phosphore dans les aciers, nous faisons état des connaissances relatives aux aciers de cuve VVER 440.

Nous n'avons pas connaissance de l'existence d'un diagramme temps-température de sensibilité à la fragilité de revenu des aciers de cuves VVER 440. Des mesures de sonde atomique montrent qu'une partie du phosphore a pu ségréger au cours de la fabrication. La fragilisation thermique à laquelle on peut s'attendre au cours du service reste négligeable en regard des accroissements de la température de transition observés dans les zones irradiées.

Dans les zones soumises à l'irradiation, le phosphore joue un rôle central dans la fragilisation comme l'attestent les formules empiriques de prévision du décalage de la température de transition ductile-fragile. Les mécanismes par lesquels le phosphore peut

fragiliser l'acier sont multiples. Les diverses localisations du phosphore mentionnées dans la littérature (joints de phases, amas, phosphures, dislocations, carbures...) en témoignent. A notre connaissance aucun résultat probant n'est en mesure de dégager la prépondérance d'un mécanisme. L'existence de la fragilisation intergranulaire dans ces aciers est toutefois clairement établie par l'observation de ruptures intergranulaires et par des mesures en sonde atomique. Les mécanismes de ségrégation sous irradiation sont indéterminés pour le moment. Ils pourraient trouver leur origine dans une combinaison de la ségrégation d'équilibre accélérée par l'irradiation avec une ségrégation hors équilibre induite par l'irradiation.

**Bibliographie du Chapitre I**

- <sup>1</sup> J.COLLINET, " Synthèse des problèmes de sûreté des VVER ", ADENI, Présentation de la filière VVER, Saclay, (25-27 mars 1997).
- <sup>2</sup> P.C.LONGUET, " Présentation du parc nucléaire dans les pays de l'Est ", ADENI, Présentation de la filière VVER, Saclay, (25-27 mars 1997).
- <sup>3</sup> L.M.DAVIES, " A comparison of western and eastern nuclear reactor pressure vessel steels ", AMES contract: COSU:CT/940076-UK, (20 mars 1997).
- <sup>4</sup> M.BRUMOVSKY, " Lifetime and reliability of WWER-type reactor pressure vessels from the point of view of material properties ", Nucleon, Nuclear Research Institute, Rez, N°3-4, (1993), p.4.
- <sup>5</sup> G.HUGOT, " Technologie des réacteurs soviétiques: Type VVER ", ADENI, Présentation de la filière VVER, Saclay, (25-27 mars 1997).
- <sup>6</sup> J-P.MASSOUD, Communication privée.
- <sup>7</sup> J.KOUTSKY, J.KOCIK, " Radiation damage of structural materials ", Academia de Prague, (1994), pp.198-201.
- <sup>8</sup> J.C.VAN DUYSSEN, C.RIEG, " Programme d'études des cuves de réacteurs VVER de types 440/230 et 440/213", Rapport EDF, Doc. HT-4194/066/A, (1994).
- <sup>9</sup> K.EASTERLING, " Introduction to the physical metallurgy of welding ", Butterworths, (1983).
- <sup>10</sup> G.R.ODETTE, G.E.LUCAS, "Irradiation embrittlement of reactor pressure vessels steels: mechanisms, models and data correlations", Radiation Embrittlement of Nuclear Reactor Pressure Vessel Steels, ASTM STP 909, Vol.2, (1986), p.206.
- <sup>11</sup> P.PETREQUIN, P.SOULAT, B.HOUSSIN, "Irradiation effects on reactor vessel steels: influence of flux and irradiation annealing behavior", IWG-RRPC 79/3, IAEA, Vienne, (1979), p.195.
- <sup>12</sup> S.MILOUDI, " Etude du dommage d'irradiation dans les aciers de cuve des réacteurs à eau pressurisée ", Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud, Orsay, (1997).
- <sup>13</sup> M.BRUMOVSKY, T.PAV, " Surveillance of WWER-440 reactor pressure vessels ", Radiation Embrittlement of Nuclear Reactor Pressure Vessel Steels, ASTM STP 1170, Vol.4, (1993), p.57.
- <sup>14</sup> P.SOULAT, Y.MEYZAUD, " Prévention de la rupture brutale dans les chaudières nucléaires à eau pressurisée ", Mémoires et Etudes Scientifiques, Revue de Métallurgie, (déc. 1990), p.769.

- <sup>15</sup> R.HAVEL, "Reactor pressure vessel embrittlement", IAEA-TECDOC-659, (july 1992).
- <sup>16</sup> L.KUPCA, P.BENO, "Irradiation Embrittlement Monitoring of WWER-440/213 Type RPV'S", Proceedings of ICON 5, 5th International Conference on Nuclear Engineering, Nice (may 1997).
- <sup>17</sup> A.D.AMAYEV, A.M.KRYUKOV, M.A.SOKOLOV, "Recovery of the transition temperature of irradiated WWER-440 Vessel metal by annealing", Radiation Embrittlement of Nuclear Reactor Pressure Vessel Steels, ASTM STP 1170, (1993), p.369.
- <sup>18</sup> C.RIEG, "WWER 440/230 - Comportement sous irradiation des aciers de cuve", Note d'étude EDF ENMRE/934048AGPE2974Y, (nov. 1993).
- <sup>19</sup> A.KRYUKOV, P.PLATONOV, Y.STROMBAKH, V.NIKOLAV, E.KLAUSNITZER, C.LEITZ, C.Y.RIEG, "Investigation of samples taken from Kozloduy unit 2 reactor pressure vessel", Nuclear Engineering and Design, Vol.160, (1996), p.59.
- <sup>20</sup> T.MAGER, Workshop on annealing RPVs, 9.22 Proc.Doe/SNL/EPRI, Sandia report SAND94-1515/1.UC-523, (1994).
- <sup>21</sup> Standard E521, ASTM Annual Book of Standarts, (1989).
- <sup>22</sup> J.A.BRINKMAN, Journal of Applied Phys., Vol. 25, (1954), p.961.
- <sup>23</sup> P.A.BEAVEN, F.FRISIUS, R.KAMPMANN, R.WAGNER, "Atomic transport and defects in metals by neutron scattering", Springer-Verlag, Berlin, SPP 10, (1986), p.228.
- <sup>24</sup> A.AKAMATSU, X.LI, P.MOSER, J.C.VAN DUYSSEN, « Influence of some alloying elements on the formation of vacancy defects in irradiated ferritic steels », Ann. Chim. Fr, Vol.18, (1993), p.287.
- <sup>25</sup> P.PAREIGE, « Etude à la sonde atomique de l'évolution microstructurale sous irradiation d'alliages ferritiques FeCu et d'aciers de cuve de réacteurs nucléaires », Thèse de Doctorat, Université de Rouen (1994).
- <sup>26</sup> P.AUGER, P.PAREIGE, M.AKAMATSU, J.C.VAN DUYSSEN, « Microstructural characterization of atom clusters in irradiated pressure vessel steels and model alloys », Journal of Nuclear Materials, Vol. 211, (1994), p.194.
- <sup>27</sup> P.AUGER, P.PAREIGE, M.AKAMATSU, D.BLAVETTE, « APFIM investigation of clustering in neutron irradiated Fe-Cu Alloys and pressure vessel steels », Journal of Nuclear Materials, Vol. 225, (1995), p.225.
- <sup>28</sup> M.K.MILLER, M.G.BURKE, « Fine-scale microstructural characterization of pressure vessel steels and related materials using APFIM », Effects of Radiations on Materials: 14<sup>th</sup> International Symposium, Vol. II, ASTM STP 1046, (1990), p.107.
- <sup>29</sup> M.K.MILLER, M.G.BURKE, « An atom probe field ion microscopy study of neutron-irradiated pressure vessel steels », Journal of Nuclear Materials, Vol. 195, (1992), p.68.

- <sup>30</sup> E.LUCAS, G.R.ODETTE, « The effects of metallurgical and irradiation variables on the post-irradiation annealing kinetics of pressure vessel steels », *Effects of Radiation on Materials: 15 th International Symposium, ASTM STP 1125*, (1992), p.151.
- <sup>31</sup> S.WELZEL, P.PAREIGE, P.AUGER, IGRDM, Japon, (1997).
- <sup>32</sup> C.DOMAIN, J.RUSTE, C.S.BECQUART, « Etude par simulation numérique du dommage d'irradiation. Applications au fer pur et aux alliages fer-cuivre », Document EDF-DER HT-41/97/010/A, (1998).
- <sup>33</sup> M.H.MATHON, A.BARBU, F.DUNSTETTER, F.MAURY, N.LORENZELLI, C.H. de NOVION, « Experimental study and modelling of copper precipitation under electron irradiation in dilute FeCu binary alloys », *Journal of Nuclear Materials*, Vol.245, (1997), p.224.
- <sup>34</sup> X.LI, « Etude des processus de formation des microcavités dans les alliages ferritiques des cuves de réacteurs nucléaires », Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier-Grenoble 1, (1995).
- <sup>35</sup> J.KOCIK, E.KEILOVA, « Radiation damage structure of VVER (Cr-Mo-V type) RPV steels », *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 172, (1990), p.126.
- <sup>36</sup> J.KOCIK, E.KEILOVA, I.PROCHAZKA, J.CIZEK, "Microstructure of the neutron irradiated VVER-type reactor pressure vessel steels", *Effects of Radiation in Materials, 19<sup>th</sup> International Symposium, ASTM STP 1325*, (1999).
- <sup>37</sup> G.BRAUER, F.EICHORN, « Considerations about irradiation-induced precipitates in soviet type reactor pressure vessel steels », *Nuclear Engineering and Design*, Vol.43, (1993), p.301.
- <sup>38</sup> M.GROSSE, P.NITZSCHE, J.BOHMERT, G.BRAUER, « Investigation of the development of irradiation-induced precipitates in VVER-440 type reactor pressure vessel steels and weld metals during irradiation and annealing », *Effects of Radiation in Materials: 18<sup>th</sup> International Symposium ASTM STP 1325*, (1997).
- <sup>39</sup> M.GROSSE, F.EICHORN, J.BOHMERT, G.BRAUER, H.G.HAUBOLD, G.GOERIGK, « ASAXS and SANS investigations of the chemical composition of irradiation-induced precipitates in nuclear pressure vessel steels », *Nuclear instruments and methods in physics research*, Vol. B97, (1995), p.487.
- <sup>40</sup> G.HENRY, B.MICHAUT, " Les ruptures intergranulaires ", Rapport IRSID : RE 507, (juin 1977).
- <sup>41</sup> M.GUTTMAN, " The role of residuals and alloying elements in temper embrittlement ", *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, A 295, (1980), p.169.
- <sup>42</sup> I.A.VATTER, A.HIPPSLEY, " Thermal ageing studies and segregation modelling of model A508 steel alloys ".

- <sup>43</sup> M.P.SEAH, " Grain Boundary Segregation and the T-t dependence of temper brittleness ", *Scripta Met.*, Vol. 25, (1976), p.345.
- <sup>44</sup> Z.QU, K.H.KUO, " Embrittlement of 2 ¼ CrMoV steels bolts after long exposure at 540°C ", *Met. Trans. A*, Vol. 12A, (juil. 1981), p.1333.
- <sup>45</sup> C.J.MCMAHON, A.K.CIANELLI, H.C.FENG, " The influence of Mo on P-induced temper embrittlement in Ni-Cr steel ", *Met. Trans.A*, Vol. 8A, (juil. 1977), p.1055.
- <sup>46</sup> P.SEVC, J.JANOVEC, V.KATANA, " On kinetics of phosphorus segregation in Cr-Mo-V low alloy steel ", *Scripta Met. et Mat.*, Vol. 31, N°12, (1994), p.1673.
- <sup>47</sup> M.K.MILLER, R.JAYARAM, K.F.RUSSEL, " Characterization of phosphorus segregation in neutron-irradiated pressure vessel steels by atom probe field ion microscopy ", *Materials Research Society Symp. Proc.*, Vol. 373, (1995), p.113.
- <sup>48</sup> M.K.MILLER, G.D.W.SMITH, " Atom probe analysis of interfacial segregation ", *Applied Surface Science* 87/88, (1995), p.243.
- <sup>49</sup> M.K.MILLER, R.JAYARAM, K.F.RUSSELL, " Characterization of phosphorus segregation in neutron-irradiated russian pressure vessel steel weld ", *Jour. of Nucl. Mater.* 00 (1994), p.113.
- <sup>50</sup> M.K.MILLER, R.JAYARAM, P.J.OTHERN, G.BRAUER, " Atom Probe Field Ion Microscopy Characterizations of VVER Steels ", *Sixth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Waters Reactor*, Edited by R.E.Gold and E.P. Simonen, The Minerals, Metals & Materials Society, (1993), p.161.
- <sup>51</sup> M.K.MILLER, M.G.BURKE, " An atome probe field ion microscopy study of neutron-irradiated pressure vessel steels ", *J. of Nucl. Mat.*, Vol. 195, (1992), p.68.
- <sup>52</sup> E.A.KENIK, " Radiation-induced segregation in irradiated Type 304 stainless steels ", *J. of Nucl. Mat.*, Vol. 187, (1992), p.239.
- <sup>53</sup> E.A.KENIK, T.INAZUMI, G.E.C.BELL, " Radiation-induced grain boundary segregation and sensitization of a neutron-irradiated austenitic stainless steel ", *J. of Nucl. Mater.*, Vol. 183, (1991), p.145.
- <sup>54</sup> T.OGURA, A.MAKINO, T.MASUMOTO, " A grain boundary etching method for the analysis of intergranular P-segregation in iron-based Alloys ", *Met. Trans.A*, Vol. 15A, (août 1984), p.1563.
- <sup>55</sup> J.B.COHEN, A.HURLICH, M.JACOBSON, " A metallographic etchant to reveal temper brittleness in steels ", *Trans. ASM*, Vol. 39, (1946), p.109.
- <sup>56</sup> D.MCLEAN, « Grain Boundaries in Metals », Oxford University Press, London (1957).
- <sup>57</sup> H.OHTANI, C.J.MCMAHON, " Mode of fracture in temper embrittled steels ", *Acta Met.*, Vol. 23, (mars 1975), p.377.

- <sup>58</sup> P.H.DUMOULIN, M.GUTTMAN, PH.MAYNIER, P.CHEVALIER, " Le double effet des éléments d'alliage dans la fragilité de revenu réversible des aciers ", Mémoires et Etudes Scientifiques, Revue de Métallurgie, (Fév. 1982), p.79.
- <sup>59</sup> R.G.FAULKNER, " Segregation to boundaries and interfaces in solids ", International Material Reviews, Vol. 41, N°5, (1996), p.198.
- <sup>60</sup> J.PHILIBERT, " Diffusion et transport de matière dans les solides ", Les Editions de Physique, (1990), p.288.
- <sup>61</sup> G.E.DIETER, « Mechanical Metallurgy », McGraw-Hill, Series in Materials Science and Engineering, (1976), p.366 et p.518.
- <sup>62</sup> M.GUTTMAN, P.R.KRAHE, Mémoires et Etudes Scientifiques, Revue de Métallurgie, Vol. 70, (1973), p.657.
- <sup>63</sup> G.R.JORDAN, C.P.HIPPSLEY, G.GAGE, S.G.DRUCE, " Thermal ageing effects in a PWR pressure vessel test weld ", AEA Technology Internal Report, AEA-TRS-4020, (nov. 1990).
- <sup>64</sup> R.VISWANATHAN, A.JOSHI, " Effect of microstructure on the temper embrittlement of Cr-Mo-V Steels ", Met. Trans.A, Vol. 6A, (déc. 1975), p.2289.
- <sup>65</sup> J.YU, C.J.MCMAHON Jr, " Variation of the fracture mode in temper embrittled 2.25 Cr-1 Mo steel ", Met. Trans.A, Vol. 16 A, (juil. 1985), p.1325.
- <sup>66</sup> N.N.DAVIDENKOV, F.WITTMAN, Phys. Tech. Inst., Vol. 4, (1937), p.300.
- <sup>67</sup> M.P.SEAH, Surf. Sci., Vol. 53, (1975), p.168.
- <sup>68</sup> L.MARCHUT, C.J.MCMAHON Jr, J. Vac. Sci. Technol., Vol. 15, (1973), p.450.
- <sup>69</sup> S.G.DRUCE, G.GAGE, G.JORDAN, "Effect of ageing on properties of pressure vessel steels" Acta. Metall. Vol.34, N°4, (1986), p.641.
- <sup>70</sup> J.J.HICKEY, J.H.BULLOCH, "The role of reverse temper embrittlement on some low and high temperature crack extension processes in low carbon, low alloy steels: a review", Int. J. Pres. Ves. & Piping, Vol.49, (1992), pp.339.
- <sup>71</sup> N.S.CHERUVU, B.B.SETH, " The influence s of impurity content, Tensile strength, and grain size on in-service temper embrittlement of CrMoV steels", Met. Trans. A, Vol.20A, (1989), p.2345.
- <sup>72</sup> L.D.JAFFE, D.C.BUFFUM, Trans. ASM, Vol.42, (1950), p.604.
- <sup>73</sup> F.L.CARR, M.GOLDMAN, L.D.JAFFE, D.C. BUFFUM, Trans. AIME, Vol. 197, (1953), p.998.

- 
- <sup>74</sup> T.PAV, "Effect of thermal ageing on mechanical properties of RPV Steel", *Nucleon*, Vol. 3-4, (1993), p.9.
- <sup>75</sup> E.P.SIMONEN, L.A.CHARLOT, S.M.BRUEMMER, "Quantification of defect-solute coupling from inverse-Kirkendall segregation", *J. of Nucl. Mat.*, Vol. 225, (1995), p.117.
- <sup>76</sup> R.G.FAULKNER, SHENUA SONG, P.E.J.FLEWITT, "A model describing neutron irradiation-induced segregation to grain boundaries in dilute alloys", *Met. Trans.*, Vol.27A, (nov. 1996), p.3381.
- <sup>77</sup> R.G.FAULKNER, *Mater. Sci. Technol.*, Vol. 5, (1989), p.1095.
- <sup>78</sup> P.SOULAT, D.MIANNAY, H.HOROWITZ, "Influence of phosphorus on thermal and neutron embrittlement of pressure vessel steels", *ASTM-STP 1170*, (1993), p.283.
- <sup>79</sup> B.A.GUROVITCH, E.A.KULESHOVA, O.V.LAVRENCHUK, "Comparative study of fracture in pressure vessel steels A533B and A508", *J. of Nucl. Mater.*, Vol. 228, (1996), pp.330.
- <sup>80</sup> C.J.BOLTON, J.T.BUSWELL, R.B.JONES, R.MOSKOVIC, R.H.PRIEST, « The modelling of irradiation embrittlement in submerged-arc welds », *Effects of Radiation on Materials : 17<sup>th</sup> International Symposium*, ASTM STP 1270, (1996).

**CHAPITRE II : MICROSTRUCTURE ET PROPRIETES  
MECANIQUES DES ACIERS DE CUVE VVER 440**

## **II.1) Introduction**

Connaître la microstructure et les propriétés mécaniques des aciers de cuve VVER 440 est nécessaire à la compréhension des phénomènes de fragilisation. Dans le but de vérifier et de compléter nos connaissances sur les aciers constituant la zone centrale de la cuve, nous avons étudié des métaux de base, des ZAT et des zones fondues.

Les matériaux, à teneurs en cuivre et phosphore variables, ont été fournis par SKODA, en République Tchèque, dans le cadre d'un programme d'études EDF. Afin de nous assurer de la représentativité microstructurale de ces matériaux, nous avons préalablement examiné les microstructures d'éprouvettes issues de programmes de surveillance. Les résultats d'essais de résilience et de traction réalisés sur les métaux de base et les zones fondues fournis par Skoda sont corrélés à leur composition chimique et à leur microstructure.

En raison de leurs teneurs élevées en phosphore, la caractérisation des zones fondues a été complétée à l'aide de l'attaque picrique-Zéphyrol. Cette solution d'attaque métallographique révèle la fragilité de revenu réversible par dissolution préférentielle des joints de grains affectés par la ségrégation du phosphore. L'essai de small punch test, essai d'emboutissage instrumenté sur petits échantillons, a également été appliqué aux zones fondues afin de vérifier sa sensibilité à la fragilité de revenu réversible.

## **II.2) Métaux de base**

Cette revue des régions constituant la zone centrale de la cuve débute par le métal de base. Les viroles sont préparées à partir de lingots dont la partie centrale est retirée. Cette opération permet de s'affranchir de la majeure partie des macroségrégations résultant de la solidification lente du lingot. Mais il subsiste dans l'acier des veines ségréguées, auxquelles nous nous intéresserons. Il s'agit localement d'une complète modification de la nuance qui peut rendre ces régions beaucoup plus sensibles aux phénomènes de fragilisation en service.

### **II.2.1) Composition chimique**

Des métaux de base, fournis par SKODA (Y et W) ou issus de programmes de surveillance (RUSB et FINB), ont été étudiés (Tableau II-1). Les teneurs en phosphore et en cuivre du matériau Y sont représentatives du parc VVER 440/230 (Figure II-1). La composition chimique visée pour l'acier W est celle d'une veine ségréguée. Ne disposant d'aucune donnée sur les veines sombres réellement observées dans les aciers de cuve, la composition chimique de cet acier a été déterminée à partir d'analyses effectuées par Skoda sur le noyau extrudé d'un lingot. Cet acier est enrichi en carbone, en soufre, en phosphore et en cuivre. Sa teneur en cuivre est contenue dans la fourchette supérieure du parc et sa teneur en phosphore est deux fois plus élevée que la moyenne. Les métaux de base RUSB et FINB sont issus des programmes de surveillance des réacteurs respectivement de Novovoronezh 2 (prototype équivalent à un VVER 440/230) et de Loviisa 2 (VVER 440/213). Conformément aux normes, tous ces échantillons sont prélevés en quart-épaisseur.

Acier	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Ni	S	P	Cu
Y	0,17	0,21	0,46	2,74	0,69	0,31	0,11	0,021	0,014	0,10
W	<u>0,19</u>	0,20	0,46	2,78	0,65	0,33	0,13	<u>0,037</u>	<u>0,027</u>	0,24
RUSB	0,15	0,23	0,56	3,00	0,64	<u>0,22</u>	0,11	0,012	0,017	0,12
FINB	0,15	0,25	0,40	2,82	0,66	0,30	0,18	0,014	0,010	0,11
Spécification 15Kh2MFA	0,13 0,18	0,17 0,37	0,30 0,60	2,50 3,00	0,60 0,80	0,25 0,35	Max. 0,40	Max. 0,025	Max. 0,025	Max. 0,30
Spécification 15Kh2MFAA	0,13 0,18	0,17 0,37	0,30 0,60	2,50 3,00	0,60 0,80	0,25 0,35	Max. 0,40	Max. 0,015	Max. 0,012	Max. 0,10

xx: valeur en dehors de la spécification 15Kh2MFA

**Tableau II-1: Compositions chimiques des métaux de base (en %pds) et teneurs spécifiées <sup>1</sup>.**

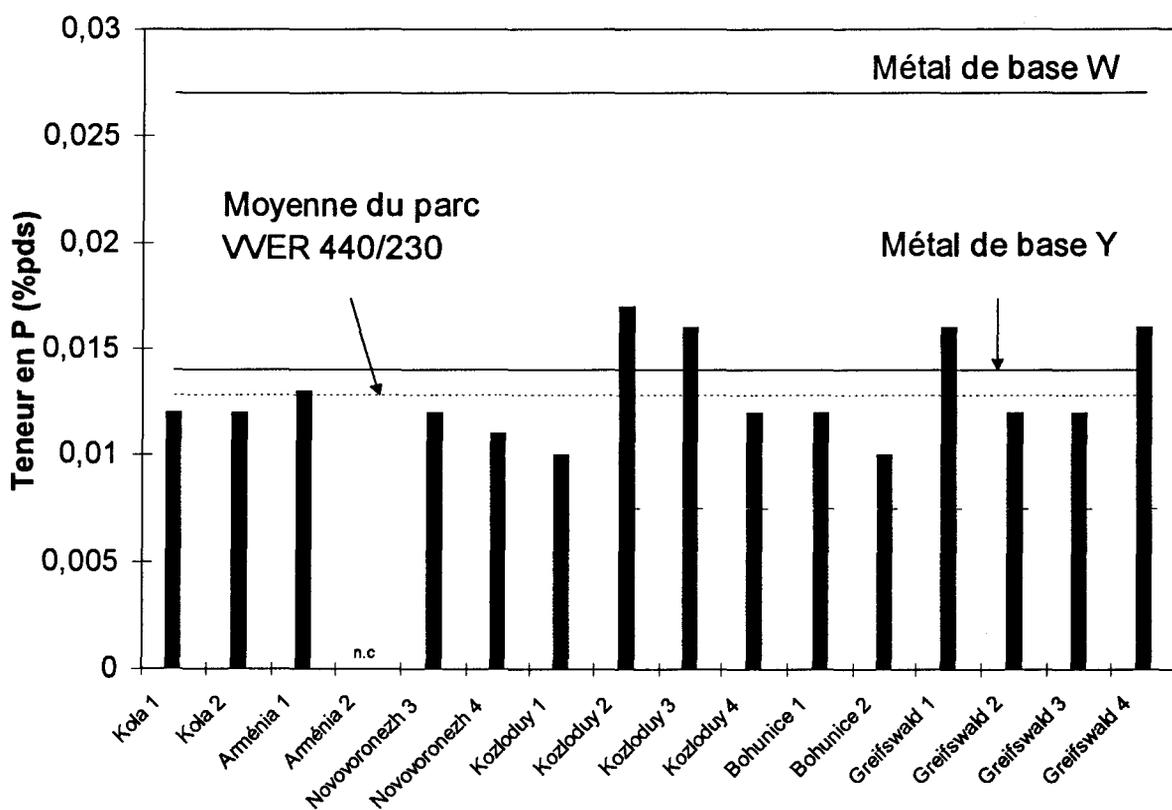
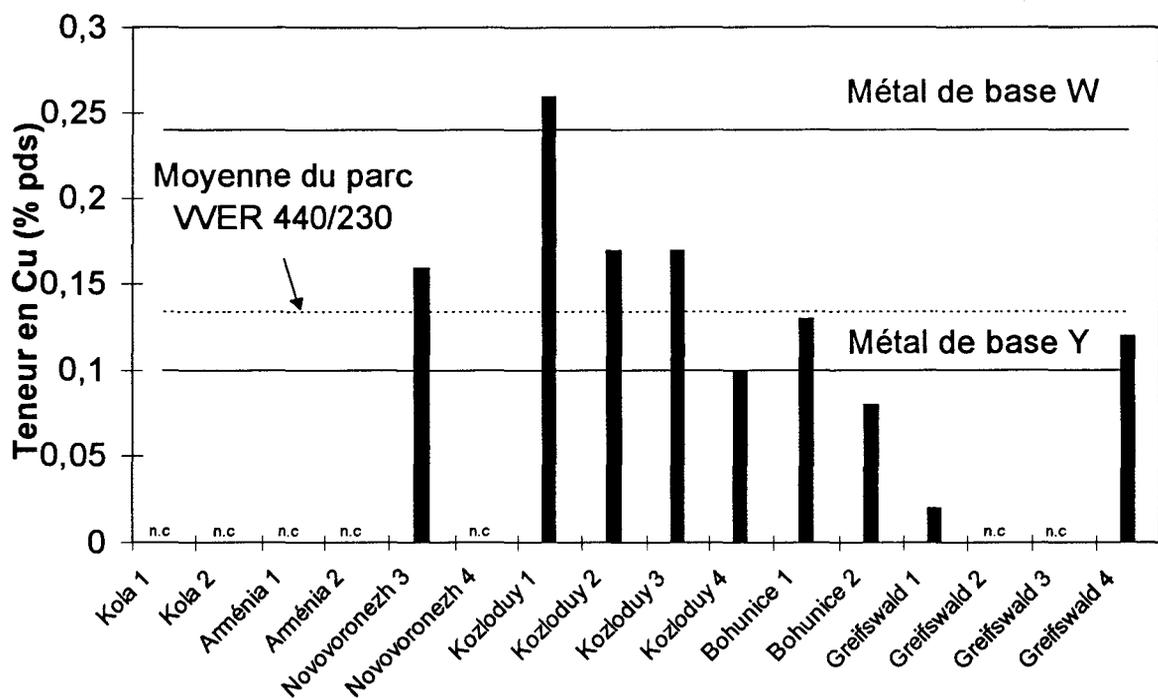
## II.2.2) Microstructure

### II.2.2.1) Aspect en métallographie optique

Après une attaque picral et nital, la microstructure des métaux de base présente une morphologie en lattes issue du revenu d'une structure bainitique (**Figure II-2**). L'aspect des lattes aux contours imparfaits résulte du réarrangement des dislocations et de la précipitation survenant au cours des revenus faisant suite à la trempe à l'huile des viroles. La fraction volumique de ferrite proeutectoïde\* observée est inférieure à 1% excepté pour l'acier Y (inférieure à 10%). Selon Koutsky et al. <sup>2</sup>, une structure martensito-bainitique se forme en surface et une faible quantité de ferrite proeutectoïde germe au cœur des composants 15Kh2MFA trempés à l'huile (**Figure II-3**). La présence de martensite est également signalée par Törrönen <sup>3</sup>. Dans ces aciers longuement revenus, la microstructure de trempe n'est plus clairement distinguable, mais selon l'auteur, la structure martensitique se différencie de la structure bainitique, en métallographie optique, par l'existence de lattes traversant d'autres lattes (**Figure II-4**). Nous n'observons pas de traces de martensite dans les présents échantillons prélevés en quart-épaisseur.

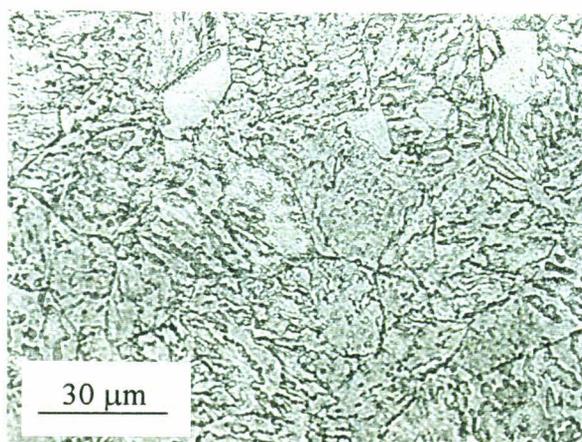
Les tailles de grains austénitiques des quatre métaux de base sont comprises entre 30 et 100 micromètres. Le métal de base W présente une taille de grains de l'ordre de 30 micromètres contre le double pour l'acier Y. Des sulfures de manganèse sphériques d'un diamètre proche du micromètre sont dispersés dans les aciers. La densité des sulfures est particulièrement importante dans l'acier W à haute teneur en soufre.

\* grains blancs sur la micrographie relative à l'acier Y.

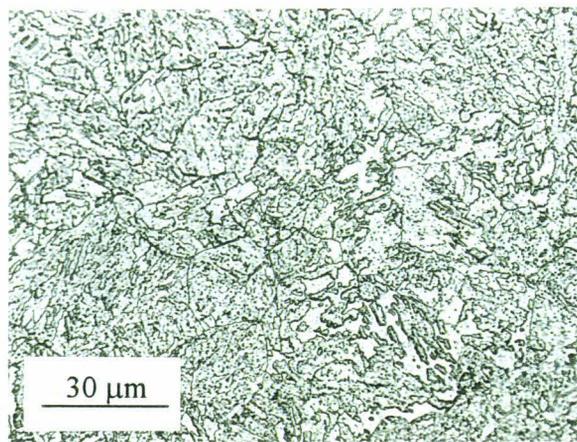


n.c. : valeur non connue

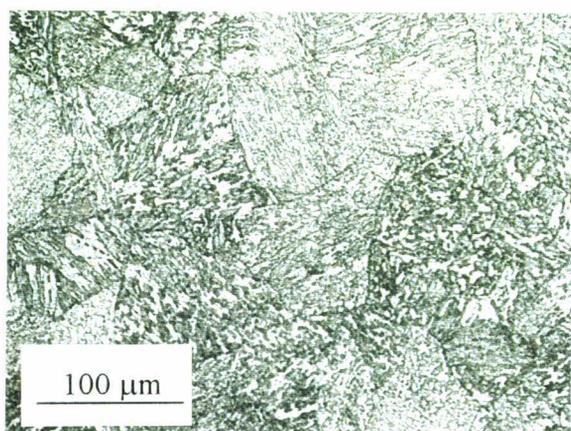
Figure II-1: Comparaison des teneurs en cuivre et en phosphore des métaux de base fournis par Skoda avec celles des aciers de cuve des réacteurs VVER 440/230 <sup>4,5</sup>.



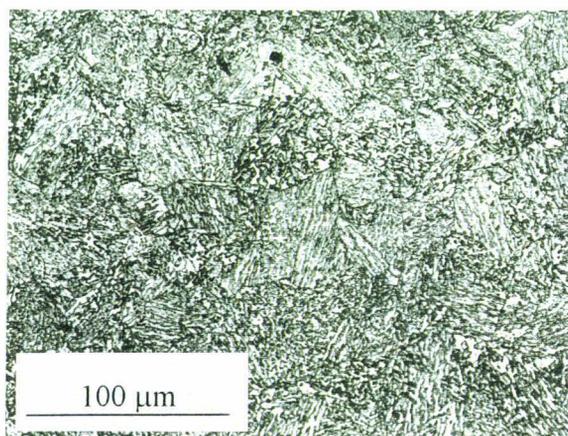
Y



W



RUSB



FINB

Figure II-2: Micrographies optiques des métaux de base Y, W, RUSB et FINB.

