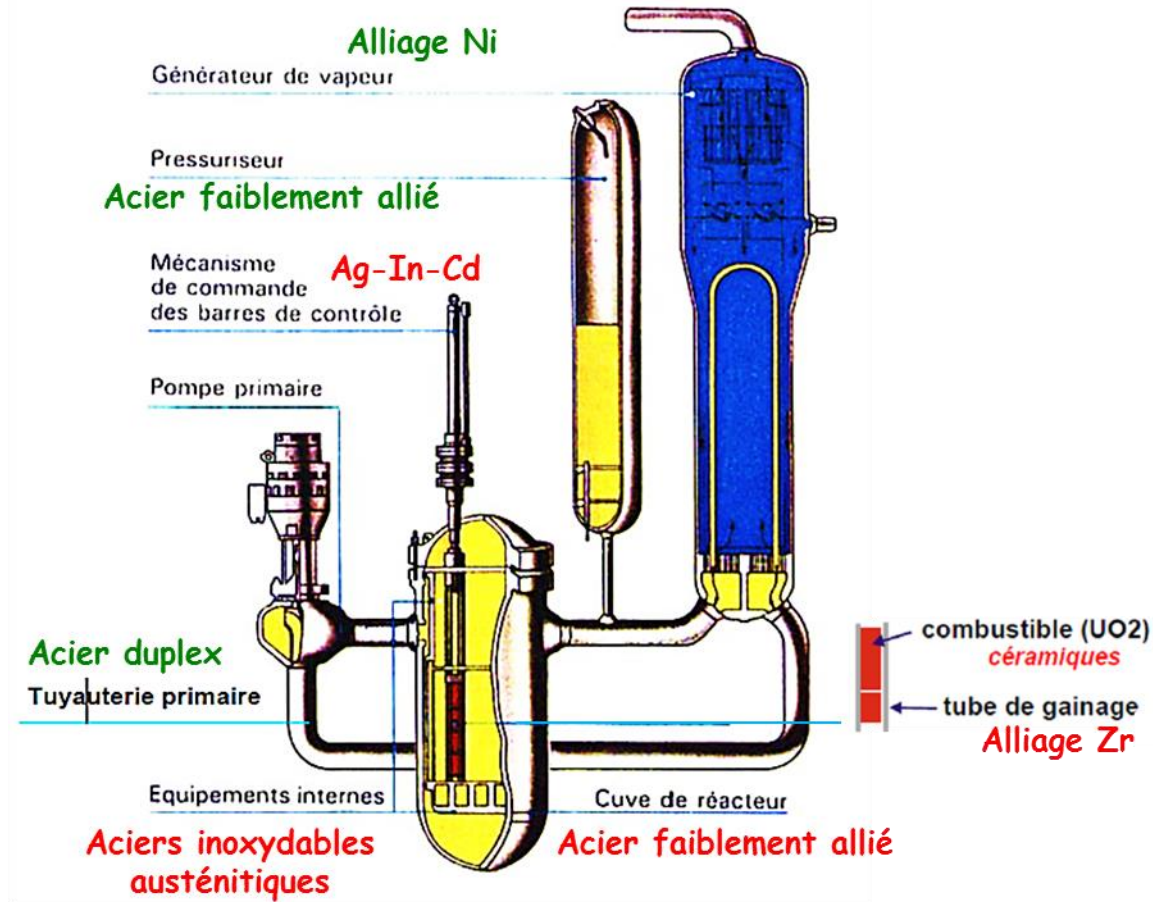


# Transformations sous irradiation d'alliages métalliques d'intérêt industriel

C. Pareige, B. Radiguet, A. Etienne, P. Pareige

GPM – UMR 6634 CNRS -Université et INSA de Rouen Normandie

# Contexte : Vieillessement des matériaux sous irradiation



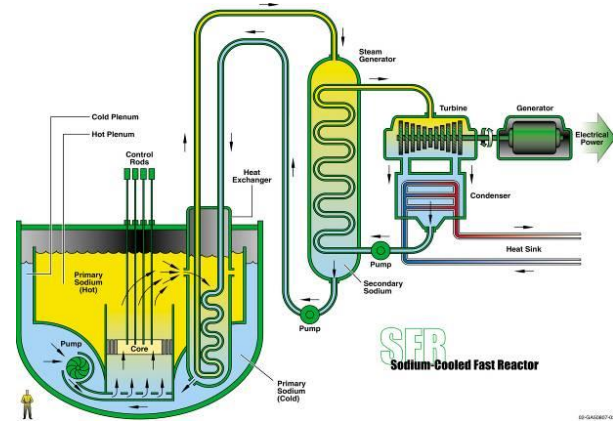
Vieillessement thermique  
**Vieillessement sous irradiation**  
Sollicitation mécanique  
Milieu corrosif

Comprendre,  
anticiper, apporter  
des solutions

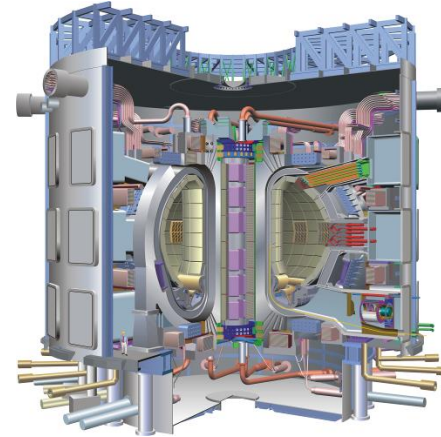
↪ Durcissement, fragilisation, gonflement, corrosion sous contrainte, fluage...

# Contexte : Développement de nouveaux matériaux

## Génération IV (RNRs, HT)



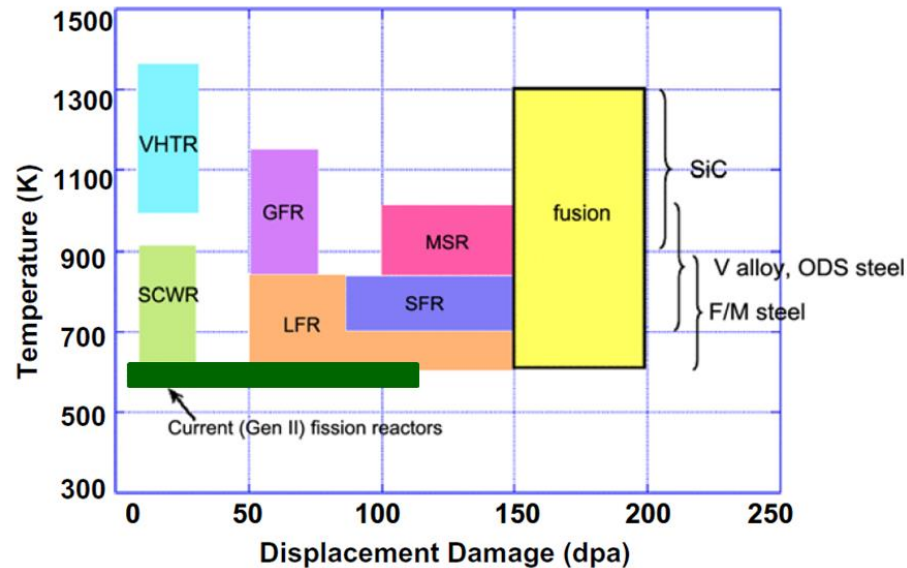
## Fusion (ITER, DEMO)



Températures et doses très élevées

Développement de nouveaux matériaux

(aciers, alliages réfractaires, céramiques...)



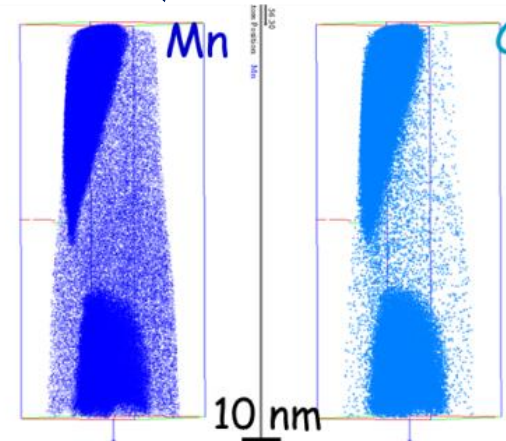
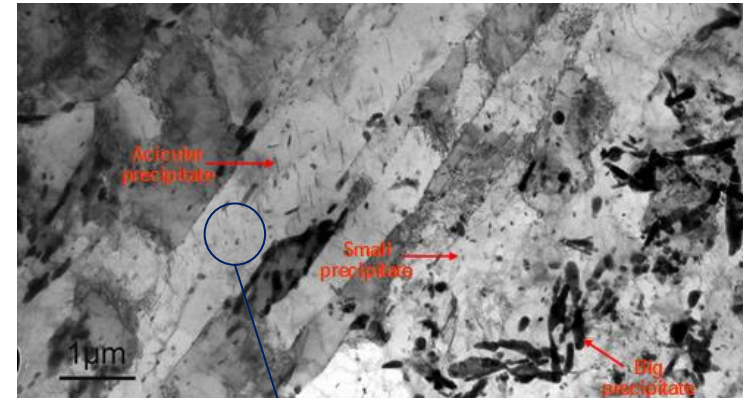
- Comprendre et anticiper l'évolution des propriétés sous irradiation
- Développer de nouveaux matériaux plus résistants
- **Caractériser la microstructure et son évolution car les propriétés mécaniques dépendent de la microstructure**

Composant (m)



← Propriétés  
contrôlées par →

Microstructure ( $\mu\text{m}$  - nm)



# Plan

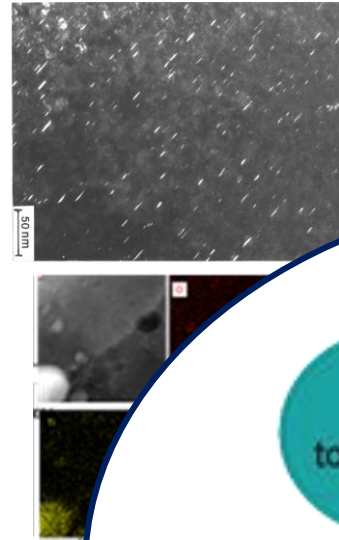
I – Genesis : plateforme de caractérisation microstructurale

II – Effets d'irradiation dans les métaux

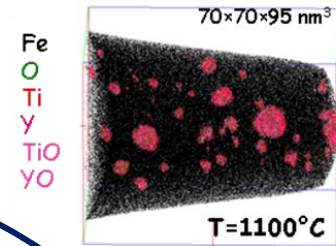
III – Exemple 1 : Aciers de cuve des centrales de génération II

IV – Exemple 2 : Aciers de structure pour la génération IV – irradiations modèles

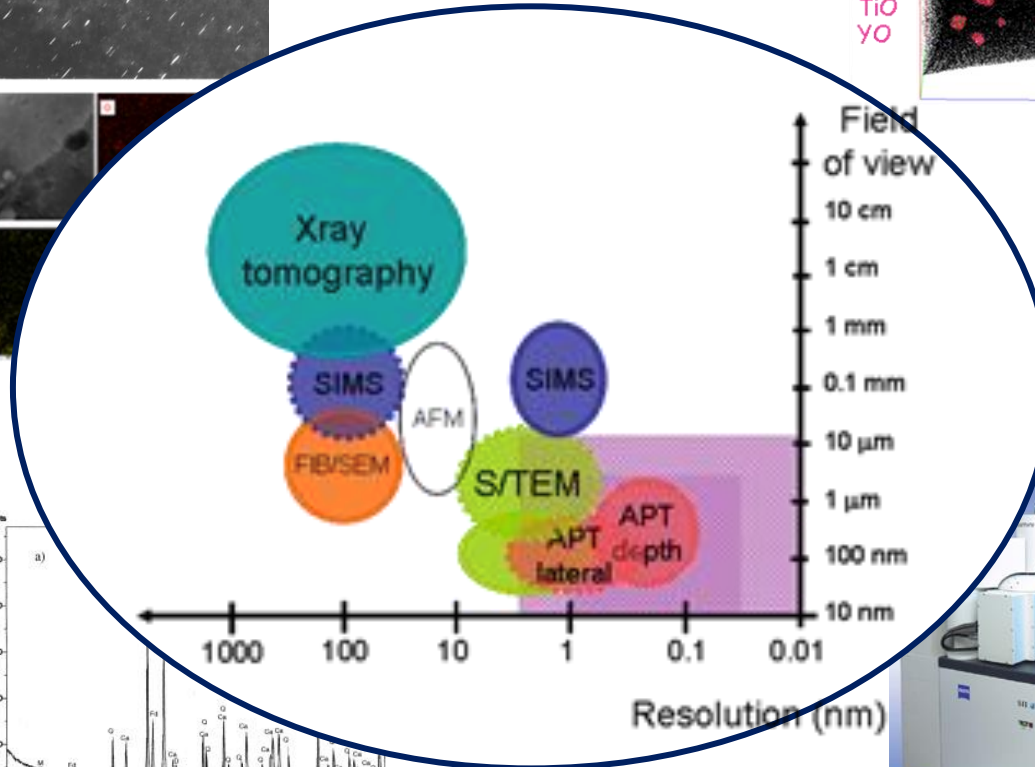
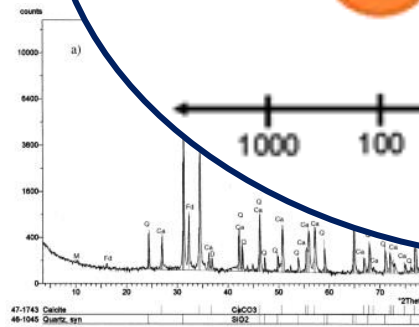
## Microscopie électronique en transmission



