

ELABORATION ET CARACTERISATION DES MATERIAUX DE L'ETUDE

L'acier choisi pour cette étude est l'acier inoxydable austénitique 316L, largement utilisé pour les internes de cuve des REP. Grâce à une série de traitements thermiques, la quantité de défauts dans l'acier à l'état de réception a été minimisée afin d'obtenir le matériau de référence de cette étude. A partir de celui-ci, des implantations d'ions ont été réalisées pour simuler une microstructure résultant de l'irradiation neutronique. En parallèle, des échantillons de matériau de référence ont été grenailés dans le but de créer en surface d'autres types de défauts, comme des dislocations. Le schéma en Figure 36 résume les différents matériaux de l'étude.

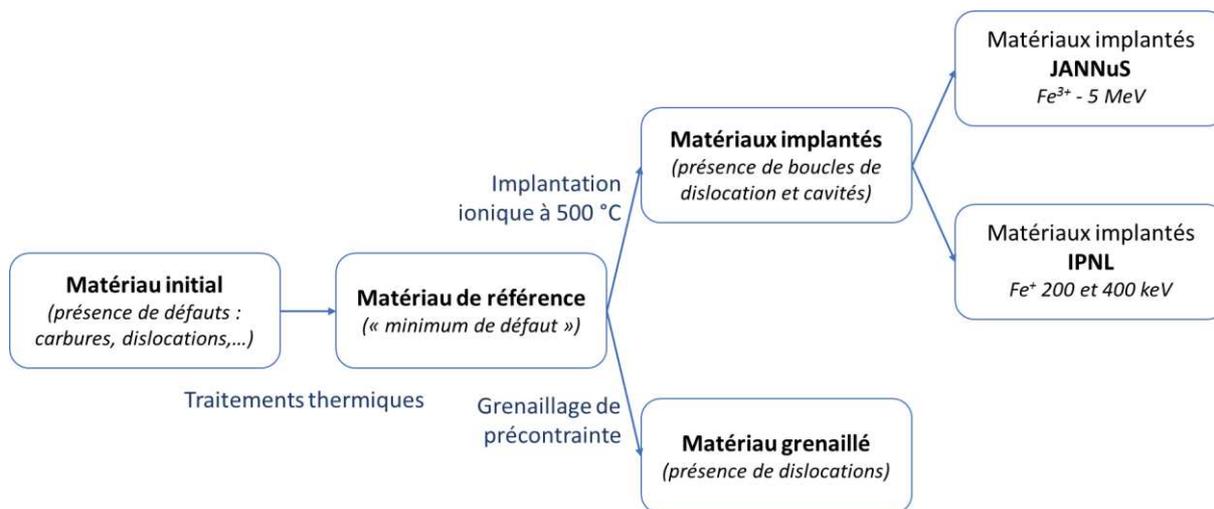


Figure 36 : Schéma regroupant les matériaux de l'étude et leurs liens (plateforme JANNuS : Joint Accelerators for Nanoscience and Nuclear Simulation, IPNL : Institut de Physique Nucléaire de Lyon)

L'objectif de cette partie est de présenter les différents matériaux de cette étude, leur élaboration et la caractérisation de chacun d'eux : le matériau initial à l'état de réception, le matériau de référence, les matériaux implantés JANNuS et IPNL et enfin le matériau grenailé.

II.1. Matériau initial : état de réception

L'acier utilisé est une tôle laminée d'acier inoxydable austénitique 316L. Sa composition a été analysée par Spectrométrie d'Emission Optique (SEO) et est présentée dans le Tableau 4 ci-dessous en pourcentage massique.

Tableau 4 : Composition chimique (% massique) de l'acier inoxydable 316L utilisé dans cette étude, obtenue par SEO

Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Cu	Co	P	Ti	C	Al	S
Bal.	16,94	10,36	2,08	1,33	0,33	0,23	0,1	0,025	0,024	0,019	<0,01	<0,003

La Figure 37 présente une micrographie optique (appareil Olympus GX51) obtenue après une attaque électrochimique à l'acide oxalique (10 % dans H₂O) du matériau à l'état de réception.



Figure 37 : Micrographie optique du matériau à l'état de réception après attaque électrochimique à l'acide oxalique 10 %, les flèches bleues pointent des bandes de ferrite résiduelle et les flèches orange, des précipités et inclusions

On y voit de nombreuses bandes de ferrite orientées selon la direction de laminage (mises en évidence par des flèches bleues sur la Figure 37) et également des précipités ou inclusions en quantité importante (ceux-ci n'ont pas été caractérisés chimiquement ni en taille et densité) illustrés par les flèches oranges.

II.2. Matériau de référence

Afin de minimiser la quantité de défauts (dislocations, précipités,...) présents dans le matériau à l'état de réception, deux traitements thermiques ont été réalisés. Le premier consiste en un traitement thermique isotherme d'une heure à 1080 °C suivi d'une trempe à l'huile afin de mettre en solution les précipités éventuels et de restaurer la microstructure. Pour éviter l'oxydation du métal, le traitement thermique est fait sous surpression d'argon.