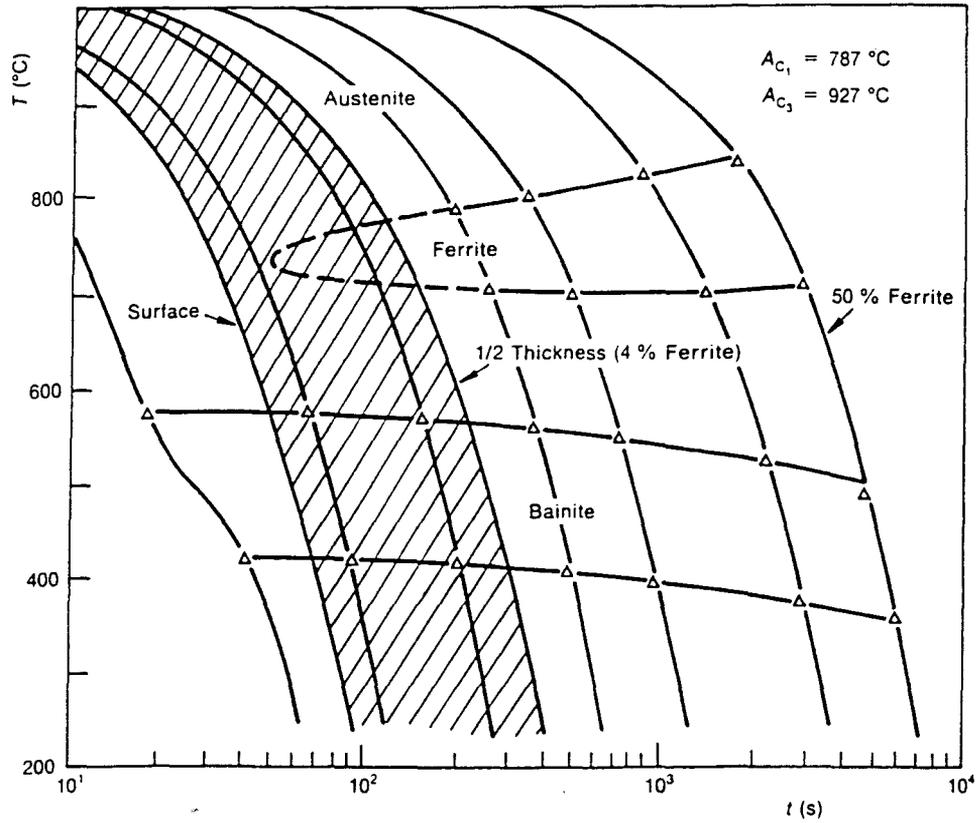
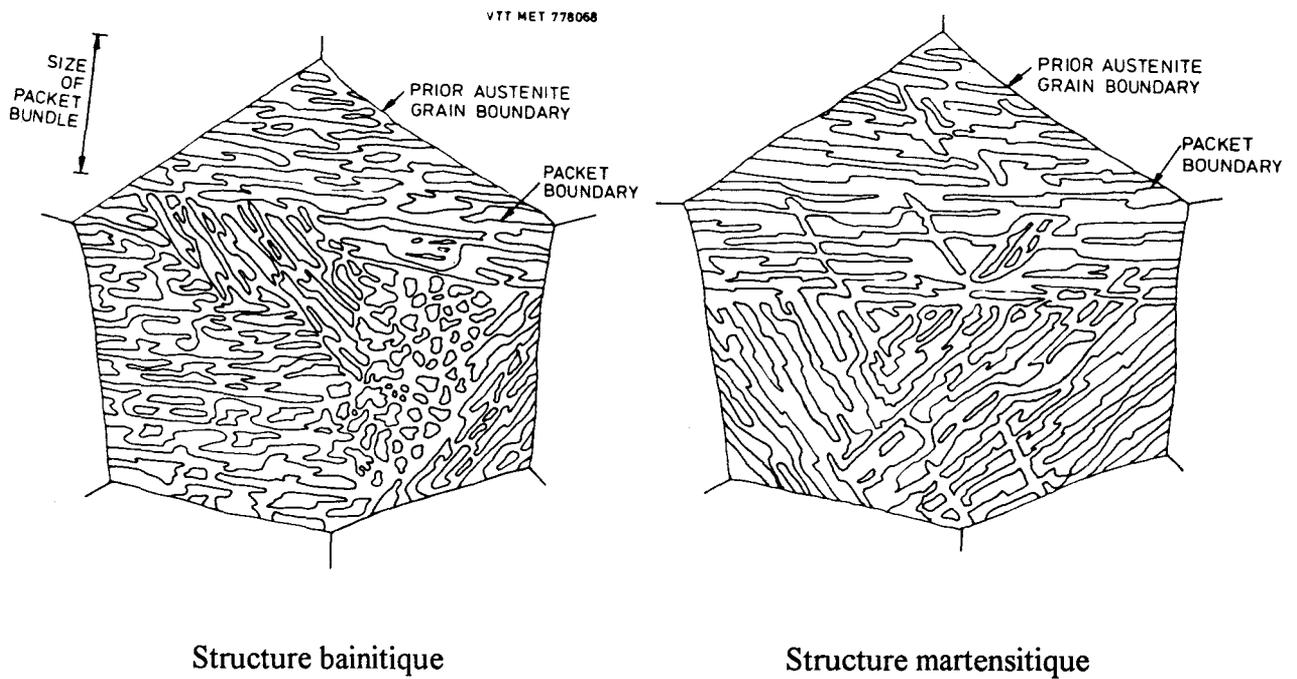


Figure II-3: Partie du diagramme TRC de l'acier 15Kh2MFA, la zone hachurée correspond à la trempe à l'huile d'une épaisseur de 380 mm <sup>6</sup>.



Structure bainitique

Structure martensitique

Figure II-4: Représentation schématique des structures bainitique et martensitique <sup>3</sup>.

### II.2.2.2) Veines ségrégées

Dans les quatre aciers étudiés des bandes sombres sont révélées par l'attaque picral-nital. Ces régions, larges de quelques centaines de micromètres, contiennent des sulfures de manganèse déformés par la mise en forme (Figure II-5). Par ailleurs, l'examen d'une plaque de matériau d'une coulée Skoda (identique à la coulée Y, mais légèrement enrichie en cuivre) a révélé la présence de veines claires après attaque<sup>7</sup>. Ces régions ont une largeur proche de 500 micromètres et se distinguent par des alignements de sulfures. L'analyse à la microsonde électronique, les révèle fortement enrichies en phosphore, en soufre, en chrome, en vanadium et en molybdène et appauvries en manganèse (Figure II-6). La nature des enrichissements observés est différente de celle visée pour la coulée W. Aucune évolution des teneurs en carbone et en cuivre n'est mesurée. La teneur en phosphore atteint une valeur de 0,08% pds, correspondant à un enrichissement d'un facteur 5. La teneur en phosphore mesurée dans ce type de veine est nettement supérieure à celle visée pour le matériau W (0,027% pds).

Soulat et al.<sup>8</sup>, ont montré l'influence importante des veines ségrégées sur le comportement mécanique des aciers de cuve. Dans leur étude sur les aciers 16MND5 (acier de cuve français), des éprouvettes de résilience Charpy V ont été prélevées de manière à positionner une veine ségrégée le long du fond de l'entaille. Un décalage important des courbes de résilience, de l'ordre de + 75°C à un niveau d'énergie de 70 J/cm<sup>2</sup>, a été mesuré. Ce décalage se réduit dans la partie haute du domaine de transition jusqu'à se confondre au niveau du palier ductile. Les examens en MEB des faciès d'éprouvettes rompues avec un faible niveau d'énergie ont montré d'importantes plages de rupture intergranulaire associées à la présence de la veine ségrégée et correspondant à la zone d'amorçage de la rupture fragile.

La nature et l'intensité des variations de composition chimique dans les veines ségrégées dépendent de paramètres tels que la chimie de l'acier, la masse du lingot, les procédés d'élaboration et de mise en forme de la virole, etc.... Nous ne pouvons présumer de l'importance de ces changements de composition dans les viroles des cuves VVER 440. Néanmoins l'important enrichissement en phosphore observé dans l'une de ces veines montre l'insuffisance du matériau W quant à l'évaluation du risque que représentent les veines sombres dans les viroles des cuves VVER 440.

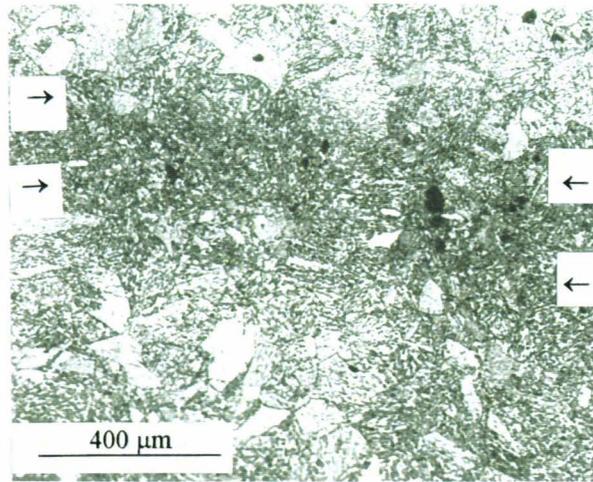


Figure II-5: Micrographie optique: veine ségrégée dans le métal de base RUSB.

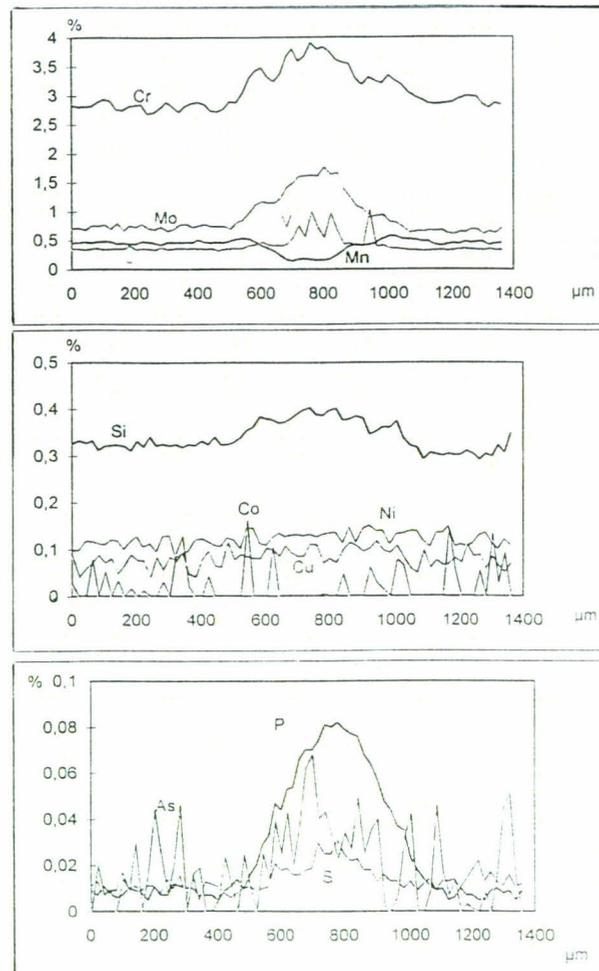
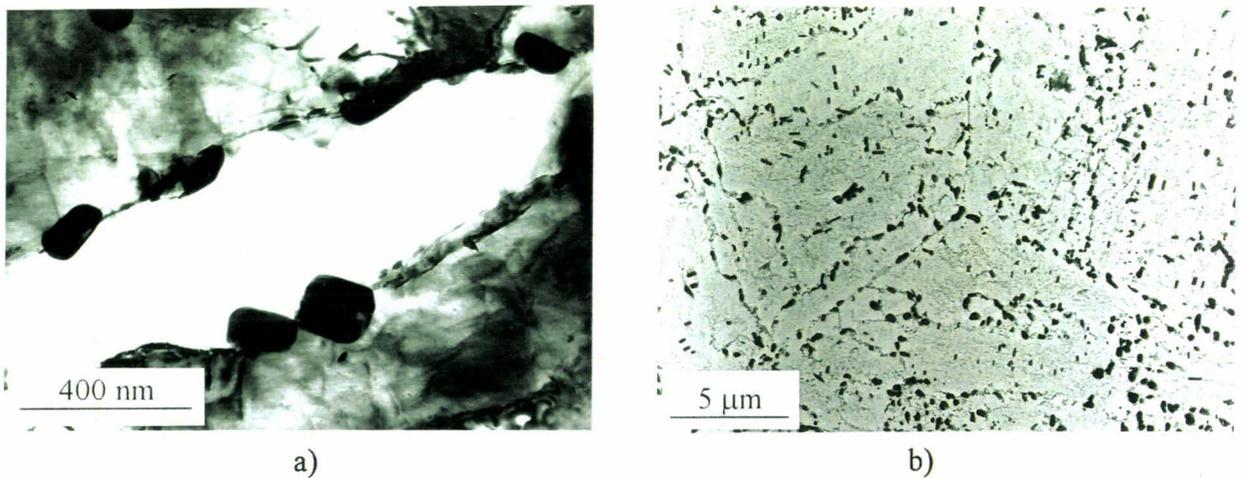


Figure II-6: Profil d'analyse à la microsonde électronique des éléments Cr, Mo, V, Mn, Si, Co, Ni, Cu, P et As dans une zone singulière d'une coulée Y enrichie en cuivre.

### II.2.2.3) Aspect en MET

L'observation des métaux de base en MET met en évidence l'effet des revenus du procédé de fabrication sur la sous-structure de dislocations (**Figure II-7 a**). Au cours de ces revenus une partie des dislocations a migré pour former des parois. Il s'ensuit que les lattes sont divisées en cellules de dislocations. Ces cellules ont une orientation héritée de la structure en lattes.

De gros carbures, de taille comprise entre 200 et 500 nanomètres décorent les interfaces telles que les anciens joints de grains austénitiques, les joints de paquets de lattes, les joints de lattes et les parois des cellules de dislocations. A l'intérieur des cellules une distribution homogène de fins carbures de taille inférieure à 50 nanomètres a précipité sur la sous-structure de dislocations.



**Figure II-7: Micrographies électroniques: a) lame mince du métal de base Y ; b) réplique d'extraction du métal de base FINB.**

### II.2.2.4) Nature et composition chimique des carbures

La nature des carbures a été déterminée conjointement par diffraction électronique et microanalyse EDX sur des répliques d'extraction au carbone. On retrouve sur ces répliques les deux populations de carbures observées sur lames minces (**Figure II-7 b**). Parmi les gros carbures, on identifie majoritairement le carbure M7C3 et en moindre quantité le carbure M23C6 (**Figure II-8**). Le carbure M7C3 est facilement identifiable par des traînées de diffusion sur les clichés de diffraction. Ce phénomène résulte de la présence de fautes d'empilements dans les plans perpendiculaires au plan basal de sa structure hexagonale<sup>9, 10</sup>. Le carbure M7C3 est rencontré sous diverses morphologies: sphère, parallélépipède, bâtonnet, etc. Des particules massives de M7C3 décorent l'ancien joint de grains austénitique. Le carbure M23C6 se présente généralement sous forme de bâtonnet.

Les fins précipités sont identifiés à des carbures de vanadium (**Figure II-9**). Ce sont des carbures, de structure cubique NaCl, du type MC. Ils présentent une morphologie de plaquette circulaire. Nous les observons plus rarement sous la forme de plaquettes carrées. Les travaux

de Törrönen<sup>3</sup> sur ces aciers de cuve ont en effet montré que ce carbure avait une morphologie de plaquette carrée qui devenait circulaire après revenu prolongé.

La nature des carbures identifiés est en accord avec les travaux publiés sur la microstructure des aciers de cuve VVER 440<sup>3, 11, 12, 13, 14</sup>. Les travaux réalisés par Miller et al.<sup>13</sup> en microscopie ionique et sonde atomique révèlent, en outre, la présence aux joints de lattes d'un film semi-continu de carbonitride de molybdène. L'épaisseur inférieure au nanomètre de ces précipités ne permet pas de les détecter en MET.

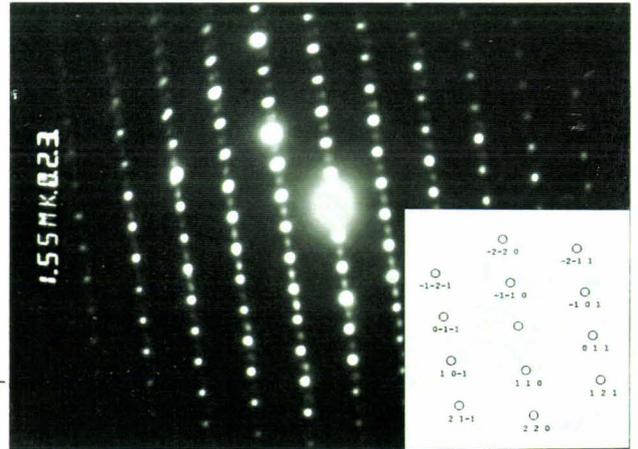
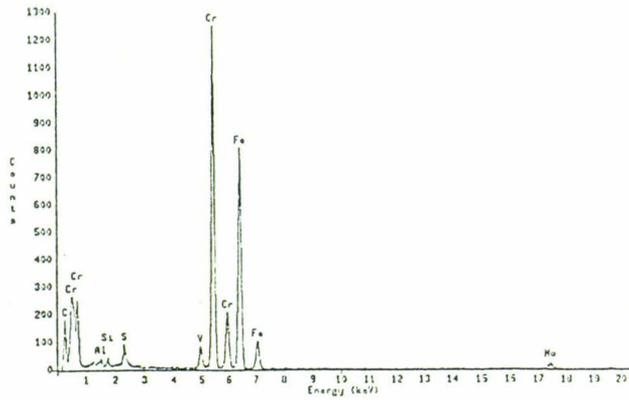
La composition chimique des carbures a été déterminée par microanalyse EDX. Le **Tableau II-2** synthétise nos résultats ainsi que les analyses de carbures réalisées en sonde atomique ou en microanalyse EDX dans les aciers de cuve VVER 440<sup>13, 15</sup>. Les carbures M7C3 et M23C6 sont riches en chrome et en fer. Ils contiennent, en outre, du vanadium, du molybdène et du manganèse. Les teneurs en carbone obtenues par Pareige<sup>15</sup> dans ces carbures sont en conformité avec leur stœchiométrie. Le carbure de vanadium contient essentiellement du vanadium et du molybdène. La teneur en carbone d'un carbure de vanadium analysé par Pareige et al. est de 33,7 +/- 9,4 % at. Miller et al.<sup>13</sup> signalent qu'ils ont analysé un carbonitride de vanadium avec un rapport carbone sur azote proche de 2.

Carbures	Références	Cr	Fe	V	Mo	Mn
M7C3	Ce travail (EDX)*	40-50	30-40	2-5	2-5	3-10
	Miller <sup>13</sup> (EDX)	40-60	Bal.	3,1-3,5	1,5-2,6	0
	Pareige <sup>15</sup> (SA)	50	35	8	4	1
	Miller <sup>13</sup> (SA)	56	33	4	3,5	0,9
M23C6	Ce travail (EDX)*	30-40	40-50	1-5	4-10	1-5
	Pareige <sup>15</sup> (SA)**	36	50	1,1	8,5	3,1
MC	Ce travail (EDX)*	5-10	5-20	40-70	5-20	0-20
	Pareige <sup>15</sup> (SA)	6	1,5	53	25	0

\*Synthèse de 10 analyses

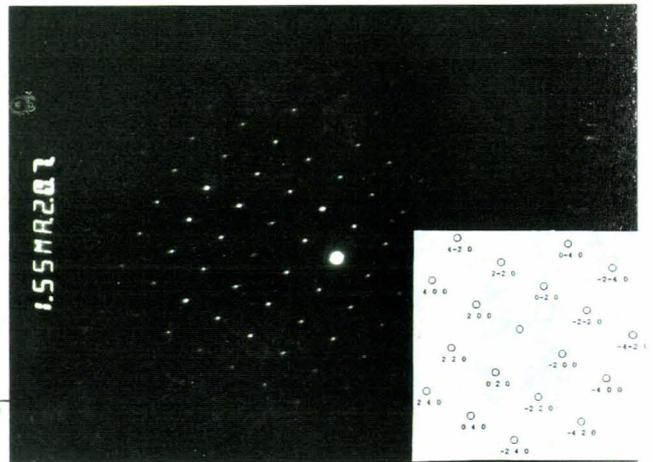
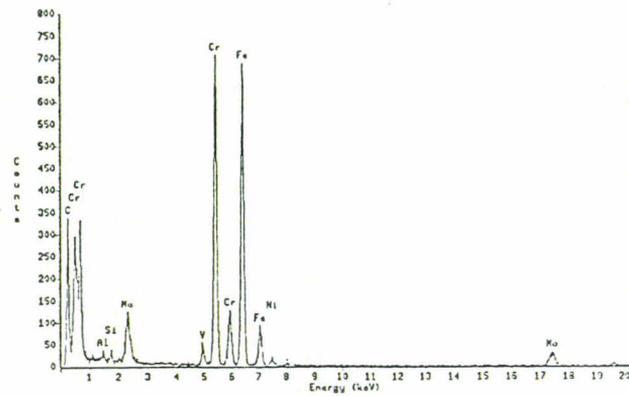
\*\* Analyse réalisée dans un acier irradié et revenu.

**Tableau II-2:** Synthèse des teneurs en éléments métalliques (% at.) des carbures de structures cristallographiques M7C3, M23C6 et MC dans les aciers de cuve VVER 440.



M7C3

Axe de zone [ 1, -1, 1 ]



M23C6

Axe de zone [ 0, 0, 2 ]

Figure II-8: Spectres de microanalyse EDX et clichés de diffraction des carbures M7C3 et M23C6.

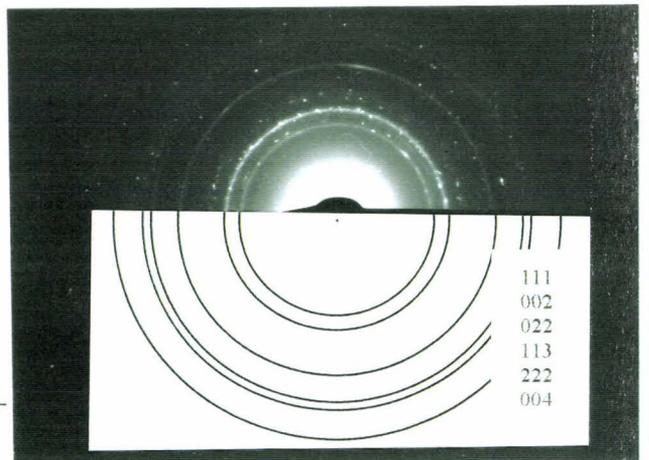
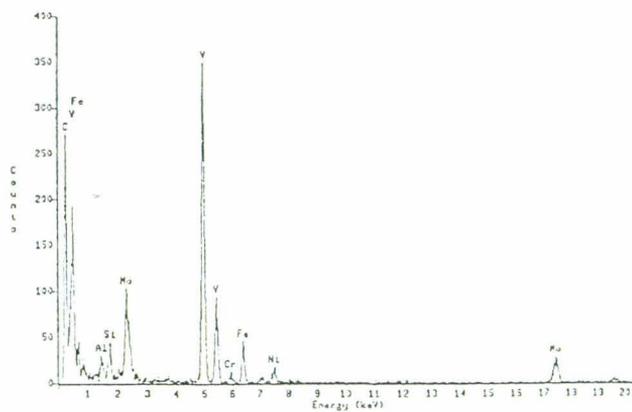


Figure II-9: Spectre de microanalyse EDX et cliché de diffraction des carbures MC.

### II.2.3) Propriétés mécaniques

Des essais mécaniques ont été réalisés sur les métaux de base Y et W. Les éprouvettes de traction et de résilience ont été prélevées respectivement dans le sens Long (L) et dans le sens Travers Long (TL) (Tableau II-3 et Annexe 2). Les normes françaises<sup>16</sup> et russes<sup>17</sup> indiquent bien le sens Long pour les éprouvettes de traction. La spécification française recommande indistinctement le sens TL ou LT pour les éprouvettes de résilience, alors que la spécification russe indique le sens LT. Notons que le sens LT est beaucoup moins affecté que le sens TL par la réduction d'énergie du palier ductile engendrée par les inclusions<sup>18</sup>. Cette différence de sensibilité trouve son origine dans l'orientation et la morphologie des inclusions dans les viroles forgées (Annexe 2).

	Ce programme	Norme française	Norme russe
Traction	L	L	L
Résilience	TL	TL ou LT	LT

Tableau II-3: Sens de prélèvement des éprouvettes de traction et de résilience du programme et comparaison aux normes françaises<sup>16</sup> (RCCM 2111 et 355) et russes<sup>17</sup>.

#### II.2.3.1) Résultats des essais de traction et de résilience

Les caractéristiques de traction à la température ambiante et à 350°C sont données dans le Tableau II-4. L'acier W est hors des spécifications notamment en ce qui concerne l'allongement à la striction et les propriétés de ductilité à chaud. Le métal de base Y est lui conforme aux spécifications excepté pour l'allongement à chaud. Le matériau W a des contraintes d'écoulement supérieures et une ductilité généralement inférieure à celles du matériau Y. A titre comparatif, la limite d'élasticité et la résistance à la rupture de la cuve de Dampierre 2, en France, sont respectivement de 420 et 580 Mpa<sup>19</sup>.

Métaux de base	20°C				350°C			
	Rp <sub>0,2</sub> (MPa)	Rm (Mpa)	A (%)	Z (%)	Rp <sub>0,2</sub> (MPa)	Rm (MPa)	A (%)	Z (%)
Y	547	664	18,4	57,7	475	557	<u>13,2</u>	53,8
	553	668	19,2	61,6	475	553	<u>13,0</u>	57,7
W	579	704	15,6	51,0	496	585	<u>12,6</u>	<u>42,2</u>
	579	705	16,6	<u>48,2</u>	497	588	14,2	53,8
spéc. 440/213	Min. 431	539 735	Min. 14	Min. 50	Min. 392	Min. 490	Min. 14	Min. 50

xx: valeur en dehors des spécifications Skoda.

Tableau II-4: Propriétés de traction à l'ambiante et à 350°C des métaux de base, et spécifications Skoda (TPE 10-40/1377/74/1)<sup>20</sup>.

Les températures de transition à 50% de cristallinité des deux aciers sont équivalentes. Le niveau d'énergie du palier ductile de l'acier W est par contre largement inférieur à celui de Y (Tableau II-5 et Figure II-10). La formule d'Ermakov (Cf. Ch.I.2.3) est conservatrice en ce qui concerne l'évaluation de la température de transition ( $T_{K0}$ ) de Y. Elle sous-évalue la

température de transition de l'acier W en raison de sa teneur en soufre élevée qui sort des spécifications des aciers 15Kh2MFA. A titre indicatif, la température de transition de la résilience ( $T_{K7}$  correspondant à un niveau d'énergie de  $70\text{J/cm}^2$ ) et l'énergie du palier ductile de la cuve de Chooz A, en France, sont respectivement de  $-28^\circ\text{C}$  et de  $240\text{ J/cm}^2$  <sup>19</sup>.

Acier	E palier ductile ( $\text{J/cm}^2$ )	$TT_{50\% \text{ cris.}}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_{K0}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$TT_{\text{Ermakov}}$ ( $^\circ\text{C}$ )
Y	130	1	5	19
W	80	1	26	-19

$TT_{50\% \text{ cris.}}$ : température de transition à 50% de cristallinité.

$T_{K0}$ : température de transition définie par les codes publiés dans l'ex-URSS <sup>21</sup> (Cf. Ch.I.2.3). Elle est principalement déterminée par un critère d'énergie minimale absorbée qui est fonction de la valeur de la limite d'élasticité.

$TT_{\text{Ermakov}}$  déterminée à partir de la formule suivante:

$TT_{\text{Ermakov}}(^\circ\text{C}) = 101,6 - 171(\text{Mn.Mo}) + 151,8(\text{Mn.V}) + 9224(\text{Si.P}) - 42139(\text{S.P}) - 2726(\text{P}) - 163(\text{Si.Mo})$  (% pds):

Tableau II-5: Niveau d'énergie du palier ductile et températures de transition ductile-fragile des métaux de base Y et W.

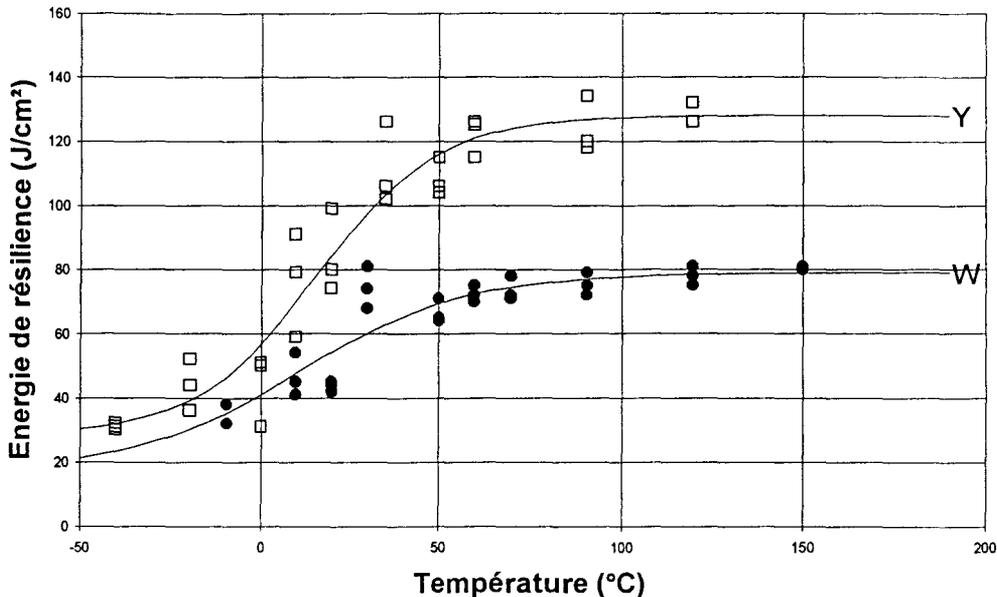


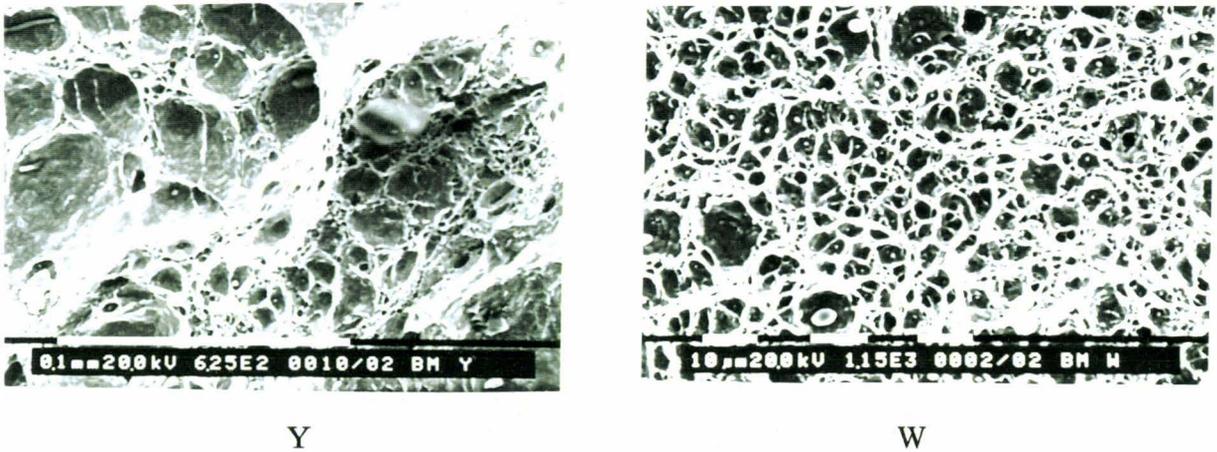
Figure II-10: Courbes de résilience des métaux de base Y et W.

### II.2.3.2) Corrélation composition chimique, microstructure et propriétés mécaniques

Les différences de propriétés mécaniques entre les aciers Y et W sont liées à de nombreux facteurs microstructuraux ; les principaux sont la population d'inclusions, la ségrégation du phosphore, la taille de grains austénitique et la fraction volumique de ferrite proeutectoïde.

Nous retenons ici l'effet prépondérant du soufre, lié au rôle des sulfures de manganèse dans le processus de déchirure ductile. L'influence des inclusions est très perceptible sur la ductilité et le niveau d'énergie du palier ductile de l'acier W. L'examen en microscopie électronique à balayage des faciès de rupture ductile des éprouvettes Charpy révèle une nette

différence de taille des cupules dans les aciers Y et W. Les faciès de l'acier W présentent des cupules d'un diamètre de l'ordre du micromètre, contenant parfois un sulfure de manganèse. Entre les grosses cupules nous notons la présence de petites cupules (Figure II-11). Ces cavités secondaires contribuent à la coalescence des cavités principales<sup>22</sup>. Dans l'acier Y, de larges cupules d'un diamètre de quelques dizaines de micromètres et une quantité plus importante de cupules submicroniques sont observées. Sur les faciès de rupture des deux aciers, des zones allongées, résultant de l'alignement préférentiel des inclusions dans la direction du forgeage, sont visibles à l'œil nu.



Y

W

**Figure II-11: Microscopie électronique à balayage : Faciès de rupture ductile des éprouvettes Charpy des métaux de base Y et W.**

Les travaux de Cheviet et al.<sup>23</sup> sur l'acier 16MND5 ont montré que l'influence de la teneur en soufre, lié au rôle des sulfures, s'exerce surtout sur le niveau d'énergie ductile. La dégradation du niveau d'énergie du palier ductile observée par ces auteurs est de l'ordre de 1 Joule pour 1 ppm pds de soufre pour des teneurs en soufre comprises entre 20 et 120 ppm pds (contre 45 Joules pour 160 ppm de soufre dans notre cas, mais dans une fourchette de teneurs en soufre qui n'est pas comparable).

Le matériau W contient 270 ppm pds de phosphore contre 140 ppm pds pour l'acier Y. Aucune rupture intergranulaire n'est observée sur les faciès de rupture des éprouvettes Charpy. Toutefois la ségrégation du phosphore au cours du traitement de post-soudage pourrait être à l'origine d'un décalage de la température de transition ductile-fragile comme c'est clairement le cas pour les zones fondues (Cf. Ch.II.4.3).

La plus faible taille de grain austénitique et l'absence de ferrite proeutectoïde du métal de base W sont susceptibles de masquer un décalage de la température de transition engendrée par la fragilité de revenu. L'augmentation du taux de ferrite peut en effet se traduire par une augmentation de la température de transition à 50% de cristallinité. Dans les aciers de cuve français cette augmentation est de l'ordre de 1°C pour 1% de ferrite<sup>18</sup>.

### II.3) ZAT

Dans les assemblages soudés, les ZAT sont considérées comme des zones présentant des risques accrus pour l'amorçage de la rupture fragile. La synthèse bibliographique de Toyoda <sup>24</sup> prouve que les zones à gros grains et les zones intercritiques des joints soudés multipasses contiennent plus fréquemment les sites d'amorçage de la rupture fragile dans les éprouvettes d'essais CTOD. Par ailleurs des travaux de McElroy et al. <sup>25</sup> sur des matériaux irradiés ont montré que les zones à gros grains étaient particulièrement sensibles à la fragilisation par la ségrégation du phosphore.

#### II.3.1) Composition chimique

Deux ZAT représentatives de celles des aciers de cuve VVER 440 ont été examinées. Les ZAT sont chimiquement identiques aux métaux de base. La ZAT RUSZ a été prélevée dans une soudure issue du programme de surveillance de Kola-4 (VVER 440/213). La ZAT YZ est fournie par Skoda (Tableau II-6).