## Sonde atomique tomographique



## Diffraction des RX



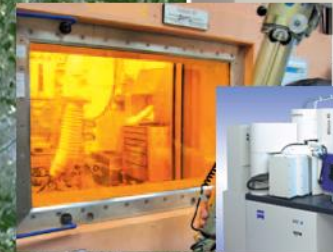
## Microscope électronique à balayage + FIB



Challenge : observer des matériaux actifs à l'échelle nanométrique



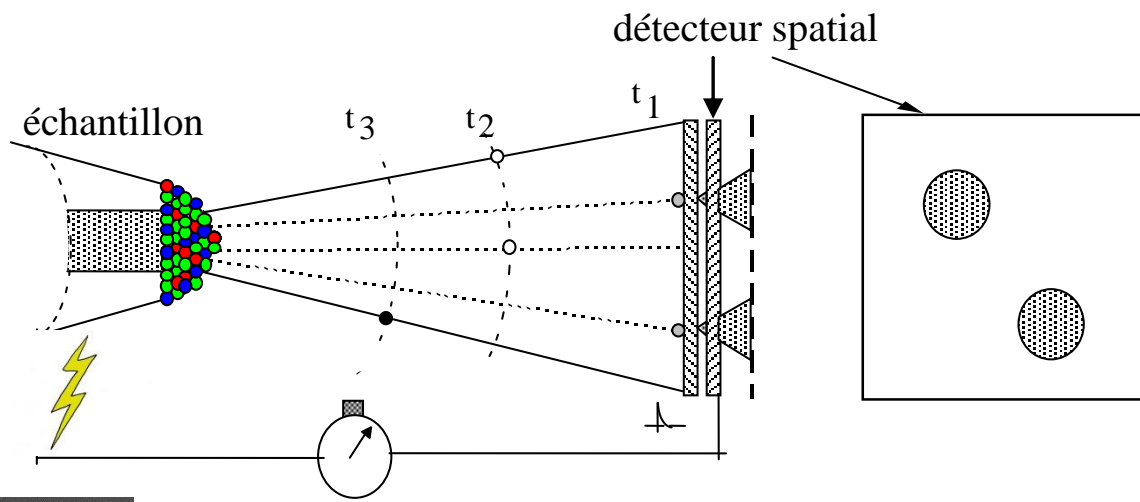
Détecteur GIF



Caen  
Verres  
Céramiques  
Non actifs

Rouen  
Métaux  
Verres  
Céramiques  
Actifs (<200 MBq)

Saclay  
Métaux  
Très actifs  
Cellules blindées



spectrométrie de masse à temps de vol

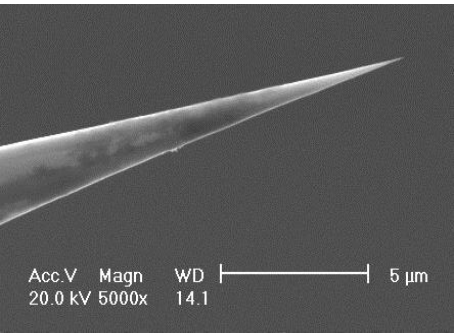
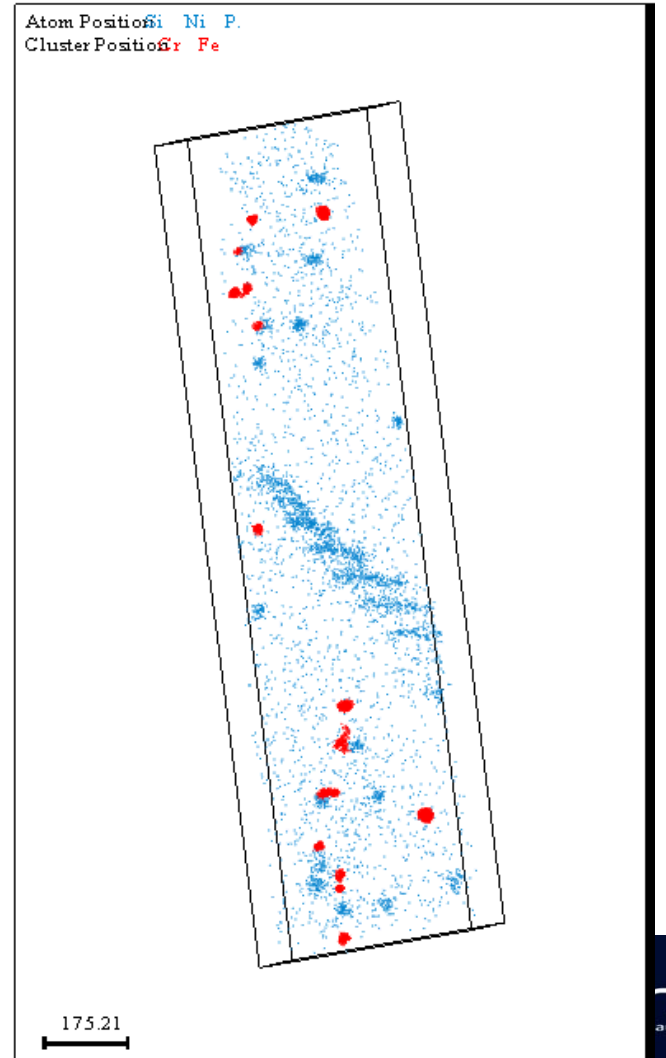


Nature chimique des atomes

Position des ions évaporés sur le détecteur



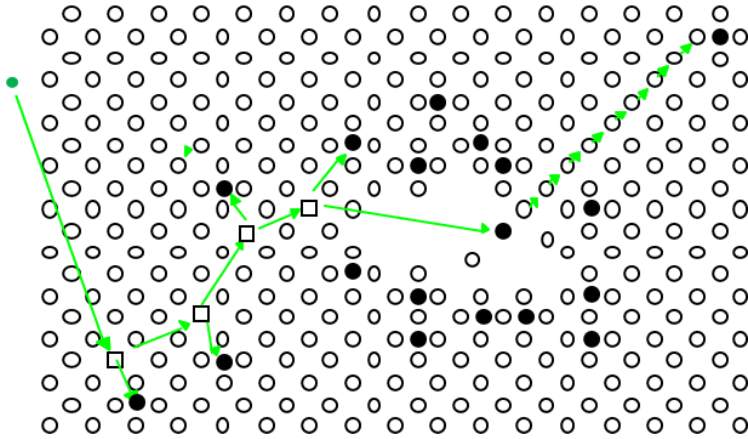
Position des atomes dans le matériaux



Radius of curvature inferior at 100 nm

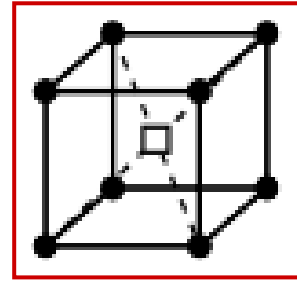


## Origine du vieillissement sous irradiation

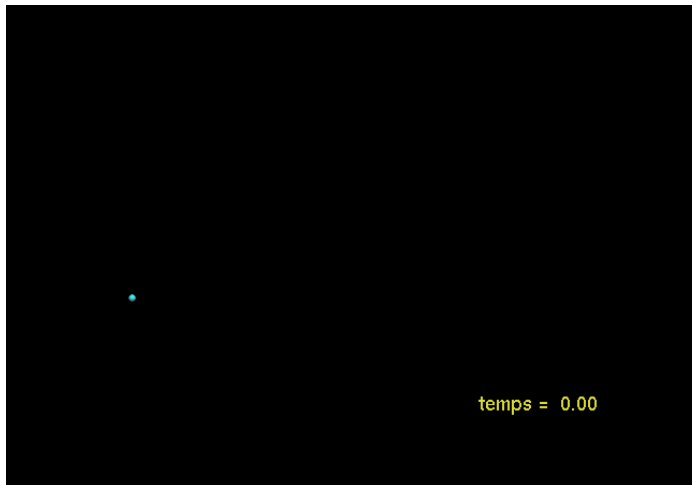
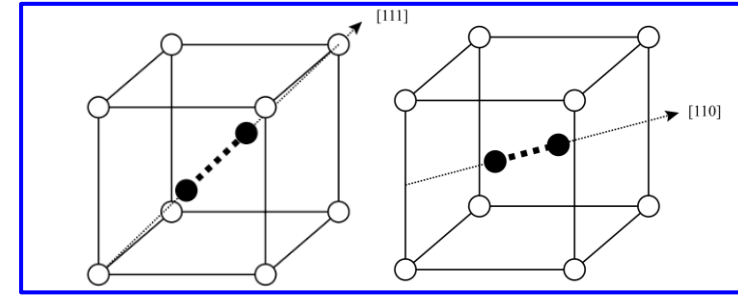


## Défauts ponctuels

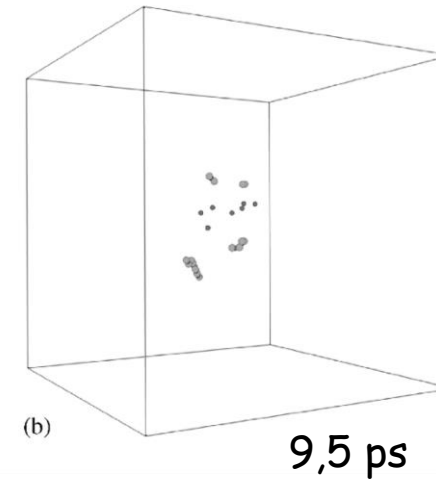
*Lacune*



*Interstitial*

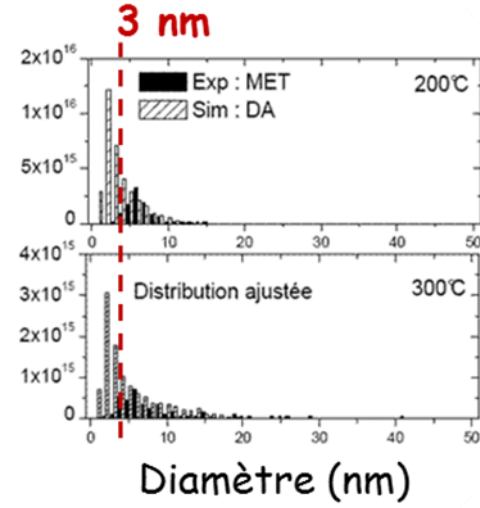
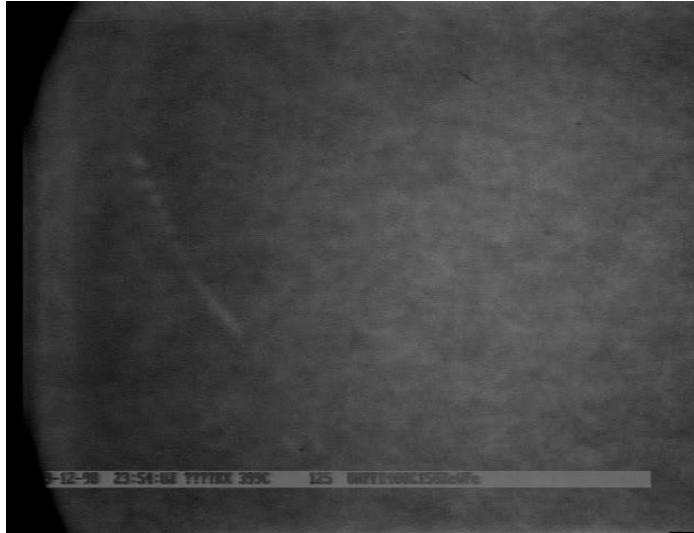