Le deuxième traitement thermique vise à éliminer les lacunes présentes en sursaturation dans le matériau suite à la trempe. Il s'agit d'un maintien à 300 °C pendant 15 h sous air. Cette température est suffisamment élevée pour permettre une diffusion rapide des lacunes et suffisamment basse pour éviter tout phénomène de précipitation.

La Figure 38 résume les différents traitements thermiques réalisés afin d'obtenir le matériau de référence.

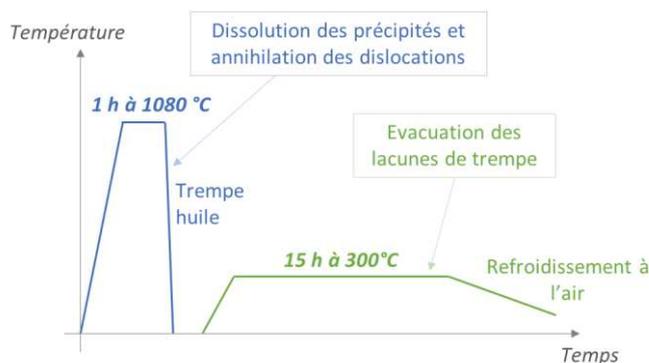


Figure 38 : Schéma illustrant la série de traitements thermiques nécessaire à l'élaboration du matériau de référence

Ces traitements thermiques ont été réalisés sur des plaquettes de $22 \times 110 \times 1,5 \text{ mm}^3$ prélevées par électroérosion perpendiculairement à la direction de laminage dans le matériau à l'état de réception et polies aux papiers SiC 800 et 1200 pour retirer la couche d'oxyde formée lors de la découpe et les éventuelles pollutions (ex : Cu dû au fil de l'électroérosion). La faible épaisseur des plaquettes permet d'assurer l'homogénéité de la microstructure du matériau après traitement.

Après la réalisation des deux traitements thermiques, les plaquettes ont été découpées aux dimensions voulues à la tronçonneuse de précision MiniTom Struers (charge de 200 g et vitesse de rotation de $250 \text{ tours.min}^{-1}$) afin de créer un minimum de défauts supplémentaires dans les échantillons. Ces échantillons ont ensuite été polis aux papiers SiC 1200 et 2000, puis sur des draps de polissage avec de la pâte diamantée de $6 \mu\text{m}$ et $3 \mu\text{m}$. Enfin, un polissage d'une heure sur table vibrante avec de l'OPS (silice colloïdale $0,04 \mu\text{m}$) a été réalisé en finition pour réduire l'écrouissage résiduel dû à la préparation. La rugosité de surface finale, R_a , a été estimée à une vingtaine de nanomètres par interférométrie (lumière blanche).

Afin d'obtenir des informations sur l'écrouissage résiduel des échantillons, des mesures de nano-indentation ont été réalisées par Claire Berthier du Service de Recherche en Métallurgie Physique (SRMP) du CEA - Saclay avec le système Micro Materials NanoTest NTX équipé d'une pointe de nanoindentation de type Berkovitch.

Grâce à des indentations à la surface du matériau, à charges croissantes menant à des profondeurs d'indents comprises entre 50 nm et $2 \mu\text{m}$, un profil de dureté a été réalisé. Celui-ci est visible sur la Figure 39. Des mesures classiques de microdureté Vickers ($m = 500 \text{ g}$) sur la surface ont permis de connaître la dureté à cœur du matériau de référence qui est de 166 ± 15 ($\approx 1,63 \text{ GPa}$ en convertissant les kg_f en N). Cette valeur a été placée à $15 \mu\text{m}$ de profondeur sur le graphique, ce qui correspond à la profondeur moyenne des indents. On remarque que la dureté en surface du matériau est importante, entre 3,5 et 4 GPa puis qu'elle diminue rapidement pour atteindre moins de 2 GPa entre $1,5$ et $2 \mu\text{m}$. Ceci traduit un écrouissage de surface important jusqu'à une profondeur d'environ $1 \mu\text{m}$ dû à la préparation des échantillons. Un polissage électrolytique aurait permis de diminuer cet écrouissage mais cette technique entraîne une modification de la composition chimique en extrême surface des échantillons, ce qui n'était pas voulue ici.