Acier	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Ni	S	P	Cu
RUSZ	0,16	0,26	0,42	2,60	0,62	0,29	0,17	0,012	0,011	0,10
YZ	0,17	0,21	0,46	2,74	0,69	0,31	0,11	0,021	0,014	0,10
Spécification	0,13	0,17	0,30	2,50	0,60	0,25	Max.	Max.	Max.	Max.
15Kh2MFA	0,18	0,37	0,60	3,00	0,80	0,35	0,40	0,025	0,025	0,30
Spécification	0,13	0,17	0,30	2,50	0,60	0,25	Max.	Max.	Max.	Max.
15Kh2MFAA	0,18	0,37	0,60	3,00	0,80	0,35	0,40	0,015	0,012	0,10

Tableau II-6: Compositions chimiques (en % pds) des ZAT RUSZ et YZ et teneurs spécifiées <sup>1</sup>.

#### II.3.2) Aspect en métallographie optique

La microstructure des ZAT a été étudiée dans le plan normal au cordon de soudure. La ligne de fusion ainsi que la limite entre la zone partiellement transformée et la zone revenue sont clairement révélées par une attaque picral et nital (Figure II-12). Ces lignes sont distantes de 3 à 4 millimètres.

La microstructure de la ZAT est essentiellement bainitique. Le recouvrement des ZAT du soudage multipasse masque la division conventionnelle des soudures telle qu'on la représente classiquement (Figure II-13). Cependant la configuration géométrique de certaines passes de soudage fait que des régions du métal de base ne sont affectées (au delà de la température Ac1) que par une seule passe. Dans ces régions singulières, on distingue la zone à gros grains, la zone à petits grains et la zone partiellement transformée, appelée encore zone intercritique. La zone revenue n'est quant-à-elle pas distinguable du métal de base non-affecté puisqu'au soudage font suite de longs revenus de post-soudage. La valeur maximale de la taille de grains austénitique observée dans la zone à gros grains est de l'ordre de 100 micromètres. Cette taille de grains est comparable à celle du métal de base. Les ZAT étudiées ne contiennent donc pas véritablement de zone à gros grains.

## II.3.3) Filiation de dureté

La dureté a été estimée par microdureté Vickers sous une charge de 100 grammes. Une filiation de dureté a été réalisée de la zone fondue au métal de base (**Figure II-14**). Les résultats sont contenus dans l'intervalle 210-270 Vickers. Le maximum de dureté se situe dans la ZAT au voisinage de la ligne de fusion et le minimum dans la zone intercritique au voisinage de la zone revenue. Les faibles variations de dureté le long de la soudure sont favorables à un bon comportement mécanique des joints soudés. Toutefois pour caractériser en première approche l'hétérogénéité d'un joint soudé, on fait généralement appel à la notion de « mismatching »<sup>26, 27</sup>. Ce terme signifie que le métal de base et le métal fondu ont des limites d'élasticité différentes, abstraction faite de la ZAT qui représente en quelque sorte une zone tampon entre les deux matériaux. Dans le cas présent, les limites d'élasticité des métaux de base et des métaux fondus sont respectivement de 550 et de 450 Mpa. L'assemblage se trouve dans une situation défavorable dite d'« undermatching ». Dans une situation d'« overmatching », a priori, la présence d'un défaut dans le métal fondu, peut être moins pénalisante car le métal de base accommode la déformation.

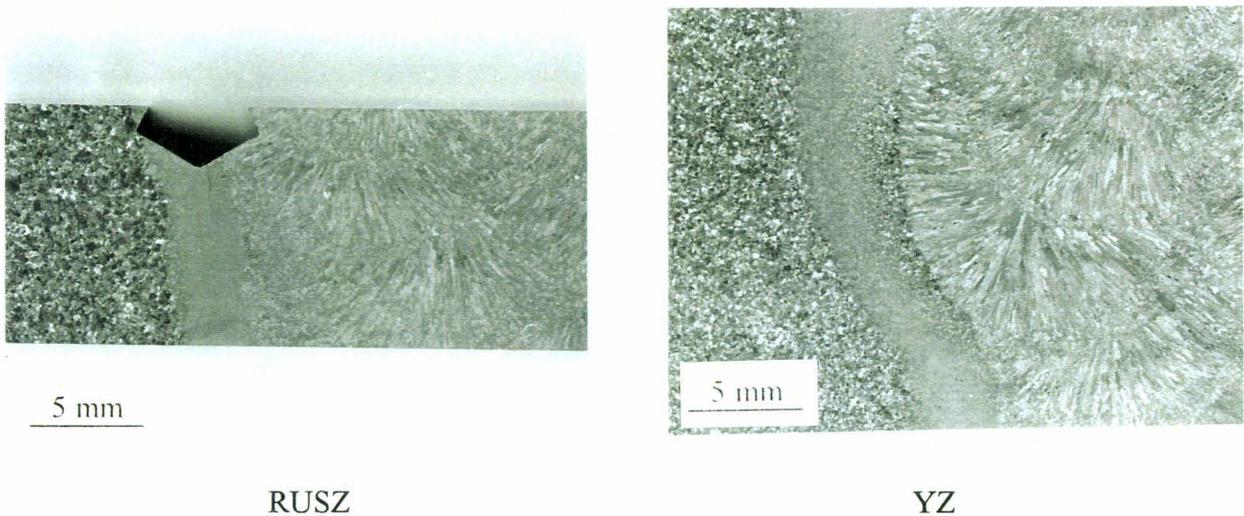


Figure II-12: Micrographies optiques des ZAT RUSZ et YZ.

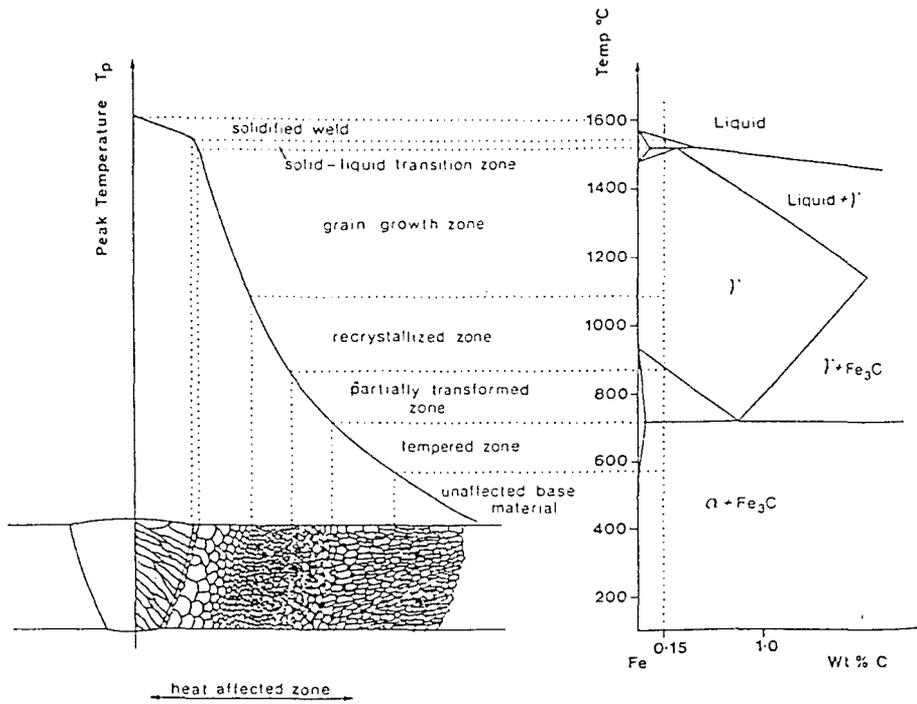


Figure II-13: Schéma d'une ZAT par soudage monopasse d'après Easterling<sup>28</sup>.

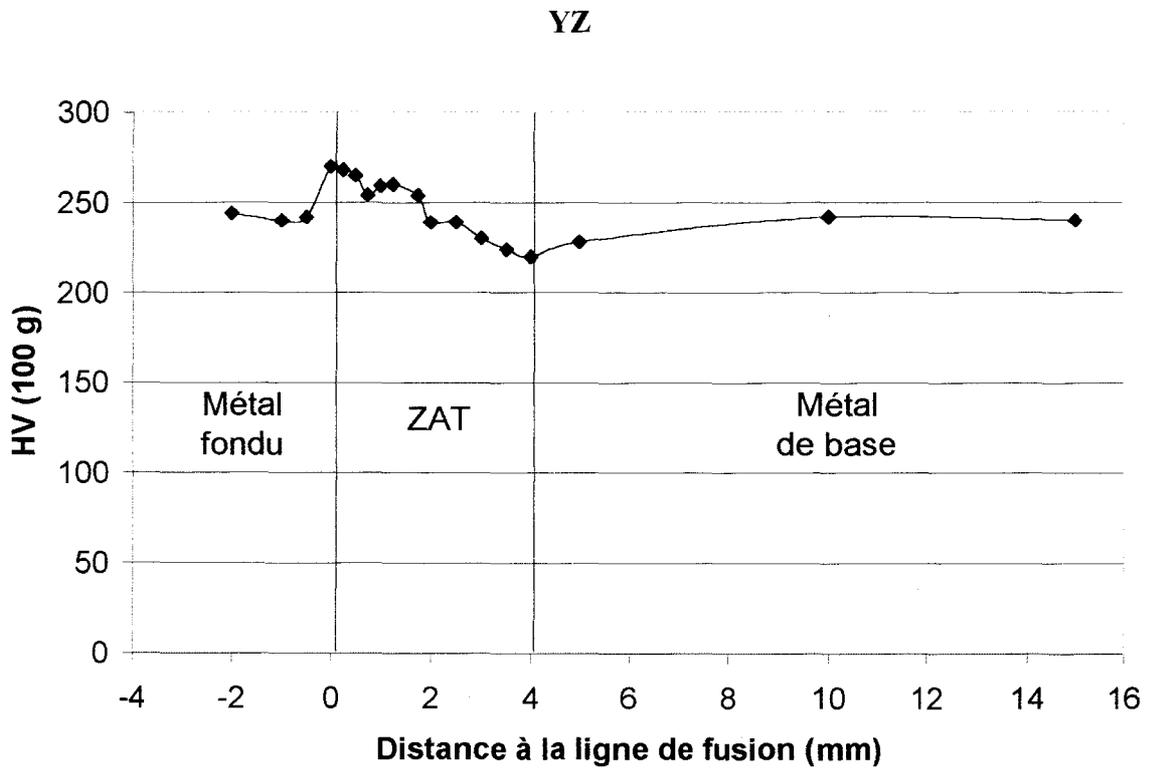
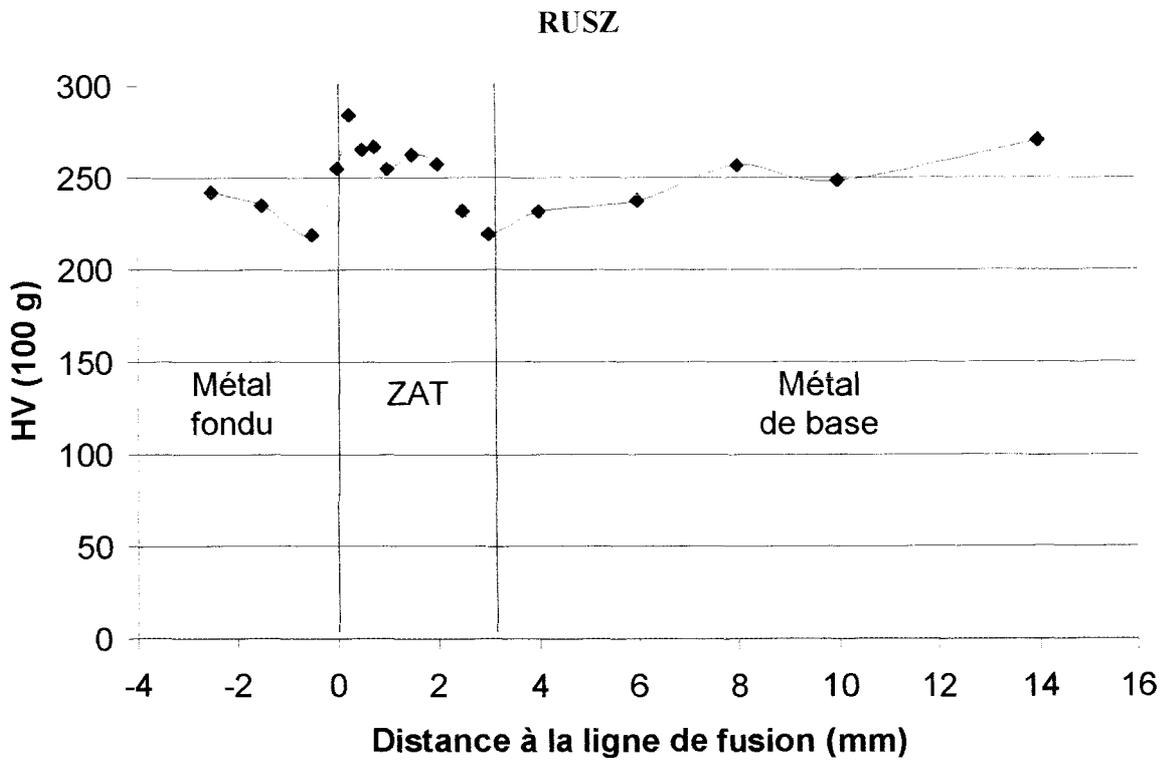


Figure II-14: Filiation de dureté à travers les soudures RUSZ et YZ

## II.4) Zones fondues

Les teneurs importantes en phosphore et en cuivre des zones fondues, les rendent très sensibles à l'irradiation. Des températures de transition particulièrement élevées (supérieures à 200°C) ont été mesurées sur ces matériaux après irradiation (Cf. Ch.I.2.3). Elles constituent, sans doute dans bien des cas, la région qui limite la durée de vie des cuves.

### II.4.1) Composition chimique

La composition chimique de la zone fondue résulte d'un mélange du métal d'apport et du métal de base. Cinq zones fondues (A, B, C, D et E) à teneurs en phosphore et en cuivre variables ont été fournies par Skoda (Tableau II-7). Le métal E est du type Sv-10KhMFTU (VVER 440/213). Les autres matériaux, dopés en cuivre et en phosphore, sont du type Sv-10KhMFT (VVER 440/230).

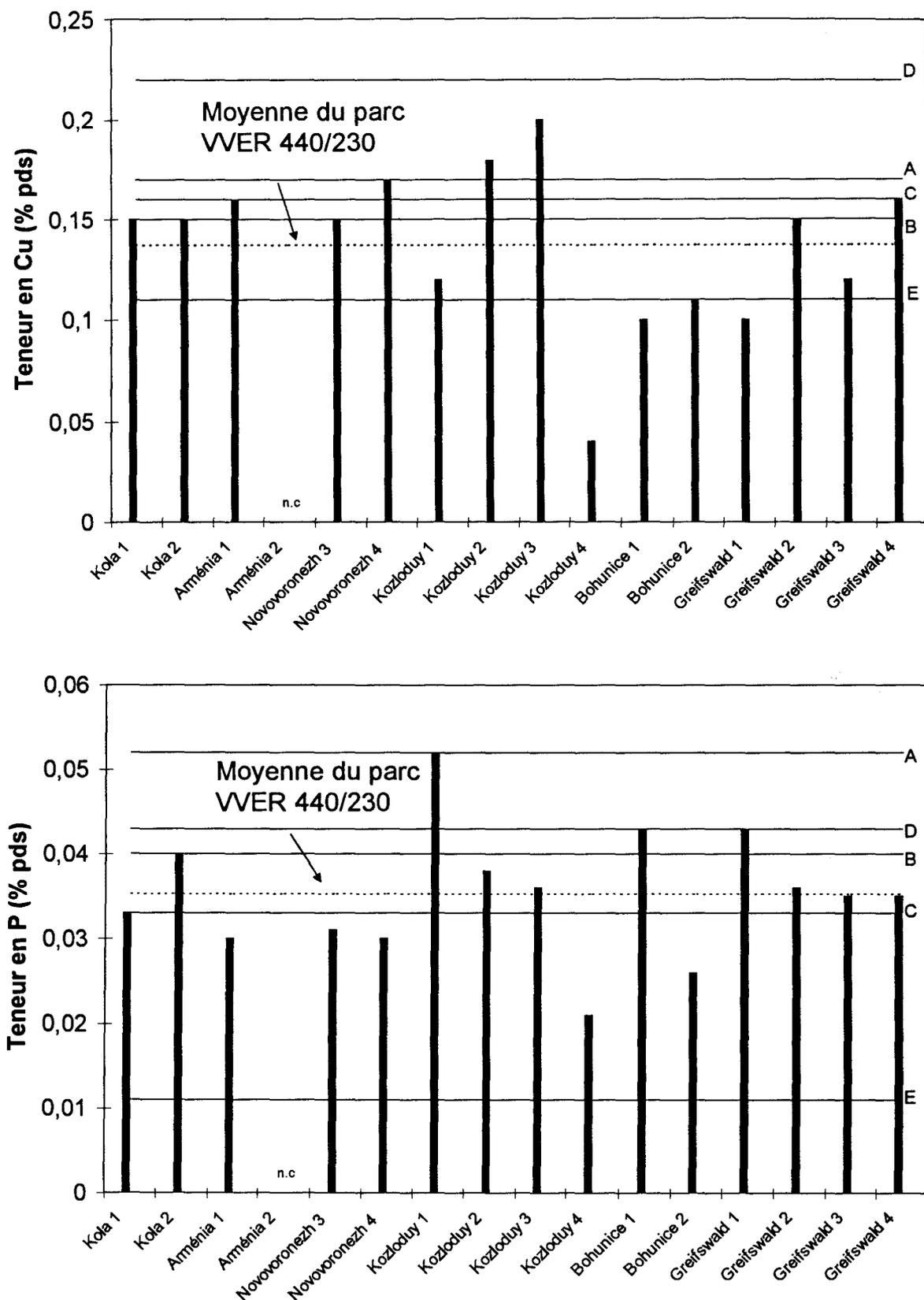
RUSS et FINS sont des échantillons issus des programmes de surveillance des réacteurs VVER 440/213 respectivement de Rovno 1 et de Loviisa 2.

Acier	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Ni	S	P	Cu
A	0,04	0,51	1,03	1,40	0,50	<u>0,19</u>	0,22	0,015	<u>0,052</u>	0,17
B	<u>0,03</u>	0,51	0,98	1,30	0,50	<u>0,18</u>	0,22	0,015	0,040	0,15
C	0,04	0,56	1,08	1,42	0,50	<u>0,19</u>	0,22	<u>0,017</u>	0,033	0,16
D	<u>0,03</u>	0,51	1,02	1,30	0,48	<u>0,18</u>	0,24	0,015	<u>0,043</u>	0,22
E	<u>0,03</u>	0,50	0,96	1,32	0,50	<u>0,18</u>	0,22	0,014	0,011	0,11
RUSS	0,05	0,40	1,24	1,30	0,43	<u>0,19</u>	0,12	0,014	0,028	0,18
FINS	0,04	0,38	1,03	<u>1,15</u>	0,38	<u>0,17</u>	?	<u>0,018</u>	0,020	0,16
Sv-10KhMFT	0,04	0,20	0,60	1,20	0,35	0,20	Max.	Max.	Max.	Max.
	0,12	0,60	1,30	1,80	0,70	0,35	0,30	0,015	0,042	0,25
Sv-10KhMFTU	0,04	0,20	0,60	1,20	0,35	0,20	Max.	Max.	Max.	Max.
	0,12	0,60	1,30	1,80	0,70	0,35	0,30	0,015	0,012	0,10

xx: valeur en dehors de la spécification Sv-10KhMFT.

Tableau II-7: Compositions chimiques (en %pds) des zones fondues et teneurs spécifiées <sup>1</sup>.

Les teneurs en carbone des matériaux sont faibles et même hors spécifications en ce qui concerne les matériaux B, D et E. Les teneurs en vanadium sont légèrement insuffisantes par rapport aux spécifications. Les teneurs en cuivre et en phosphore des matériaux fournis par Skoda balayent celles des soudures centrales du parc VVER 440/230 (Figure II-15). Les aciers B et C ont des teneurs en cuivre et en phosphore proches de la moyenne du parc VVER 440/230. Les aciers A et D présentent des teneurs extrêmes respectivement en phosphore et en cuivre. Les teneurs de l'acier E, représentatives des cuves VVER 440/213, sont bien en deçà des teneurs moyennes du parc VVER 440/230.



n.c. : valeur non-connue

Figure II-15: Comparaison des teneurs en cuivre et en phosphore des zones fondues Skoda avec celles de la soudure centrale (soudure n°4) des réacteurs VVER 440/230 <sup>4,5</sup>.

## II.4.2) Microstructure

### II.4.2.1) Aspect en métallographie optique

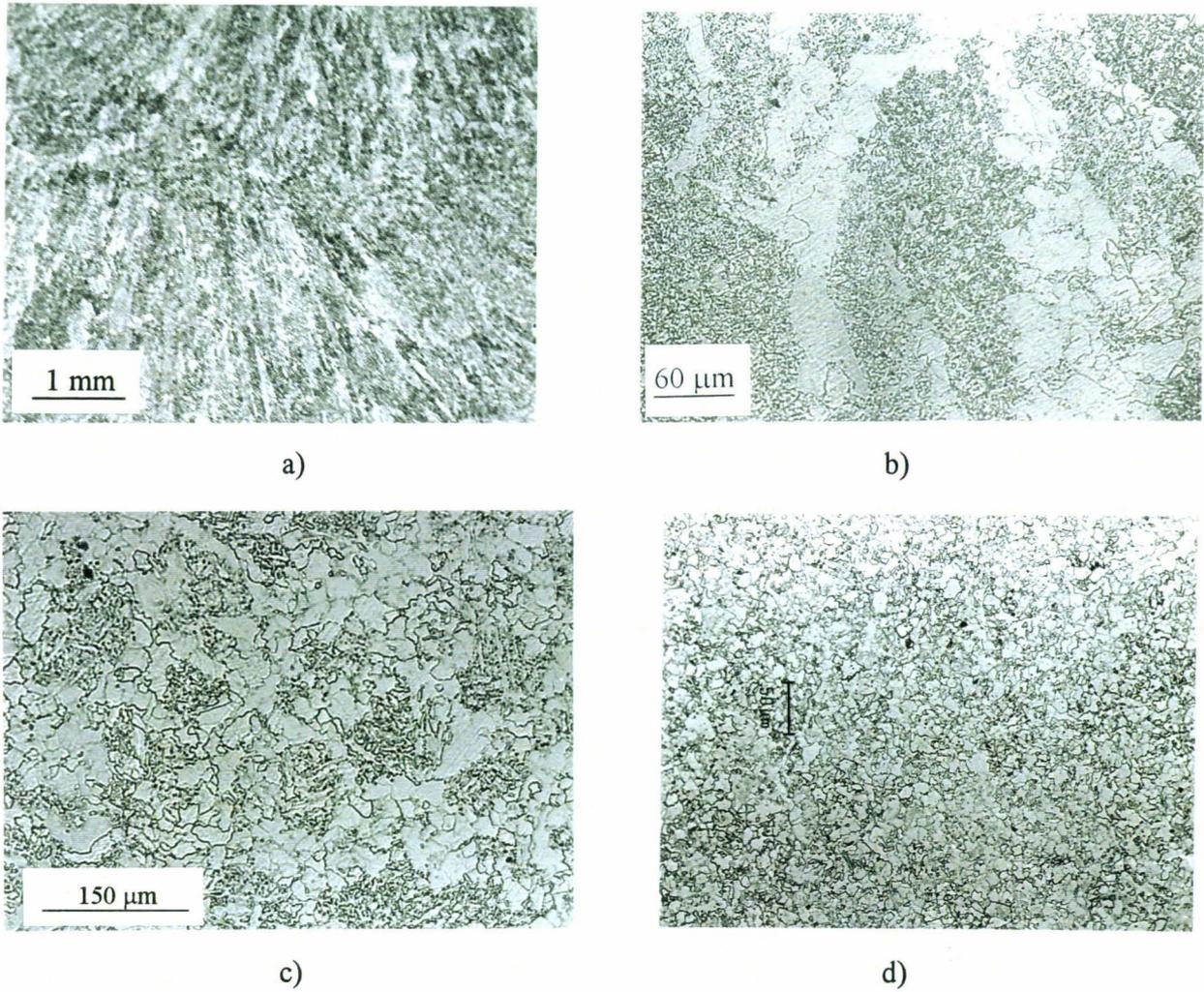
La microstructure des zones fondues est constituée de régions colonnaires formées pendant le refroidissement rapide du soudage et de régions réausténitisées par les passes suivantes (Figure II-16-a).

Dans les régions colonnaires, l'attaque picral et nital révèle une structure composée de bandes de ferrite allotriomorphe alignées dans la ferrite aciculaire (Figure II-16-b). Cette microstructure trouve son origine dans les transformations de phases associées au refroidissement du soudage. La solidification du métal fondu débute avec la germination de la ferrite  $\delta$  sur le front de fusion. Le grain de ferrite  $\delta$  est anisotrope en raison de sa croissance dans la direction du flux thermique. Quant l'abaissement de température devient suffisant, l'austénite germe aux joints des grains de la ferrite  $\delta$ . L'austénite se développe en une structure colonnaire qui ressemble à la structure originelle de la ferrite  $\delta$ . A une température inférieure à  $A_{r3}$ , la ferrite allotriomorphe germe sur les joints de grains de l'austénite colonnaire. Le joint de grains austénitique se décore d'un film continu de ferrite qui s'épaissit à une vitesse contrôlée par la diffusion du carbone. La croissance par diffusion de la ferrite va ralentir au cours du refroidissement et l'austénite résiduelle se transformera de manière semi-displacive en une forme de bainite supérieure appelée ferrite aciculaire. La germination sur les inclusions est responsable de la morphologie de la ferrite aciculaire. Cette structure fréquente dans les joints soudés est connue pour sa ténacité. La ferrite aciculaire est particulièrement efficace pour freiner la propagation des fissures<sup>29</sup>.

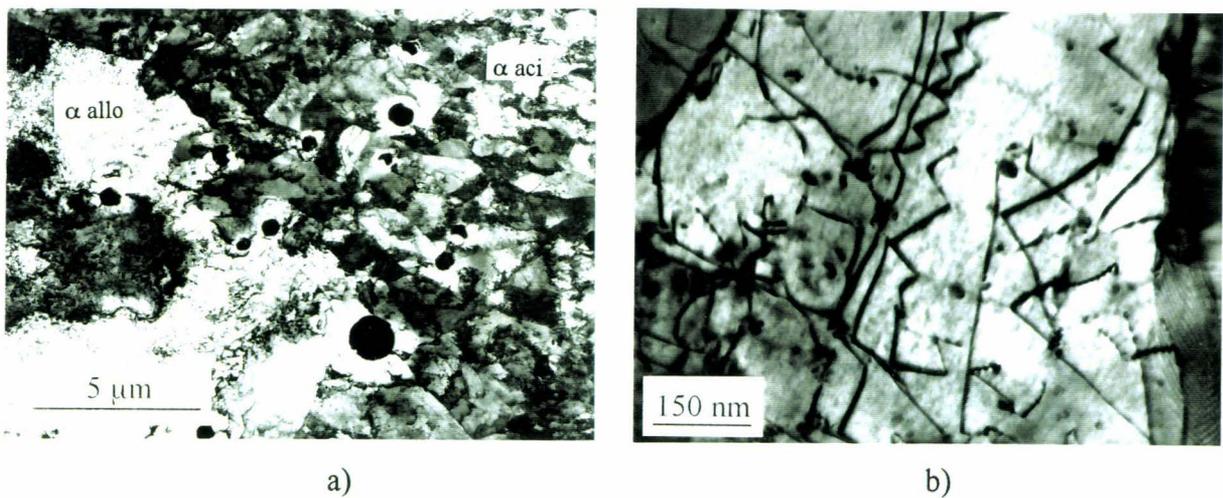
Dans les régions réausténitisées par les passes suivantes, la structure colonnaire primitive est plus ou moins masquée par l'apparition de nouveaux grains de ferrite (Figure II-16-c). Les régions ayant été réausténitisées à plusieurs reprises contiennent essentiellement des grains de ferrite équiaxes (Figure II-16-d).

### II.4.2.2) Aspect en MET

En MET, la ferrite aciculaire apparaît sous forme de petits grains au profil allongé et pointu (Figure II-17-a). La taille moyenne de ces grains (longueur et largeur) est de l'ordre du micromètre. La ferrite allotriomorphe et la ferrite issue des régions réausténitisées sont beaucoup moins chargées en dislocations, leur diamètre moyen est de 10 micromètres. Dans toutes les phases, des carbures de taille moyenne proche de 200 nanomètres décorent les joints de grains. Ces carbures sont identifiés à  $M_7C_3$  et  $M_{23}C_6$  mais sont bien moins nombreux que dans les métaux de base. Une distribution homogène de fins carbures de vanadium est présente sur la sous-structure de dislocations (Figure II-17-b). Ils ont une morphologie de plaquette circulaire de diamètre moyen 20 nanomètres. La composition chimique de ces trois familles de carbures est identique à ceux des métaux de base. Des inclusions sphériques de silicates de manganèse et de fer (du type  $SiO_4(Mn,Fe)$ ) sont dispersées dans le métal fondu. Ces particules ont un diamètre moyen proche de 1 micromètre.



**Figure II-16: Micrographies optiques typiques des zones fondues: a) vue générale b) région colonnaire c) région réausténitisée par la passe suivante d) région réausténitisée à plusieurs reprises.**



**Figure II-17: : Micrographies électroniques: a) interface ferrite allotriomorphe / ferrite aciculaire b) carbures de vanadium dans la ferrite aciculaire.**

Sur les répliques d'extraction, les joints de phases sont décorés par un film continu qui diffracte (Figure II-18). Il contient parfois des plaquettes de carbures de vanadium. Dans les parties les plus épaisses du film, la microanalyse à dispersion d'énergie détecte la présence des éléments vanadium, molybdène, fer, chrome, et manganèse dans des proportions similaires à celles des carbures de vanadium (Tableau II-2). Les analyses révèlent en outre la présence de phosphore à des teneurs de l'ordre de 2% +/- 0,5 % at.\*. Ces observations concordent en partie avec des investigations microstructurales relatées dans la littérature. Par sonde atomique, Miller et al.<sup>30</sup> signalent la présence d'un film semi-continu de carbonitrure de molybdène sur les joints de phases de zones fondues VVER 440. Par spectroscopie Auger, sur un acier du type 2,6Cr-0,7Mo-0,3V à l'état normalisé et revenu, Sevc<sup>31</sup> détecte la présence aux joints de grains, des éléments phosphore, chrome, molybdène, vanadium et carbone. Conjointement avec la ségrégation du phosphore, la formation d'un film de carbure intergranulaire, pendant les revenus, semble donc vraisemblable.

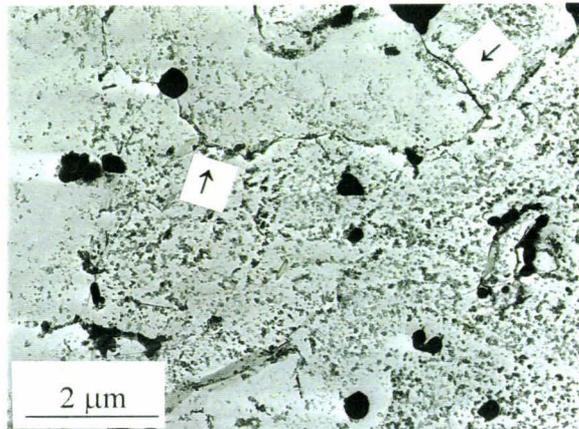


Figure II-18: Micrographie électronique d'une réplique d'extraction de la zone fondue RUSS (film continu aux joints de phases indiqué par des flèches).

II.4.3) Propriétés mécaniques

Les éprouvettes de traction et de résilience ont été prélevées dans les cordons de soudure, respectivement dans le sens long (L) et dans le sens travers long (TL). Ce sens de prélèvement est conforme aux normes françaises<sup>16</sup> et russes<sup>17</sup> (Tableau II-8 et Annexe 2).

	Ce programme	Norme française	Norme russe
Traction	L	L	L
Résilience	TL	TL	TL

Tableau II-8: Sens de prélèvement des éprouvettes de traction et de résilience du programme et comparaison aux normes françaises (RCC-M 2111 et 355)<sup>16</sup> et russes<sup>17</sup>.

\* Moyenne de 5 analyses.

II.4.3.1) Résultats des essais de traction et de résilience

En corrélation avec leurs faibles teneurs en carbone, la ductilité des cinq zones fondues est bien au delà du minimum spécifié (Tableau II-9). Leurs contraintes d'écoulement (limite d'élasticité et résistance à la rupture) sont faibles voire en deçà du minimum spécifié. La teneur en carbone est également à l'origine de variations significatives des caractéristiques mécaniques entre les différents matériaux. Les aciers B, D et E, à 0,03% pds de carbone (contre 0,04% pour A et C), ont les contraintes d'écoulement les plus faibles et les propriétés de ductilité les plus élevées. Notons que les variations de propriétés ne trouvent pas leur origine dans l'hétérogénéité de microstructure des joints soudés comme en témoigne la faible dispersion entre éprouvettes de la même nuance. Dans cette gamme étroite de teneurs, aucune influence des éléments cuivre ou phosphore n'est mise en évidence sur les propriétés de traction.

Zones Fondues	20°C				350°C			
	Rp <sub>0,2</sub> (MPa)	Rm (MPa)	A (%)	Z (%)	Rp <sub>0,2</sub> (MPa)	Rm (Mpa)	A (%)	Z (%)
A	457	596	25,4	64,0	418	530	20,0	64,0
	462	597	22,4	67,8	401	512	18,0	62,2
B	401	569	28,7	66,1	<u>350</u>	<u>479</u>	18,7	64,0
	<u>379</u>	558	26,0	66,1	<u>311</u>	<u>456</u>	20,3	64,0
C	455	591	23,8	62,2	<u>373</u>	<u>483</u>	18,3	62,2
	455	593	26,7	66,1	<u>339</u>	<u>466</u>	21,0	64,0
D	<u>376</u>	<u>536</u>	30,3	66,1	<u>365</u>	<u>482</u>	19,7	64,0
	<u>375</u>	<u>533</u>	30,3	70,0	<u>351</u>	<u>477</u>	20,7	62,2
E	407	554	27,0	70,0	<u>373</u>	<u>481</u>	20,7	64,0
	413	555	26,0	67,8	<u>379</u>	505	18,7	62,2
spéc. 440/213	Min. 392	Min. 539	Min. 12	Min. 50	Min. 383	Min. 490		

xx: valeur en dehors des spécifications Skoda.