Courtesy J. Dalatorre, CEA

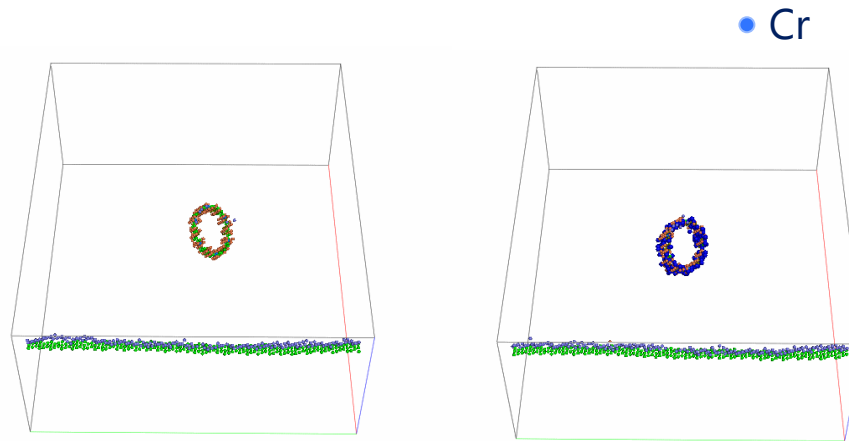
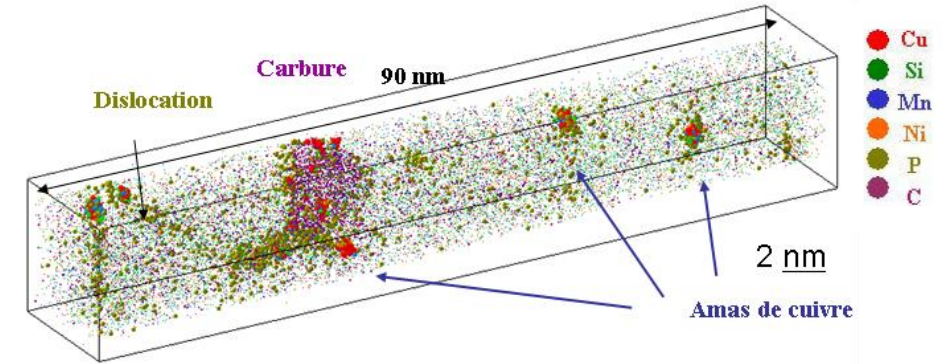


Collision balistique → défauts ponctuels en excès + amas de défauts

## Amas de défauts ponctuels

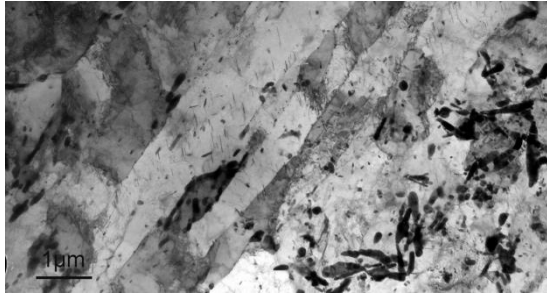


## Précipitation induite/accélérée



Ligne de dislocation

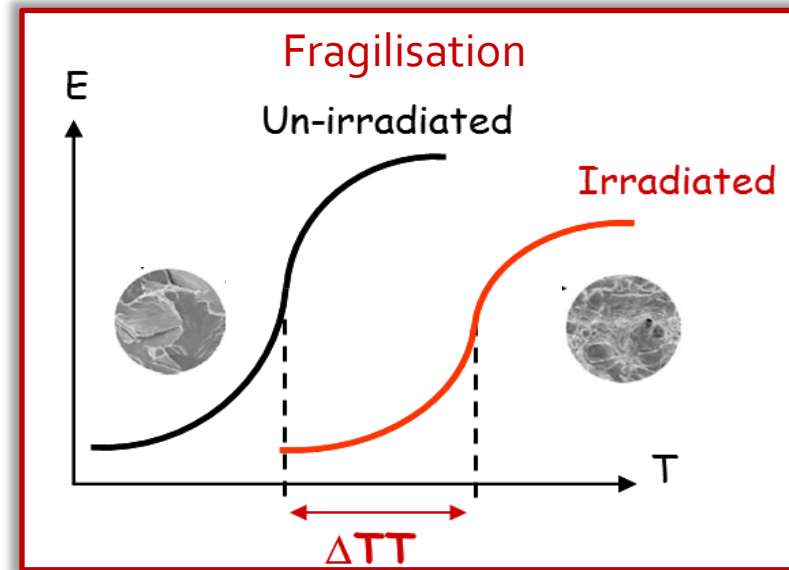
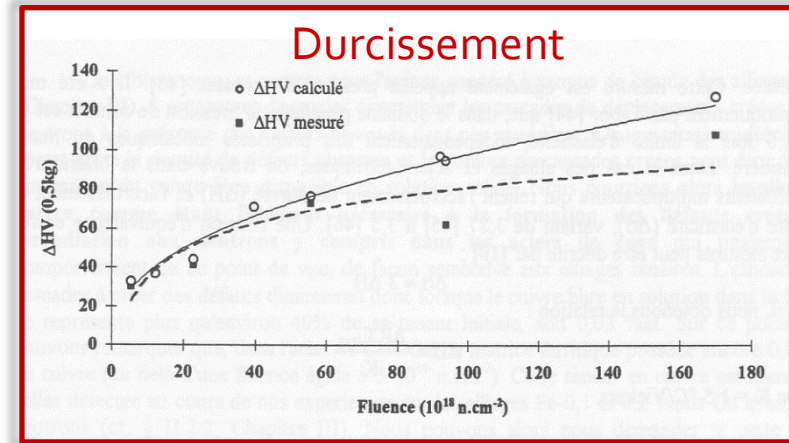
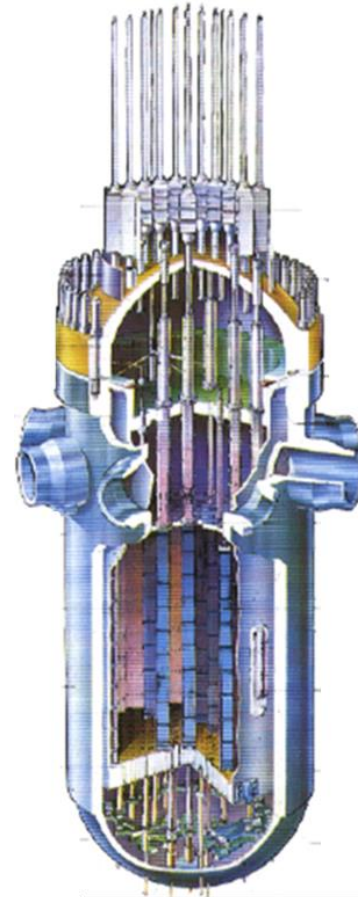
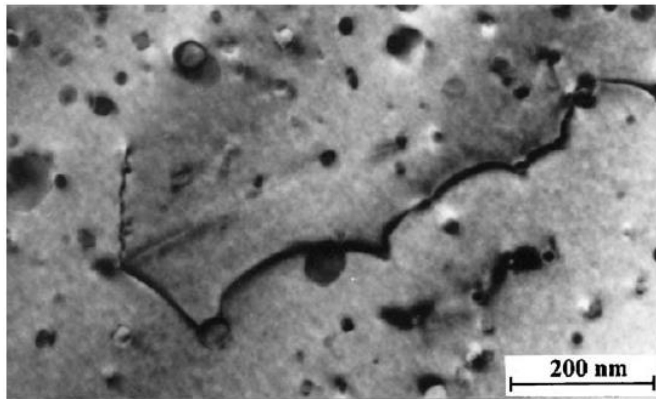
16MND5 (A508-cl3)



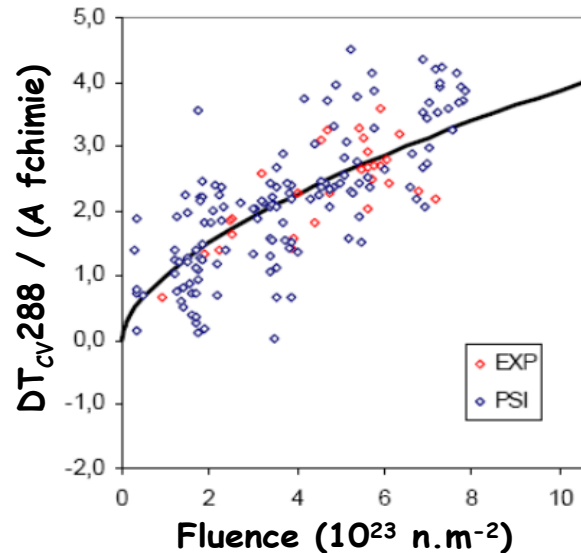
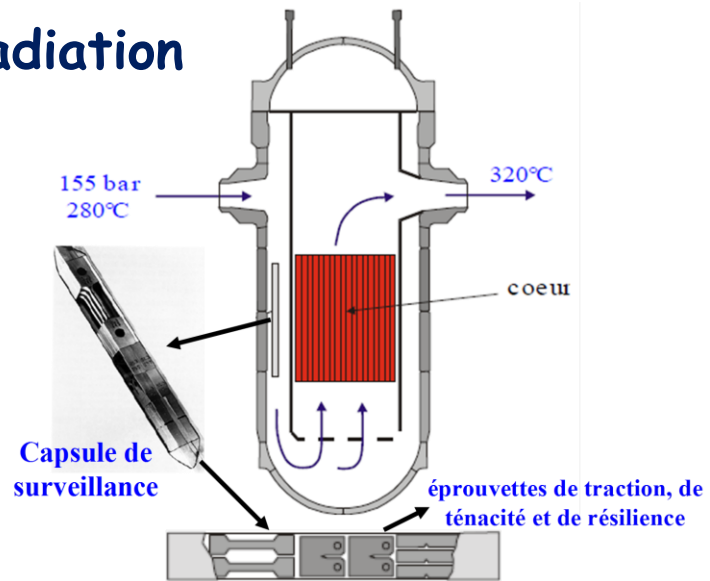
Irradiation aux neutrons

$T \sim 290^{\circ}\text{C}$

$\phi \sim 0.7 \times 10^{15} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$



## Programme de surveillance de l'irradiation



### Formule de prévision de la fragilisation (EDF)

*Todeschini et al, 2008*

$$\Delta TT = A \cdot (1 + \alpha_p \cdot (P - P^*)_+ + \alpha_{Cu} \cdot (Cu - Cu^*)_+ + \alpha_{Ni} \cdot Ni^2 \cdot Cu) \cdot \Phi^n$$

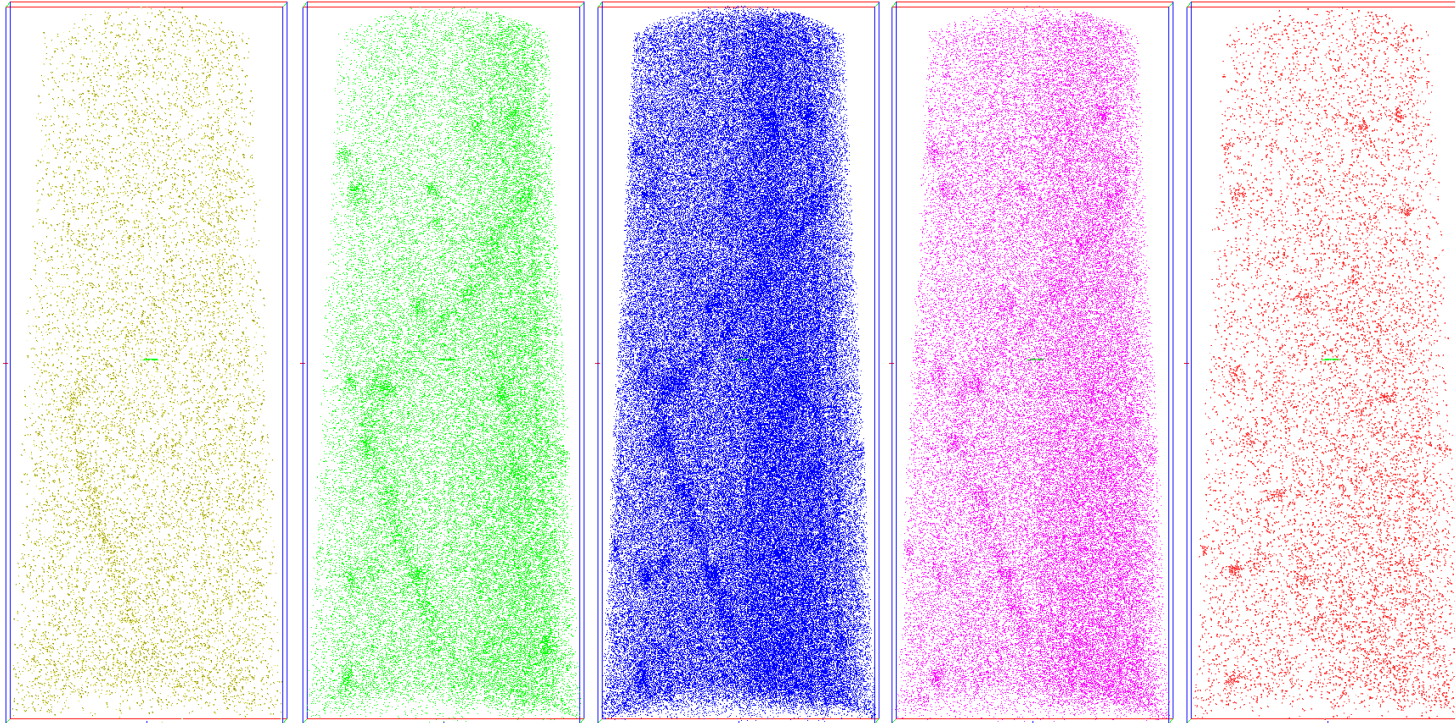
avec  $P^* = 0.008\%$  et  $Cu^* = 0.08\%$