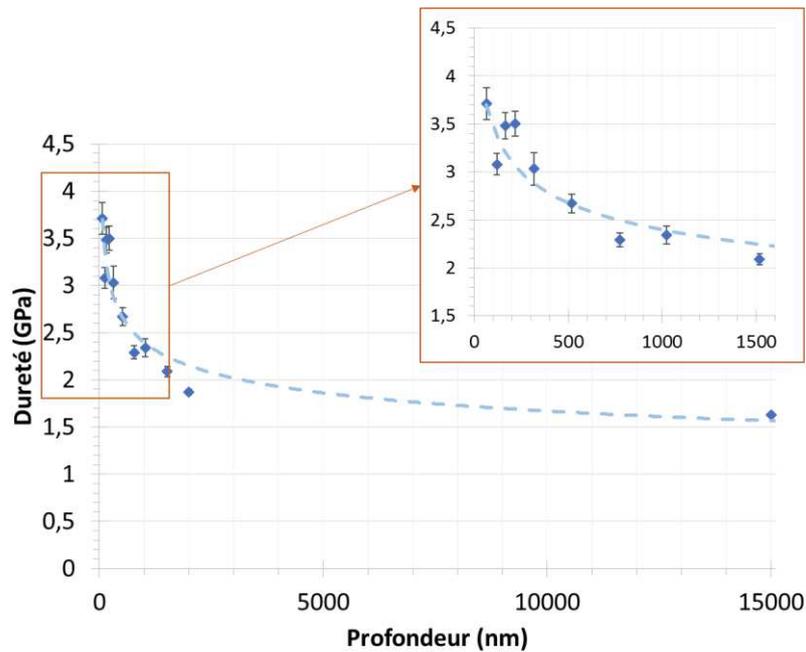


Figure 39 : Evolution de la dureté en fonction de la profondeur pour le matériau de référence, mesurée par nanoindentation (le point à 15 μm correspond à une mesure de microdureté Vickers classique)

Afin de caractériser la microstructure du matériau de référence, une attaque électrochimique à l'acide oxalique (10 %) a été réalisée. L'échantillon a été observé par microscopie optique (Figure 40). La taille de grains a été estimée à $26 \mu\text{m} \pm 6 \mu\text{m}$ par la méthode des segments. La ferrite, dont la proportion est estimée entre 1,5 et 2 % d'après des cartographies EBSD (non présentées ici), s'est globulisée (flèches) et on observe moins de précipités/inclusions qu'avant traitement thermique.

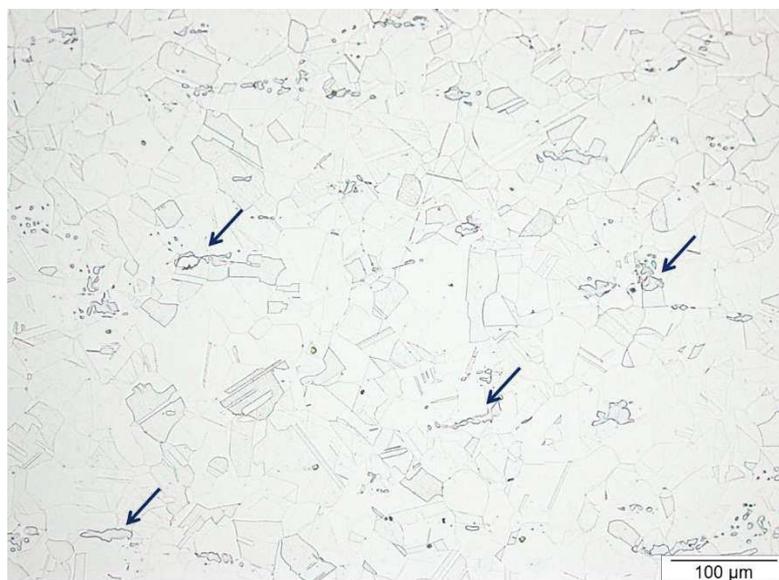
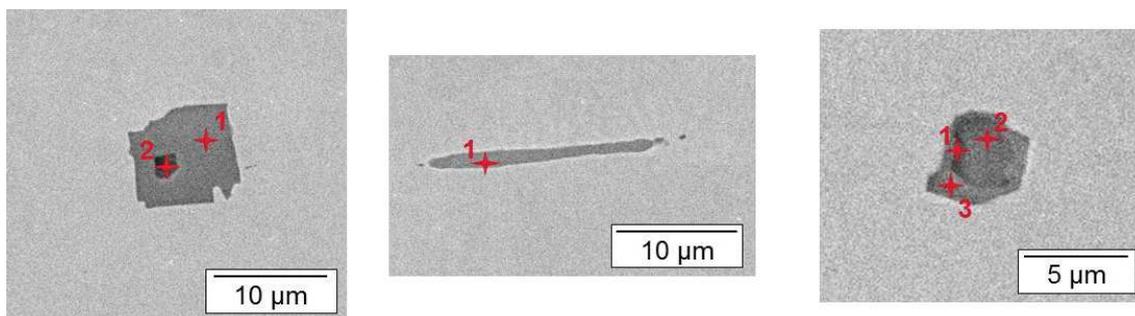


Figure 40 : Micrographie optique du matériau de référence après attaque électrochimique à l'acide oxalique 10 %, les flèches pointent la ferrite

Des observations au microscope électronique à balayage (MEB - LEO 1450VP) associées à des analyses par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) ont permis de mettre en évidence

la présence de précipités et inclusions dans le matériau de référence. Il s'agit de carbonitrides de titane Ti(C,N) et de divers oxydes. Trois exemples sont présentés sur la Figure 41.