Tableau II-9: Propriétés de traction à l'ambiante et à 350°C des zones fondues et spécifications Skoda (TPE 10-40/1381/74) <sup>20</sup>.

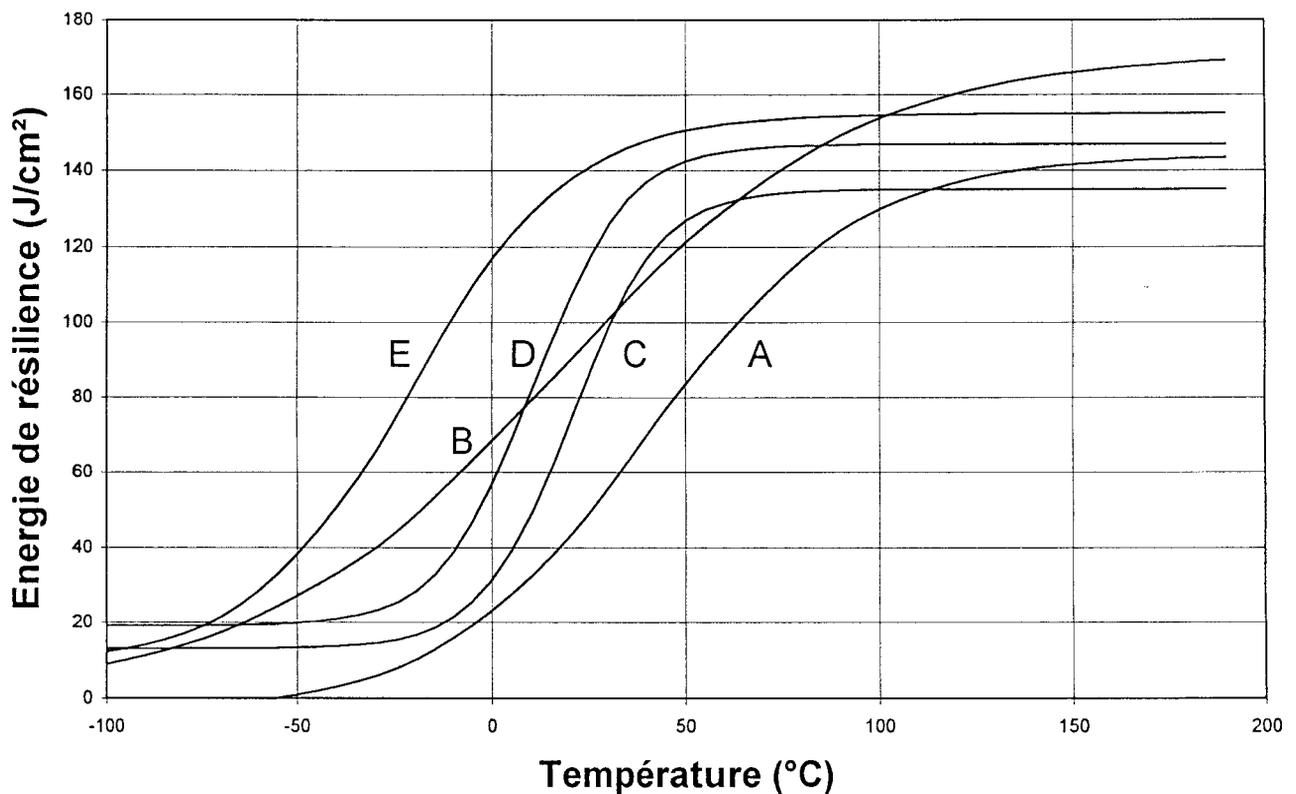
L'influence néfaste du phosphore sur la température de transition ductile-fragile est par contre très nette (Tableau II-10 et Figure II-19). Une diminution de la température de transition de l'ordre de 70°C est observée entre les aciers A et E contenant respectivement 0,052 et 0,010 % pds de phosphore. L'effet durcissant du carbone est également visible. Les aciers A et C, dont la limite d'élasticité est supérieure, se détachent de la tendance quasi-linéaire d'évolution de la température de transition en fonction de la teneur en phosphore (Figure II-20).

Acier	E palier duct. (J/cm <sup>2</sup> )	TT <sub>50%cris.</sub> (°C)	T <sub>K0</sub> (°C)	Teneur en P ppm pds
A	>120*	47	19	520
B	>150*	11	-18	400
C	135	23	16	330
D	145	13	-5	430
E	155	-21	-34	110

TT<sub>50%cris.</sub>: température de transition à 50% de cristallinité.

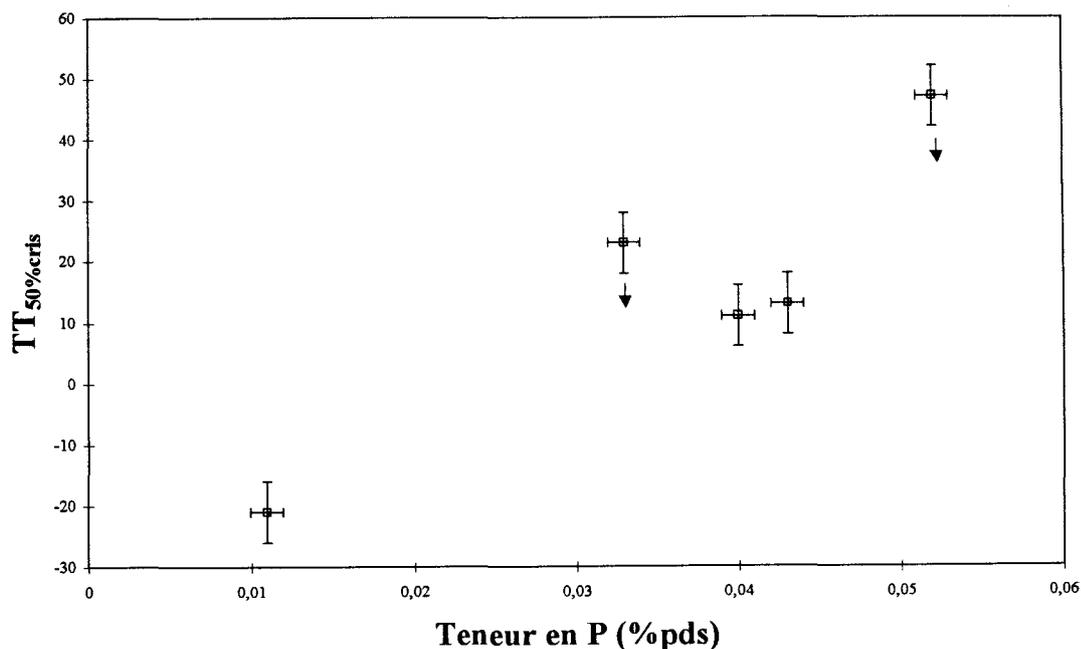
T<sub>K0</sub>: température de transition définie par les codes publiés dans l'ex-URSS<sup>21</sup> (cf Ch.I.2.3). Elle est principalement déterminée par un critère d'énergie minimale absorbée qui est fonction de la valeur de la limite d'élasticité.

**Tableau II-10: Niveaux d'énergie du palier ductile, températures de transition ductile-fragile et rappel des teneurs en phosphore des zones fondues.**



**Figure II-19: Courbes de résilience des zones fondues Skoda.**

\* Essais interrompus à 90°C, température insuffisante pour définir correctement le niveau d'énergie du palier ductile.



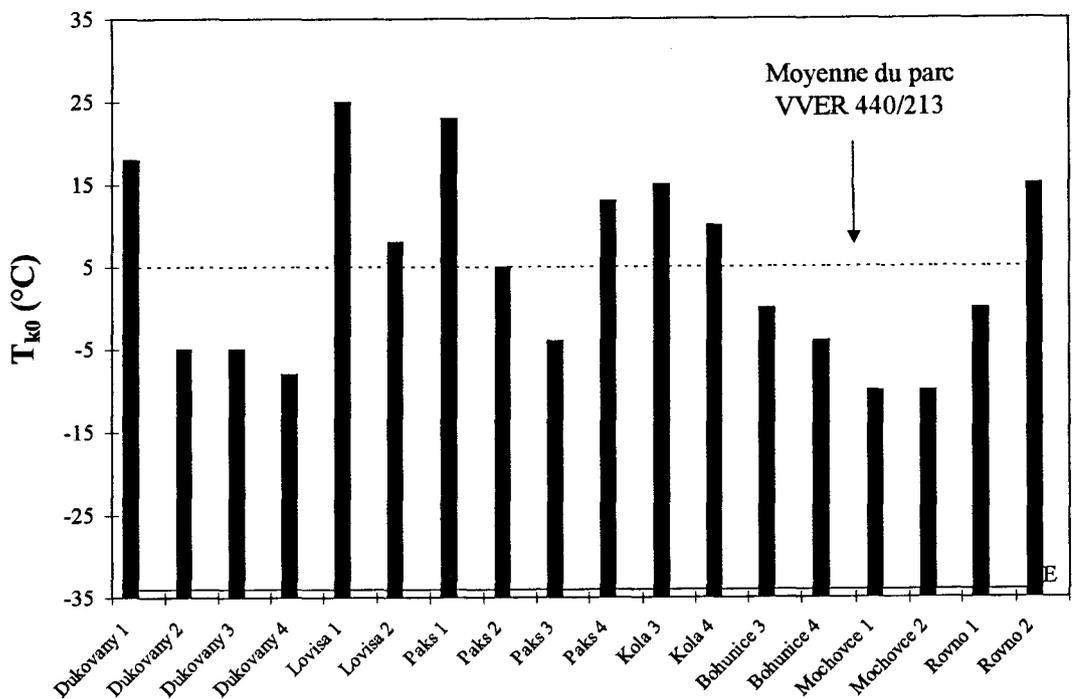
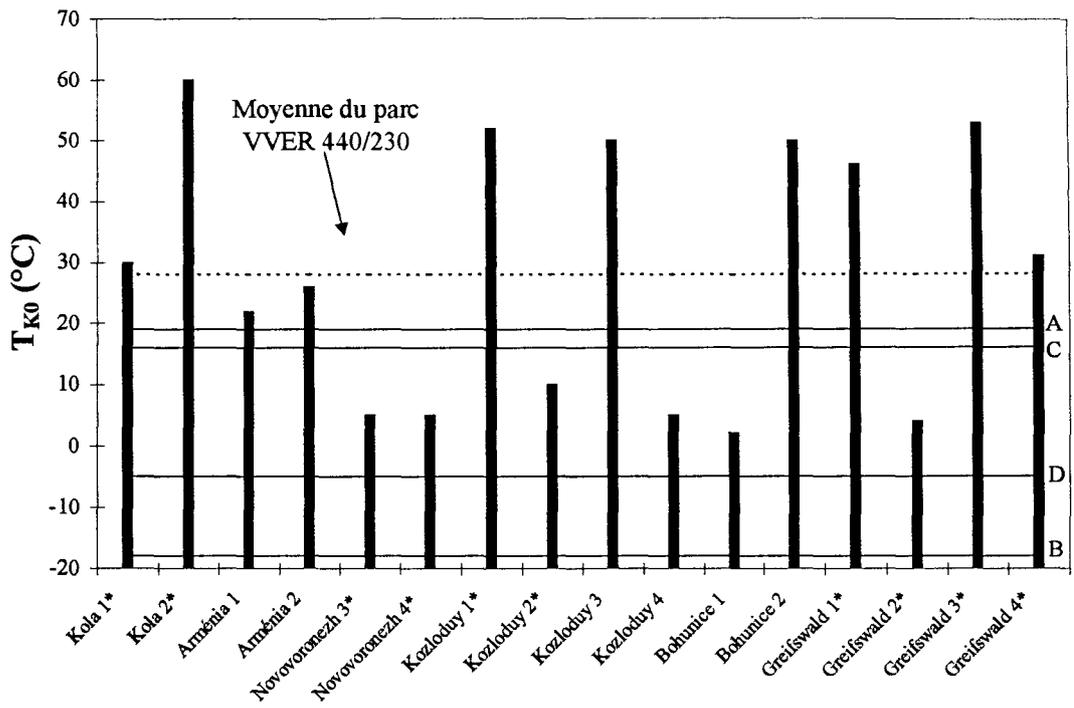
↓ : indique une limite d'élasticité supérieure.

**Figure II-20: Influence de la teneur en phosphore des zones fondues sur la température de transition ductile-fragile mesurée à 50% de cristallinité.**

Si les teneurs en éléments cuivre et phosphore des zones fondues SKODA couvrent assez bien celles du parc de réacteurs VVER 440, leurs températures de transition quant à elles sont représentatives des « meilleures cuves » (Figure II-21). Ceci peut être imputé en partie à leur faible teneur en carbone.

#### II.4.3.2) Corrélation composition chimique, microstructure et propriétés mécaniques

L'accroissement de la température de transition à 50% de cristallinité avec la teneur en phosphore est observé sans modification des propriétés de traction. Ce comportement résulte d'une fragilité de revenu survenant au cours du traitement de post-soudage. Le traitement de post-soudage appliqué à ces matériaux a consisté en un revenu d'une durée de 37,5 heures à 665°C, suivi d'un refroidissement au four jusqu'à 300°C puis d'un refroidissement à l'air. Le refroidissement au four est pratiqué à une vitesse inférieure à 20°C/h. La fragilité de revenu est importante malgré la présence importante de molybdène en solution solide (Cf. Ch.III.5).



\* Tranche dont la température de transition  $T_{k0}$  a été déterminée à l'aide d'une formule empirique basée sur la composition chimique de l'acier.

Figure II-21: Comparaison des températures de transition  $T_{k0}$  du parc de réacteurs VVER 440/230 et 213<sup>4</sup> avec celles des zones fondues Skoda A, B, C, D et E.

Les faciès de rupture des éprouvettes Charpy ont été examinés. Nous avons plus particulièrement observé la zone d'amorçage de la rupture fragile des éprouvettes rompues à des températures correspondant au pied de la courbe de résilience. En dépit des accroissements importants de la température de transition ductile-fragile, aucune trace significative de rupture intergranulaire n'est observée en MEB. La rupture intergranulaire est susceptible d'être présente dans la ferrite aciculaire de faible taille de grains (de l'ordre du micromètre), mais de dureté plus importante. Des examens en FEG, nous ont en effet permis de mettre en évidence à la frontière entre les régions de rupture à cupules et à facettes de clivages, des traces de rupture intergranulaire (Figure II-22). Ces zones constituent vraisemblablement les sites d'amorçage de la rupture fragile. La faible taille et la morphologie des grains de ferrite aciculaire ne favorisant pas la propagation de la fissure intergranulaire, celle-ci poursuit son chemin de manière transgranulaire.

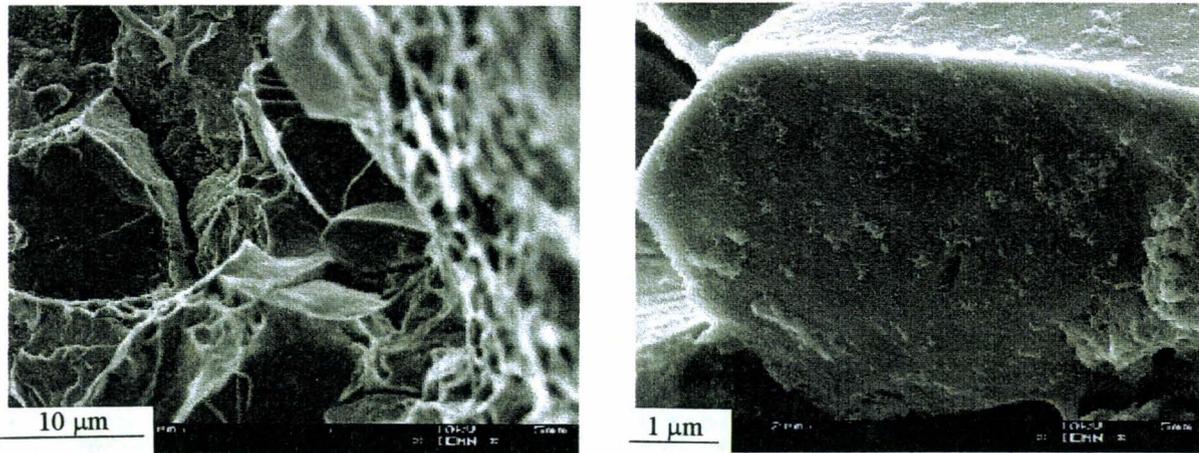


Figure II-22 : Faciès de rupture de l'acier A en FEG.

Les températures de transition ductile-fragile sont influencées à la fois par les teneurs en phosphore et les limites d'élasticité des zones fondues. La correction des températures de transition à limite d'élasticité constante n'est pas envisageable. Un phénomène de durcissement structural donné engendre une augmentation de la température de transition. Des relations empiriques reliant la limite d'élasticité ( $RP_{0,2}$ ) et la température de transition ductile-fragile (TT) sont parfois utilisées<sup>32</sup>. Elles ont la forme suivante:

$$\Delta TT (\text{°C}) = C \cdot \Delta RP_{0,2} (\text{MPa})$$

où C est une constante dépendant de l'acier et du mode de durcissement. Cependant l'effet durcissant et l'effet de réduction de la cohésion des joints de phases ne sont pas additifs. La même quantité de phosphore sur les joints n'aura pas le même effet en terme de décalage de la température de transition sur des aciers aux limites d'élasticité différentes. Par ailleurs la teneur en carbone a vraisemblablement une influence directe sur la ségrégation du phosphore (ne serait-ce que par une interaction avec les éléments carburigènes).

A limite d'élasticité et teneur en carbone constantes (comparaison de A et C ou B et E), la fragilisation au cours du revenu de post-soudage est de 60°C pour 500 ppm pds de phosphore. Remarquons que Miller et al.<sup>30</sup> évaluent la concentration du phosphore à 13% de la monocouche atomique pour une zone fondue (P:320 ppm pds) VVER 440 à l'état de

réception. En accord avec ces mesures, l'hypothèse d'un pouvoir fragilisant du phosphore de l'ordre de  $3^{\circ}\text{C}^{33}$  par pourcentage de la monocouche atomique donnerait, compte tenu de la fragilisation observée, un taux de couverture des joints de l'acier C (P:330 ppm pds) proche de 13%.

## **II.5) Fragilité de revenu réversible des zones fondues : Application de l'attaque picrique-Zéphyrol et du small punch test**

### II.5.1) Introduction

La dépendance de la température de transition ductile-fragile des zones fondues à l'état de réception vis-à-vis du phosphore est importante. Une meilleure connaissance de la fragilité de revenu et notamment du diagramme temps-température de ségrégation est nécessaire pour mieux appréhender les questions concernant la fragilisation intergranulaire qui peut s'amplifier au cours du service de la cuve. En outre, il est important de développer des techniques pour suivre cette fragilisation intergranulaire. L'absence de trace significative de rupture intergranulaire dans les zones fondues ne permet pas d'utiliser la spectroscopie Auger. Les variations de composition aux joints sont à la limite de résolution de la microanalyse EDX (STEM, FEG-STEM). La sonde atomique possède la résolution nécessaire, mais elle est limitée par la probabilité de rencontrer un joints de grains.

La caractérisation de la fragilité de revenu réversible est dans un premier temps abordée à l'aide d'une méthode simple et indirecte: l'attaque picrique-Zéphyrol. Cette solution d'attaque métallographique développée en 1946 par J.B Cohen et al. <sup>34</sup> révèle la fragilité de revenu par dissolution préférentielle des joints affectés par la ségrégation du phosphore. Les limites et les potentialités de cette méthode seront évaluées en s'attachant à localiser les joints ségrégés et à déterminer le domaine temps-température de sensibilité de l'acier à la fragilité de revenu réversible.

Cette méthode qualitative, mérite d'être associée à des caractérisations mécaniques. Or les essais mécaniques requièrent un volume de matériau important, ce qui est un problème en général pour le suivi de l'intégrité des composants. L'essai de small punch test, essai d'emboutissage instrumenté sur petits échantillons, permet d'estimer la température de transition ductile-fragile d'un acier. Il a en effet été montré <sup>35, 36, 37</sup> qu'il existait une relation linéaire entre la température de transition ductile-fragile mesurée par cet essai et celle obtenue par l'essai de résilience Charpy V. Forts de ces premiers succès, certains laboratoires, développent cette technique afin d'estimer directement la ténacité <sup>38</sup> ( $K_{IC}$  et  $J_{IC}$ ). L'essai de small punch test a ici été réalisé sur des disques de 9 millimètres de diamètre et de 500 micromètres d'épaisseur. Afin de vérifier la sensibilité de la technique à la fragilité de revenu, elle est appliquée aux zones fondues à l'état de réception.

## II.5.2) Attaque picrique-Zéphyrol

### II.5.2.1) Etat de réception

La fragilité de revenu des zones fondues est révélée par l'attaque picrique-Zéphyrol. L'attaque est d'autant plus marquée que la teneur nominale en phosphore de l'acier est élevée\* (Figure II-23 a et b). Tous les joints de phases, aussi bien dans les zones colonnaires que dans les zones réausténitisées, sont sensibles à l'attaque. En conformité avec le caractère réversible de cette fragilisation, l'attaque est nettement atténuée par un traitement de désensibilisation de 8h à 700°C suivi d'une trempe (Figure II-23 c).

Par ailleurs, le niveau d'attaque de l'acier C revenu 5h à 665°C puis trempé est intermédiaire entre celui d'un état désensibilisé et celui d'un état revenu 5h à 665°C puis refroidi à 20°C/h. Ce résultat suggère que la ségrégation du phosphore survient au cours du maintien à 665°C et se poursuit au cours du refroidissement au four.

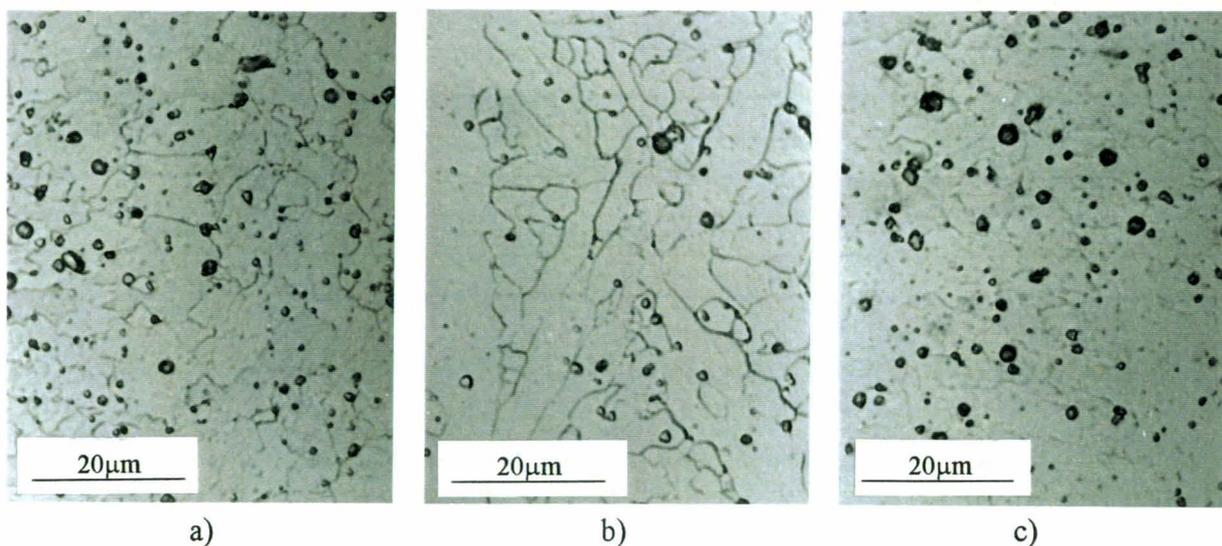


Figure II-23: Micrographies optiques des zones fondues attaquées au picrique-Zéphyrol : a) acier E (P :100 ppm pds) b) acier A (P :520 ppm pds) c) acier A revenu à 700°C pendant 8h suivi d'une trempe.

### II.5.2.2) Diagramme temps-température de sensibilité à l'attaque picrique-Zéphyrol

Le diagramme temps-température de sensibilité à l'attaque picrique-Zéphyrol est tracé pour l'acier C préalablement revenu à 700°C pendant 8h. Cet acier a été choisi pour sa teneur en phosphore (330 ppm pds) représentative du parc de réacteurs VVER 440 (Figure II-15). Afin d'éviter l'oxydation pendant les traitements thermiques, les échantillons sont placés sous vide dans des capsules en silice. Les maintiens isothermes sont pratiqués entre 425 et 665°C, jusqu'à 1400 h, ils sont suivis d'un refroidissement à l'air (rapide compte-tenu de la faible taille des échantillons). Les échantillons sont alors enrobés, polis et attaqués au picrique-Zéphyrol. On compare uniquement le niveau d'attaque des échantillons placés dans un même enrobage.

\* Les métaux de base présentent un comportement similaire, une partie des anciens joint de grains austénitique du métal de base W (P :270 ppm pds) est attaquée contrairement à ceux de l'acier Y (P :140 ppm pds).

La reproductibilité imparfaite de l'attaque liée aux conditions expérimentales difficiles, nous a amené à doubler les essais avant de valider un résultat.

L'examen en microscopie optique et en MEB des échantillons attaqués a montré que les différences de niveau d'attaque constatées résidaient non pas dans la profondeur d'attaque des joints mais dans le taux de joints attaqués. Nous ne distinguons pas de différences de profondeur d'attaque avec ces deux techniques d'observation. La géométrie abrupte des joints ne permet pas de les caractériser correctement même avec des techniques plus fines telles que la microscopie confocale à balayage laser\* ou la microscopie à force atomique†. En microscopie à force atomique, la pente abrupte des joints est à l'origine de problèmes de convolution, on visualise la pente de la pointe et non celle du joint. En microscopie confocale à balayage laser, la traversée des joints engendre une perturbation inexploitable des courbes topographiques. La largeur et la profondeur d'attaque des joints n'a donc pu être quantifiée.

La proportion de joints attaqués est évaluée qualitativement en utilisant comme référence l'état désensibilisé et l'état de réception placés dans l'enrobage. Quatre niveaux d'attaques ont ainsi été définis (Tableau II-11).

Niveau d'attaque	Etat de référence	Taux de joints attaqués
0	Etat désensibilisé	Nul
+		Faible
++	Etat de réception	Partiel
+++		Total

**Tableau II-11: Définition du niveau d'attaque d'un échantillon à partir du taux de joints attaqués.**

Un diagramme temps-température de sensibilité à l'attaque picrique-Zéphyrol est obtenu (Figure II-24). La sensibilisation des aciers à l'attaque obéit à une cinétique en C, comparable à celle de la fragilité de revenu réversible. Le diagramme confirme que la fragilité de revenu à l'état de réception survient à la fois pendant le maintien à 665°C et le refroidissement lent du traitement de post-soudage. D'autre part, l'acier atteint un niveau de sensibilité supérieur à l'état de réception, en moins de 100h dans le domaine de températures 500-575°C.

A titre indicatif, nous avons tracé des courbes théoriques d'iso-concentration du phosphore aux joints. Elles ont été calculées, à l'aide du logiciel MAPPLE V™, à partir de données disponibles dans la littérature. La cinétique de ségrégation utilisée est celle proposée

\* En microscopie confocale à balayage laser, l'objet est balayé point par point au moyen d'un faisceau laser focalisé dans le plan focal objet de l'objectif. L'intensité réfléchi par l'échantillon est maximale lorsque celui-ci se trouve dans le plan focal. Une image haute résolution de la surface de l'échantillon est reconstituée point par point. La microscopie confocale permet d'obtenir des profils de surface avec une précision de l'ordre de 0,01 micromètres.

† La microscopie à force atomique (AFM) utilise les forces s'exerçant entre les atomes d'une pointe et ceux de la surface de l'échantillon. La pointe balaye la surface à hauteur ou à force constante. Le second mode, utilisé dans cette étude, donne la topographie de la surface. La pointe en nitrure de silicium est située à l'extrémité d'un levier. Les forces répulsives de la surface provoquent une déflexion du levier, mesurée à l'aide de techniques optiques. Une photodiode reçoit un faisceau laser réfléchi par le levier. Les variations de courants mesurées provoquent une modification de la tension appliquée à un matériau piézoélectrique. Celui-ci déplace verticalement l'échantillon, afin de maintenir constante la force subie par le levier.

par McLean (Equation I.5 et I.11). Les calculs ont été effectués avec une valeur d'énergie de ségrégation du phosphore,  $\Delta G_p = -56700 + 12,4T$  (K) J/mol<sup>39, 40</sup>. La valeur du coefficient de diffusion  $D = 0,25 \cdot \exp(-200000/RT)$  cm<sup>2</sup>/s est tirée d'une compilation de Druce et al.<sup>41</sup>. Notons que ces valeurs n'ont pas été déterminées pour des aciers peu alliés au Cr-Mo-V et ne tiennent pas compte de la coségrégation. Enfin l'épaisseur du joint de grains utilisée ( $8 \cdot 10^{-10}$  m) correspond approximativement à 3 couches atomiques<sup>41</sup>. Dans l'hypothèse d'un taux de couverture du phosphore aux joints proche de 13% dans l'état de réception, conformément aux mesures réalisées en sonde atomique sur les aciers de cuve VVER 440<sup>39, 40</sup>, la cinétique calculée est surévaluée.

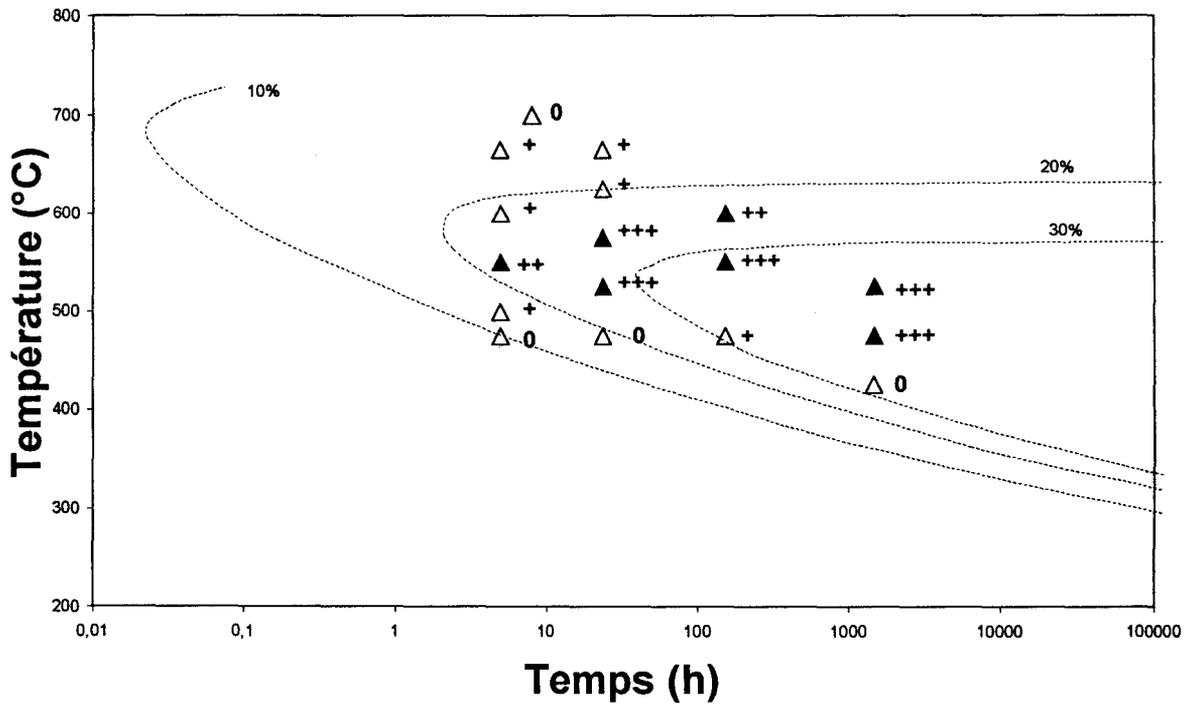


Figure II-24: Diagramme temps - température de sensibilité à l'attaque picrique-Zéphyrol de la zone fondue C (revenue 8h à 700°C) et courbes théoriques d'iso-concentration du phosphore aux joints obtenues à l'aide du modèle cinétique de McLean.

## II.5.3) Small Punch Test

L'essai de small punch test a été réalisé sur les zones fondues A, C et E. Les aciers A et E ont été choisis pour leurs teneurs extrêmes en phosphore, l'acier C pour sa teneur représentative du parc VVER 440. Les courbes d'énergies d'emboutissage obtenues ont un aspect proche de celui des courbes de la résilience (Figure II-25).

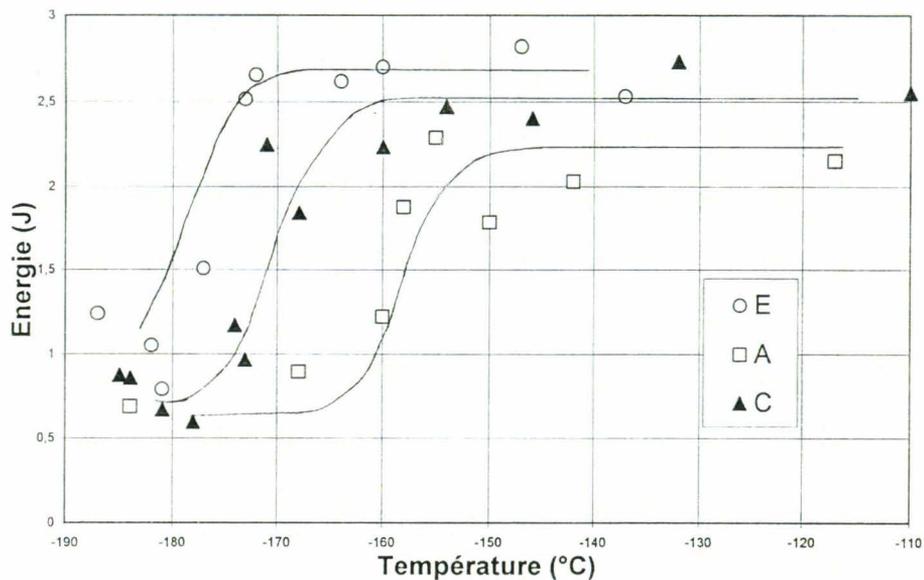


Figure II-25: Courbes des énergies d'emboutissage des zones fondues A, C et E en fonction de la température.