**Validation/amélioration de la formule de prévision à partir des données microstructurales**

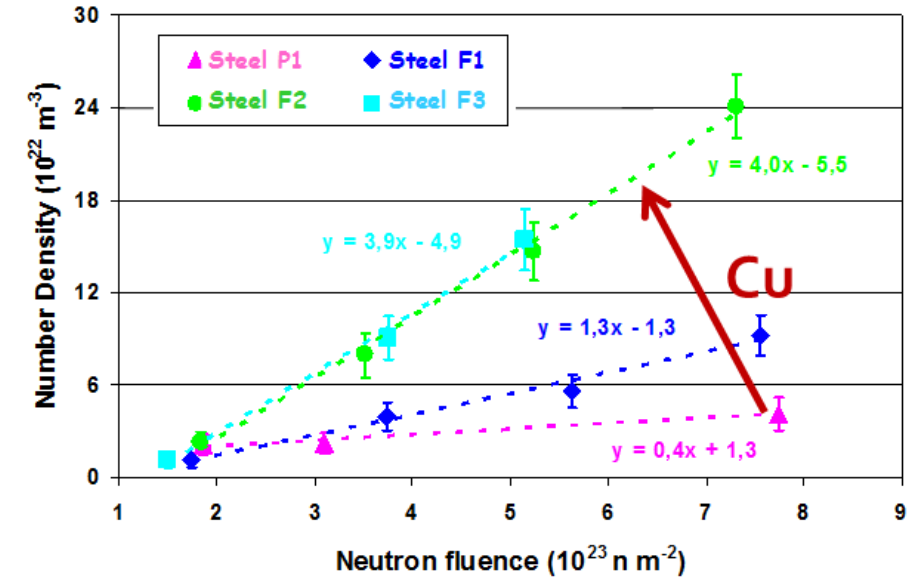
## Etude par sonde atomique tomographique

P Si Mn Ni Cu

52×52×135 nm<sup>3</sup>



$$\Delta TT = A \cdot (1 + a_p \cdot (P - P^*) + a_{Cu} \cdot (Cu - Cu^*) + a_{Ni} \cdot Ni^2 \cdot Cu) \cdot \Phi^n$$

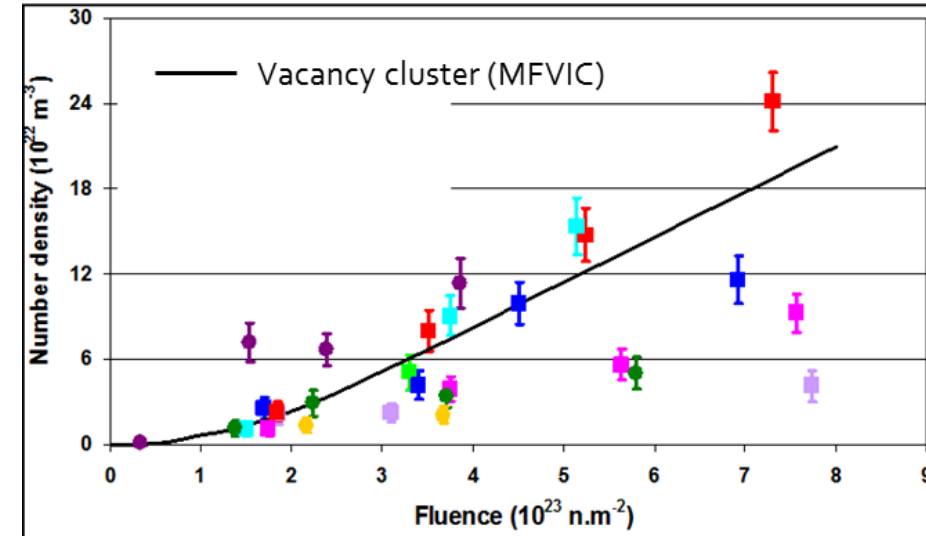
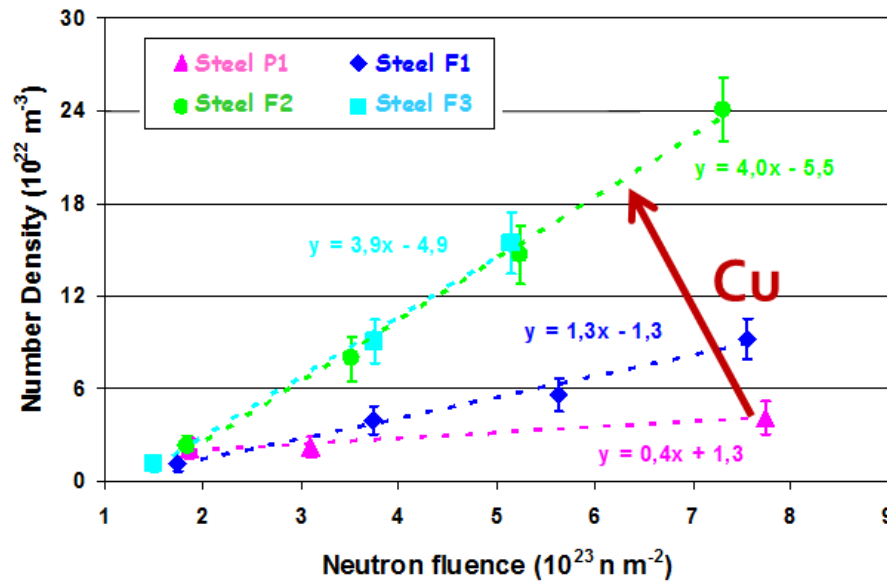


- ⇒ Plus la concentration en Cu est élevée, plus la densité augmente
- ⇒ Effet Cu sans seuil
- ⇒ Plus la dose est élevée, plus la densité augmente

## Identification - compréhension des mécanismes

Pourquoi ces clusters se forment alors que la thermodynamique ne le prévoit pas ?

### Expérience et modélisation



Ségrégation induite sur les amas lacunaires

# IV - Aciers de structure pour les centrales de génération IV - irradiations modèles

**ODS steels + alliages ferritiques martensitiques** : candidats comme matériaux de structure pour la GEN IV et les réacteurs à fusion.

Problèmes clés :

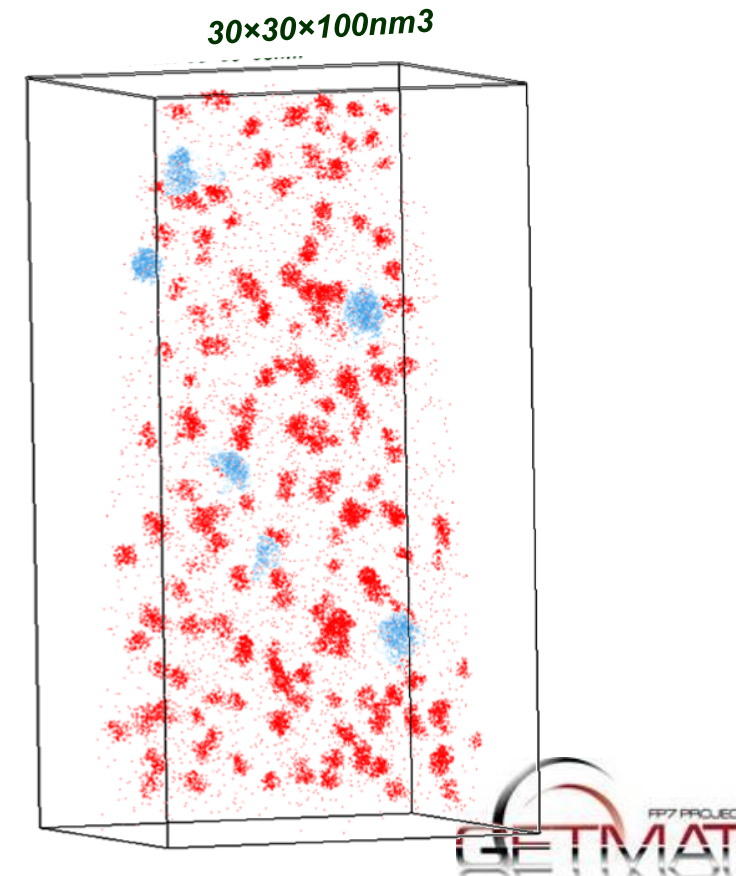
- **Fragilisation à basse température**
- Fluage sous irradiation

**Le Cr et les impuretés** ont un effet important car ils forment des particules nanométriques sous irradiation. **Il faut comprendre comment ces objets se forment et le rôle des différentes espèces chimiques.**

**Irradiations aux neutrons :**

- Très coûteuses
- Difficiles d'accès
- Très longues
- Ne permettent pas de jouer sur les conditions

Cr  
P  
Si  
Ni



**Fe-Cr GETMAT model alloys**

Dose : 0.6 dpa

Temperature: 300°C

Damage rate :  $7.10^{-7}$  dpa/s

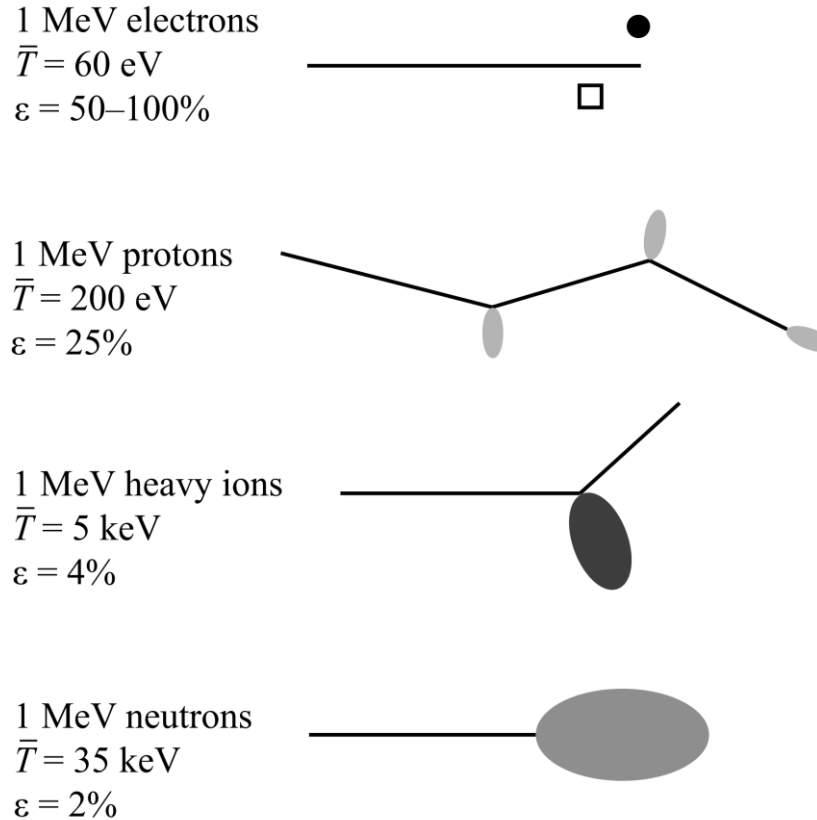


**Besoin de mener des irradiations modèles via des particules chargées**

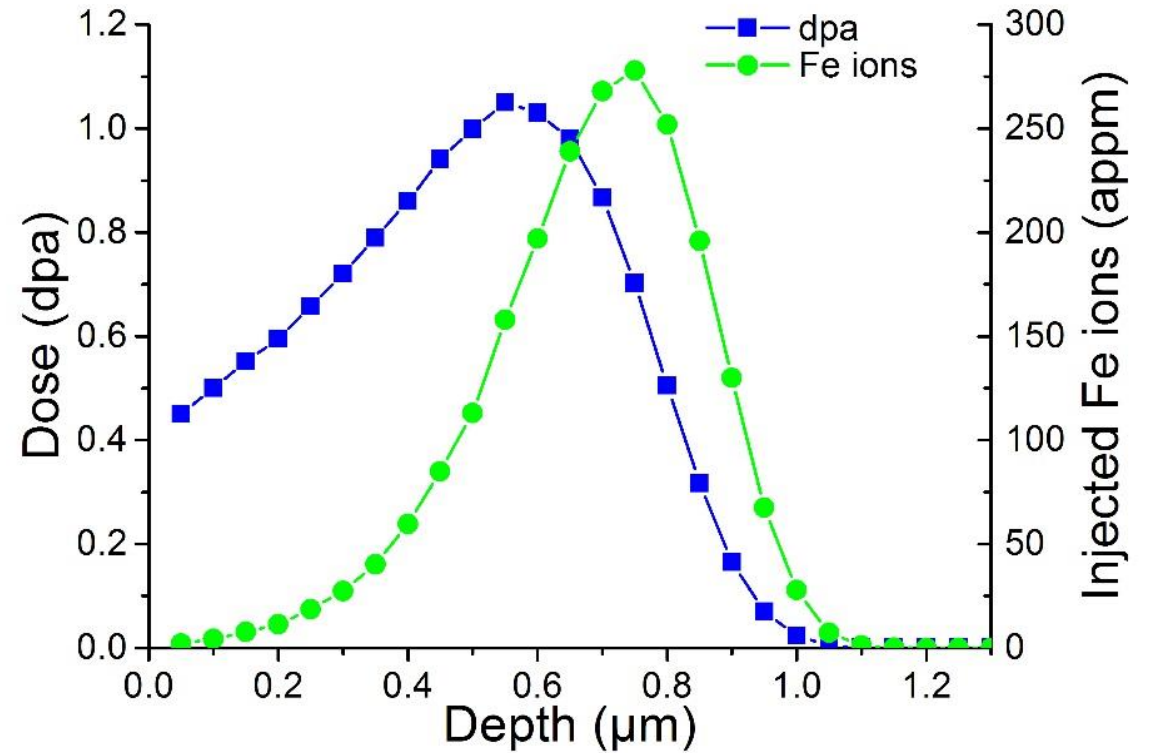
# IV - Aciers de structure pour les centrales de génération IV - irradiations modèles

Mais différence de morphologie du dommage ...