1 : Ti, N

1 : Mo, Mn, Cr, Ti

1 : Al, Ca, Ti, O, Si, Mg

2 : Al, Ti, Mg, O

2 : Ca, Ti, O

3 : Ti, N

Figure 41 : Micrographies MEB (SE, 15 kV) d'inclusions présentes dans le matériau de référence, associées aux principaux éléments analysés par EDX pour chaque pointé réalisé. La position des pointés EDX est indiqué par les croix rouges.

Enfin, une lame mince a été prélevée dans le matériau de référence afin de caractériser en Microscopie Electronique en Transmission (MET) les dislocations résiduelles. Pour cela, un cylindre de 3 mm de diamètre a été prélevé dans une plaquette de matériau de référence par électroérosion puis a été découpé en tranches d'environ 350 µm d'épaisseur à la tronçonneuse. Ensuite, chaque tranche a été polie mécaniquement au papier SiC 1200 jusqu'à une épaisseur de 100 µm avant d'être amincie électrolytiquement dans une solution faite de 45 % de butoxyéthanol, 45 % d'acide acétique et de 10 % d'acide perchlorique à 0 °C et sous une tension de 30 V. L'observation au MET de la lame révèle une faible densité de dislocations résiduelles dans le matériau de référence (Figure 42). La densité de dislocations d a été estimée par la méthode des intersections où $d = (n/l)^2$ avec n le nombre de dislocations qui interceptent une ligne de longueur l . Cette densité est de l'ordre de 10^{13} m^{-2} .

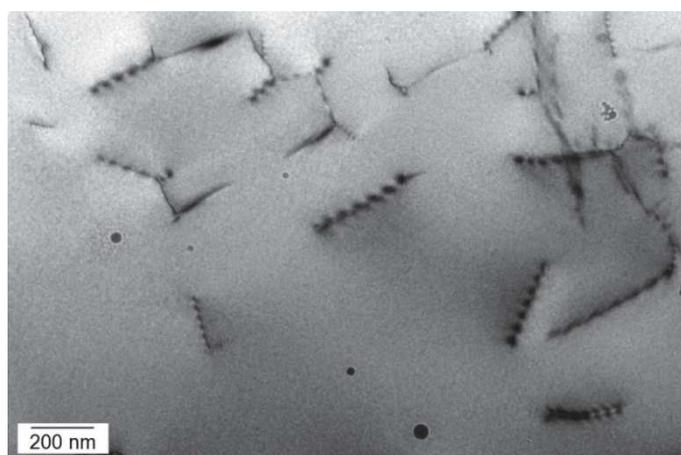


Figure 42 : Micrographie MET en fond clair du matériau de référence, présence de dislocations résiduelles

II.3. Matériaux implantés aux ions

A partir du matériau de référence, des implantations ioniques ont été réalisées afin de créer des défauts de même nature que ceux induits par irradiation neutronique mais sans activer la matière [134]. Les ions fer ont été choisis car ils permettent de ne modifier que très peu la composition chimique locale du matériau.

Les implantations ioniques ont été réalisées sur deux sites : à JANNuS - Saclay (Joint Accelerators for Nano-science and Nuclear Simulation) et à l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL). L'installation JANNuS - Saclay a la capacité d'implanter des ions à très haute énergie, supérieure au MeV, ce qui est intéressant pour obtenir des défauts sur plusieurs microns de profondeur. A Lyon, en revanche, l'énergie maximale atteignable par des ions Fe^+ est de 400 keV. Nous avons donc choisi d'une part, de faire des implantations d'ions Fe^{3+} avec une énergie de 5 MeV à JANNuS - Saclay afin de créer des défauts en profondeur, qui pourront être caractérisés finement, et de mettre en évidence le piégeage de l'hydrogène au niveau de ces défauts, et d'autre part, des implantations d'ions Fe^+ à 200 et 400 keV à l'IPNL afin de faire le lien, si possible, entre profondeur affectée par l'irradiation et piégeage de l'hydrogène. La dose d'implantation demandée à JANNuS - Saclay et à l'IPNL est identique : 10^{16} ions. cm^{-2} . Les ions fer engendrent une vitesse d'endommagement importante, entre 10^{-5} et 10^{-3} dpa. s^{-1} , contrairement aux neutrons dont la vitesse d'endommagement est d'environ 10^{-8} dpa. s^{-1} . Les implantations ioniques ont donc été réalisées à 500 °C afin d'augmenter la vitesse de recombinaison des défauts ponctuels pour se rapprocher des conditions d'irradiation neutronique [54,55,134]. L'ensemble des conditions d'implantation visées à JANNuS - Saclay et à l'IPNL sont détaillées dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Conditions d'implantation visées à JANNuS - Saclay et à l'IPNL

	Ions	Energie	Dose visée	Flux visé	Température
JANNuS - Saclay	Fe^{3+}	5 MeV	10^{16} ions. cm^{-2}	2×10^{12} ions. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$	500 °C
IPNL	Fe^+	200 keV	10^{16} ions. cm^{-2}	6×10^{12} ions. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$	500 °C
	Fe^+	400 keV	10^{16} ions. cm^{-2}	6×10^{12} ions. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$	500 °C

Dans ce qui suit, la méthode de caractérisation des défauts d'implantation sera d'abord décrite puis les conditions d'implantation et la caractérisation des matériaux implantés à JANNuS et à l'IPNL seront détaillées.