Une transition marquée des énergies est visible entre  $-180^{\circ}\text{C}$  et  $-150^{\circ}\text{C}$ . Cette transition s'accompagne d'un changement des mécanismes de rupture. Les faciès de rupture sont entièrement ductiles à cupules sur le palier d'énergie supérieur, alors qu'ils sont entièrement transgranulaires sur le palier inférieur. Aucune trace significative de rupture intergranulaire n'est observée. Dans la zone de transition, les faciès sont mixtes ; ils sont constitués de cupules et de facettes de clivage (Figure II-26).

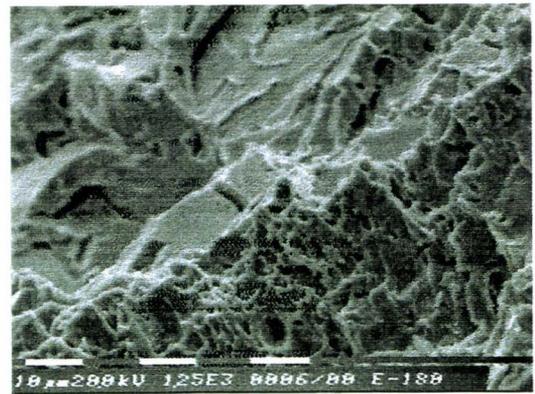


Figure II-26: Microscopie électronique à balayage : a) Vue générale d'une pastille rompue dans le domaine ductile : Acier E rompu à  $-140^{\circ}\text{C}$  b) Aspect d'un faciès de rupture dans la zone de transition ductile-fragile : Acier E rompu à  $-180^{\circ}\text{C}$ .

La valeur  $DBTT_{spt}$  (Ductile Brittle Transition Temperature - Small Punch Test), correspondant à la température de transition ductile-fragile, mesurée à mi-hauteur du niveau d'énergie du palier ductile, a été estimée à partir des courbes d'énergie d'emboutissage (Tableau II-12). Les valeurs de cette température, entachées certes d'incertitudes notables, eu égard au nombre limité de pastilles rompues, sont en corrélation avec la température de transition  $DBTT_{cv}$  (Ductile Brittle Transition Temperature - Charpy V, mesurée de la même manière sur les courbes de résilience).

Acier	$DBTT_{SPT}$ (°C)	$DBTT_{cv}$ (°C)
A	-160	37
C	-172	18
E	-182	-24

Tableau II-12: Températures de transition ductile-fragile obtenues par les essais de small punch test et de résilience Charpy V sur les zones fondues A, C et E.

La corrélation entre ces deux grandeurs exprimée suivant une relation linéaire prend la forme :  $DBTT_{cv} = 2,73 \times DBTT_{spt} + 479$  (°C). Les paramètres de cette relation sont en accord avec les travaux publiés dans la littérature. Des coefficients directeurs proche de 2,5 sont obtenus pour des aciers 2¼Cr-1Mo avec différentes microstructures<sup>35</sup> ou irradiés aux neutrons<sup>36</sup>. Un coefficient de 2,5 est également relevé pour la fragilité de revenu d'un acier 3,5Ni-1,7Cr avec une ordonnée à l'origine de 400°C pour un dopage au phosphore et de 485°C pour un dopage à l'étain<sup>37</sup>.

Comme pour l'essai de résilience, les variations de la température de transition sont imputables à la fois à la teneur en phosphore et à la limite d'élasticité des zones fondues.

## II.6) Synthèse

La microstructure et les propriétés mécaniques de métaux de base, de ZAT et de zones fondues représentatifs des aciers de cuve des réacteurs VVER 440 ont été étudiées.

Les métaux de base présentent une structure bainitique en lattes revenue contenant une faible quantité de ferrite proeutectoïde. Suite aux longs revenus du procédé de fabrication, les lattes de bainite sont divisées en cellules de dislocations. De gros carbures d'une taille moyenne de 200 nanomètres et de structure cristallographique  $M7C3$  et  $M23C6$  décorent les interfaces. Ces carbures sont riches en fer et en chrome. Une fine distribution de carbures de vanadium est présente sur la sous-structure de dislocations. Ces carbures riches en vanadium et molybdène ont une morphologie de plaquette circulaire dont le diamètre n'excède pas 50 nanomètres. Des zones ségréguées, contenant des alignements de sulfures de manganèse, ont été observées. Il a été montré dans l'une de ces veines, l'importance de l'enrichissement en phosphore (facteur d'enrichissement égal à 5).

Les résultats des essais de traction et de résilience effectués sur deux métaux de base mettent essentiellement en évidence l'influence de la teneur en soufre. Celle-ci est liée au rôle des inclusions dans le processus de déchirure ductile. L'acier le plus chargé en soufre présente une réduction de la ductilité et du niveau d'énergie du palier ductile avec un abaissement de l'ordre de 45 J pour 160 ppm pds de soufre.

Les ZAT et plus particulièrement leur zone à gros grains sont réputées pour leur fragilité. Des ZAT ont ici fait l'objet d'examens métallographiques et de filiations de dureté. Lors du soudage multipasse, les zones à gros grains sont la plupart du temps affinées par les passes suivantes. Dans les régions non affinées, la taille de grains est comparable à celle du métal de base. Il n'y a donc pas de véritable zone à gros grains. Des filiations de dureté au travers du cordon montrent l'homogénéité de la dureté, toutefois l'assemblage soudé se trouve en situation d'« undermatching ».

La microstructure des zones fondues est constituée de zones colonnaires formées pendant le refroidissement rapide du soudage et de zones réausténitisées par les passes suivantes. Les zones colonnaires sont composées de bandes de ferrite allotriomorphe alignées dans la ferrite aciculaire. Dans les zones réausténitisées par les passes suivantes, l'ancienne structure colonnaire est plus ou moins masquée par l'apparition de nouveaux grains équiaxes de ferrite. Des carbures de même nature que ceux des métaux de base sont présents. Un film très fin, vraisemblablement constitué de carbure, est observé aux joints de phases. Les éléments vanadium, molybdène, fer, chrome, manganèse et phosphore y sont détectés par microanalyse EDX. La teneur en phosphore mesurée sur ce film est de l'ordre de 2% at.

Suite à une fragilité de revenu survenant au cours du traitement de post-soudage, la température de transition ductile-fragile des zones fondues s'accroît avec leur teneur en phosphore. La dépendance de la température de transition à 50% de cristallinité est de 60°C pour 500 ppm de phosphore. Nous n'observons pas de trace significative de rupture intergranulaire en MEB mais des sites d'amorçages intergranulaires sont détectés en FEG.

La fragilité de revenu des zones fondues est révélée à l'aide de l'attaque picrique-Zéphyrol. Le taux de joints attaqués est d'autant plus important que la teneur nominale en phosphore des zones fondues est élevée. Tous les joints de phases, aussi bien dans les zones colonnaires que dans les zones réausténitisées, sont sensibles à l'attaque. Un diagramme temps-température de sensibilité à l'attaque a été tracé pour l'acier C préalablement revenu à 700°C pendant 8h. Il confirme que la fragilité de revenu à l'état de réception survient à la fois pendant le maintien à 665°C et le refroidissement lent du traitement de post-soudage. En outre, l'acier atteint un niveau de sensibilité supérieur à l'état de réception, en moins de 100h dans le domaine de températures 500-575°C.

L'essai de small punch test est sensible à la fragilité de revenu des zones fondues. En accord avec la littérature, la corrélation entre la température de transition ductile-fragile obtenue par l'essai de small punch test et par l'essai de résilience Charpy V prend la forme :  $DBTT_{cv} = 2,73 \times DBTT_{spt} + 479$  (°C).

Suite à ces examens, les investigations du dommage d'irradiation se concentreront sur les zones fondues en raison de leur teneur en phosphore très pénalisante en terme de fragilisation en service.

**Bibliographie du Chapitre II**

- <sup>1</sup> G.HUGOT, « Technologie des réacteurs soviétiques type VVER », ADENI, Présentation de la filière VVER, Saclay, (25-27 Mars 1997).
- <sup>2</sup> J.KOUTSKY, J.KOCIK, « Radiation damage of structural materials », Academia de Prague, (1994), p.198.
- <sup>3</sup> K.TORRONEN, « Microstructural parameters and yielding in a quenched and tempered Cr-Mo-V pressure vessel steel », Materials and Processing Technology, Vol. 22, (1979).
- <sup>4</sup> L.M.DAVIES, « A comparison of western and eastern nuclear reactor pressure vessel steels », AMES contract: COSU/CT/94/0076-UK, (mars 1997).
- <sup>5</sup> J.C.VAN DUYSSEN, C.RIEG, « Programme d'étude des cuves de réacteurs VVER de types 440/230 et 440/213 », Doc. EDF HT-41/94/066/A, (août1994).
- <sup>6</sup> M.BRUMOVSKY, J.BRYNDA, Z.HRBEK, J.SULC, « Properties of semi-products for WWER 440 reactor pressure vessel », Skoda Works, Plzen, Report ZJE-255, (1981).
- <sup>7</sup> J.P.MASSOUD, A.HENNION, « Cuves VVER 440 d'Europe de l'Est. Etude de la représentativité de matériaux d'étude fabriqués par Skoda », Note EDF HT-41/98/018/A, (juin 1998).
- <sup>8</sup> P.SOULAT, B.HOUSSIN, P.BOCQUET, M.BETHMONT, « Analysis of irradiation embrittlement results from a french forging examined in the second phase of an IAEA coordinated research programme », IAEA Specialist Meeting, Radiation Embrittlement of Nuclear Reactor Pressure Vessel Steels, Balatonfured, (sept.1990).
- <sup>9</sup> J.BEECH, D.H.WARRINGTON, « M7C3 to M23C6 transformation in chromium containing alloys », Journal of the Iron and Steel Institute, (mai 1976), p.460.
- <sup>10</sup> D.J.DYSON, K.W.ANDREWS, « Carbide M7C3 and its formation in alloy steels », JISI, (feb. 1969), p.208.
- <sup>11</sup> J.KOCIK, E.KEILOVA, « Radiation damage structure of VVER (Cr-Mo-V type) RPV steels », Journal of Nuclear Materials, Vol.172, (1990), p.126.
- <sup>12</sup> J.KOCIK, E.KEILOVA, « Radiation damage structure of VVER-Type RPV Steels », Nucleon, Nuclear Research Institute of Rez, Vol. 3-4, (1993),p.21.
- <sup>13</sup> M.K.MILLER, R.JAYARAM, P.J.OTHEN, G.BRAUER, « Atom probe field ion microscopy characterizations of VVER steels », Sixth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, The Minerals, Metals & Materials Society, (1993), p.161.

- <sup>14</sup> E.KEILOVA, J.KOCIK, « Microstructure of Cr-Mo-V reactor pressure vessel steels », Nucleon, Nuclear Research Institute of Rez, Vol. 3, (1998), à paraître.
- <sup>15</sup> S.DUVAL, A.GUILLET, P.AUGER, P.PAREIGE, « Caractérisation par sonde atomique de l'acier de cuve de la centrale russe de Novovoronezh 2 », Rapport contrat EDF (1997).
- <sup>16</sup> RCCM 2111 et 355
- <sup>17</sup> Y.ILYINE, « Comparison of requirements between russian and french standards and rules concerning nuclear industry on example of manufacturing the VVER 1000-320 RPV basic elements », Izhora, Note 8002.00.06.075 D2, (avril 1996).
- <sup>18</sup> P.BOCQUET, D.BUISINE, L.DUNAND-ROUX, « Les facteurs métallurgiques de la ténacité de l'acier de cuve », Collection de la Direction des Etudes et Recherches d'Electricité de France, Edition Eyrolles, Vol. 98, (1997), p.121.
- <sup>19</sup> S.MILOUDI, « Etude du dommage d'irradiation dans les aciers de cuve des réacteurs à eau pressurisée », Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud, Orsay, (1997).
- <sup>20</sup> V.CERNY, « Results of acceptance testing of experimental materials for EDF (Contract N°. KL 0657) », Skoda Nuclear Machinery, (nov. 1996).
- <sup>21</sup> R.HAVEL, « Reactor pressure vessel embrittlement », IAEA-TECDOC-659, (juil. 1992).
- <sup>22</sup> R.BATISSE, « Contribution à la modélisation de la rupture ductile des aciers », Thèse de Docteur-Ingénieur, UTC, (1988).
- <sup>23</sup> A.CHEVIET, J.H.ROUX, « Tôles hyperlourdes pour la construction nucléaire », 2nd Symposium sur les aciers spéciaux et l'énergie nucléaire, Paris, Matériaux et Techniques, Vol.9-10, (1977).
- <sup>24</sup> M.TOYODA, « Fracture toughness evaluation of steel welds », Review part II, Osaka University, (1989).
- <sup>25</sup> R.J.McELROY et al., Effects of radiation on materials: 18th International symposium, à paraître.
- <sup>26</sup> C.ERIPRET, S.IGNACCOLO, P.GILLES, « Etude du comportement mécanique de joints soudés et de leur résistance à la rupture », La Revue de Métallurgie - CIT/ Science et Génie des Matériaux, N°2, (fév. 1995), p.213.
- <sup>27</sup> R.M.DENYS, « The future of wide plate testing in welding research », Welding 90, Institute for Industrial Technology Transfer, (sep. 1990), p.321.
- <sup>28</sup> K.EASTERLING, « Introduction to the physical metallurgy of welding », Butterworths, (1983).

- <sup>29</sup> R.TAILLARD, P.VERRIER, T.MAURICKX, J.FOCT, *Met. Trans. A*, Vol.26A, (1995), p.442.
- <sup>30</sup> M.K.MILLER, R.JAYARAM, K.F.RUSSEL, « Characterization of phosphorus segregation in neutron-irradiated pressure vessel steels by atom probe field ion microscopy », *Materials Research Society. Symp. Proc.*, Vol. 373, (1995), p.113.
- <sup>31</sup> P.SEVC, J.JANOVEC, V.KATANA, « On kinetics of phosphorus segregation in Cr-Mo-V low alloy steel », *Scripta Metallurgica et Materiala*, Vol.31, N°12, (1994), p.1673.
- <sup>32</sup> G.E.LUCAS, G.R.ODETTE, R.MAITI, J.W.SCHECKERD, « Tensile properties of irradiated pressure vessel steels", *Influence of radiation on materials properties* », 13<sup>th</sup> International Symposium, ASTM STP 956, Part II, (1987), p.375.
- <sup>33</sup> M.GUTTMAN, " The role of residuals and alloying elements in temper embrittlement ", *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, A 295, (1980), p.169.
- <sup>34</sup> J.B.COHEN, A.HURLICH, M.JACOBSON, « A metallographic etchant to reveal temper brittleness in steels », *Trans. ASM*, Vol. 39, (1946), p.109.
- <sup>35</sup> M.SUZUKI et al., « Estimation of toughness degradation by microhardness and small punch tests », *Small Specimens Test Techniques*, ASTM STP 1204, (1993), p.217.
- <sup>36</sup> M.SUZUKI et al., « Evaluation of toughness degradation by small punch (Sp) tests for neutron-irradiated 2¼Cr-1Mo steel », *J. of Nuclear Materials*, Vol.179-181, (1991), p.441.
- <sup>37</sup> J-M.BAIK, J.KAMEDA, O.BUCK., « Small punch test evaluation of intergranular embrittlement of an alloy steel », *Scripta Metallurgica*, Vol. 17, (1983), p.1443.
- <sup>38</sup> Electric Power Research Institute, « Small punch testing for fracture toughness measurement », EPRI TR-105130, Project 2426-38, (1995).
- <sup>39</sup> M.K.MILLER, R.JAYARAM, K.F.RUSSEL, « Characterisation of phosphorus segregation in neutron-irradiated pressure vessel steels by atom probe field ion microscopy », *Materials Research Society Symp. Proc.*, Vol. 373, (1995), p.113.
- <sup>40</sup> M.K.MILLER, G.D.W.SMITH, « Atom probe analysis of interfacial segregation », *Applied Surface Science* 87/88, (1995), p.243.
- <sup>41</sup> S.G.DRUCE, G.GAGE, G.JORDAN, « Effect of ageing on properties of pressure vessel steels », *Acta metallurgica*, Vol.34, N°4, (1986), p.641.

**CHAPITRE III : DOMMAGE D'IRRADIATION DANS LES  
ZONES FONDUES DES ACIERS DE CUVE DES REACTEURS  
VVER 440**

### III.1) Introduction

La nature du dommage d'irradiation dans les aciers de cuve des réacteurs VVER 440 est encore mal connue. Les études en MET révèlent essentiellement des boucles de dislocations, des points noirs non-identifiés et surtout une évolution des carbures de vanadium<sup>1, 2</sup>.

Dans les aciers de cuve occidentaux irradiés, la SA et la DNPA ont permis de mettre en évidence des atmosphères d'atomes de soluté<sup>3, 4</sup>. Ces atmosphères ont typiquement un rayon de 1 nm et une densité de l'ordre de  $10^{23} \text{ m}^{-3}$ . Elles contiennent du cuivre, du nickel, du manganèse et du silicium. Après les revenus de post-irradiation, leur densité est réduite (d'un facteur 10) et elles s'enrichissent en cuivre. En outre, les études par annihilation des positons<sup>5</sup> suggèrent la formation de complexes composés de lacunes et d'atomes de soluté.

L'utilisation conjointe de la DNPA et de la SA, qui fait défaut à l'étude du dommage d'irradiation dans les aciers de cuve VVER 440, a été mise en œuvre sur des zones fondues irradiées et irradiées puis revenues. Les deux techniques combinées permettent de caractériser des hétérogénéités de la taille du nanomètre. La DNPA procure des informations sur la fraction volumique et la distribution en taille des hétérogénéités dans un volume de l'ordre du dixième de  $\text{cm}^3$ . Alors que la sonde atomique donne des informations beaucoup plus locales sur la nature et la composition chimique des hétérogénéités.

Des examens en MET de zones fondues ont également été réalisés afin de vérifier et de compléter nos connaissances relatives à l'évolution de la population de carbures au cours de l'irradiation.

Dans le but d'apporter des informations sur les mécanismes de formation du dommage, une zone fondue a été caractérisée après irradiation aux électrons. L'irradiation avec des électrons de 3 MeV induit la formation de paires de Frenkel isolées sans formation de cascades de déplacements. La sursaturation de défauts produite par cette irradiation peut reproduire les phénomènes induits ou accélérés de précipitation ou de ségrégation. La comparaison avec l'irradiation neutronique peut permettre de cerner le rôle spécifique joué par les cascades de déplacements. L'irradiation avec les électrons présente également l'avantage de ne pas produire de radioactivité.

Dans une dernière partie, il est discuté des différentes composantes du dommage d'irradiation et des spécificités des aciers VVER 440 par rapport aux cuves occidentales.

### III.2) Matériaux

Dans le cadre du programme européen TACIS-91, des mesures de DNPA et de SA ont été réalisées sur des zones fondues prélevées dans la cuve de Novovoronezh 2, unité mise en service en 1969 et déclassée en 1990. Les matériaux considérés sont issus de la peau interne et externe de la cuve. L'absence de véritable matériau archive pour cette cuve, nous a contraint à considérer un matériau "quasi-archive" (noté q.a.). Il est utilisé en tant que matériau de référence avant irradiation (Tableau III-1). La distribution des carbures de vanadium a été examinée en MET sur le matériau DUKS issu du programme de surveillance de Dukovany.

Enfin l'influence de l'irradiation électronique a été étudiée sur la zone fondue C, considérée dans le chapitre précédent.

Matériaux		C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Ni	S	P	Cu
NOVS	q.a.	0,09	0,40	1,01	1,20	0,50	0,18	0,14	?	0,032	0,13
	Interne	0,07	0,37	1,05	1,73	0,53	0,24	0,14	0,020	0,032	0,16
	Externe	0,05	0,48	1,16	1,37	0,48	0,14	0,14	0,010	0,039	0,12
DUKS		0,04	0,59	1,10	1,37	0,50	0,20	<0,1	0,017	0,012	0,06
C		0,04	0,56	1,08	1,42	0,50	0,19	0,22	0,017	0,033	0,16
Spécification Sv-10KhMFT		0,04	0,20	0,60	1,20	0,35	0,20	Max.	Max.	Max.	Max.
		0,12	0,60	1,30	1,80	0,70	0,35	0,30	0,015	0,042	0,25

xx: valeur en dehors de la spécification Sv-10KhMFT

?: valeur non-connue

**Tableau III-1: Compositions chimiques (en % pds) des zones fondues étudiées et spécification Sv 10KhMFT <sup>6</sup>.**

Les zones fondues de Novovoronezh 2 ont été examinées dans les états non-irradiés, irradiés et irradiés puis revenus. La fluence neutronique en paroi interne est plus de quatre fois supérieure à celle en paroi externe (Tableau III-2). Trois types de revenus de post-irradiation ont été appliqués aux prélèvements. Le revenu de 150h à 475°C correspond au recuit pratiqué sur les cuves afin de prolonger leur durée de vie. Les revenus de 2h à 560°C (refroidissement à l'air) ou à 650°C (refroidissement au four) ont pour but d'évaluer a posteriori les propriétés mécaniques à l'état initial des matériaux (Cf. Ch.I.2.3). Les conditions précises de refroidissement ne sont pas connues. La zone fondue, DUKS, a été irradiée 5 ans dans une capsule de surveillance avec un facteur d'anticipation de l'ordre de 18.

Matériaux	Etats	Flux $10^{14} \text{ n.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ( $E > 1 \text{ MeV}$ )	Fluence $10^{23} \text{ n.m}^{-2}$ ( $E > 1 \text{ MeV}$ )	Traitement de post-irradiation
NOVS	q.a.	-	-	-
	Irr. int.	≈12	4	-
	Irr. ext.	≈2,7	0,9	-
	Irr. int.	≈12	4	475°C, 150h, ref. four
	Irr. ext.	≈2,7	0,9	475°C, 150h, ref. four
	Irr. int.	≈12	4	560°C, 2h, ref. air
	Irr. ext.	≈2,7	0,9	560°C, 2h, ref. air
	Irr. int.	≈12	4	650°C, 2h, ref. four
DUKS	Non irr.	-	-	-
	Irr.	215	30	-

**Tableau III-2 : Conditions d'irradiation et de revenu des zones fondues issues de la cuve de Novovoronezh 2 et du programme de surveillance de Dukovany.**

La zone fondue C a été irradiée aux électrons dans un accélérateur électrostatique du type Van de Graaff, au CENG de Grenoble. Les irradiations sont menées sous atmosphère

d'hélium, avec des électrons de 3 MeV, à une température de 275°C. L'échantillon est chauffé grâce à l'énergie cédée par le faisceau électronique et par des résistances électriques disposées autour du porte-échantillon. La densité électronique sur la surface irradiée est de 15  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , ce qui correspond à un flux électronique de  $9,4 \cdot 10^{13} \text{ e}^- \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Au terme de six jours d'irradiation, la fluence électronique est de  $5 \cdot 10^{19} \text{ e}^-/\text{cm}^2$  soit 0,003 dpa\* à raison de  $5,6 \cdot 10^{-9}$  dpa/s. Les dimensions de la surface irradiée de 6 mm de large sur 20 mm de long correspondent à celles de la fenêtre d'irradiation en appui sur les plaquettes de dimensions  $20 \times 10 \times 0,6 \text{ mm}^3$ .

### III.3) Irradiation neutronique

#### III.3.1) Propriétés mécaniques

Dans le cadre du programme TACIS-91, des caractérisations mécaniques ont été réalisées sur les matériaux issus de la cuve de Novovoronezh 2 par le Kurtchatov Institute<sup>9</sup>. Les températures de transition à 50% de cristallinité des prélèvements externes (Cu :0,12 et P :0,039% pds) sont supérieures à celles des prélèvements internes (Cu :0,16 et P :0,032 % pds) aussi bien après irradiation qu'après les revenus de post-irradiation (Figure III-1). Nous notons en revanche la tendance inverse en ce qui concerne les duretés (Figure III-2). En outre, l'efficacité du revenu de post-irradiation de 2h à 560°C (refroidissement à l'air donc rapide compte-tenu de la taille des échantillons) est supérieure à celle du revenu de 150h à 475°C en terme de température de transition alors que les effets de ces deux revenus sont équivalents en terme de dureté. Ces résultats suggèrent une contribution importante de la composante intergranulaire de la fragilisation. Toutefois, les examens fractographiques ne révèlent pas de rupture intergranulaire sur les éprouvettes Charpy V des zones fondues.

---

\* dpa: nombre moyen d'atomes déplacés par atome du réseau. A titre de comparaison la fluence neutronique intégrée en paroi interne d'un REP 900 MWe au terme de 32 ans de fonctionnement pleine puissance est de 0,1 dpa<sup>7</sup>. En terme de taille des précipités de cuivre dans les alliages FeCu 1% (pds), les résultats de DNPA suggèrent qu'un dpa électron équivaut approximativement à quelques centaines de dpa neutron<sup>8</sup>.

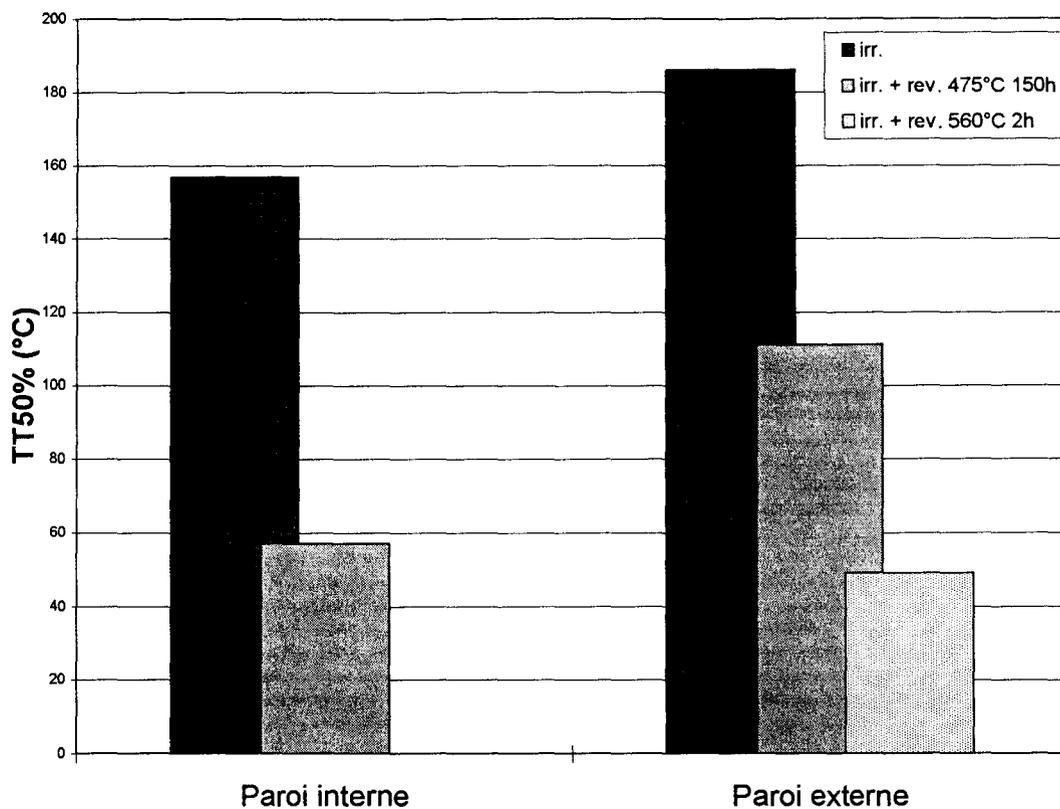


Figure III-1: Températures de transition à 50% de cristallinité des zones fondues de Novovoronezh 2 après irradiation et revenus de post-irradiation <sup>9</sup>.

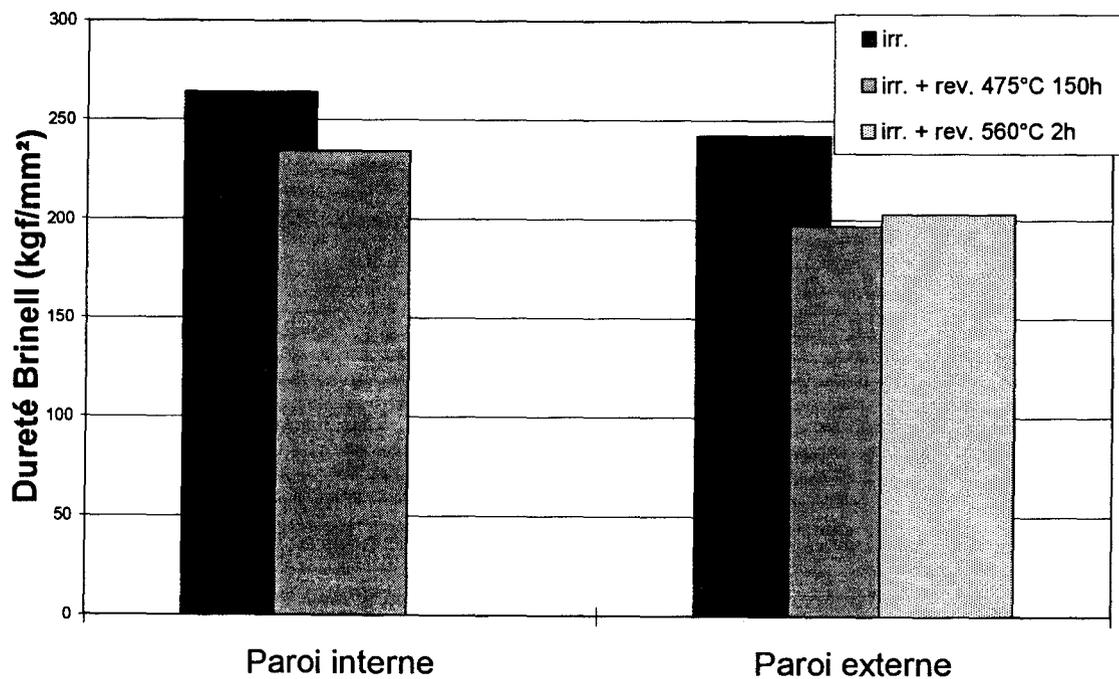


Figure III-2 : Dureté Brinell des zones fondues de Novovoronezh 2 après irradiation et revenus de post-irradiation <sup>9</sup>.

III.3.2) Atmosphères de soluté

III.3.2.1) Examens en diffusion des neutrons aux petits angles

A l'issue du traitement effectué sur les données (Annexe 1), les différences d'intensité neutronique diffusée, entre matériaux à microstructure identique, trouvent leur origine dans la présence et l'évolution, pendant les traitements de post-irradiation, des hétérogénéités induites par l'irradiation. L'échantillon non-irradié (quasi-archive) en raison d'une microstructure différente des autres matériaux, ne présente pas l'intensité la plus faible (Figure III-3). Les zones fondues irradiées sans revenu se distinguent par les intensités diffusées les plus importantes. Les revenus de post-irradiation réduisent avec plus ou moins d'efficacité l'intensité diffusée par les matériaux. Pour les prélèvements en peau interne, par exemple, l'intensité diffusée correspondant à l'état revenu 2h à 650°C est nettement inférieure à celle du matériau irradié alors que celles des états revenus 150h à 475°C et 2h à 560°C sont intermédiaires (Figure III-4). Les intensités diffusées par les états prélevés en peau interne sont supérieures à celles des prélèvements externes (Figure III-5). Ceci va bien dans le sens d'une densité de défauts croissante avec la fluence neutronique, toutefois les différences microstructurales entre peau interne et externe contribuent également à ce résultat.