... différence de taux de dommage...  $10^{-7}$  dpa/s versus  $10^{-5}$ -  $10^{-3}$  dpa/s.



... injection d'atomes ...

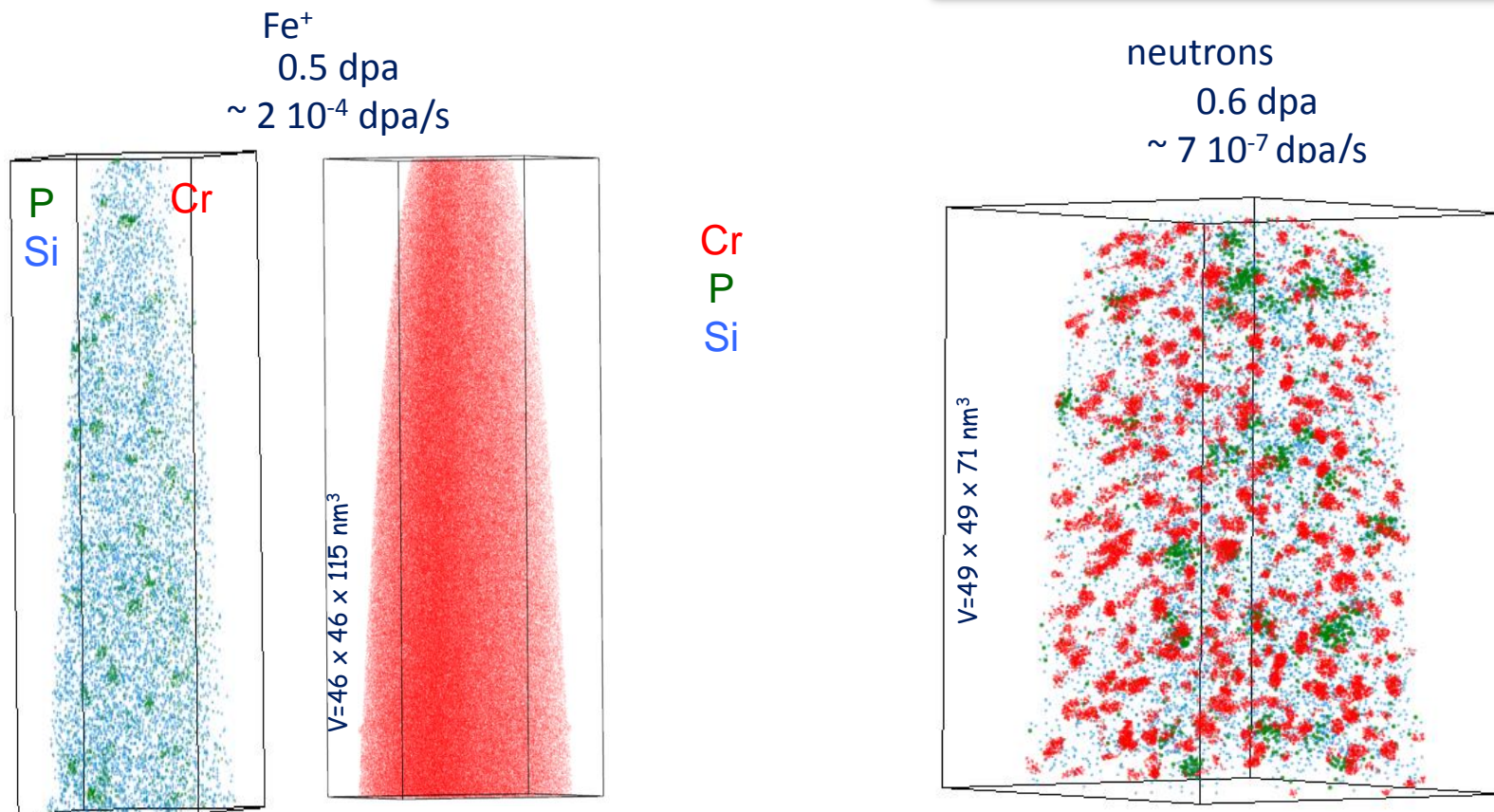




# IV - Aciers de structure pour les centrales de génération IV - irradiations modèles

Et cela ne donne pas toujours la même microstructure

- Pas de particules  $\alpha'$  sous irradiation aux ions
- Les clusters d'impuretés apparaissent dans les deux cas



Fe-12%Cr-NiSiP - 300°C

**Pourquoi ?**

- Différence de taux de créations de DP?
- Fe injecté ?
- Effet de flux ?
- Dissolution balistique ? ...

# IV - Aciers de structure pour les centrales de génération IV - irradiations modèles

Fe<sup>2+</sup> 2MeV irradiation – JANNuS Saclay

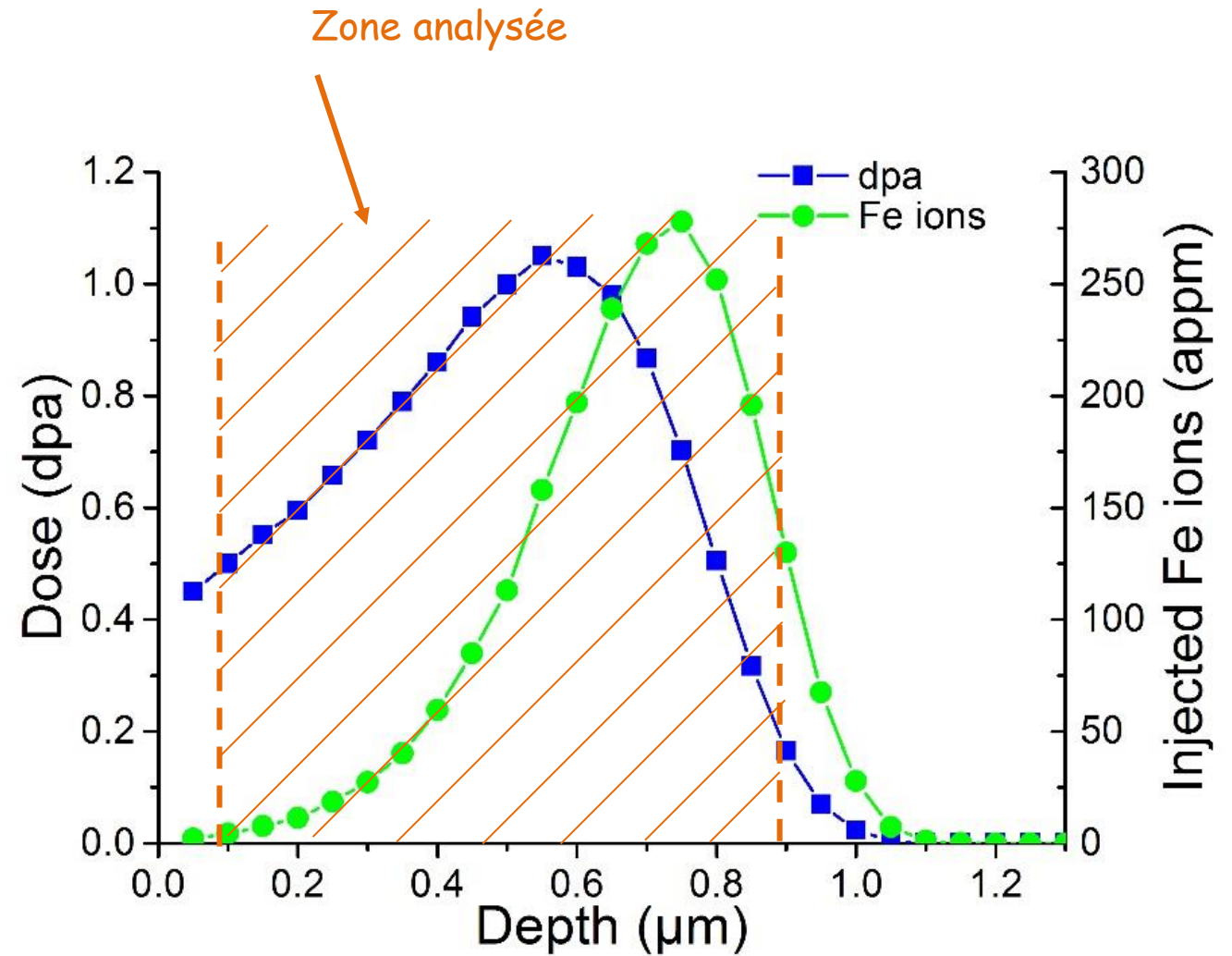
Damage rate:  $\approx 5.2 \cdot 10^{-5}$  dpa/s at 375 nm

Temperature: 300°C

Thèse : O. Tissot

Collab. CEA : E. Meslin, J. Henry

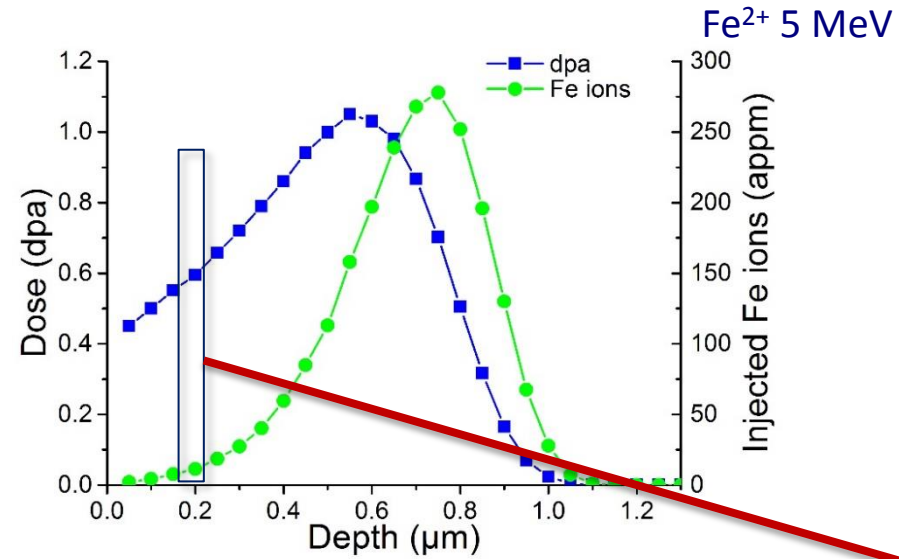
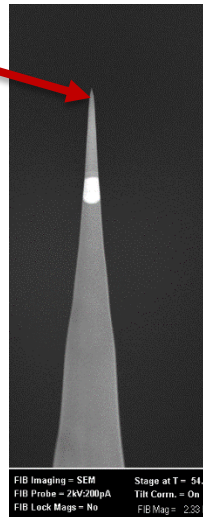
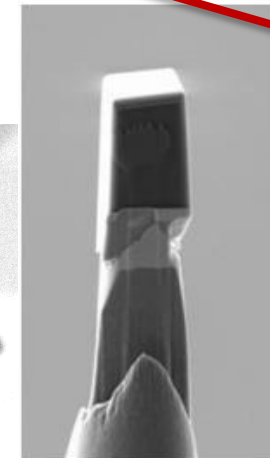
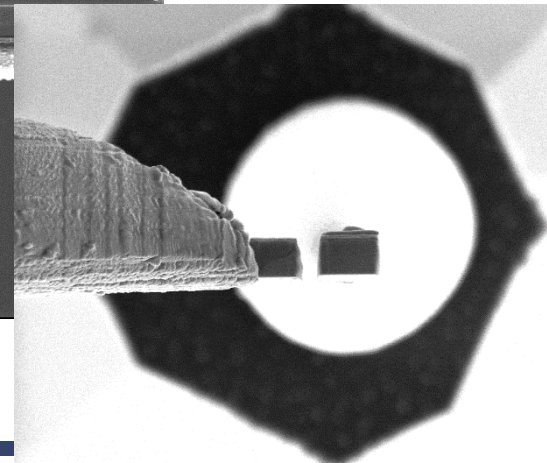
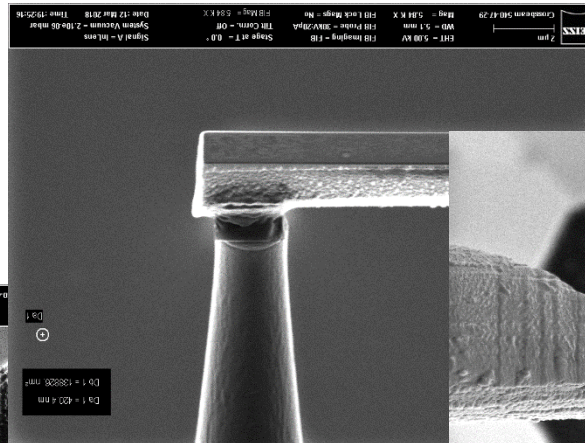
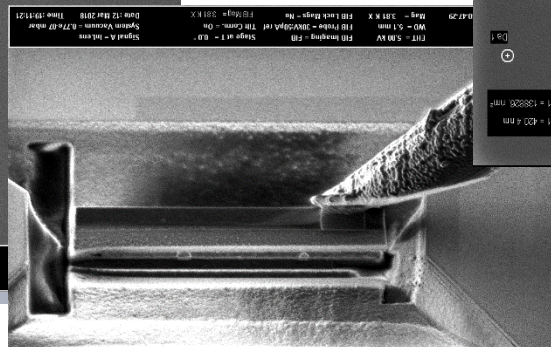
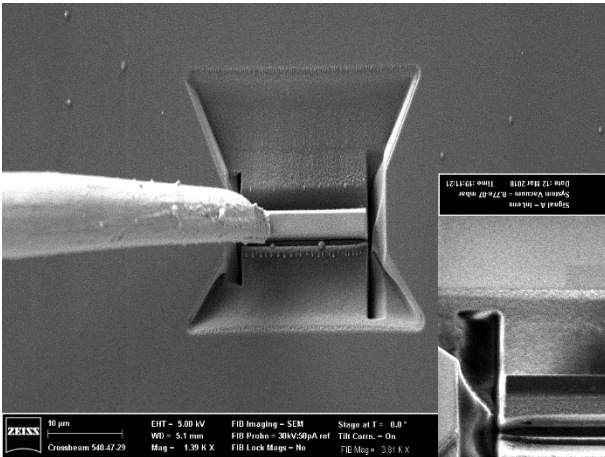
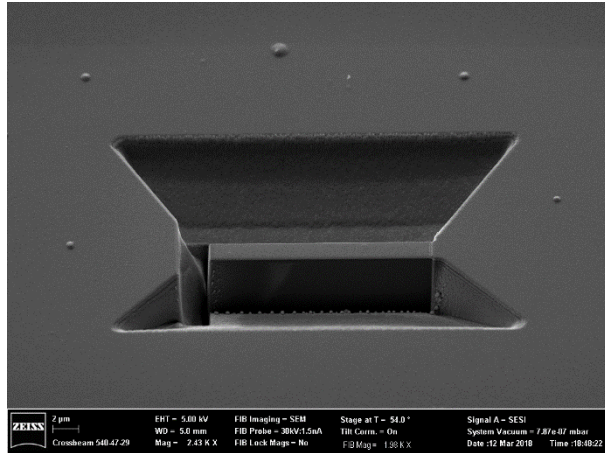
CSNSM : B. Décamps,