Une comparaison des populations de boucles de dislocation et de cavités créées par ces implantations avec des valeurs de la littérature sera faite dans le bilan en II.5.

II.3.a. Méthodes de caractérisation des défauts induits par l'implantation ionique

Le MET a été utilisé afin de caractériser les défauts induits par l'implantation ionique, c'est-à-dire les boucles de dislocation et les cavités (les lacunes n'étant pas observables). Les lames observées ici ont été prélevées par faisceau d'ions focalisés (FIB pour « Focused Ion Beam ») par SERMA Technologies à Grenoble (K. Rousseau).

Les observations et analyses MET ont ensuite été réalisées avec un MET-FEG Tecnai F20-ST (200 kV) de chez FEI, présent au Centre des Matériaux de MINES ParisTech à Evry.

II.3.a.i. Caractérisation des boucles de dislocation

Les boucles de dislocation, ou boucles de Frank, sont des boucles fautées sessiles. Elles se forment directement à partir de la cascade de collisions lors de l'irradiation, suivant les plans $\{111\}$ dans un cristal cubique à faces centrées (cfc). Pour les caractériser, plusieurs méthodes existent. Celle retenue ici, qui permet un comptage précis, est la technique de la trainée de diffusion ou « Rel-Rod » [26,56]. Elle permet d'imager, en fond noir, les boucles de dislocation grâce à leur défaut d'empilement en s'affranchissant des contrastes de la matrice. Ces défauts d'empilement induisent la présence d'une trainée de diffusion sur le cliché de diffraction, visible après avoir orienté l'échantillon en axe de zone $\langle 110 \rangle$ puis éclairé la tache de diffraction $(3-11)$ pour être proche des conditions deux ondes. Cette trainée se situe entre les taches de diffraction (-200) et $(-11-1)$, comme illustré sur la Figure 43-a). En réalisant une image en fond noir à partir de celle-ci, on obtient l'image des boucles de dislocation sous forme de traits clairs (Figure 43-b)) qu'il est alors facile de compter et de mesurer. Ces boucles font partie d'une des quatre familles de boucles de dislocation existantes dans les plans $\{111\}$. Ainsi, afin d'obtenir la densité totale de boucles de dislocation dans l'échantillon, la densité estimée à partir de l'observation d'une famille de boucles est multipliée par 4 en faisant l'hypothèse d'une équipartition des boucles de dislocation dans les quatre plans $\{111\}$, ce qui a été vérifié par Renault *et al.* [135].

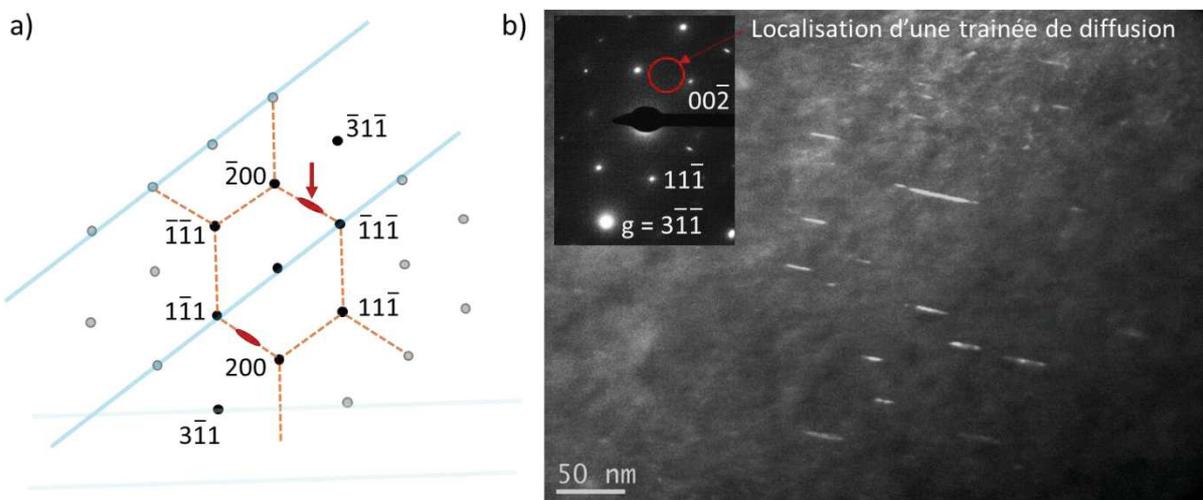


Figure 43 : Conditions de diffraction pour faire apparaître les boucles de dislocations au MET en fond noir avec la technique des relrods, a) représentation schématique de la localisation des trainées de diffusion (flèche rouge) dues aux défauts d'empilement d'une famille de boucles de dislocation, b) micrographie MET en fond noir d'une famille de boucles de dislocation présente dans le matériau JANNuS et les conditions de diffraction utilisées