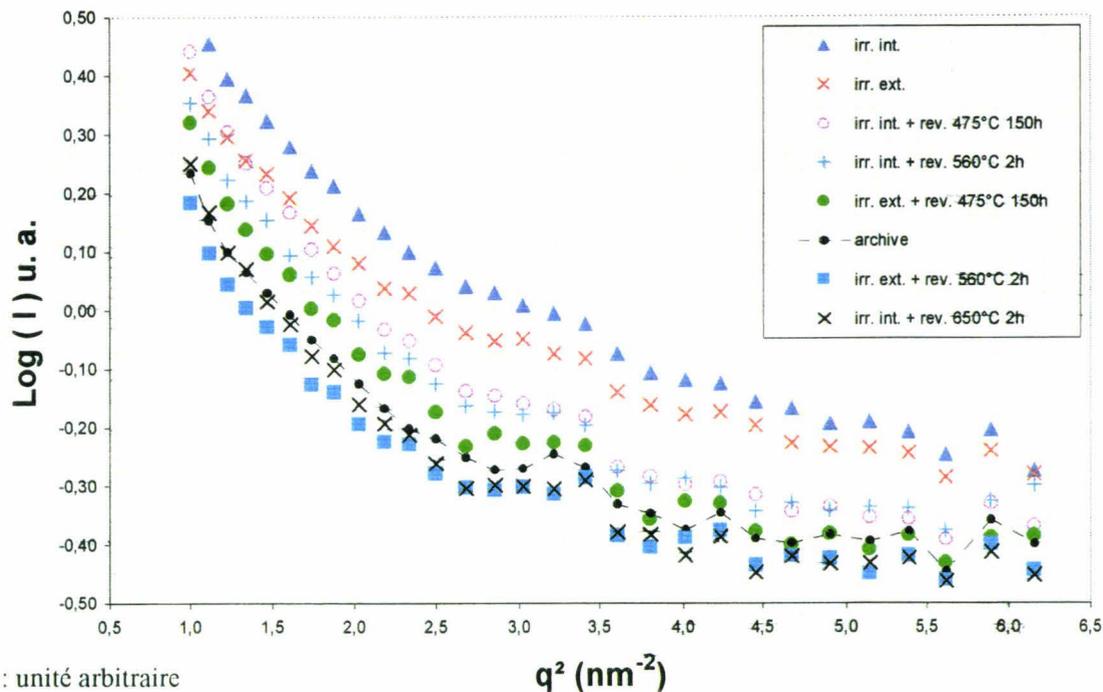
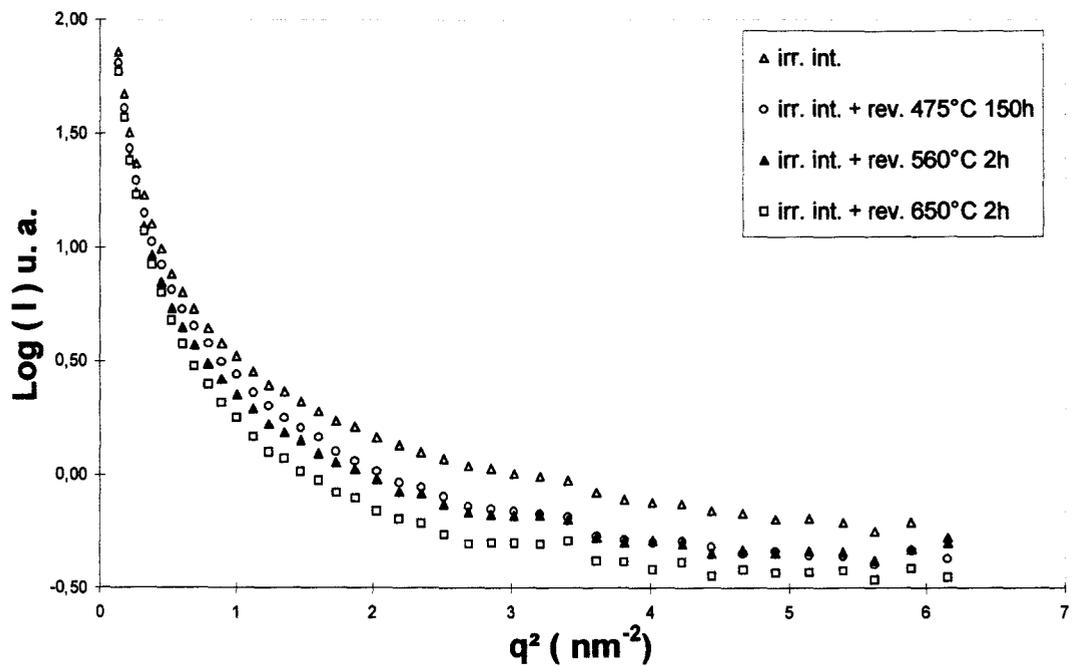
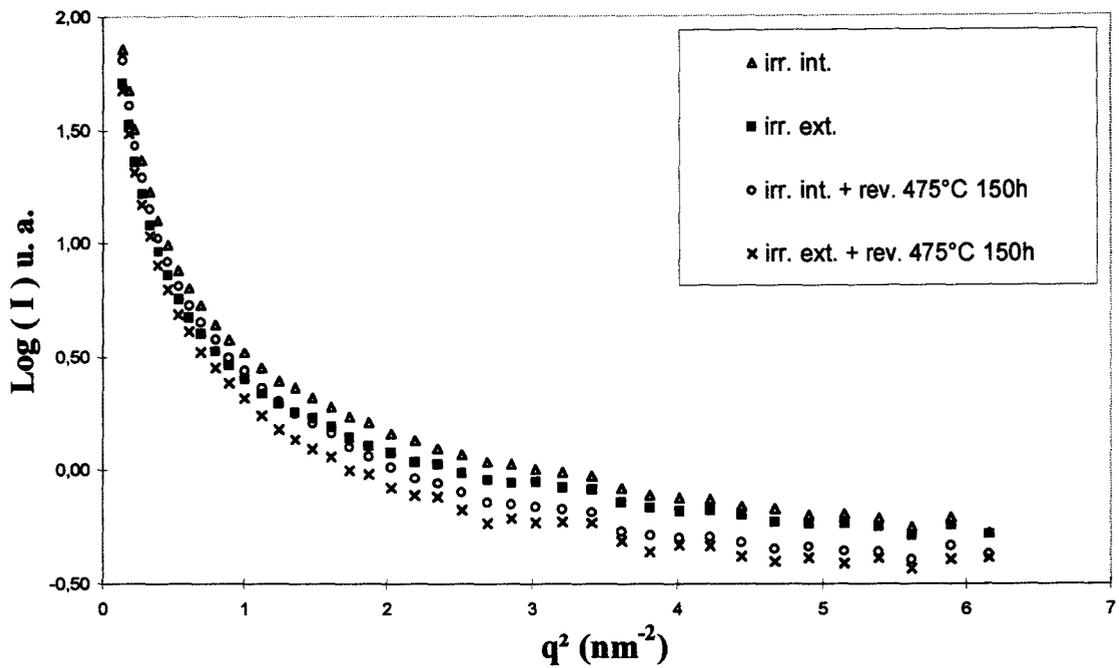


Figure III-3 : Courbes de diffusion neutronique des zones fondues : Logarithme de l'intensité diffusée exprimé en fonction du carré du module du vecteur de diffusion (représentation de Guinier).



u.a. : unité arbitraire

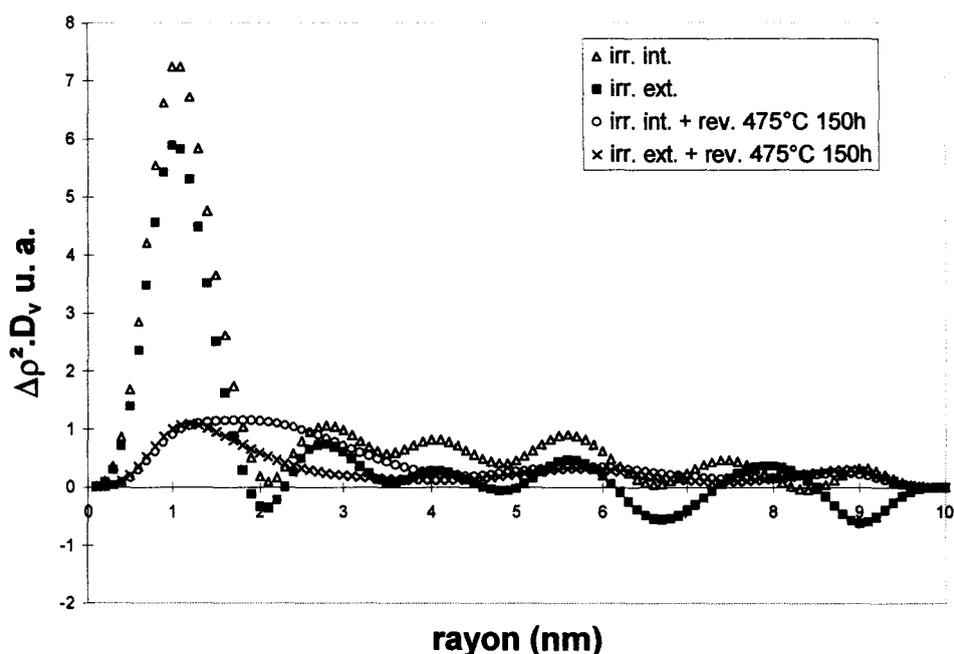
Figure III-4 : Courbes de diffusion neutronique des zones fondues : Influence des revenus de post-irradiation sur l'intensité diffusée.



u.a. : unité arbitraire

Figure III-5 : Courbes de diffusion neutronique des zones fondues : Influence du prélèvement sur l'intensité diffusée pour les échantillons irradiés et irradiés puis revenus.

Un calcul de la distribution en taille des centres diffusants a été réalisé à l'aide de la méthode de Glatter<sup>10, 11</sup> (Annexe 1). Il est appliqué aux courbes des matériaux irradiés et irradiés puis revenus 150h à 475°C après soustraction de l'intensité du matériau quasi-archive. La solution obtenue correspond au produit de la fonction de distribution en volume par le contraste de diffusion magnétique et nucléaire des centres diffusants :  $\Delta\rho^2 \cdot D_v(r)$  (Figure III-6). Une distribution de centres diffusants centrée sur un rayon de 1 nanomètre est obtenue dans les matériaux irradiés sans revenu. Après les revenus de post-irradiation, le produit du contraste de diffusion par la distribution en volume des centres diffusants est très réduit, suggérant un changement de nature et/ou une réduction de la densité des hétérogénéités induites par l'irradiation. Les variations de faibles amplitudes des courbes autour de l'axe des abscisses sont des artefacts mathématiques liés à l'intégration de l'équation de diffusion sur un domaine fini de rayons.



u.a. : unité arbitraire

**Figure III-6 :** Produit du contraste de diffusion par la distribution en volume des centres diffusants calculé à l'aide de la méthode de Glatter : Zones fondues irradiées et irradiées puis revenues 150 h à 475°C.

### III.3.2.2) Examens en sonde atomique

Le matériau quasi-archivé ainsi que les prélèvements internes irradiés et irradiés puis revenus 150h à 475°C ont été étudiés par sonde atomique conventionnelle compensée en énergie et par sonde atomique tomographique\*<sup>12</sup>. Ces examens ont permis de mettre en évidence, au sein du matériau irradié, la présence d'une fine distribution d'atmosphères de soluté enrichies en cuivre (Figure III-7). Celles-ci ont été observées isolées au sein de la matrice ou à proximité de défauts linéaires enrichis en phosphore et parfois en carbone, vanadium, nickel, manganèse et silicium. Le diamètre de ces atmosphères est compris entre 1 et 2 nanomètres et leur densité est de l'ordre de  $3.10^{23} \text{ m}^{-3}$ . Elles présentent des enrichissements en cuivre, nickel, manganèse, silicium et phosphore. Les teneurs en cuivre s'étendent sur une gamme de 10 à 50% atomique. Le cuivre est systématiquement au centre de l'amas, alors que le nickel, le manganèse et surtout le silicium apparaissent en périphérie ou à l'interface de l'objet avec la matrice.

Aucune atmosphère similaire n'a été détectée dans le matériau irradié puis revenu. Seule une atmosphère riche en cuivre, d'un diamètre proche du nanomètre, a été observée près d'un carbonitride de vanadium. Un appauvrissement de la matrice en cuivre est également constaté (Tableau III-3). En accord avec les travaux menés sur les aciers de cuve occidentaux, ces résultats suggèrent la disparition des atmosphères de soluté pendant les revenus de post-irradiation au profit d'objets plus riches en cuivre et d'une moindre densité.

---

\* La sonde atomique classique compensée en énergie est constituée d'un microscope ionique auquel est associé un spectromètre de masse à temps de vol. L'échantillon aminci électrolytiquement présente une pointe de très faible rayon de courbure (50 nm). La tension appliquée à la pointe crée un champ électrique à la surface de l'échantillon. En superposant des impulsions hautes tensions à ce potentiel continu, les atomes de la surface sont évaporés sous formes d'ions n fois chargés. Une partie des ions formés est reçue sur un détecteur qui sélectionne, une surface comprise entre 0,5 et 5 nm de diamètre. Pour chaque impulsion, le temps de vol des ions issus de cette région est mesuré. Les ions sont identifiés par leur rapport masse sur charge. Les sondes atomiques classiques sont équipées d'un dispositif compensateur d'énergie qui améliore la résolution de masse en corrigeant le déficit en énergie des ions qui ne s'évaporent pas au sommet de la tension impulsionnelle. La spécificité de la sonde atomique tomographique repose sur l'emploi d'un multidétecteur spatial qui permet de déterminer la position de l'impact sur le détecteur. Couche après couche, une reconstitution en trois dimensions du volume exploré est alors possible.

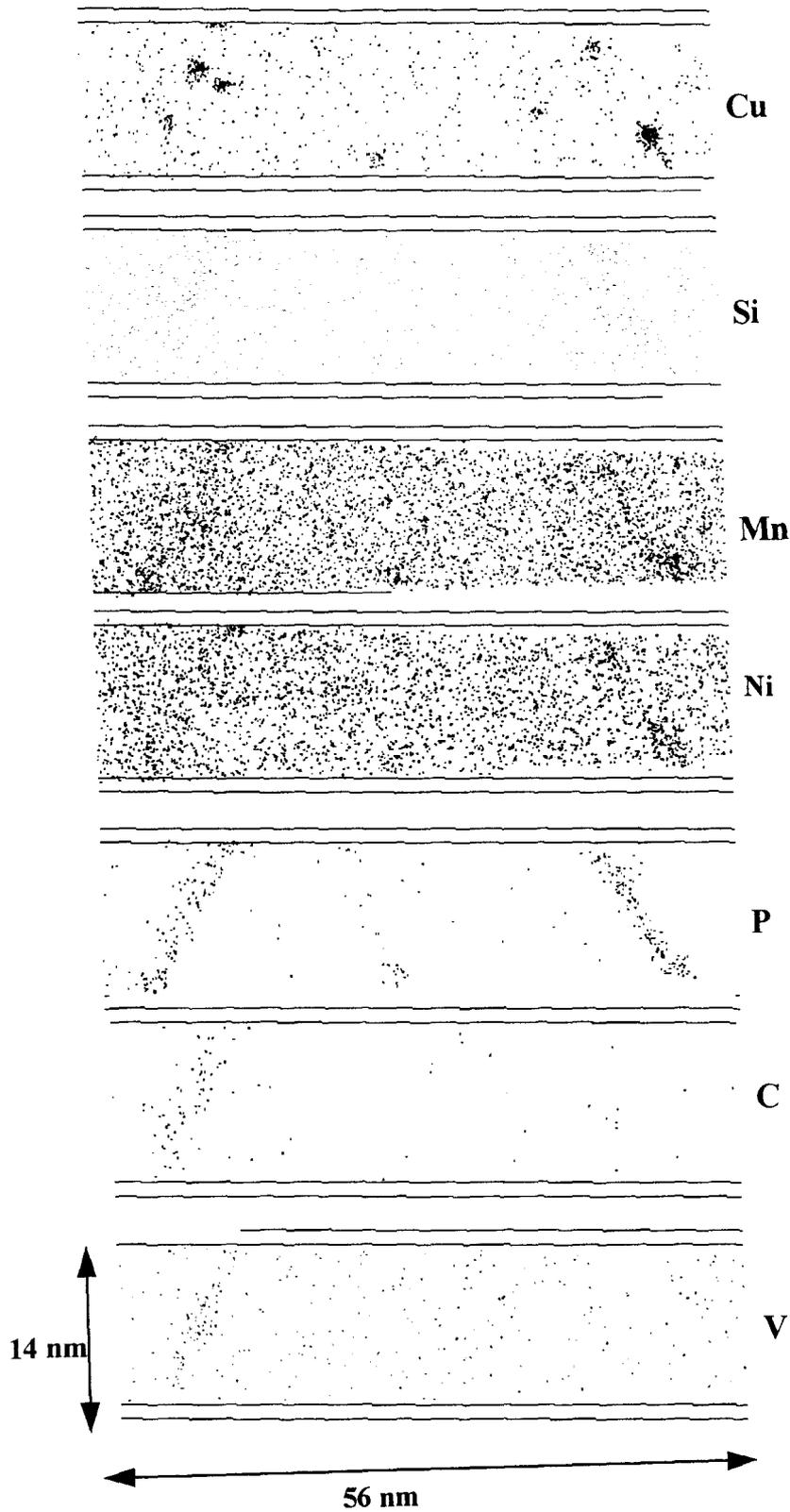


Figure III-7 : Représentation bidimensionnelle d'un volume de ferrite analysé en sonde atomique tomographique de la zone fondue prélevée dans la paroi interne de la cuve de Novovoronezh 2 (chaque point est l'image d'un atome).

La chute de la teneur en chrome après le revenu de post-irradiation (**Tableau III-3**) n'est pas observée dans les métaux de base, elle reste à confirmer. Les variations de teneurs des autres éléments sont peu significatives et souffrent de ne pouvoir être comparées à celles d'un véritable matériau archive. Nous notons par ailleurs que les éléments chrome et molybdène sont abondamment présents dans la matrice.

Matériau	Comp. (at.%)	C	Si	P	Cr	V	Mn	Ni	Mo	Cu
q.a.	Mesurée	0,02	0,75	0,11	1,42	0,10	0,32	0,20	0,49	0,09
	Incertitude	0,01	0,05	0,02	0,07	0,02	0,03	0,02	0,04	0,01
	Moyenne	0,42	0,79	0,06	1,28	0,19	1,02	0,13	0,29	0,11
Irr. int.	Mesurée	0,03	0,62	0,02	1,14	0,07	0,61	0,10	0,34	0,07
	Incertitude	0,01	0,06	0,01	0,07	0,02	0,05	0,02	0,04	0,01
	Moyenne	0,32	0,73	0,06	1,85	0,26	1,06	0,13	0,31	0,14
Irr. int. + rev.	Mesurée	0,02	0,57	0,03	0,49	0,06	0,65	0,10	0,27	0,04
	Incertitude	0,01	0,04	0,01	0,04	0,01	0,04	0,02	0,03	0,01
	Moyenne	0,32	0,73	0,06	1,85	0,26	1,06	0,13	0,31	0,14

**Tableau III-3 :** Composition de la matrice (% at.) mesurée par sonde atomique compensée en énergie et composition moyenne des zones fondues quasi-archive, irradiée et irradiée puis revenue 150h à 475°C de la cuve de Novovoronzh 2.

### III.3.3) Distribution des carbures de vanadium

L'étude de la distribution des carbures de vanadium a été réalisée sur la zone fondue DUKS issue du programme de surveillance de Dukovany. Les états non-irradié et irradié 5 ans en capsules de surveillance ont été observés par MET au moyen d'un Jeol travaillant avec une tension accélératrice de 200 kV au Nuclear Research Institute de Rez (République Tchèque). La taille et la densité des carbures de vanadium ont été déterminées en champ clair sur lames minces. L'épaisseur des zones étudiées a été estimée à 150 nm.

Les carbures de vanadium ont une morphologie de plaquette carrée ou ronde. Ils sont en relation d'orientation avec la matrice. La relation est du type Baker et Nutting<sup>13</sup>:  $\{100\}_{\text{Vc}} // \{100\}_{\alpha}$ ,  $\langle 100 \rangle_{\text{Vc}} // \langle 100 \rangle_{\alpha}$ . Les plaquettes reposent sur les trois plans d'habitat  $\{100\}_{\alpha}$  de la ferrite. Les valeurs des densités données dans ce chapitre sont celles mesurées et ne correspondent qu'à une seule des trois orientations possibles.

Après irradiation neutronique, la distribution en diamètre des carbures de vanadium évolue significativement (**Figure III-8**). L'évolution se traduit principalement par l'apparition d'une distribution induite par l'irradiation centrée sur 15 nm en diamètre (**Figure III-9**). Le nombre limité de plages observées couplé à l'hétérogénéité du matériau ne permet pas de conclure quant à une éventuelle dissolution des carbures de diamètres supérieurs à 25 nm.

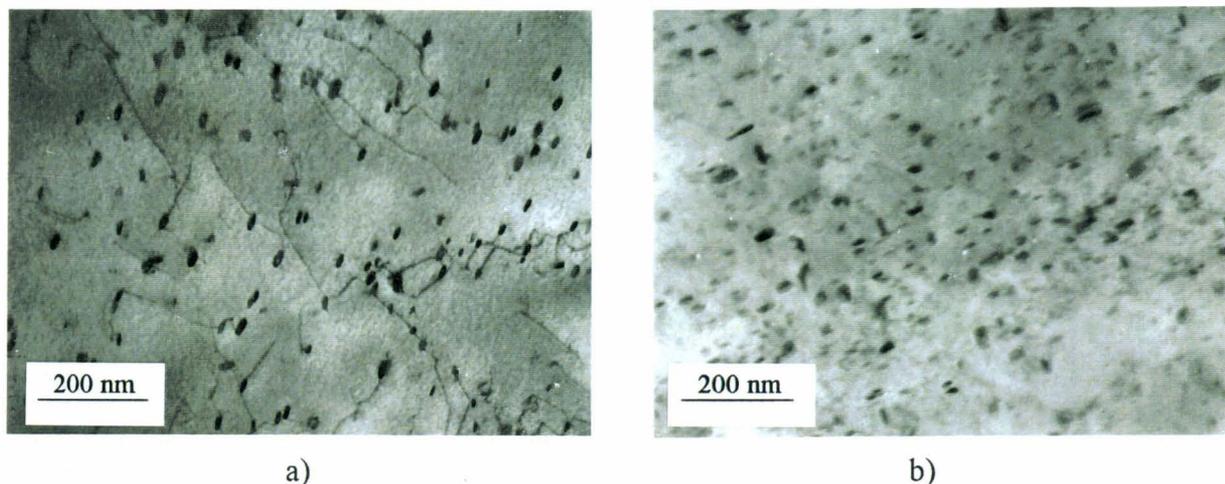


Figure III-8: Micrographies électroniques: Carbures de vanadium dans la zone fondue DUKS a) avant irradiation et b) après irradiation.

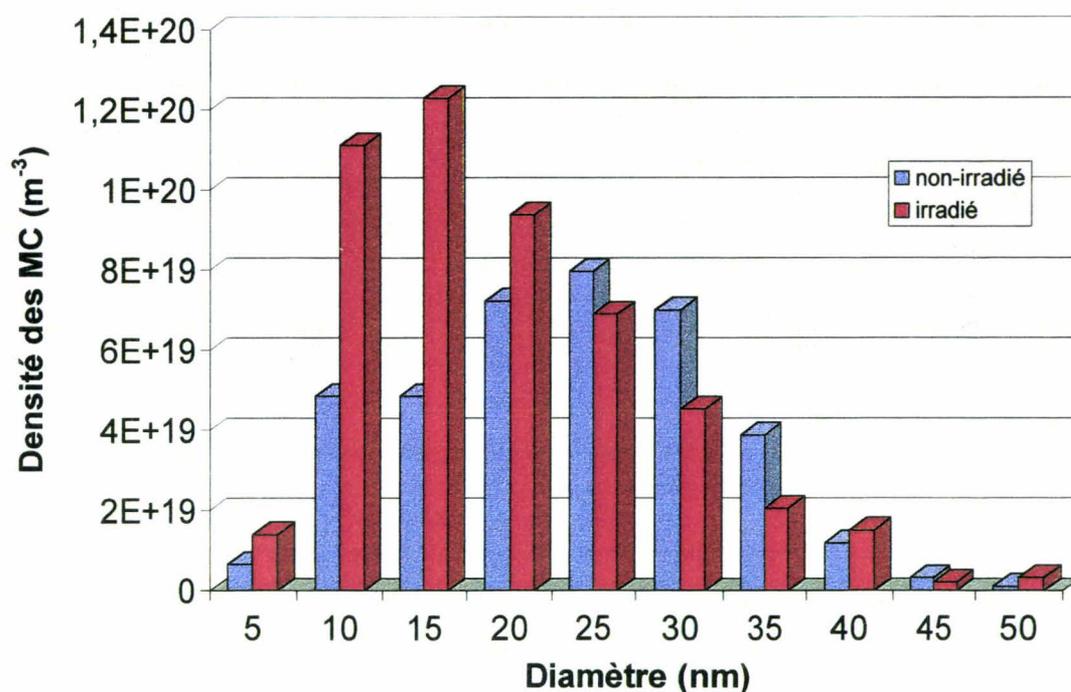


Figure III-9: Histogramme des densités par classe de taille des carbures de vanadium dans la zone fondue DUKS (Pour chaque état, les densités ont été mesurées sur 2 plages différentes contenant chacune 200 particules).

Le Tableau III-4 synthétise les résultats relatifs à la densité et au diamètre moyen des carbures de vanadium dans les aciers de cuve VVER 440. A l'état non-irradié, le diamètre moyen des carbures de vanadium est compris entre 20 et 25 nm et leur densité est de l'ordre de  $5 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ . Les densités de carbures de vanadium après irradiation en paroi sont nettement supérieures à celles obtenues par les irradiations avec des fluences plus élevées en capsules de surveillance. Ces résultats restent toutefois à confirmer, une densité observée de  $5 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ ,

soit une densité réelle supérieure à  $10^{23} \text{ m}^{-3}$  (proche de celle des atmosphères) est en principe mesurable en sonde atomique. Les revenus de post-irradiation tendent à accroître le diamètre moyen et à diminuer la densité des carbures.

	Echantillon	Flux $10^{14} \text{ n.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ( $E > 1\text{MeV}$ )	Fluence $10^{23} \text{ n.m}^{-2}$ ( $E > 1\text{MeV}$ )	Revenu de post- irradiation	Densité mesurée $10^{20} \text{ m}^{-3}$	Diamètre moyen (nm)
Ce Travail	DUKS	-	-	-	7+/-3	24
	DUKS irr.	215	30	-	10,5+/-3	19
Kocik et al. <sup>1</sup>	-	-	-	-	6+/-2	25
	-	170	8	-	11+/-2	18
TACIS 91 <sup>9</sup>	q. a.	-	-	-	5	20,4
	irr. ext.	≈2,7	0,9	-	30-50	9,5
	irr. int.	≈12	4	-	500-600	10,5
	irr. ext.	≈2,7	0,9	150h, 475°C	25-30	17,5
	irr. int.	≈12	4	150h, 475°C	35-40	13,5
	irr. ext.	≈2,7	0,9	2h, 560°C	9-10	23,5
	irr. int.	≈12	4	2h, 560°C	7-8	20,5

xx: valeur correspondant à un échantillon non-irradié

Tableau III-4: Synthèse des résultats concernant la densité et le diamètre moyen des carbures de vanadium observés dans les zones fondues de cuve VVER 440.

### III.4) Irradiation électronique

#### III.4.1) Propriétés mécaniques

##### III.4.1.1) Essais de microdureté

Sous une charge de 500 g, la microdureté de la zone fondue C à l'état de réception est de  $219 \pm 8$  Vickers\*. Après irradiation, les zones centrales atteignent une dureté de  $250 \pm 10$  Vickers soit un durcissement induit par l'irradiation de 30 Vickers (Figure III-10). Une filiation de dureté sous 50 grammes réalisée sur la tranche de la plaquette d'une épaisseur de 600 micromètres montre que la perte de durcissement sur la face non-irradiée est de l'ordre de 30% (Figure III-11).

\* Les indentations réalisées dans les zones réausténitisées à plusieurs reprises ont été écartées. Ces zones contiennent des grains équiaxes de ferrite d'une dureté plus faible ( $HV_{500g} = 200 \pm 7$  avant irradiation).

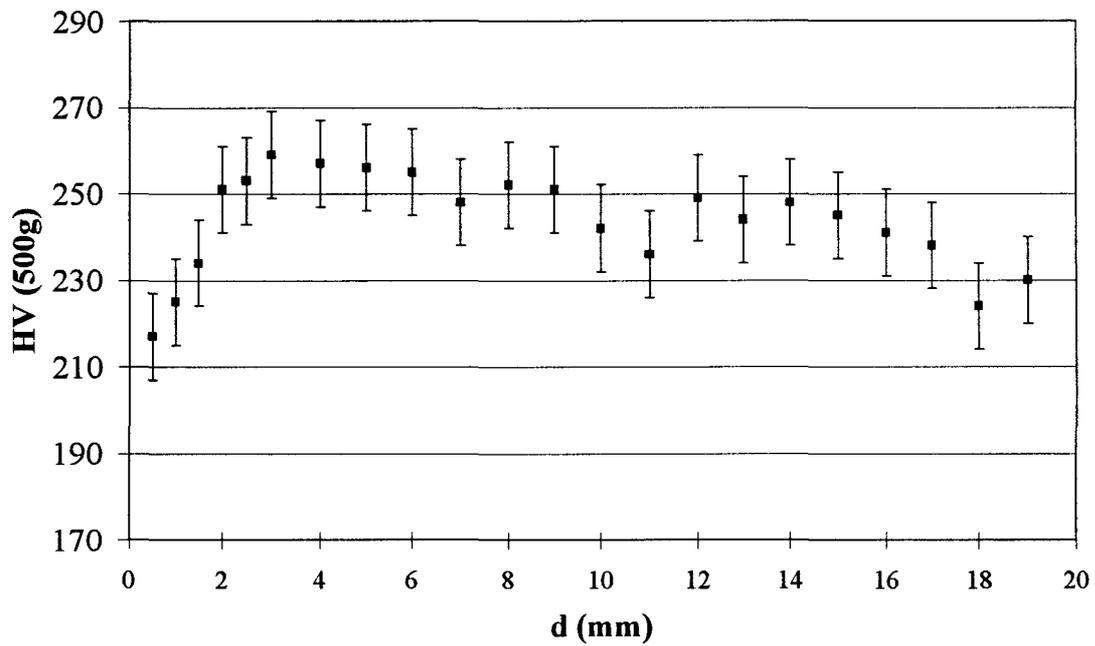


Figure III-10 : Filiation de dureté le long d'une plaquette de la zone fondue C irradiée aux électrons à une fluence de 0,003 dpa ( $5,6 \cdot 10^{-9}$  dpa/s).

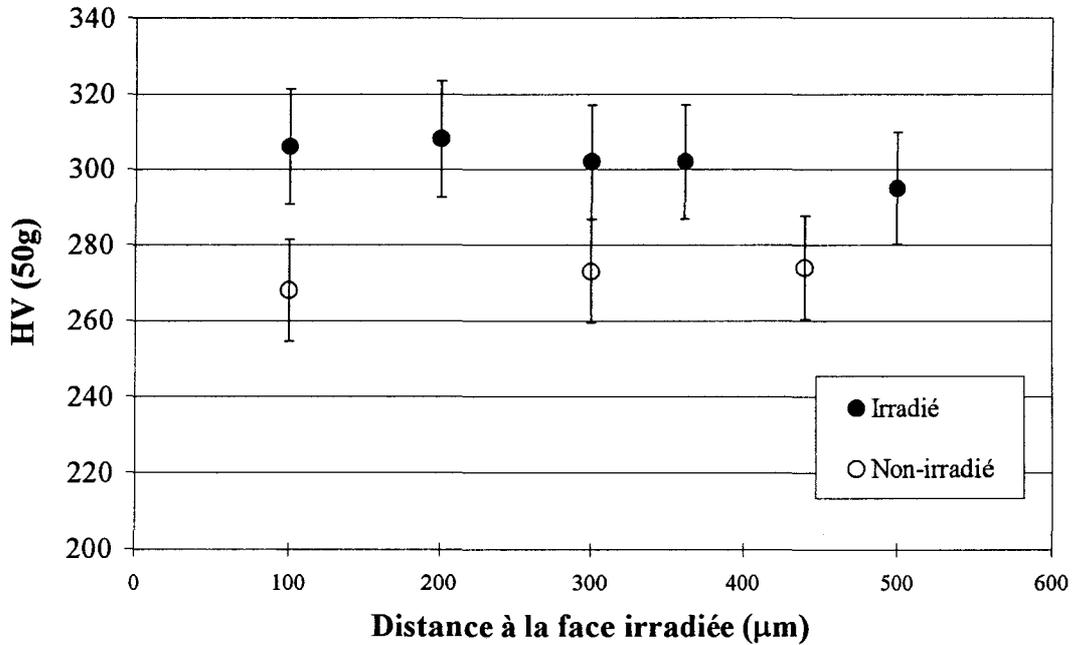


Figure III-11 : Filiation de dureté sur la tranche d'une plaquette de la zone fondue C irradiée aux électrons à une fluence 0,003 dpa ( $5,6 \cdot 10^{-9}$  dpa/s).

### III.4.1.2) Essais de small punch test

Les valeurs de DBTT<sub>spt</sub> avant et après irradiation sont estimées à -172 et -151°C (Figure III-12). Dans l'hypothèse d'un coefficient de corrélation avec la DBTT<sub>cv</sub>, proche de 2,5 (Cf. Ch.2.5.3), l'accroissement de la température de transition induit par l'irradiation est proche de 50°C.

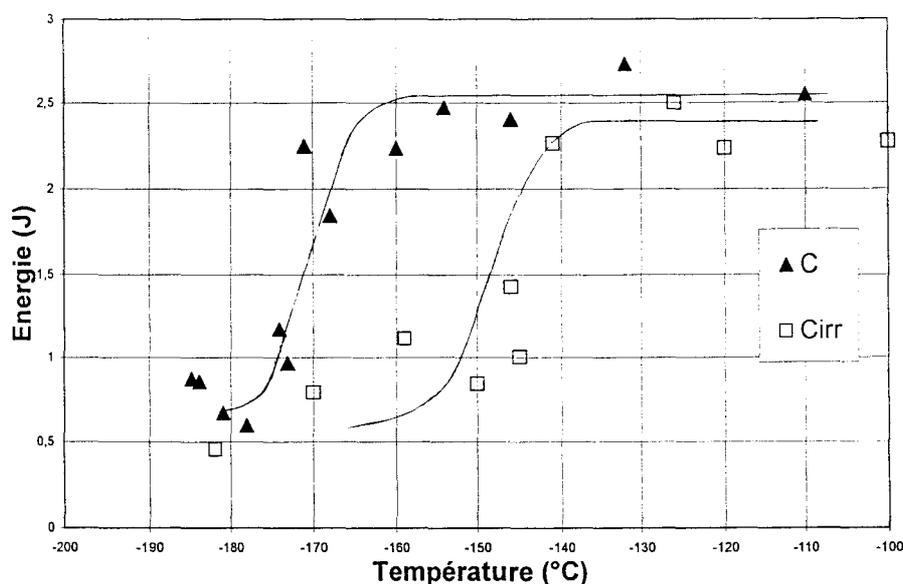


Figure III-12 : Courbes des énergies d'emboutissage de la zone fondue C avant et après irradiation électronique à 0,003 dpa (à  $5,6 \cdot 10^{-9}$  dpa/s).

### III.4.2) Attaque picrique-Zéphyrol

Les joints de grains de l'état irradié sont beaucoup plus sensibles à l'attaque que ceux de l'état de réception. L'échantillon s'attaque rapidement, et la totalité des joints sont dissous (Figure III-13 a et c). En outre, l'intérieur des grains de l'échantillon est attaqué. Après un revenu de 150h à 475°C suivi d'un refroidissement rapide, les joints sont toujours aussi sensibles, en revanche l'attaque intragranulaire disparaît (Figure III-13 b).

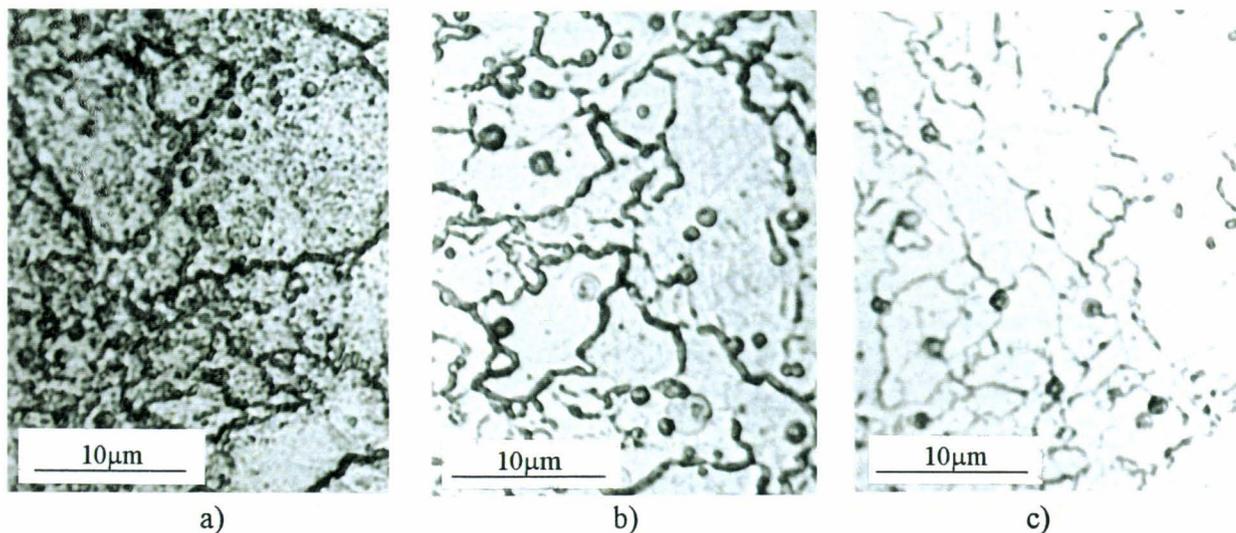


Figure III-13: Micrographies optiques de la zone fondue C attaquée au picrique-Zéphyrol : a) état irradié aux électrons b) état irradié aux électrons et revenu 150 h à 475°C c) état de réception.