O. Tissot et al., Mater. Res. Lett 2 (2017) 117-123

# IV - Aciers de structure pour les centrales de génération IV - irradiations modèles

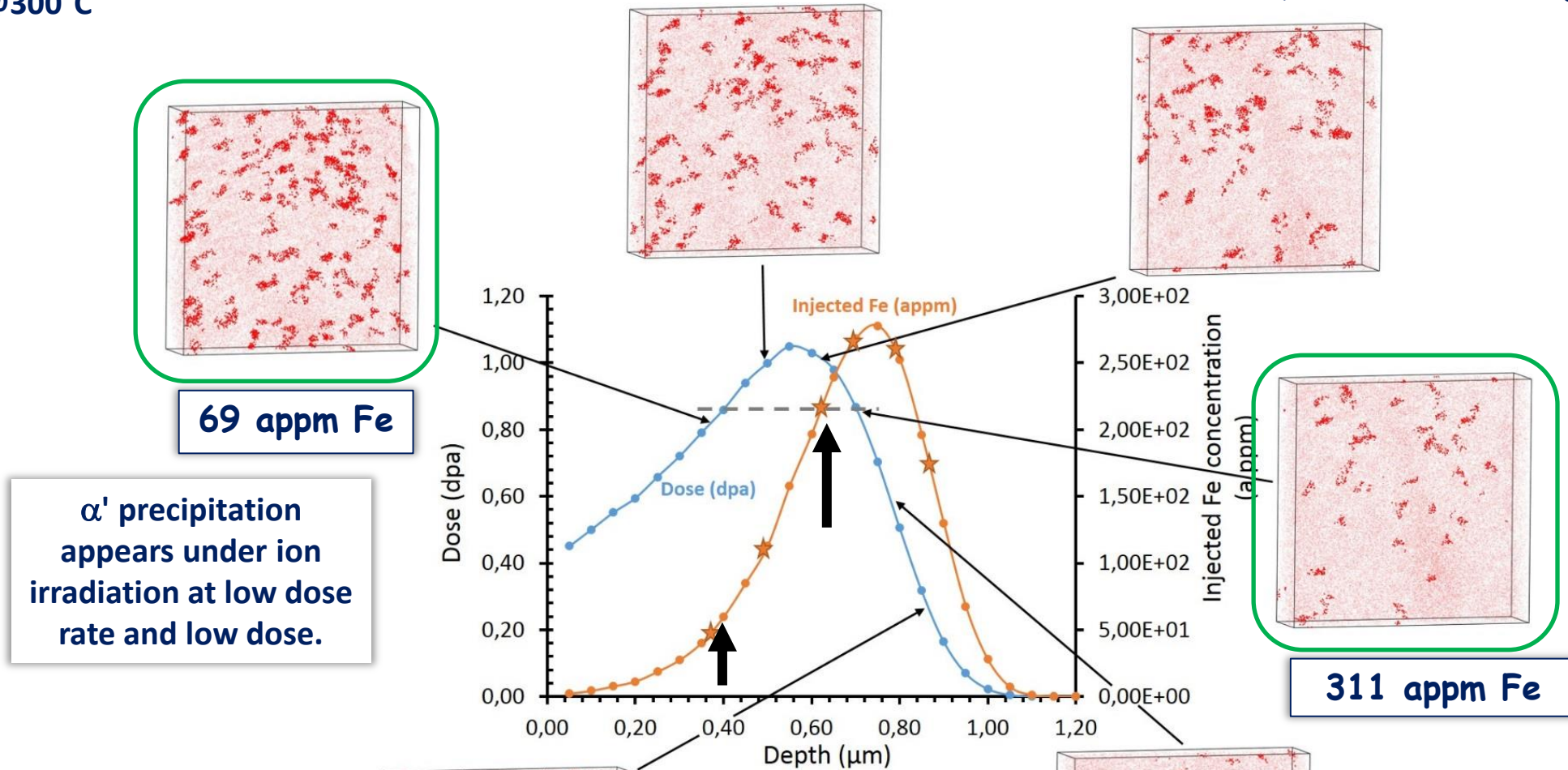
Zone doit être sélectionnée par  
MEB-FIB + usinage annulaire



# IV - Aciers de structure pour les centrales de génération IV - irradiations modèles

Fe-15at.%Cr@300°C

O. Tissot et al., Mater. Res. Lett 2 (2017) 117-123



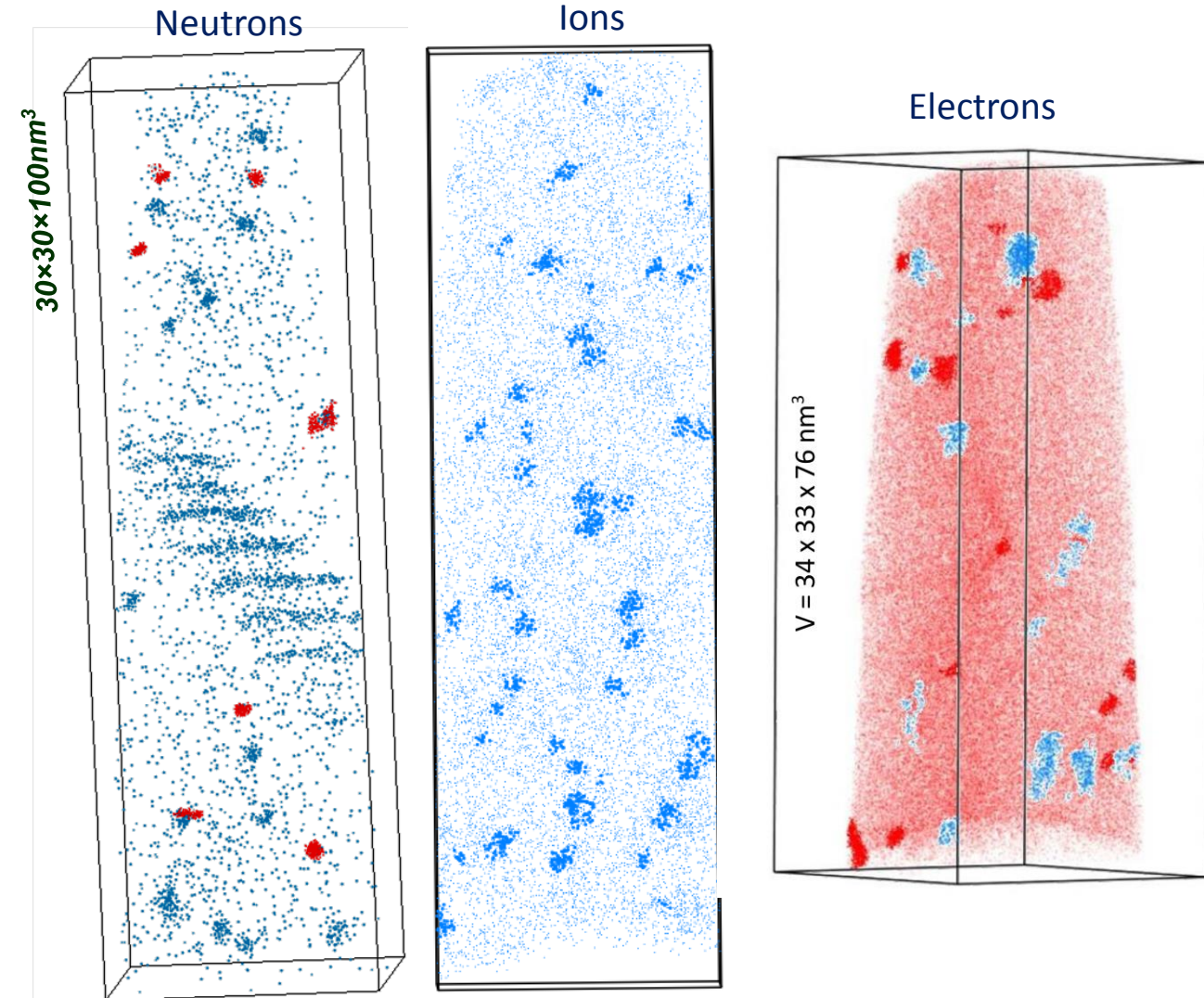
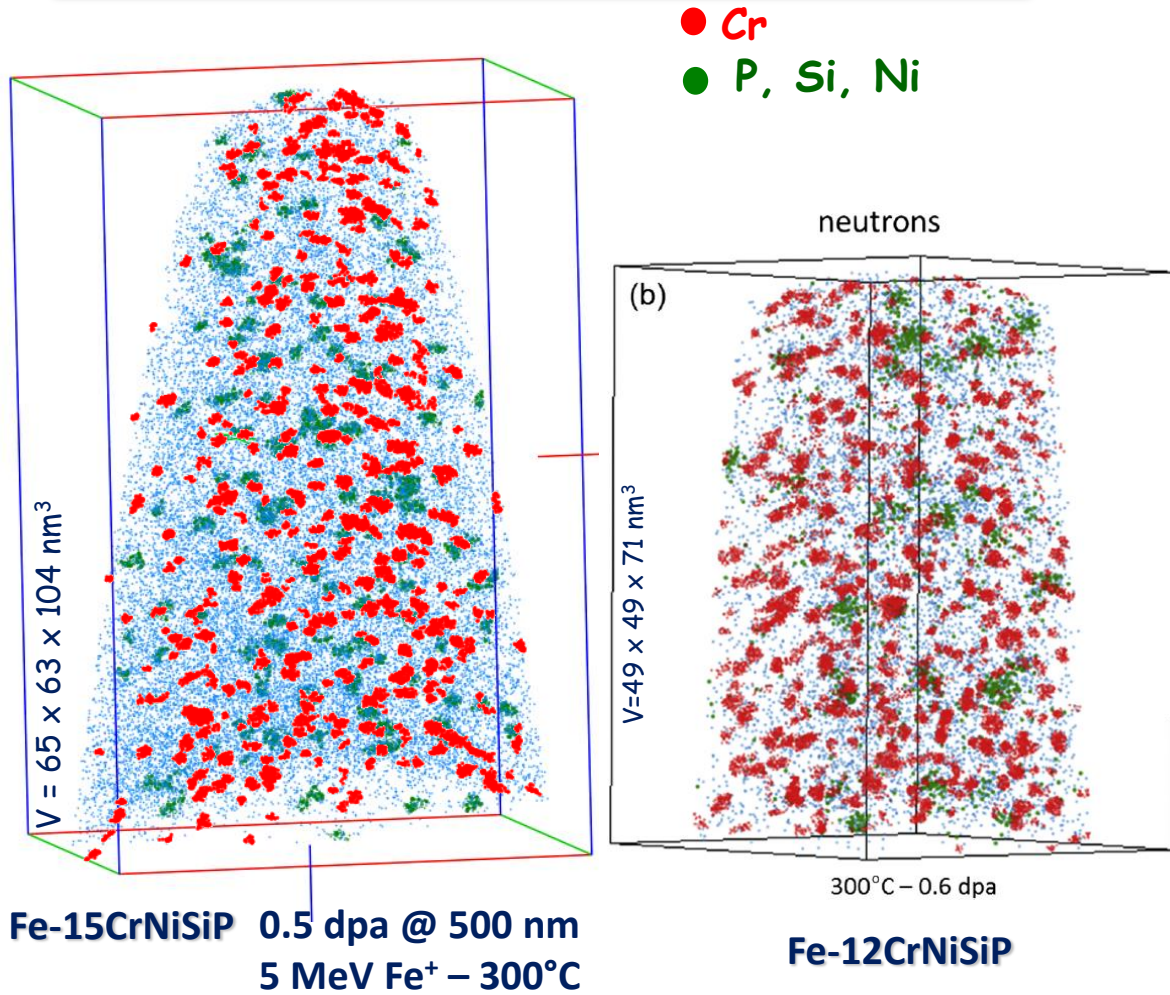
$X_{Cr} > 28at. \%$