La préparation des lames minces par FIB, qui n'est autre que le bombardement du matériau par un faisceau d'ions, peut également entraîner la formation de défauts d'implantation dans les lames étudiées. Pour s'assurer que les boucles comptées et mesurées sont bien dues à l'implantation ionique et non à la préparation des lames, des micrographies en fond noir ont été réalisées dans les mêmes conditions d'orientation dans la partie implantée de la lame mince provenant d'un

échantillon JANNuS, et plus en profondeur, dans la partie non implantée. On observe quelques boucles isolées dans la partie non implantée mais en quantité très faible. Cela prouve qu'il n'y a pas de confusion possible entre les défauts d'implantation et ceux qui pourraient être induits par le FIB et valide donc le choix de la méthode de préparation des échantillons. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus dans les travaux de Le Millier [54].

II.3.a.ii. Caractérisation des cavités

Les cavités présentes dans les matériaux implantés ont été observées en mode fond clair. Pour les mettre en évidence, des images sur et sous focalisées ($\pm 1 \mu\text{m}$) ont été réalisées. Les cavités apparaissent entourées d'une frange sombre sur les images sous focalisées (Figure 44-a)) et entourées d'une frange claire dans le cas d'une image sur focalisée (Figure 44-b)).

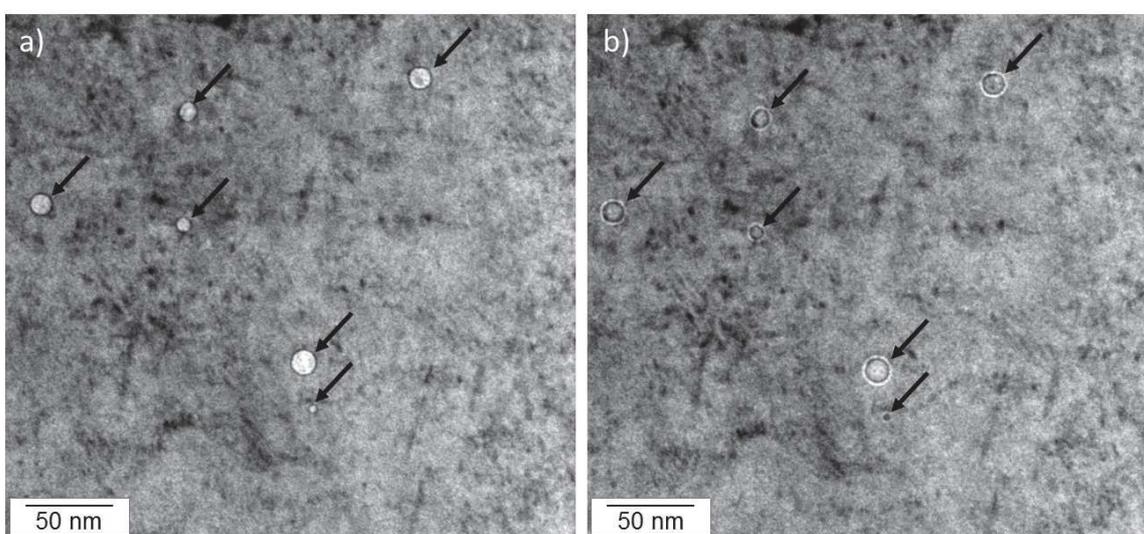


Figure 44 : Micrographies MET, mode fond clair, d'un échantillon issu de la campagne JANNuS faisant apparaître des cavités (flèches noires) par a) sous focalisation ($- 1 \mu\text{m}$) et b) sur focalisation ($+ 1 \mu\text{m}$)

II.3.b. Matériaux implantés à JANNuS-Saclay

II.3.b.i. Présentation de l'installation et des conditions expérimentales

La première plateforme utilisée pour les implantations ioniques de l'étude est la plateforme JANNuS (Joint Accelerators for Nano-science and Nuclear Simulation). Elle est gérée par le CEA, le CNRS et l'Université Paris-Sud et se répartit sur 2 sites : le CEA de Saclay et le Centre de Sciences Nucléaires et de Sciences de la Matière (CSNSM) d'Orsay. Les équipements disponibles au CEA de Saclay ont été utilisés pour la réalisation des implantations nécessaires à cette étude.

L'installation de Saclay comporte 3 accélérateurs qui permettent d'implanter différents éléments à différentes énergies et si besoin, de manière simultanée. La Figure 45 présente un schéma complet de l'installation avec les différents accélérateurs mais également les chambres d'implantation.