### III.4.3) Distribution des carbures de vanadium

Les matériaux ont été observés par MET à l'aide d'un appareil Philips opérant sous une tension de 300 kV. L'épaisseur des lames minces est déterminée par le rapport des pics  $Fe_{K\alpha}$  et  $Fe_{L\alpha}$  mesurés en microanalyse EDX. L'épaisseur moyenne des zones analysées est proche de 200 nm. Aucune évolution significative de la précipitation des carbures n'est observée dans l'état irradié aux électrons. La densité et le diamètre moyen des carbures de vanadium avant et après irradiation sont estimés respectivement à  $9.10^{20} m^{-3}$  et à 20 nm. La microanalyse EDX ne révèle pas de variation de composition chimique des carbures de vanadium après irradiation.

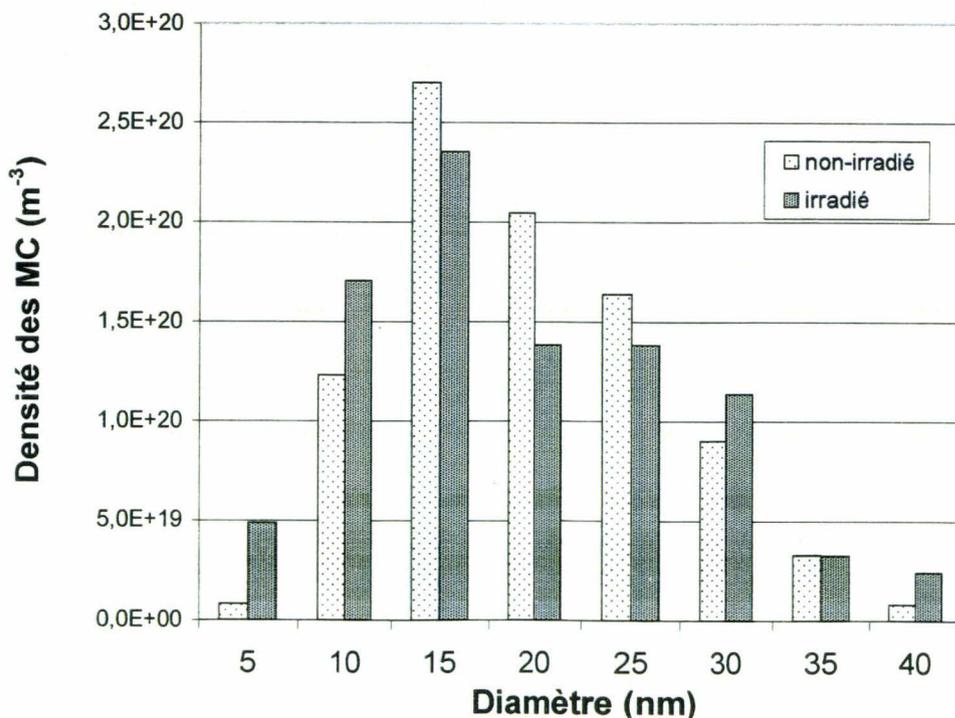


Figure III-14 : Histogramme de densités par classe de taille des carbures de vanadium dans la zone fondue C avant et après irradiation électronique avec une fluence de 0,003 dpa ( $5,6.10^{-19}$  dpa/s).

### III.5) Discussion

Le dommage d'irradiation présente un certain nombre de composantes contribuant à la fragilisation en service des aciers de cuve. Dans la limite actuelle de nos connaissances, on dénombre principalement (Cf. Ch.I):

- les atmosphères d'atomes de soluté,
- l'évolution des carbures de vanadium,
- les amas de défauts ponctuels,
- les complexes défaut ponctuel-atome de soluté,
- la ségrégation du phosphore.

Notons que de nombreuses autres composantes secondaires peuvent être relevées, telles que l'effet des éléments interstitiels (des crochets de traction sont en effet visibles sur les courbes de traction des aciers irradiés <sup>14</sup>).

#### *Atmosphères d'atomes de soluté*

Les investigations en SA et en DNPA menées sur les aciers de cuve de Novovoronezh 2 montrent la présence d'atmosphères d'atomes de soluté. Les caractéristiques de ces atmosphères, rayon typiquement de 1 nm, densité supérieure à  $10^{23} \text{ m}^{-3}$ , enrichissement en manganèse, nickel, et silicium, sont similaires à celles observées dans les cuves occidentales. En revanche, la présence de phosphore dans les atmosphères est spécifique aux aciers de cuve VVER qui renferment des teneurs en phosphore supérieures à celles rencontrées dans les cuves occidentales. Les teneurs en cuivre de ces objets qui s'étendent sur une gamme de 10 à 50 % at. sont également supérieures à celles, de l'ordre du pour cent, mesurées dans les aciers de cuve français <sup>15</sup>. Il est intéressant de noter que le carbone et les éléments carburigènes chrome, molybdène et vanadium sont les seuls éléments, présents dans l'acier, à ne pas entrer dans la composition des atmosphères. Si les éléments carbone et vanadium sont en faibles quantités dans la matrice, il en est autrement pour le chrome et le molybdène présents en quantités appréciables (Tableau III-3).

Les mesures de DNPA, sur les zones fondues irradiées puis revenues, révèlent la disparition des atmosphères (changement de nature ou réduction de la fraction volumique). Les premiers résultats en SA suggèrent, comme dans le cas des cuves occidentales, que ces objets se dissolvent au profit de particules plus riches en cuivre et d'une densité moindre. Il semble clair que les éléments autres que le cuivre (dont la solubilité dans le fer est plus importante) sont dispersés dans la matrice. Il subsisterait des objets riches en cuivre dont la chute de densité pourrait s'expliquer par la notion de taille critique de germe ou de grossissement de ces objets. Notons que ces deux hypothèses mettent en jeu l'énergie d'interface des nouveaux objets en dépit de leur caractère diffus. Il serait intéressant de suivre l'évolution de ces objets au cours de très longs revenus.

Les mécanismes de formation de ces atmosphères sont mal connus. Mais les investigations microstructurales tendent à mettre en évidence la nécessité de réunir les deux conditions : présence de cuivre et cascade de déplacements. D'une part la cascade de déplacements, par l'importance du volume qu'elle affecte et par la nature des flux de défauts qu'elle engendre, permet de produire une zone enrichie en soluté. D'autre part, le cuivre (probablement en combinaison avec les lacunes <sup>3</sup>) par sa faible solubilité confère à cette région sa stabilité. La sélection qui s'opère au niveau des éléments constituant les atmosphères est

vraisemblablement liée à des phénomènes de ségrégation hors équilibre. En effet, les modèles théoriques montrent que les cascades de déplacements sont constituées d'une zone centrale enrichie en lacunes avec en périphérie des interstitiels<sup>16</sup>. Peu de données sont disponibles concernant les énergies d'interaction des atomes de soluté avec les lacunes et les interstitiels. Toutefois une approche de Faulkner et al.<sup>17</sup> basée uniquement sur le champ de contrainte des complexes montre que les atomes ayant un faible rayon atomique dans la matrice ferritique (Si, P, Ni...) ont des énergies de liaisons plus fortes avec les interstitiels qu'avec les lacunes, contrairement aux atomes tels que le molybdène et le chrome. Le couplage des flux de complexes favoriserait l'enrichissement en nickel, manganèse, silicium et phosphore aux dépens du fer, du chrome et du molybdène.

A notre connaissance, il n'existe pas de données sur l'existence de cette composante au cours de l'irradiation faisant suite au revenu. L'éventuelle irréversibilité de cette contribution par appauvrissement de la matrice en cuivre, est susceptible de modifier la cinétique de fragilisation après revenu.

#### *Evolution des carbures de vanadium*

Une fine population de précipités décore la sous-structure de dislocations des aciers de cuve VVER 440. Ces précipités sont identifiés en MET à des carbures de vanadium, mais les analyses en sonde atomique ont parfois révélé la présence d'azote dans les particules avant et après irradiation<sup>18, 19</sup>. L'examen en MET, d'éprouvettes du programme de surveillance de Dukovany, nous a permis d'observer une évolution de leur population. Elle se traduit globalement par l'augmentation de la densité moyenne et par la réduction du diamètre moyen des carbures. La comparaison avec les données de la littérature est difficile compte tenu d'une part des différences simultanées de flux et de fluence neutroniques, et d'autre part des incertitudes liées à l'hétérogénéité de la microstructure. Les densités les plus élevées ( $5 \cdot 10^{22} \text{m}^{-3}$ ) sont observées par le Kurtchatov Institute dans la paroi interne de la cuve de Novovoronezh 2 (fluence :  $4 \cdot 10^{23} \text{n.m}^{-2}$ , flux :  $12 \cdot 10^{14} \text{n.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) (Tableau III-4). En revanche, Kocik et al.<sup>1</sup>, n'observent pas d'évolution dans des aciers irradiés en réacteurs de recherche avec un flux très élevé de  $1,8 \cdot 10^{17} \text{n.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  et une fluence de  $1,2 \cdot 10^{23} \text{n.m}^{-2}$ , supérieure au prélèvement externe de Novovoronezh 2. Les densités mesurées sur les éprouvettes du programme de surveillance de Dukovany, à fluence élevée et à flux moyen ( $30 \cdot 10^{23} \text{n.m}^{-2}$ ,  $215 \cdot 10^{14} \text{n.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ), sont intermédiaires (Tableau III-4). L'ensemble de ces résultats suggère l'influence importante du flux neutronique.

L'histogramme de densité par classe de taille des carbures (Figure III-9) révèle, après irradiation, l'apparition d'une fine population de nouveaux carbures. La statistique liée aux problèmes d'hétérogénéités ne permet pas de dire si elle est associée à une dissolution des plus gros carbures. La quantité nécessaire d'éléments pour former une distribution de carbures de vanadium telle que celle observée dans l'acier de cuve de Dukovany a été évaluée. Les précipités sont assimilés à des disques de rapport diamètre-épaisseur proche de 10 et d'une masse volumique<sup>20</sup> de  $5770 \text{kg/m}^3$ . Leur composition chimique (Tableau III-5) est estimée à partir du Tableau II-2. Sur la base de ces hypothèses, la population de carbures observés à l'état non-irradié consomme, une bonne partie du carbone et du vanadium mais ne nécessite qu'une faible proportion des teneurs nominales en molybdène et en chrome (Tableau III-5). Une autre partie de ces éléments entre dans la formation des carbures  $\text{M}_7\text{C}_3$  et  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ , mais ceux-ci ne sont présents qu'en faible densité dans les zones fondues. La présence de l'essentiel du molybdène et du chrome en solution solide est donc justifiée. En partant des mêmes

hypothèses, nous avons estimé la quantité d'éléments nécessaires pour faire apparaître une distribution de carbures centrée sur 10 nanomètres avec une densité de  $5.10^{22} \text{ m}^{-3}$ , similaire à celle observée dans le prélèvement interne irradié de la cuve de Novovoronezh 2. Nous constatons alors que la quantité de carbone et de vanadium requise reste très faible ne rendant pas nécessaire la dissolution des plus gros carbures. En l'absence de l'analyse en SA d'un véritable matériau archive et d'une statistique de comptage de carbures suffisante en MET, nous ne pouvons toutefois infirmer cette hypothèse. Le phénomène paraît contre nature d'un point de vue thermodynamique, mais il ne peut être exclu du fait de notre mauvaise connaissance des notions de section efficace des carbures et des phénomènes hors équilibre. Il demeurerait toutefois du second ordre en terme de quantité d'éléments mis en jeu.

	C	V	Mo	Cr	Fe
Hypothèse de composition des MC (% at.)	40	36	12	6	Bal.
MC préexistants (ppm at.)	1000	900	300	150	-
MC engendrés par l'irradiation (ppm at.)	130	120	40	20	-
Teneur nominale de DUKS (ppm at.)	1800	2200	2900	14600	-

**Tableau III-5: Quantité d'éléments présents dans les carbures de vanadium obtenus par le calcul à partir des distributions en taille.**

Même si les incertitudes sur les teneurs en carbone et vanadium mesurées en sonde atomique (Tableau III-4) ne permettent pas de conclure, nous pouvons supposer l'évolution du produit de solubilité du carbure de vanadium au cours de l'irradiation et du revenu. Au début de l'irradiation, la solubilité du carbure de vanadium est celle atteinte au cours du traitement de post-soudage. Il est donc vraisemblable que le carbone et le vanadium soient en sursaturation dans la matrice à la température de service de la cuve. La création de défauts ponctuels, au cours de l'irradiation, est donc susceptible de favoriser la précipitation de ces éléments. Celle-ci ferait apparaître de nouveaux germes au lieu de s'effectuer sur les carbures préexistants. La germination serait favorisée par les faibles températures et la présence de défauts (défauts d'irradiation, dislocations). Ajoutons que d'autres aspects sont susceptibles d'intervenir tels que la perte de cohérence des carbures, la nature des flux de défauts et de solutés, la réversion des carbures (l'affinité pour le carbone va dans le sens croissant : fer, chrome, molybdène, vanadium<sup>21</sup>), etc.

L'absence d'évolution des carbures sous irradiation électronique peut trouver son origine dans la valeur élevée du flux utilisé. Sous haut flux neutronique ou électronique, une précipitation sur les carbures préexistants ou la formation de nouveaux germes accompagnée d'un grossissement la rendrait difficilement détectable compte tenu de la faible fraction volumique mise en jeu (Tableau III-5). Enfin par un phénomène de dissolution et/ou de grossissement, les revenus de post-irradiation font disparaître la fine précipitation (Tableau III-4).

Notons qu'une meilleure connaissance de la répartition des éléments peut être acquise par des analyses de la solution solide en SA et des extractions électrolytiques. En outre, la précipitation des aciers irradiés n'a jamais été étudiée sur des répliques d'extraction, elles permettraient de confirmer la composition des nouveaux précipités.

La présence, avant irradiation, d'une population très dense de fines particules est spécifique aux aciers de cuve VVER 440. Dans les aciers de cuve occidentaux, alliés au manganèse, nickel et molybdène, la précipitation essentiellement composée de cémentite et de carbonitrides de molybdène est moins dense. Toutefois selon Miller et al. <sup>22</sup>, une légère augmentation de la densité de fins carbonitrides de molybdène serait observée dans les aciers A302B (20MD5) et A533B (20MND5).

#### *Amas de défauts ponctuels*

Dans les conditions de service des cuves, les amas de défauts ponctuels (boucles de dislocations interstitielles ou lacunaires, microcavités) ne sont pas observés dans les aciers de cuve occidentaux. En revanche des boucles de dislocations seraient observées dans les aciers de cuve VVER 440 <sup>1, 2, 9</sup>. Les examens réalisés dans le cadre du programme TACIS-91 <sup>9</sup> par le Kurtchatov Institute révèlent la présence de points noirs dont certains d'entre eux présentent une ligne résolue de contraste nul. L'analyse des clichés en champ sombre suivant différentes réflexions aurait permis de les identifier à des boucles de dislocations. Ainsi des boucles d'un diamètre de 3 à 5 nm et d'une densité de l'ordre de  $5 \text{ à } 8 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$  auraient été observées dans les zones fondues irradiées.

#### *Complexes atomes de soluté-lacunes*

L'origine du durcissement obtenu par l'irradiation électronique de la zone fondue C reste indéterminée. Au vue de la littérature, les formations de complexes cuivre-lacunes et de précipités de cuivre sont envisageables (Tableau III-6). L'étude en DNPA d'un acier de cuve irradié aux électrons <sup>23</sup> montre la présence d'une distribution de centres diffusants de rayon 1 nm. Les études d'alliages fer-cuivre irradiés aux électrons montrent que la précipitation du cuivre est accélérée. Cependant lorsque la teneur en cuivre est de l'ordre de 0,1% pds, aucune démixtion de la solution solide n'est observée. Un durcissement de la matrice est toutefois constaté alors que l'irradiation électronique d'un fer pur ne produit pas de durcissement. Il est possible que la formation de complexes cuivre-lacunes soit à l'origine de ce durcissement (Cf. Ch.I.3). Selon Miloudi <sup>3</sup>, ces derniers pourraient contribuer de manière significative au durcissement.

Matériaux	Teneurs en cuivre (%pds)	Dose (mdpa)	Conditions d'irradiation	Durcissement	Nature du dommage
Zone fondue C	0,16	3	275°C, 3MeV	30 HV <sub>0,5</sub>	-
16MND5 <sup>23</sup>	0,14	2	300°C, 2,5MeV	-	Objets de 1 nm (DNPA)
FeCu <sup>3</sup>	0,10	3	290°C, 3 MeV	30 HV <sub>0,2</sub>	Complexes Cu-lacunes
FeCu <sup>3</sup>	0,2	1,2	290°C, 3 MeV	44 HV <sub>0,2</sub>	Précipités de cuivre (1 nm)
FeCu <sup>23</sup>	0,10	1	300°C, 2,5MeV	20-25 HV <sub>0,5</sub>	Complexes Cu-lacunes

**Tableau III-6: Synthèse des résultats obtenus sur des aciers industriels et des alliages fer-cuivre irradiés aux électrons.**

### *Ségrégation du phosphore*

La ségrégation intergranulaire du phosphore est une contribution du premier ordre, dans ces aciers aux teneurs élevées en phosphore. Elle débute dès le revenu de post-soudage, et affecte tous les joints (Cf. Ch.II.). L'influence de la teneur en phosphore sur la température de transition à l'état de réception est significative, toutefois en raison de la microstructure des zones fondues, la fragilisation n'est pas associée à de larges plages de rupture intergranulaire.

Les résultats d'essais mécaniques obtenus dans le cadre du programme TACIS-91<sup>9</sup> suggèrent une contribution importante de la ségrégation du phosphore au cours de l'irradiation et des revenus de post-irradiation. En effet, l'efficacité du revenu de post-irradiation de 2h à 560°C, suivi d'un refroidissement à l'air, est supérieure à celle du revenu de 150h à 475°C, suivi d'un refroidissement au four, en terme de température de transition alors que l'effet de ces deux revenus sont équivalents en terme de dureté. Conformément aux remarques faites dans le chapitre précédent, les examens fractographiques ne révèlent pas de rupture intergranulaire sur les éprouvettes Charpy V des zones fondues. En revanche, les métaux de base présentent d'importants taux de rupture intergranulaire après irradiation ou irradiation puis revenu. Dans ce dernier cas, le taux de rupture intergranulaire est très sensible aux conditions de revenus (Tableau III-7). Le revenu de 150h à 475°C, suivi d'un refroidissement lent, est particulièrement fragilisant. Compte tenu des différences de dureté entre l'état irradié et les états revenus, nous ne pouvons dire si le niveau de ségrégation du phosphore croît ou décroît pendant les revenus de post-irradiation. Il serait d'un grand intérêt de mesurer ces niveaux de ségrégation par FEG-STEM ou, sur les métaux de base, par spectroscopie Auger.

Etat	Taux de rupture intergranulaire (%)
Irradié	≈35
Irradié + 150h 475°C (ref. four)	≈80
Irradié + 2h 560°C (ref. air)	≈60
Irradié + 2h 650°C (ref. four)	≈20

**Tableau III-7: Pourcentages de rupture intergranulaire observés sur les faciès de rupture Charpy-V des éprouvettes de Novovoronezh 2<sup>9</sup>.**

La fragilisation par le phosphore avant l'irradiation trouve son origine dans un phénomène de ségrégation d'équilibre. En revanche, pendant l'irradiation, la ségrégation se poursuit vraisemblablement par une combinaison de mécanismes d'équilibre et hors équilibre. La modélisation de ce phénomène devra tenir compte du fait que le phosphore ne ségrège pas sur les seuls joints de grains, il est également détecté sur les dislocations, les interfaces de carbures et à l'intérieur ou en périphérie des atmosphères d'atomes de soluté. En outre la densité de ces défauts évolue significativement au cours de l'irradiation et des revenus de post-irradiation. Pendant les revenus, la ségrégation d'équilibre devrait de nouveau être favorisée mais la libération du phosphore, des lacunes et des interstitiels piégés par les différentes figures du dommage d'irradiation peut rendre le phénomène beaucoup plus complexe.

### **III.6) Synthèse**

Dans le but d'identifier la nature du dommage d'irradiation dans les aciers de cuve VVER 440, des zones fondues ont été caractérisées par DNPA, SA et MET. Les spécificités du dommage d'irradiation de ces aciers sont essentiellement liées à leur importante teneur en phosphore et à la fine précipitation de carbures de vanadium.

Les examens en DNPA et SA, de matériaux prélevés dans les parois interne et externe de la cuve de Novovoronezh 2, ont mis en évidence des atmosphères d'atomes de soluté. Comme dans les aciers de cuve occidentaux, la distribution de ces atmosphères, riches en cuivre et contenant du nickel, du manganèse et du silicium, est centrée sur un rayon proche de 1 nm et leur densité est supérieure à  $10^{23} \text{m}^{-3}$ . Elles se distinguent de celles observées dans les aciers de cuve occidentaux par des teneurs en cuivre élevées et par la présence de phosphore. Les éléments chrome et molybdène, en quantités appréciables dans la matrice, n'apparaissent pas dans ces atmosphères.

Après les revenus de post-irradiation, la dureté et la température de transition à 50% de cristallinité des zones fondues décroissent fortement. Contrairement à la dureté, l'évolution de la température de transition, très sensible aux conditions de revenu pratiquées, suggère une contribution importante de la fragilisation intergranulaire. Conformément aux remarques faites dans le chapitre précédent, aucune trace significative de rupture intergranulaire n'est observée sur les faciès de rupture Charpy V des zones fondues. En revanche, les métaux de base présentent des taux de rupture intergranulaires importants après irradiation et plus encore après les revenus de post-irradiation. A ce titre, le revenu de 150h à 475°C, suivi d'un refroidissement lent, est particulièrement fragilisant.

Les mesures de DNPA réalisées sur les matériaux irradiés indiquent que les atmosphères de soluté disparaissent et/ou changent de nature au cours des revenus. Les premiers résultats de sonde atomique suggèrent, comme dans les cuves occidentales, la dissolution des atmosphères au profit de particules plus riches en cuivre.

Des examens en MET, de zones fondues issues du programme de surveillance de Dukovany mettent en évidence une évolution de la distribution en taille des carbures de vanadium. Cette dernière se traduit par l'apparition d'une distribution de nouveaux carbures centrée sur 15 nm en diamètre. La quantité d'éléments mis en jeu dans la nouvelle précipitation est faible. Le nombre limité de plages observées couplé à l'hétérogénéité du matériau ne permet pas de conclure quant à une évolution des plus gros carbures. La comparaison avec les résultats de la littérature montre que les flux élevés ne favorisent pas l'apparition de ces fins carbures.

L'irradiation électronique de 3 mdpa ( $5,6 \cdot 10^{-9}$  dpa/s) d'une zone fondue induit un durcissement de 30 HV<sub>0,5</sub> et un accroissement de la température de transition, DBTT<sub>SPT</sub> proche de 20°C. Aucune évolution de la population des carbures n'est observée dans ces conditions d'irradiation. La sensibilité des joints à l'attaque picrique-Zéphyrol est accrue après irradiation et après les revenus de post-irradiation. Le durcissement sous irradiation électronique pourrait trouver son origine dans la formation de complexes atomes de soluté-lacunes et/ou de précipités riches en cuivre.

La fragilisation sous irradiation est engendrée par des phénomènes de durcissement et de réduction de la cohésion des interfaces. En raison de leurs teneurs élevées en phosphore, la fragilisation intergranulaire est une contribution du premier ordre dans ces aciers. Le durcissement résulte d'un certain nombre de figures microstructurales, parmi lesquelles on peut citer les atmosphères d'atomes de soluté (densité supérieure à  $10^{23} \text{ m}^{-3}$ ) et les complexes atomes de soluté-lacunes qui confèrent un rôle central au cuivre. L'évolution significative des carbures de vanadium (densité maximale proche de:  $10^{23} \text{ m}^{-3}$ ) est spécifique à ces aciers de cuve. L'analyse des boucles de dislocations (densité proche de  $5 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$ ) et des points noirs reste à approfondir.

**BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III**

- <sup>1</sup> J.KOCIK, E.KEILOVA, « Radiation damage structure of VVER (Cr-Mo-V type) RPV steels », *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 172, (1990), p.126.
- <sup>2</sup> J.KOCIK, E.KEILOVA, I.PROCHAZKA, J.CIZEK, "Microstructure of the neutron irradiated VVER-type reactor pressure vessel steels", *Effects of Radiation in Materials*, 19<sup>th</sup> International Symposium, ASTM STP 1325, (1999).
- <sup>3</sup> S.MILOUDI, " Etude du dommage d'irradiation dans les aciers de cuve des réacteurs à eau pressurisée ", Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud, Orsay, (1997).
- <sup>4</sup> E.LUCAS, G.R.ODETTE, « The effects of metallurgical and irradiation variables on the post-irradiation annealing kinetics of pressure vessel steels », *Effects of Radiation on Materials: 15 th International Symposium*, ASTM STP 1125, (1992), p.151.
- <sup>5</sup> A.AKAMATSU, X.LI, P.MOSER, J.C.VAN DUYSSEN, « Influence of some alloying elements on the formation of vacancy defects in irradiated ferritic steels », *Ann. Chim. Fr.*, Vol.18, (1993), p.287.
- <sup>6</sup> G.HUGOT, " Technologie des réacteurs soviétiques: Type VVER ", ADENI, Présentation de la filière VVER, Saclay, (25-27 mars 1997).
- <sup>7</sup> C.BRILLAUD, " Surveillance des aciers de cuve des réacteurs sous irradiation :Procédure d'exploitation des éprouvettes ", Document du groupe des laboratoires EDF, Réf. D5004/BRD/R88.181, (déc. 1988).
- <sup>8</sup> M.H.MATHON, A.BARBU, F.DUNSTETTER, F.MAURY, N.LORENZELLI, C.H. de NOVION, " Experimental study and modelling of copper precipitation under electron irradiation in dilute FeCu binary alloys ", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 245, (1997), p.224.
- <sup>9</sup> TACIS, Report N°TACIS-91/1.1-RRC/CNNIKM-11, (1995).
- <sup>10</sup> O.GLATTER, " Determination of particle-size distributions functions from small-angle scattering data by means of the indirect transformation method ", *J. of appl. Cryst.*, Vol.13, (1980), p.7.
- <sup>11</sup> R.MAY, V.NOWOTNY, " Distance information derived from neutron low-q scattering ", *J. of Appl. Cryst.* Vol.22, (1989), p.231.
- <sup>12</sup> S.DUVAL, P.AUGER, P.PAREIGE, " Caractérisation par sonde atomique de l'acier de la cuve (métal soudé – peau interne) de la centrale russe de Novovoronezh-2 ", *Groupe de Métallurgie Physique*, Université de Rouen, Rapport au contrat T41/7G2391/RNE, (avr. 1998).
- <sup>13</sup> K.TORRONEN, " Microstructural parameters and yielding in a quenched and tempered Cr-Mo-V pressure vessel steel ", *Materials and Processing Technology*, Vol. 22, (1979).

- <sup>14</sup> J.KOUTSKY, J.KOČEK, « Radiation damage of structural materials », Academia Prague, (1994), p.198.
- <sup>15</sup> P.PAREIGE, « Etude à la sonde atomique de l'évolution microstructurale sous irradiation d'alliages ferritiques FeCu et d'aciers de cuve de réacteurs nucléaires », Thèse de Doctorat, Université de Rouen (1994).
- <sup>16</sup> J.A.BRINKMAN, Journal of Applied Phys., Vol. 25, (1954), p.961.
- <sup>17</sup> R.G.FAULKNER, Mater. Sci.Technol., Vol. 5, (1989), p.1095.
- <sup>18</sup> M.K.MILLER, R.JAYARAM, P.J.OTHER, G.BRAUER, « Atom probe field ion microscopy characterizations of VVER steels », Sixth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, The Minerals, Metals & Materials Society, (1993), p.161.
- <sup>19</sup> P.PAREIGE, P.AUGER, , « Caractérisation par sonde atomique de l'acier de la cuve (métal soudé – peau interne) de la centrale russe de Novovoronezh-2 », Groupe de Métallurgie Physique, Université de Rouen, Rapport au contrat T41/7G2391/RNE, (oct. 1998).
- <sup>20</sup> G.BERANGER, « Cristallographie », in Le Livre de l'acier, Edition Lavoisier, (1994), p.88.
- <sup>21</sup> J.JANOVEC, A.VYROSTKOVA, M.SVOBODA, « Influence of tempering temperature on stability of carbide phases in 2.6Cr-0.7Mo-0.3V steel with various carbon content », Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 25A, (feb. 1994), p.267.
- <sup>22</sup> M.K.MILLER, M.G.BURKE, « An atom probe field ion microscopy study of neutron-irradiated pressure vessel steels », Journal of Nuclear Materials, Vol. 195, (1992), p.68.
- <sup>23</sup> M.H.MATHON, « Etude de la précipitation et des mécanismes microscopiques de durcissement sous irradiation dans les alliages ferritiques dilués », Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud, (1995).

## **CONCLUSION GENERALE**

La filière des réacteurs VVER 440 comporte, à ce jour, 27 unités en fonctionnement dans 8 pays (Arménie, Bulgarie, Finlande, Hongrie, République Tchèque, Russie, Slovaquie et Ukraine). Les cuves de ces réacteurs, en aciers alliés au Cr-Mo-V, sont constituées de viroles assemblées par soudage circonférentiel. La partie centrale de la cuve exposée à l'irradiation comporte un joint soudé. Cette région subit un flux neutronique de l'ordre de  $15 \cdot 10^{14} \text{ n.m}^{-2}\text{s}^{-1}$  ( $E > 1 \text{ Mev}$ ) à une température de  $275^\circ\text{C}$ . Les formules prévisionnelles font intervenir la fluence, affectée d'un exposant  $1/3$ , et un coefficient de fragilisation, fonction, dans le cas des zones fondues, des teneurs en cuivre et en phosphore des matériaux. Les teneurs en phosphore des zones fondues sont particulièrement élevées, elles peuvent atteindre 500 ppm pds contre moins de 200 ppm pds dans les métaux de base. Les teneurs en cuivre des métaux de base et des zones fondues sont inférieures à 0,2% pds. Les conditions de service associées aux teneurs importantes en éléments fragilisants, responsables d'une fragilisation rapide des cuves, ont conduit à la mise en œuvre industrielle d'un procédé de recuit à sec. Ce recuit a été pratiqué sur 14 tranches. Il restaure efficacement le niveau d'énergie du palier ductile et la température de transition ductile-fragile. Pour cette dernière, le taux de restauration décroît avec la teneur en phosphore des matériaux.

La nature du dommage d'irradiation intragranulaire dans les aciers de cuve des réacteurs VVER 440 est mal connue. Les études en MET mettent essentiellement en évidence un affinement des carbures de vanadium, des boucles de dislocations et des points noirs non-identifiés. Dans les aciers de cuve occidentaux irradiés, la SA et la DNPA révèlent des atmosphères d'atomes de soluté. L'annihilation des positons met également en évidence la formation de complexes composés de lacunes et d'atomes de soluté. Enfin l'existence de la fragilisation intergranulaire sous irradiation est clairement établie par l'observation de ruptures intergranulaires dans les aciers de cuve de l'est et de l'ouest.

Les principaux objectifs de ce travail ont été d'acquérir des connaissances sur la microstructure et les propriétés mécaniques des aciers de cuve VVER 440, et d'identifier la nature du dommage d'irradiation.

Les métaux de base présentent une structure bainitique en lattes revenue contenant une faible quantité de ferrite proeutectoïde. Suite aux longs revenus du procédé de fabrication, les lattes de bainite sont divisées en cellules de dislocations. De gros carbures d'une taille moyenne de 200 nanomètres et de structure cristallographique  $\text{M}_7\text{C}_3$  et  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  décoorent les interfaces. Ces carbures sont riches en fer et en chrome. Une fine distribution de carbures de vanadium est présente sur la sous-structure de dislocations. Ces carbures riches en vanadium et molybdène ont une morphologie de plaquette circulaire dont le diamètre n'excède pas 50 nanomètres. Les matériaux présentent en outre des veines ségréguées contenant des alignements de sulfures de manganèse. Un important enrichissement en phosphore (facteur d'enrichissement égal à 5) est relevé dans l'une de ces veines suggérant la nécessité de pousser plus loin les investigations relatives à ces hétérogénéités. Les résultats des essais de traction et de résilience effectués sur deux métaux de base montrent l'influence de la teneur en soufre, liée au rôle des inclusions dans le processus de déchirure ductile. L'acier le plus chargé en soufre présente une réduction de la ductilité et du niveau d'énergie du palier ductile avec un abaissement de l'ordre de  $50 \text{ J/cm}^2$  pour 160 ppm pds de soufre.

La microstructure des zones fondues est constituée de zones colonnaires formées pendant le refroidissement rapide du soudage et de zones réausténitisées par les passes

suivantes. Les zones colonnaires sont composées de bandes de ferrite allotriomorphe alignées dans la ferrite aciculaire. Dans les zones réausténitisées par les passes suivantes, l'ancienne structure colonnaire est plus ou moins masquée par l'apparition de nouveaux grains équiaxes de ferrite. Des carbures de même nature que ceux des métaux de base sont présents. Un film très fin, vraisemblablement constitué de carbures, est observé aux joints de phases. Les éléments vanadium, molybdène, fer, chrome, manganèse et phosphore y sont détectés par microanalyse EDX. La teneur en phosphore mesurée sur ce film est de l'ordre de 2% at.. Une fragilité de revenu des zones fondues survient au cours du traitement de post-soudage. La dépendance de la température de transition à 50% de cristallinité est de 60°C pour 500 ppm pds de phosphore. En raison de la microstructure des zones fondues, nous n'observons pas de trace significative de rupture intergranulaire en MEB mais des sites d'amorçage intergranulaire sont détectés en FEG. La fragilité de revenu des zones fondues est confirmée par l'attaque picrique-Zéphyrol. Le taux de joints attaqués est d'autant plus important que la teneur en phosphore des zones fondues est élevée. Tous les joints de phases, aussi bien dans les zones colonnaires que dans les zones réausténitisées, sont sensibles à l'attaque. Un diagramme temps-température de sensibilité à l'attaque a été tracé pour l'acier C préalablement revenu 8h à 700°C. La fragilité de revenu survient à la fois pendant le maintien à 665°C et le refroidissement lent du traitement de post-soudage. D'autre part, l'acier atteint un niveau de sensibilité supérieur à l'état de réception, en moins de 100h dans le domaine de températures 500-575°C. Ce diagramme qualitatif pourrait être complété à l'aide de l'essai de SPT, sensible à la fragilité intergranulaire des zones fondues. En accord avec la littérature, la corrélation entre la température de transition ductile-fragile obtenue par l'essai de small punch test et par l'essai de résilience Charpy V prend la forme :  $DBTT_{cv} = 2,73 \times DBTT_{spt} + 479$  (°C).