$V = 40 \times 40 \times 10 \text{ nm}^3$

**Pas la même microstructure à la même dose  $\Rightarrow$  influence des interstitiels injectés**

# IV - Aciers de structure pour les centrales de génération IV - irradiations modèles

Les deux familles de clusters sont observées pour la première fois dans les deux cas.



Mais différences quantitatives (concentration, densité)

Fe-9CrNiSiP

# IV - Aciers de structure pour les centrales de génération IV - irradiations modèles



1 MeV High Voltage Electron Microscope (HVEM) – CEA Saclay:

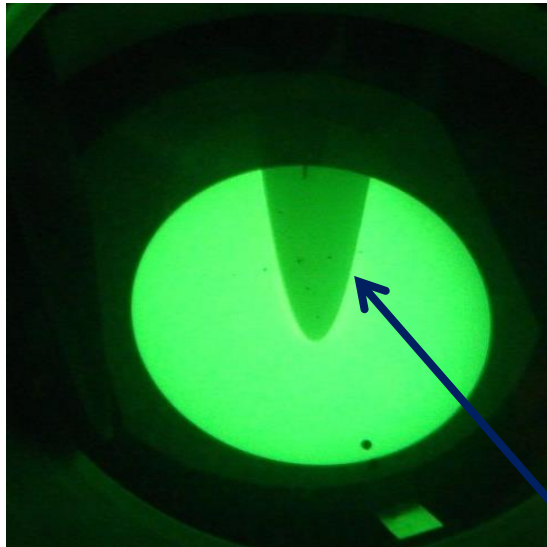
Dose rate:  $4.10^{-5}$  dpa/s

Dose: 0.012 – 0.7 dpa

Temperature: 300°C

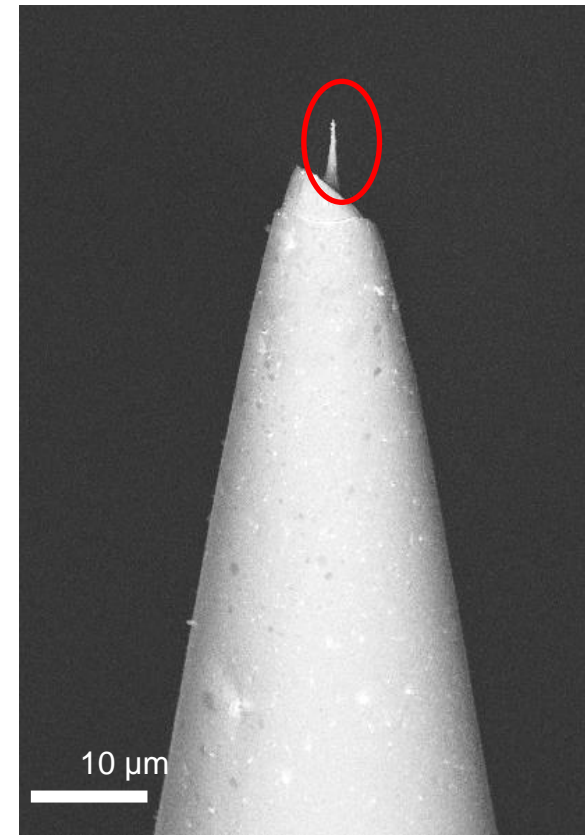
Fe15Cr

Pre-APT needle in HVEM



Tip with 1  $\mu$ m radius

APT Tip after annular milling (FIB)

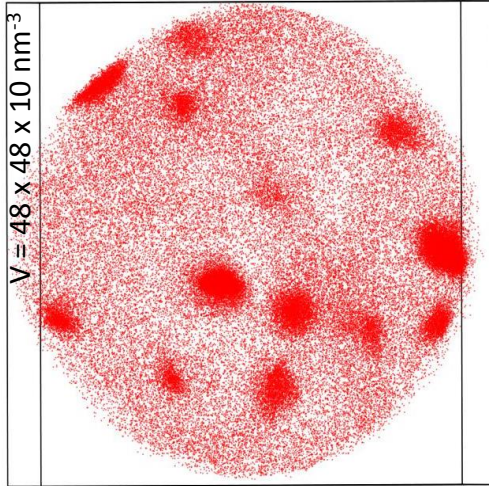


Collab. CEA : O. Tissot, E. Meslin, J. Henry  
CSNSM : B. Décamps

# IV - Aciers de structure pour les centrales de génération IV - irradiations modèles

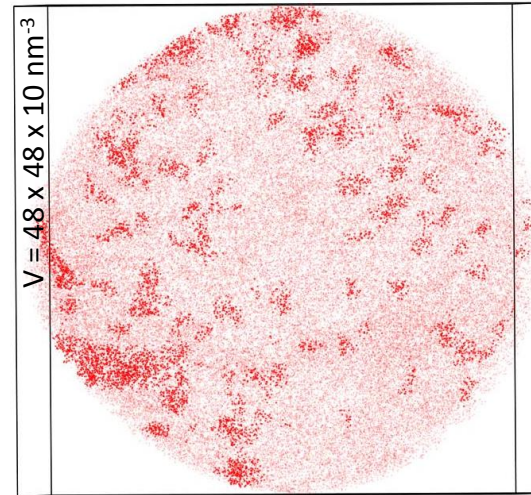
## Fe-15at.%Cr@300°C comparaison entre ions – électrons et neutrons:

**0.7dpa** - électrons (5h)



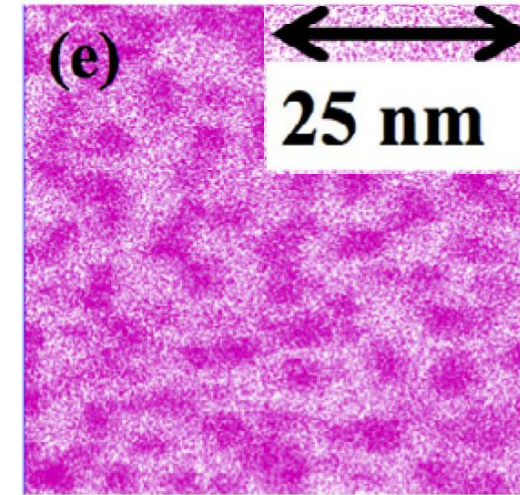
$\sim 4 \cdot 10^{-5}$  dpa/s

**Fe<sup>2+</sup> (4.30 h) 0.8 dpa**



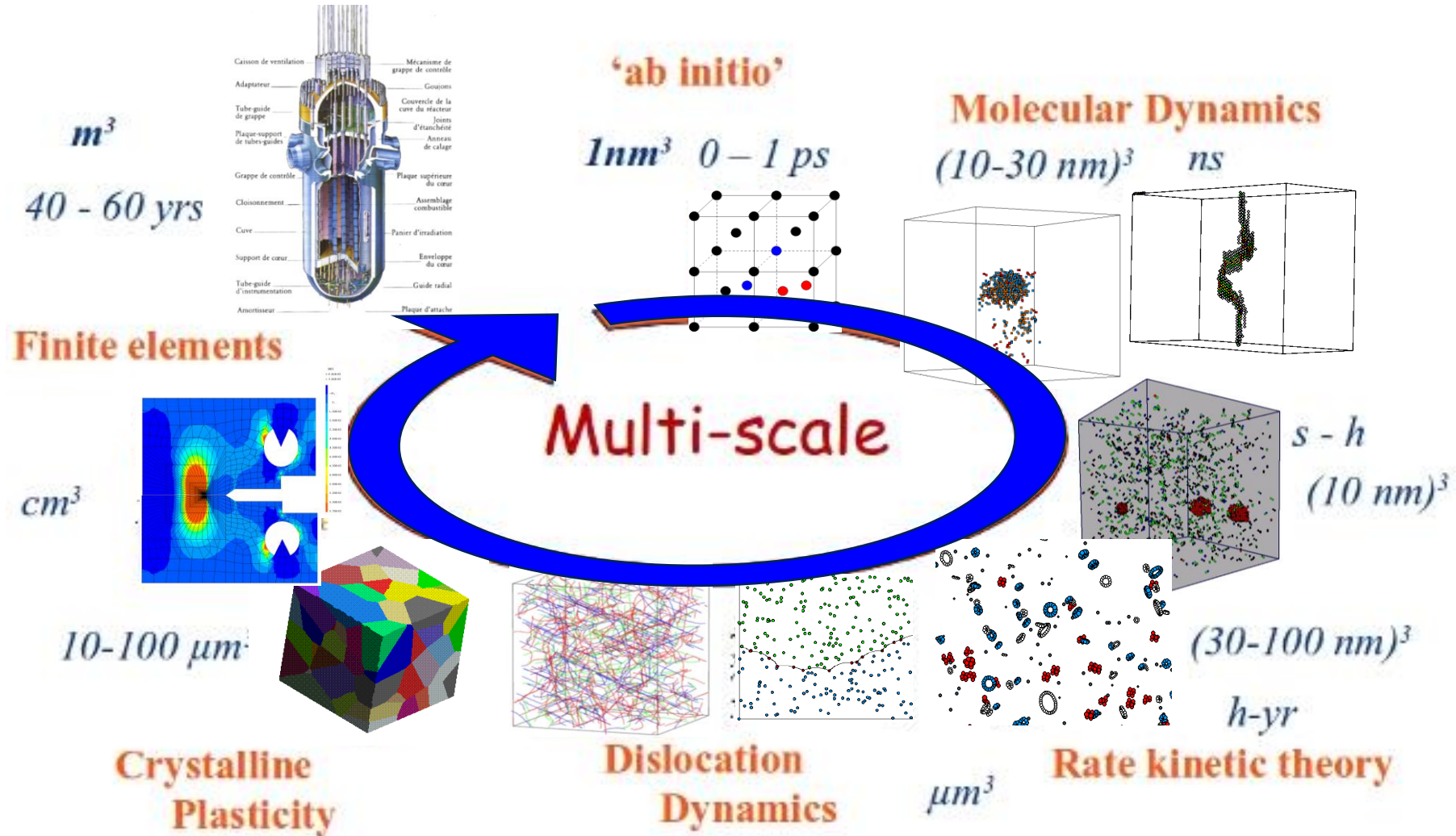
$\sim 5 \cdot 10^{-5}$  dpa/s

**1.8dpa** – Neutrons\*



- La précipitation  $\alpha'$  est beaucoup plus développée aux électrons :
- Différence en taux de creation de défauts ponctuels et en densité de puits
  - Contribution possible de la dissolution balistique qui n'existe pas aux électrons