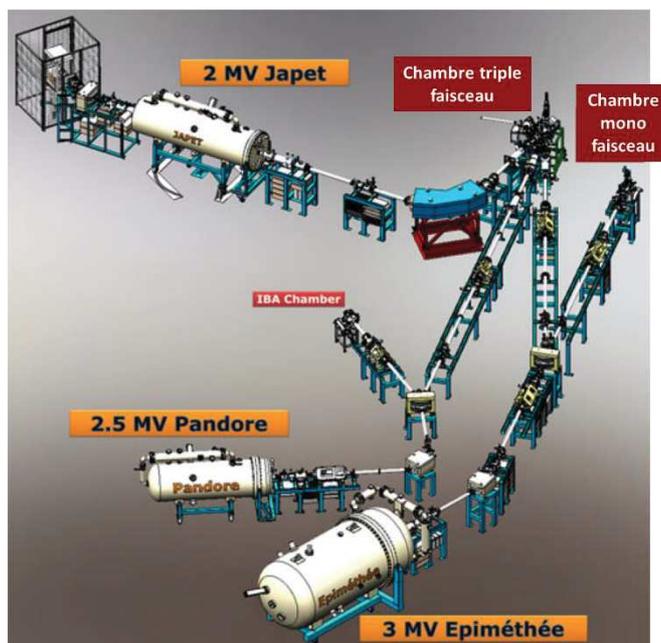


Figure 45 : Vue schématique de l'installation JANNuS - Saclay [136]

Dans cette étude, cinq échantillons du matériau de référence de $20 \times 20 \times 1,5 \text{ mm}^3$, polis jusqu'à l'OPS table vibrante, ont été implantés sur une face. Ces implantations d'ions fer Fe^{3+} ont été effectuées avec l'accélérateur PelletronTM Epiméthée, de tension 3 MV, à partir d'un composé organique volatil de $\text{FeC}_{10}\text{H}_{10}$.

Afin d'obtenir une épaisseur présentant des défauts d'implantation suffisamment importante pour pouvoir caractériser ces défauts par MET mais également pour qu'ils soient encore présents après oxydation afin d'étudier leurs interactions avec l'hydrogène, une énergie de 5 MeV a été choisie pour l'implantation des ions Fe^{3+} . Celle-ci a été fixée grâce à des simulations préalables par le logiciel SRIM [137,138] et mène à une profondeur affectée par l'implantation d'environ $1,5 \mu\text{m}$ (Figure 46). Ce logiciel permet d'obtenir la distribution en volume des ions implantés depuis la surface et le profil d'endommagement en dpa (déplacement par atome) dans un matériau défini par l'utilisateur, grâce à des simulations balistiques basées sur la méthode Monte-Carlo à une température de 0 K [138]. Dans le cas des implantations aux ions lourds, le profil d'endommagement n'est pas homogène. Les simulations ont également permis de fixer la dose d'irradiation à $1 \times 10^{16} \text{ ions.cm}^{-2}$ afin d'obtenir un endommagement d'environ 10 dpa au maximum du profil d'endommagement. Le résultat de ces simulations est visible sur la Figure 46.

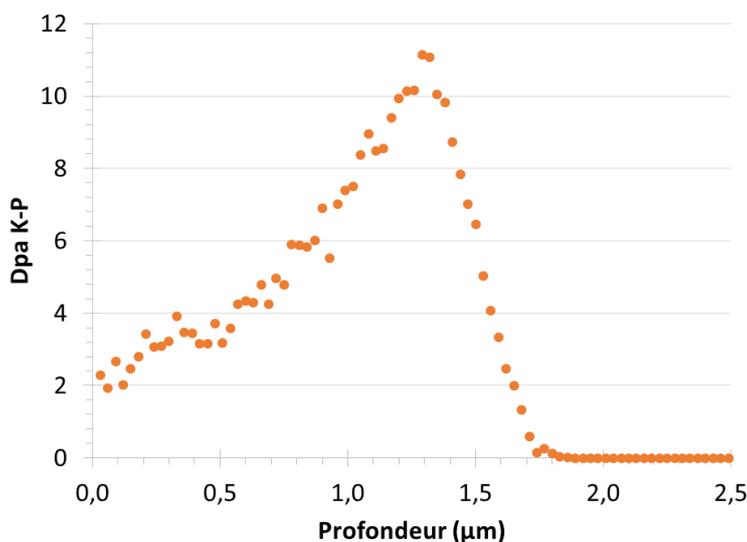


Figure 46 : Estimation de la profondeur affectée et de l'endommagement par l'implantation d'ions Fe^{3+} - 5 MeV en considérant une dose de 1×10^{16} ions/cm² (faisceau perpendiculaire à la surface de l'échantillon) grâce à SRIM [138]

Le même flux d'implantation de 2×10^{12} ions.cm⁻².s⁻¹ que celui utilisé pour l'implantation d'ions Fe^{5+} - 10 MeV dans les travaux de Gupta [55] a été choisi dans cette étude. Il permet à la fois d'atteindre la dose visée en un temps court (1 h - 1 h 30) et d'éviter un échauffement trop important de l'échantillon lors de l'implantation.