Lors du soudage multipasse, les zones à gros grains des ZAT sont la plupart du temps affinées par les passes suivantes. Dans les régions non affinées, la taille de grains est comparable à celle du métal de base. Il n'y a donc pas de véritable zone à gros grains.

La fragilisation sous irradiation des aciers de cuve VVER 440 est engendrée par des phénomènes de durcissement et de réduction de la cohésion des interfaces. Les examens en DNPA et en SA, de zones fondues prélevées dans les parois interne et externe de la cuve de Novovoronezh 2, révèlent la présence d'atmosphères d'atomes de soluté. Comme dans les aciers de cuve occidentaux, la distribution de ces atmosphères, riches en cuivre et contenant du nickel, manganèse et silicium, est centrée sur un rayon proche de 1 nm et leur densité est supérieure à  $10^{23}m^{-3}$ . Elles se distinguent de celles observées dans les aciers de cuve occidentaux par des teneurs en cuivre élevées et par la présence de phosphore. Les éléments chrome et molybdène, en quantités appréciables dans la matrice, n'apparaissent pas dans ces atmosphères. Cette absence pourrait trouver son origine dans le couplage des flux d'atomes de soluté et de défauts ponctuels. Les mesures de DNPA réalisées sur les matériaux irradiés indiquent que les atmosphères de soluté disparaissent et/ou changent de nature au cours des revenus. Comme dans les cuves occidentales, les premiers résultats de SA suggèrent la dissolution des atmosphères au profit de particules plus riches en cuivre.

Des examens en MET, de zones fondues issues du programme de surveillance de Dukovany mettent en évidence une évolution sous irradiation de la distribution en taille des carbures de vanadium. Ces précipités sont présents, avant irradiation, avec une densité de l'ordre de  $2 \cdot 10^{21}m^{-3}$  et un diamètre moyen de 25 nm. L'évolution observée se traduit par l'apparition d'une distribution de nouveaux carbures centrée sur 15 nm en diamètre. La quantité d'éléments mis en jeu dans la nouvelle précipitation est faible. Le moteur de ce

phénomène pourrait être la solubilité du carbure de vanadium à la température de service. Le nombre limité de plages observées couplé à l'hétérogénéité du matériau ne permet pas de conclure quant à une évolution des plus gros carbures. La comparaison avec les résultats de la littérature montre que les flux élevés ne favorisent pas l'apparition de ces fins carbures.

L'irradiation électronique (3 mdpa à  $5,6 \cdot 10^{-9}$  dpa/s) d'une zone fondue (Cu : 0,16% pds) induit un durcissement de 30 HV<sub>0,5</sub> et un accroissement de la température de transition, DBTT<sub>SPT</sub> proche de 20°C. Aucune évolution de la population des carbures n'est observée dans ces conditions d'irradiation. Le durcissement sous irradiation électronique pourrait trouver son origine dans la formation de complexes atomes de soluté-lacunes ou de précipités riches en cuivre.

La fragilisation intergranulaire est une contribution du premier ordre dans ces aciers à teneur élevée en phosphore. Aucune trace significative de rupture intergranulaire n'est observée dans les zones fondues irradiées. En revanche, les métaux de base présentent des taux de rupture intergranulaire importants après irradiation et plus encore après les revenus de post-irradiation. La fragilisation maximale est observée après un revenu de 150h à 475°C, suivi d'un refroidissement lent.

Outre les études visant directement à assurer la sûreté des réacteurs (effet de flux, cinétique de fragilisation après recuit...), certains points méritent d'être approfondis, nous présentons pour clore ce document un tableau de ces perspectives (Tableau 1).

<b>Points à approfondir</b>	<b>Moyens à mettre œuvre</b>	<b>Objet</b>
Veines ségréguées dans les viroles	Microsonde électronique sur une virole de cuve	Détermination de la nature des veines ségréguées, étape préalable à l'étude de leur loi de comportement
Tenue mécanique des ZAT	Essais CTOD sur éprouvettes prélevées à différentes distances de la ligne de fusion rectiligne d'un joint soudé en K	Caractérisation mécanique des ZAT et recherche de zones critiques
Nature du dommage au cours d'un cycle irradiation – revenu – irradiation	SA, DNPA, MET, et caractérisations mécaniques d'aciers à teneurs en cuivre et phosphore variables	Compréhension des mécanismes de formation et d'évolution des différentes composantes du dommage, estimation de leur contribution à la fragilisation
Evolution des carbures de vanadium sous irradiation	MET (lames minces, répliques d'extraction) et extraction électrolytique sur des aciers irradiés, irradiation aux électrons sous faible flux	Apport de précisions sur la dissolution des plus gros MC, la composition chimique des nouveaux MC, la répartition des éléments et l'influence de la cascade de déplacements
Présence de boucles de dislocations et de points noirs	MET (orientation cristallographique) sur lames minces irradiées	Détermination de la nature et de l'origine des défauts observés
Mode de rupture des zones fondues fragilisées par le phosphore	Observation en MEB de la fissuration secondaire d'éprouvettes Charpy V de zones fondues	Précision sur l'absence de plages étendues de rupture intergranulaire dans les zones fondues
Influence de l'irradiation et des revenus de post-irradiation sur la ségrégation intergranulaire	FEGSTEM sur zones fondues et spectroscopie Auger sur des métaux de base irradiés, irradiés puis revenus et vieillis thermiquement	Evaluation de la quantité de phosphore aux joints au cours de l'irradiation et des revenus de post-irradiation, étape préalable à la compréhension des mécanismes de ségrégation sous irradiation
Mécanismes de durcissement	Observation en MET de la sous-structure de dislocations d'un acier irradié, faiblement déformé	Mise en évidence des mécanismes de durcissement et établissement des lois d'addition des différentes composantes, étape préalable à la modélisation du durcissement

**Tableau 1 : Perspectives.**

## ANNEXES

# ANNEXE 1

## TECHNIQUES D'INVESTIGATIONS

### **1) Caractérisations microstructurales**

- 1.1) Métallographie optique
- 1.2) Microscopie électronique à balayage
- 1.3) Microscopie électronique en transmission
- 1.4) Diffusion des neutrons aux petits angles

### **2) Essais mécaniques**

- 2.1) Microdureté Vickers
- 2.2) Essai de traction
- 2.3) Essai de résilience
- 2.4) Small punch test

### **Bibliographie de l'Annexe 1**

## 1) Caractérisations microstructurales

### 1.1) Métallographie optique

Les microstructures sont révélées à l'aide des réactifs picral et nital utilisés conjointement. Le picral est obtenu par dissolution d'environ 4 g d'acide picrique dans 100 ml d'alcool éthylique. Le nital est une solution de 2 à 4% d'acide nitrique dans l'alcool éthylique.

La fragilité de revenu des aciers est révélée à l'aide de l'attaque picrique-Zéphyrol. Cette solution d'attaque métallographique agit par dissolution préférentielle des joints affectés par la ségrégation du phosphore<sup>1</sup>. Le réactif d'attaque a la composition suivante:

- 12 g d'acide picrique
- 100 ml d'éther éthylique
- 100 ml d'eau distillée
- 4 ml de solution de zéphyrol à 12,8% (agent mouillant qui consiste en une solution aqueuse de benzalkonium chlorure).

La solution est préparée en dissolvant l'acide picrique dans l'éther puis en ajoutant le mélange eau-Zéphyrol. Après agitation, on laisse reposer la solution pendant 24 heures dans un flacon bouché. Le mélange se sépare en deux couches. La couche supérieure, fraction claire, est une solution saturée d'acide picrique dans l'éther contenant une certaine quantité de zéphyrol, la couche inférieure est une solution aqueuse d'acide picrique et de Zéphyrol. Pour l'attaque, on prélève une partie de la couche supérieure que l'on dilue, en raison de la rapidité de l'évaporation du solvant, dans un tiers en volume d'éther. Les échantillons sont attaqués par immersion statique de la surface polie pendant une durée de 1 à 20 minutes. Ils sont ensuite lavés à l'éther puis à l'alcool. Après attaque, la surface peut être polie de manière à faire ressortir les zones profondément attaquées.

### 1.2) Microscopie électronique à balayage

Cette technique est utilisée afin de caractériser les faciès de rupture des éprouvettes de résilience et de small punch test. Ces investigations sont réalisées sous une tension accélératrice de 20 kV au moyen d'un microscope PHILIPS 525 équipé d'un système de microanalyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDAX).

### 1.3) Microscopie électronique en transmission

Une part importante des investigations microstructurales est réalisée par microscopie électronique en transmission. La microstructure des matériaux est observée sur lames minces et répliques d'extraction à l'aide d'un microscope JEOL 200 CX, opérant sous une tension accélératrice de 200 kV, ou d'un microscope PHILLIPS CM30 dont la tension accélératrice est de 300 kV. Ce dernier appareil est équipé d'un système de microanalyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDX), TRACOR, qui utilise un détecteur au germanium sans fenêtre permettant de détecter la présence d'éléments légers, jusqu'au bore inclus.

Les lames de 3 mm de diamètre sont polies mécaniquement jusqu'à 50 micromètres d'épaisseur. Elles sont ensuite percées électrolytiquement par la méthode des jets. L'électrolyte

est composé de 95% d'acide acétique et de 5% d'acide perchlorique. L'opération s'effectue à une température de 13°C, proche de la température de solidification de l'électrolyte, sous une densité de courant de  $4 \cdot 10^{-3}$  A/dm<sup>2</sup>. Cette densité de courant correspond à l'application d'une tension d'environ 32V aux bornes d'une cellule de polissage STRUERS TENU POL 3.

Des répliques d'extraction au carbone sont utilisées pour caractériser l'état de précipitation. La technique d'extraction consiste à déposer sous vide un film de carbone de quelques nanomètres d'épaisseur sur la surface de l'échantillon poli et attaqué au nital 4%. Afin de faciliter la pénétration du réactif de dissolution et de délimiter des fragments de film, un quadrillage est tracé au scalpel sur le film de carbone. Le réactif de dissolution est composé de 90% de méthanol et de 10% d'acide nitrique. L'échantillon est plongé dans le bain pendant quelques minutes, puis, dans le but de faciliter le décollement du film, il est immergé obliquement dans un mélange 80/20 d'eau distillée et d'alcool éthylique. Les tensions de surface sont telles que les fragments de carbone restent plans dans ce mélange, alors qu'ils s'enroulent dans l'alcool. Les petits fragments de film sont précautionneusement récupérés sur des grilles de cuivre ou d'aluminium de 3 mm de diamètre.

L'ensemble des données recueillies dans la littérature nous a conduit à prévoir l'identification des carbures de structure cristallographique MC, M<sub>2</sub>C, M<sub>3</sub>C, M<sub>6</sub>C, M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> et M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, où M représente un élément métallique (Fe, Cr, Mo, V...) <sup>2, 3, 4</sup>. Notons que l'identification des carbures M<sub>6</sub>C et M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> présente une difficulté particulière liée à leurs structures cristallines très voisines (Tableau 1).

	M <sub>6</sub> C	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
Groupe spatial	Fd3m	Fm3m
Paramètre de maille (nm)	1,07-1,22	1,056-1,065

**Tableau 1: Groupe spatial et paramètre de maille des carbures M<sub>6</sub>C et M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> <sup>5</sup>.**

Les extinctions spécifiques de ces deux structures sont dans la plupart des cas masquées par la double diffraction. Les distances interréticulaires de ces deux cristaux varient avec leur composition, aussi les mesures des distances à partir des clichés de diffraction, entachées d'incertitudes notables, ne permettent-elles pas de les distinguer sûrement. Pour lever l'indétermination, il est nécessaire de se placer sur leur coupe du réseau réciproque d'axe de zone [200], où les extinctions spécifiques ne sont pas masquées. L'identification de ces carbures par diffraction électronique n'est donc pas immédiate. Pour lever l'indétermination, la microanalyse EDX s'est avérée plus pratique. Le M<sub>6</sub>C est essentiellement un carbure ternaire de fer et de molybdène. Sa composition chimique intermédiaire entre Fe<sub>4</sub>Mo<sub>2</sub>C et Fe<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>C révèle une forte proportion de molybdène <sup>6</sup>. Le M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> riche en fer et en chrome renferme une moindre proportion de molybdène.

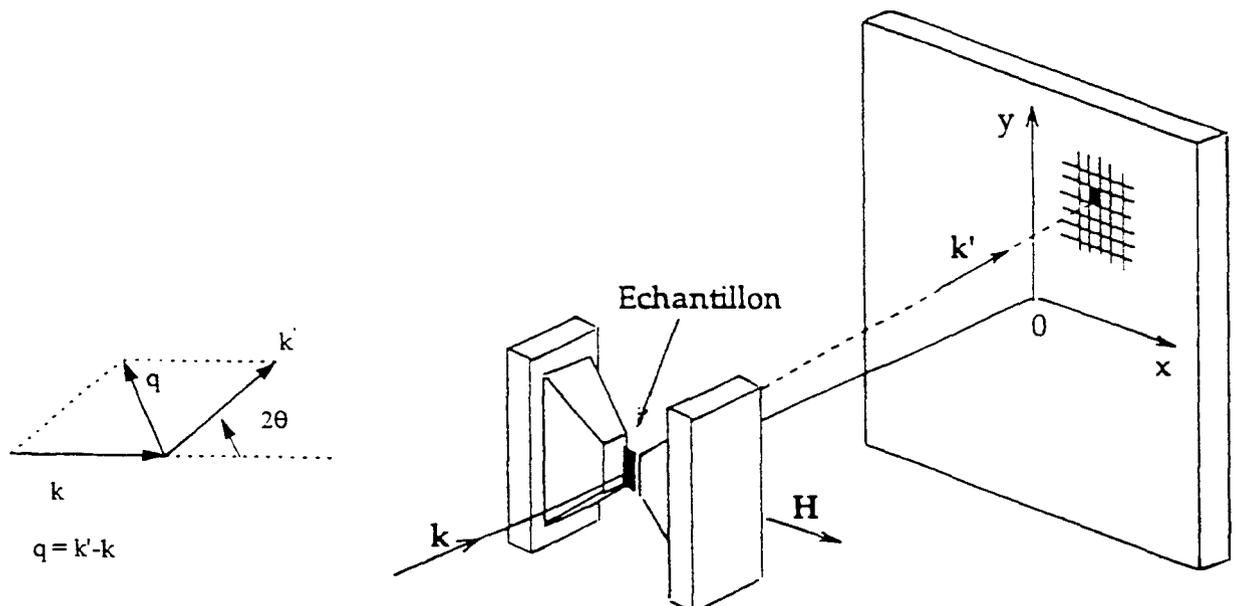
La composition chimique des carbures est déterminée par microanalyse EDX. Les spectres d'énergie, obtenus en mode STEM, sont acquis avec un minimum de 1000 coups. Le détecteur ne peut distinguer la raie Mo L $\alpha$  de la raie K $\alpha$  du soufre qui sont toutes deux à 2,31 keV. La raie Mo K $\alpha$  se situant à 17,48 keV, l'utilisation d'une gamme d'énergies de 0 à 20 keV est donc nécessaire.

#### 1.4) Diffusion des neutrons aux petits angles

Cette technique consiste à envoyer sur le matériau étudié un faisceau monochromatique de neutrons, issus d'un réacteur nucléaire. Les neutrons interagissent avec le noyau des atomes et le spin des électrons des couches non totalement remplies. Les neutrons diffusent dans un domaine angulaire relativement étroit (environ  $5^\circ$ ). Le signal recueilli sur un détecteur bidimensionnel donne des informations relatives à la densité, la taille, la nature et la morphologie des hétérogénéités diffusantes. Un spectre de DNPA correspond à l'intensité diffusée en fonction de la norme du vecteur de diffusion:

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

où  $2\theta$  est l'angle de diffusion et  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau de neutrons incident (Figure 1).



$\vec{k}$  et  $\vec{k}'$  : vecteurs d'onde du rayonnement respectivement incident et diffusé.

**Figure 1: Principe d'une expérience de DNPA**

Les expériences ont été réalisées à l'Institut Laue-Langevin à Grenoble sur le spectromètre D22. Les échantillons de dimension  $20 \times 10 \times 0,5 \text{ mm}^3$ , ont été placés au sein d'un champ magnétique de 1,4 Teslas, perpendiculaire au faisceau de neutrons incident <sup>1</sup>. Une longueur d'onde neutronique de 0,6 nm a été utilisée. Le détecteur bidimensionnel constitué de  $128 \times 128$  cellules de  $0,75 \times 0,75 \text{ mm}^2$  a été positionné à 2 m de l'échantillon. Dans ces conditions, une gamme de vecteurs de diffusion contenus entre  $0,32$  et  $2,5 \text{ nm}^{-1}$  a été obtenue.

Les données brutes sont le nombre d'impulsions reçues par chaque cellule du détecteur pendant l'acquisition du spectre. La grandeur qui nous intéresse est la section efficace de diffusion différentielle du matériau,  $d\Sigma/d\Omega$ . Elle s'exprime en fonction du nombre de neutrons diffusés  $I(q)$  dans l'angle solide  $\Delta\Omega$ , correspondant à une cellule du détecteur, pendant un intervalle de temps  $\Delta t$ , de la manière suivante:

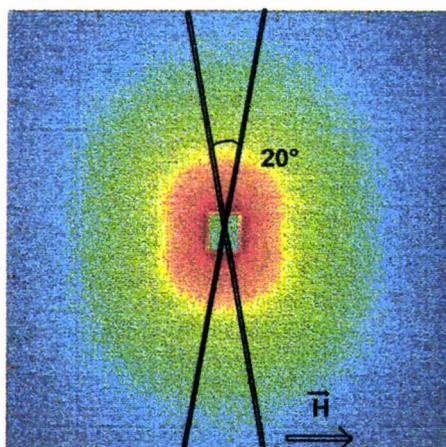
$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) = \frac{I(q)}{\Phi \cdot \Delta\Omega \cdot \Delta t \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot T \cdot A \cdot e}$$

où  $\Phi$  est le flux de neutrons interagissant avec l'échantillon ;  $A$ , la surface de matière éclairée par le faisceau de neutrons incident ;  $e$ , l'épaisseur de l'échantillon ;  $\varepsilon(\lambda)$ , l'efficacité d'une cellule du détecteur et  $T$  la transmission de l'échantillon. Ce dernier paramètre est déterminé expérimentalement pour chaque échantillon en mesurant le rapport des intensités du faisceau direct (à  $\theta=0$ ) avec et sans échantillon.

Les cellules, repérées par un couple  $(x, y)$ , sont regroupées en fonction du vecteur de diffusion  $q$ . Pour ces spectres anisotropes, le traitement est effectué sur les secteurs angulaires de  $20^\circ$ , centré sur l'axe  $y$ , perpendiculaire au champ magnétique (**Figure 1** et **Figure 2**).

Les spectres de diffusion obtenus contiennent des informations relatives aux hétérogénéités et aux réflexions parasites issues du montage expérimental. Un spectre réalisé avec le porte-échantillon vide permet d'enregistrer les signaux parasites ne provenant pas de l'échantillon. Une acquisition réalisée avec une lame de cadmium, élément qui absorbe les neutrons, rend compte du bruit de fond électronique lié au détecteur. Une calibration est ensuite réalisée afin d'estimer l'efficacité des cellules du détecteur. Pour ce faire, on mesure l'intensité d'une lame d'eau de 1 mm d'épaisseur à laquelle on soustrait le signal obtenu par la cellule de quartz qui lui sert de récipient. Les problèmes de temps mort des cellules et de dispersion de la longueur d'onde neutronique font également l'objet de corrections.

<sup>1</sup> L'application d'un champ magnétique qui rend l'acier monodomaine en alignant les moments sur le champ, permet de séparer les contributions nucléaire et magnétique de l'interaction neutron-matière. Le spectre obtenu est anisotrope. Le rapport des intensités diffusées parallèlement et perpendiculairement au champ magnétique peut apporter des informations sur la nature des centres diffusants.



**Figure 2:** Spectre de diffusion obtenu avec un champ magnétique de 1,4 Teslas sur une zone fondue irradiée prélevée en paroi interne de la cuve de Novovoronezh II. (Le nombre de coups reçus par les cellules est représentée par des couleurs).

On suppose qu'à l'issue de ce traitement, la soustraction de l'intensité d'un échantillon non-irradié à celle du même matériau irradié révèle strictement la contribution des objets induits par l'irradiation. La section efficace de diffusion différentielle perpendiculaire au champ magnétique, induite par une distribution de centres diffusants sphériques, de même nature et répartis aléatoirement dans la matrice peut s'exprimer suivant la relation suivante <sup>7</sup>:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\mathbf{q}) = (\Delta\rho_{\text{nuc}}^2 + \Delta\rho_{\text{mag}}^2) \int_0^{\infty} D_n(\mathbf{r}) V^2(\mathbf{r}) F^2(\mathbf{q}, \mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

où  $r$  et  $V(\mathbf{r})$  sont respectivement le rayon et le volume des centres diffusants;  $\Delta\rho_{\text{mag}}$  et  $\Delta\rho_{\text{nuc}}$  sont les contrastes de diffusion magnétique et nucléaire entre matrice et centre diffusant, ils varient avec la composition chimique de ces derniers;  $D_n(\mathbf{r})$  est la fonction de distribution en taille des centres diffusants et  $F(\mathbf{q}, \mathbf{r})$  leur facteur de forme.

Le calcul de la distribution en taille des centres diffusants a été réalisé à l'aide de la méthode de Glatter <sup>8</sup>. Cette dernière donne une solution au problème de diffusion inverse à l'aide d'un algorithme indirect itératif. La fonction de distribution est assimilée à une somme de fonctions (splines) construites à partir de polynômes du troisième degré <sup>9</sup>. A l'aide de ces fonctions injectées dans l'équation de diffusion, les courbes de diffusion expérimentales sont approximées par la méthode des moindres carrés. La solution obtenue correspond au produit de la fonction de distribution en volume par le contraste de diffusion magnétique et nucléaire:  $(\Delta\rho_{\text{mag}}^2 + \Delta\rho_{\text{nuc}}^2) \cdot D_n(\mathbf{r}) \cdot V(\mathbf{r})$ . Par souci de simplification, nous noterons cette dernière  $\Delta\rho^2 \cdot D_v(\mathbf{r})$ . Notons que l'estimation de la fraction volumique (par intégration de  $D_v(\mathbf{r})$ ) des objets induits par l'irradiation est possible moyennant des hypothèses sur leur contraste de diffusion et donc sur leur nature.

## 2) Essais mécaniques

### 2.1) Microdureté Vickers

Des filiations de microdureté Vickers ont été réalisées pour évaluer la tenue mécanique des ZAT et pour localiser et estimer la dureté de la zone irradiée, dans le cas des matériaux irradiés aux électrons. Suivant le but recherché, des charges de 50, 100, et 500 g ont été adoptées.

### 2.2) Essai de traction

Les essais de traction ont été réalisés, à température ambiante et à 350°C, avec une vitesse de déformation de  $5 \cdot 10^{-6} \cdot s^{-1}$ , sur des éprouvettes cylindriques dont la partie utile se caractérise par un diamètre de 3 mm et une longueur de 27,5 mm. Deux éprouvettes ont été rompues par température. Les essais ont été effectués sur une machine de traction INSTRON 1342.

### 2.3) Essai de résilience

Les essais de résilience Charpy V sont réalisés à l'aide d'un mouton-pendule TINIUS OLSEN MODEL 74 de 300 J d'énergie potentielle. Trois éprouvettes ont été rompues par température. Les résultats des essais ont été traités statistiquement par la méthode des moindres carrés et la formule suivante <sup>10</sup> :

$$E(T) = A + B \cdot \tanh[(T - T_0) / C]$$

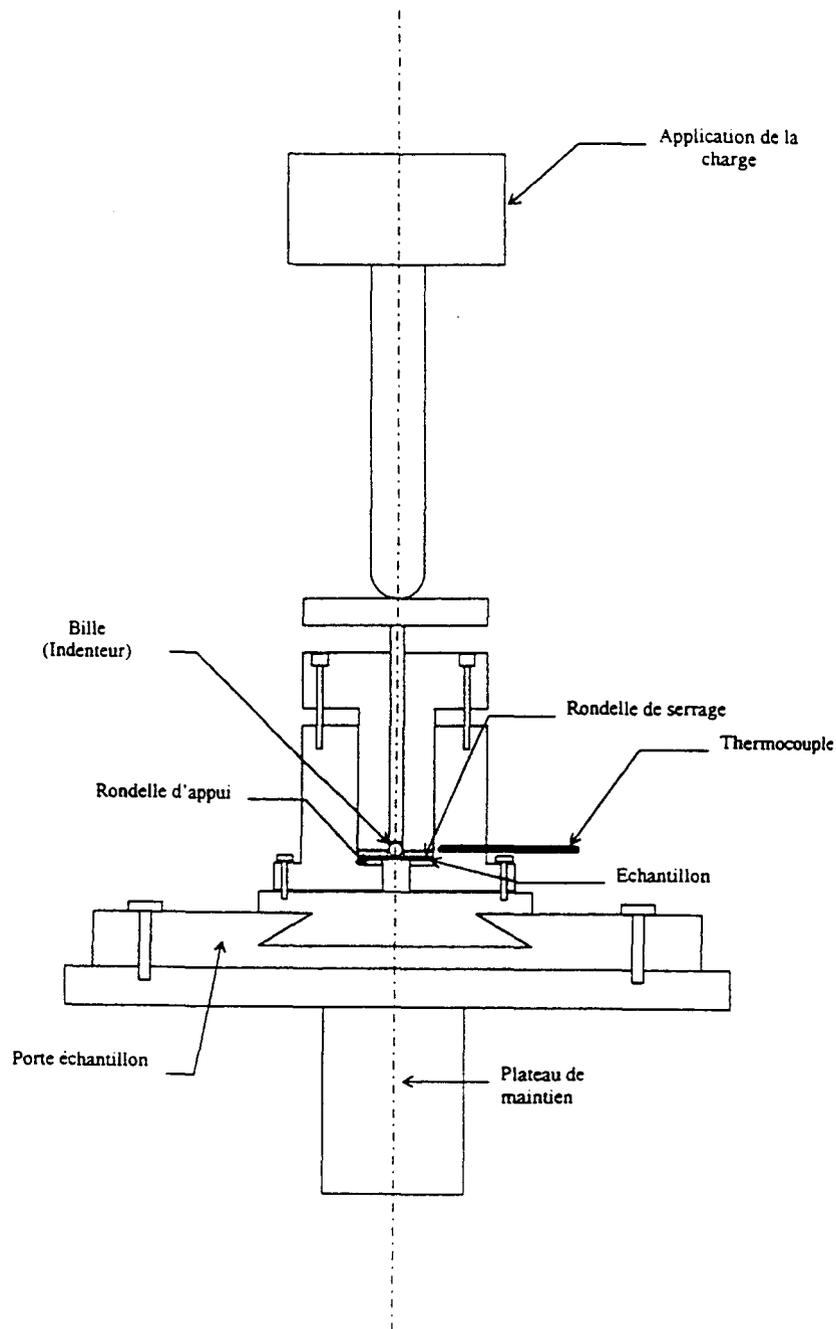
avec E, l'énergie de résilience ( $J \cdot cm^{-2}$ ) ; T, la température d'essai (°C) et A, B, C et  $T_0$  ; des constantes.

### 2.4) Small punch test

L'essai de Small punch test consiste à emboutir à l'aide d'une bille, un petit disque de 9 millimètres de diamètre et de 500 micromètres d'épaisseur. On enregistre au cours de l'emboutissage la force appliquée en fonction du déplacement du poinçon. L'énergie nécessaire au perçage de l'échantillon correspond à l'aire sous la courbe force-déplacement. En reportant l'énergie nécessaire à l'emboutissage en fonction de la température d'essai, on obtient une courbe de transition analogue à celle de la résilience, décalée vers les basses températures. Pour des aciers d'une même nuance, il existe une relation linéaire entre les températures de transitions mesurées par ces deux essais sur des aciers de microstructures <sup>11</sup> ou ayant subi des conditions de fragilisation différentes <sup>12</sup>. L'essai a été appliqué sur des zones fondues à l'état de réception pour des teneurs en phosphore variables, et sur une zone fondue à l'état irradié aux électrons.

Les essais sont réalisés à l'aide d'une machine de traction INSTRON 4505, d'une capacité de 100 kN, équipée d'un dispositif d'emboutissage (Figure 3). Le poinçon utilisé est une bille de 2,41 mm de diamètre. Le dispositif d'emboutissage est placé dans une étuve Delta

Design 9023 permettant d'effectuer les essais dans une gamme de températures allant de  $-190^{\circ}\text{C}$  à  $+315^{\circ}\text{C}$ . La gamme des températures comprises entre  $-185^{\circ}\text{C}$  et  $-100^{\circ}\text{C}$  est obtenue à l'aide d'un jet d'azote liquide. Un thermocouple de type K placé à proximité de l'échantillon, dans le dispositif d'emboutissage, permet de contrôler la température de l'essai.



**Figure 3 :** Schéma de principe du dispositif d'emboutissage.

Les disques, d'un diamètre de 9 mm et d'une épaisseur de 550 micromètres, sont prélevés par électro-érosion dans des éprouvettes Charpy V rompues. L'axe normal des disques est orienté dans le sens long (direction principale de forgeage). Ce sens de prélèvement a été choisi de manière à ce que la fissure se propage dans le sens long comme c'est le cas pour

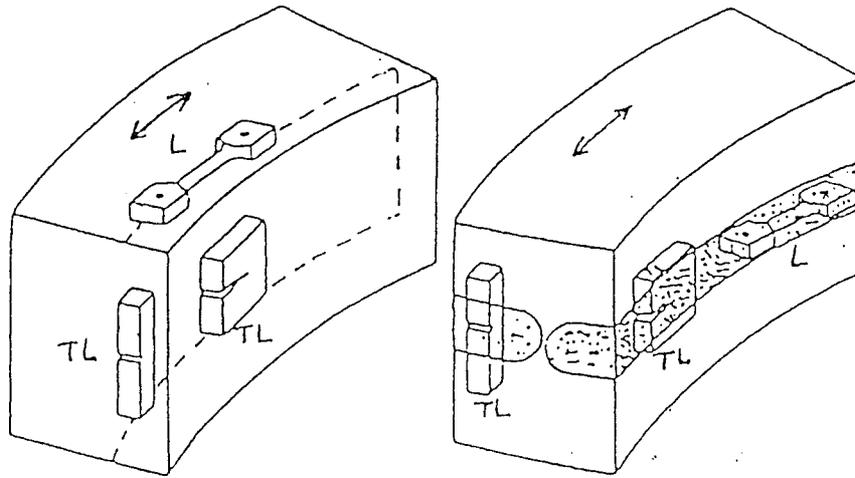
les éprouvettes Charpy (Cf. Ch.II.4.3.1). Les disques sont polis mécaniquement jusqu'à une granulométrie de 4000. Leur épaisseur finale est de 500 +/-5 micromètres.

**Bibliographie de l'Annexe 1**

- <sup>1</sup> J.B.COHEN, A.HURLICH, M.JACOBSON, « A metallographic etchant to reveal temper brittleness in steels », Trans.ASM, Vol. 39, (1946), p.109.
- <sup>2</sup> J.JANOVEC, A.VYROSTKOVA, M.SVOBODA, « Influence of tempering temperature on stability of carbide phases in 2.6Cr-0.7Mo-0.3V Steel with various carbon contents », Met. Trans. A, Vol. 25A, (1994), p.267.
- <sup>3</sup> J.PILLING, N.RIDLEY, « Tempering of 2.25 Pct Cr-1 Pct Mo Low Carbon Steels », Met. Trans. A, Vol. 13A, (1982), p.557.
- <sup>4</sup> K.W.ANDREWS, H.HUGHES, D.J.DYSON, « Constitution diagrams for Cr-Mo-V steels », Journal of The Iron Institute, (mai 1972), p.337.
- <sup>5</sup> B.WEISS, R.STICKLER, « Phase Instabilities During High Temperature Exposure of 316 Austenitic Stainless Steel », Met. Trans. A, Vol. 3A, (1972), p.851.
- <sup>6</sup> H.WADA, « Thermodynamic properties of carbides in 2.25Cr-1Mo steel at 985 K », Met. Trans. A, Vol. 17A, (1986), p.1585.
- <sup>7</sup> M.H.MATHON, « Etude de la précipitation et des mécanismes microscopiques de durcissement sous irradiation dans les alliages ferritiques dilués », Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud, (1995).
- <sup>8</sup> O.GLATTER, « Determination of particle-size distributions functions from small-angle scattering data by means of the indirect transformation method », J. of Appl. Cryst., Vol.13, (1980), p.7.
- <sup>9</sup> R.MAY, V.NOWOTNY, « Distance information derived from neutron low-q scattering », J. of Appl. Cryst., Vol.22, (1989), p.231.
- <sup>10</sup> G.ROUSSELIER, « Traitement statistique des résultats des essais de résilience KV pour le tracé des courbes de transition, de cristallinité et d'expansion latérale », Note EDF: HC PV D. 384 MAT/T.43, (1977).
- <sup>11</sup> M.SUZUKI et al., « Estimation of toughness degradation by microhardness and small punch tests », Small Specimens Test Techniques, ASTM STP 1204, (1993), p.217.
- <sup>12</sup> M.SUZUKI et al., « Evaluation of toughness degradation by small punch (Sp) tests for neutron-irradiated 2.1/4Cr-1Mo steel », J. of Nuclear Materials, Vol.179-181, (1991), p.441.

## ANNEXE 2

### SCHEMAS DE PRELEVEMENT DES EPROUVETTES DE TRACTION ET DE RESILIENCE



Métal de base ferritique

Métal fondu

- L = circumferential direction of forging,  
main forging direction
- T = axial direction of forging
- S = thickness direction