# Couplage Modélisation / Expériences







Merci pour votre attention



Normandie Université



Equipex n°

GENESIS

Groupe d'Etude et de Nano-analyses des Effets d'Irradiations



REGION HAUTE NORMANDIE



Liberté • Égalité • Fraternité  
RÉPUBLIQUE FRANÇAISE



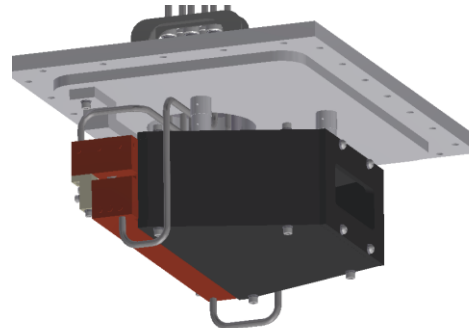
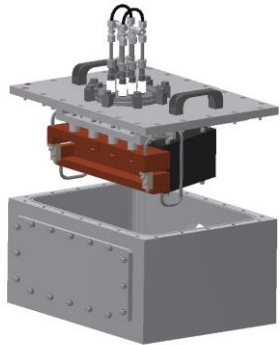
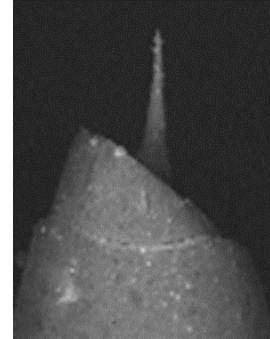
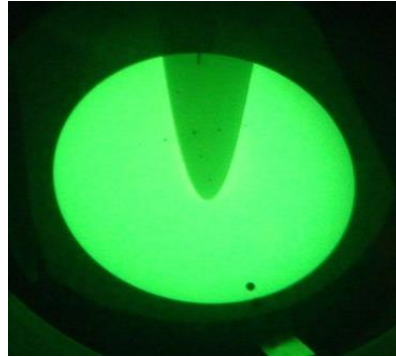
métropole  
ROUEN NORMANDIE

LABEX



- Moyen existants

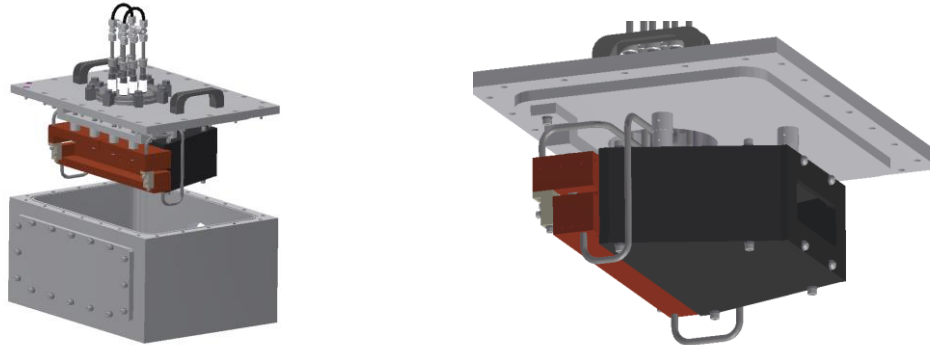
- Pelletron (LSI - Palaiseau) : 150 keV à 2.5MeV / 150nA à 200μA / **Pas de refroidissement actif** (limitation des taux d'endommagement à  $\sim 10^{-10}$  dpa/s)
- Microscopie électronique à haute tension (CEA Saclay): 1MeV /  $10^{-5}$  à  $10^{-4}$  dpa.s<sup>-1</sup> / **irradiation d'échantillons de faible taille**



objectif: facteur 100 sur les doses / LSI (→ 0.1dpa en 10 jour)

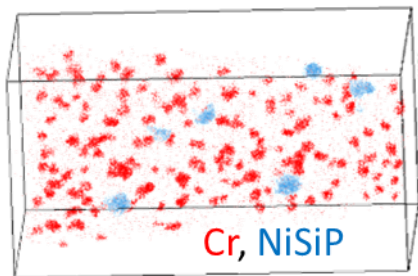
## Projet: objectifs

- Développement d'une chambre d'irradiation aux électrons avec refroidissement actif en Normandie pour l'accélérateur d'électrons CERAP Cherbourg (10pA à 1 mA / 200keV à 3.5MeV)



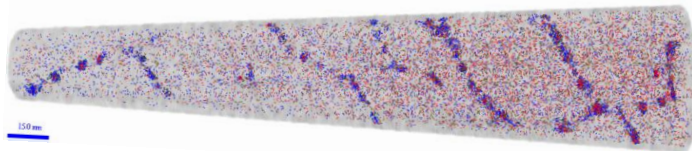
objectif: facteur 100 sur les doses / LSI (→ 0.1dpa en 10 jour)

- Etude des mécanismes de formation des amas (Cr)NiSiMnP



Durcissement et fragilisation sous irradiation

50x50x250nm<sup>3</sup>



Contribution de différents mécanismes (couplage de flux, thermodynamique) modifie cinétique et état stationnaire

### Injected interstitials strongly reduce $\alpha'$ precipitation

#### Why ?

Injected Fe have two major effects:

- enhancement of recombination between vacancies and interstitials
- creation of a high density of point defect sinks (interstitial clusters, dislocation loops).

⇒ significant decrease in concentration of PD required for the precipitation of  $\alpha'$  precipitates.

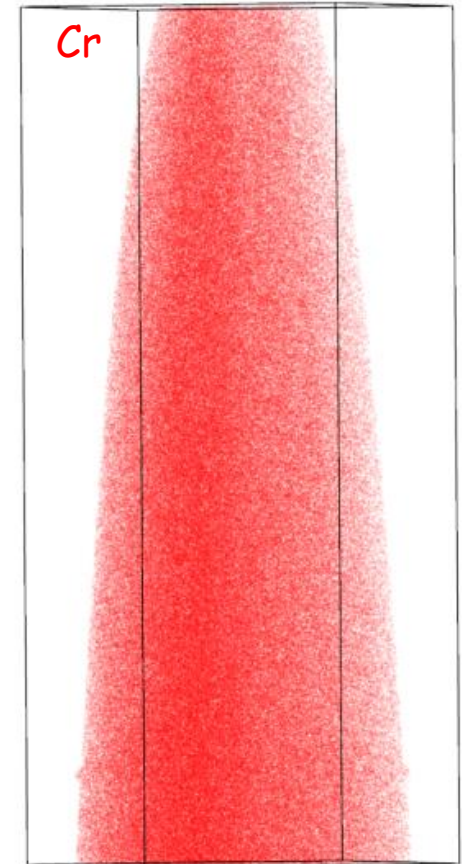
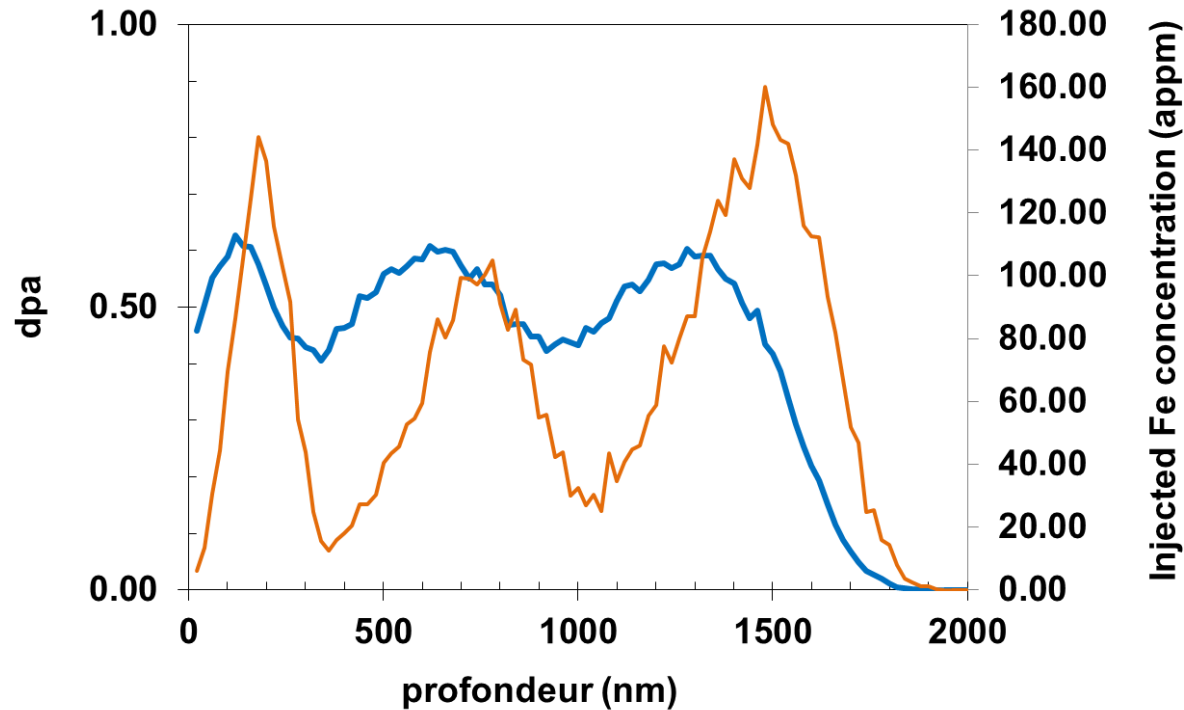
⇒ Ballistic dissolution is likely to be enhanced

⇒  $\alpha'$  precipitation kinetics is reduced.

# IV - Aciers de structure pour les centrales de génération IV - irradiations modèles

**Irradiation in HZDR:**  
Fe<sup>+</sup> : 0.5 MeV, 2 MeV, 5 MeV

0.5 dpa – 2.10<sup>-4</sup> dpa/s @ 300°C



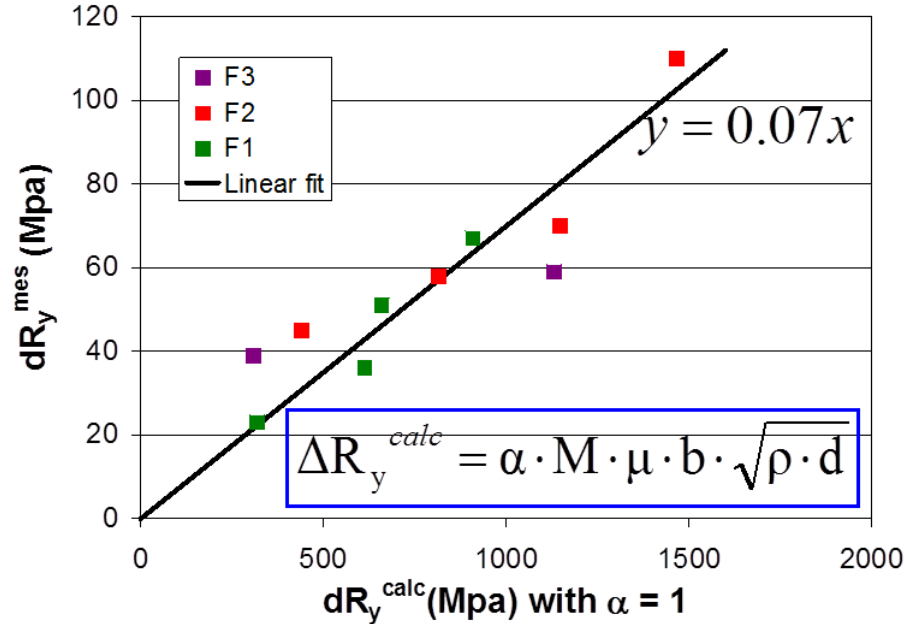
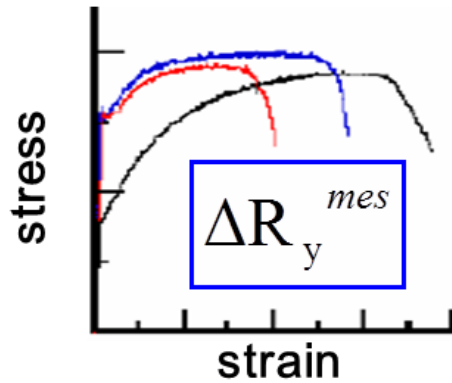
Fe-12%Cr

- Damage profile flattened but so does the Fe injected profile  
⇒  $\alpha'$  precipitation strongly reduced
- Damage rate x5



## Durcissement sous irradiation

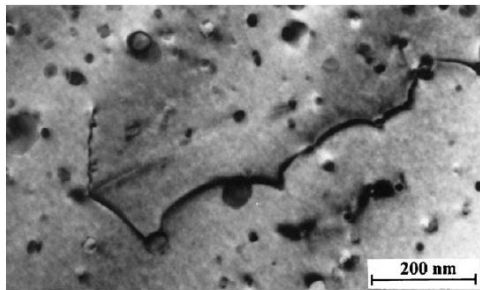
### Tensile tests (EDF)



Variation de la limite élastique ( $DR_y$ ) corrélée à la densité et la taille des particules observées en sonde.

Plus la densité augmente, plus l'alliage durcit or la densité augmente avec la dose

⇒ **Continuité avec la dose**



### Corrélation Formule de prévision / Microstructure

$$\Delta TT = A \cdot (1 + \alpha_p \cdot (P - P^*)_+ + \alpha_{Cu} \cdot (Cu - Cu^*)_+ + \alpha_{Ni} \cdot Ni^2 \cdot Cu) \cdot \Phi^n$$

- Effet Cu sans seuil
- Continuité avec la dose