Lors des implantations, les échantillons sont placés sur un support en acier inoxydable 304 et maintenus immobiles grâce à une bague vissée sur le support, comme le montre la Figure 47-b). Dans la chambre d'implantation, un système chauffant sous la platine accueillant l'échantillon dans son support permet la montée en température de l'échantillon pour atteindre 500 ± 10 °C. Cette température est mesurée grâce à un thermocouple inséré dans le support. La température à la surface de l'échantillon est, quant à elle, suivie grâce à une caméra infra-rouge. Après le lancement des implantations, la consigne du système chauffant a été abaissée à 470 °C afin de contrebalancer l'augmentation de la température à la surface des échantillons due à l'implantation ionique. Les implantations se déroulent sous vide secondaire (10^{-5} - 10^{-6} Pa) et un balayage en x et y permet d'obtenir un faisceau d'ions balayant une surface de diamètre 20 mm. Au cours de l'implantation, des mesures de courant sont faites à intervalles réguliers grâce à des cages de Faraday. Ces mesures permettent de calculer le flux et la dose d'irradiation en temps réel ainsi que le temps restant pour atteindre la dose visée. Les différents éléments évoqués ci-dessus sont identifiés sur la photo de la chambre triple faisceau en Figure 47-a).

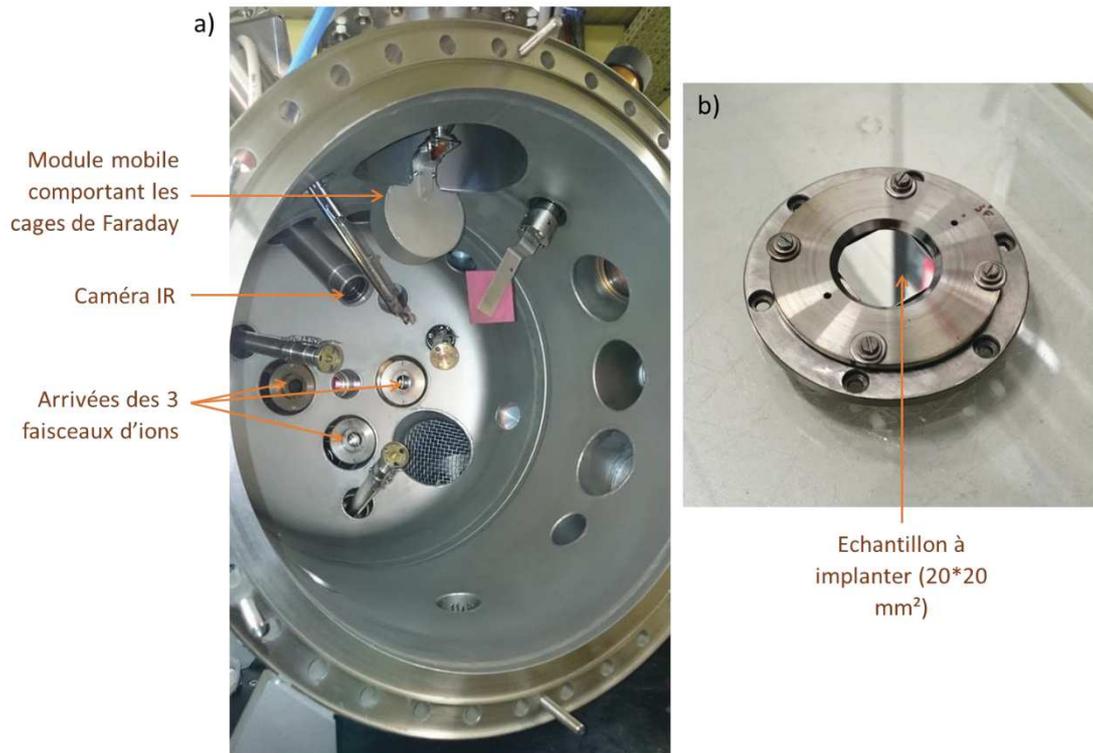


Figure 47 : Photos de a) la chambre triple-faisceau de l'installation JANNuS – Saclay et de b) l'échantillon à implanter dans son support

Pour des raisons d'organisation et de planning sur la plateforme JANNuS - Saclay, les implantations ont été séparées en deux séries. La première, qui sera appelée dans ce manuscrit JANNuS 1, regroupe trois échantillons qui ont été implantés dans la chambre triple-faisceau (bien qu'un seul faisceau n'ait été utilisé). La deuxième série, JANNuS 2, regroupe deux échantillons implantés dans la chambre mono-faisceau. La différence entre les deux chambres d'implantation est l'angle d'incidence du faisceau par rapport à la surface de l'échantillon. Dans la première, le faisceau incident arrive sur l'échantillon avec un angle de 15° par rapport à la normale à la surface, et dans la deuxième il arrive perpendiculairement à la surface de l'échantillon. Cette différence entraîne une variation de la profondeur dans le profil d'endommagement mais elle est *a priori* négligeable selon les simulations SRIM (Figure 48).

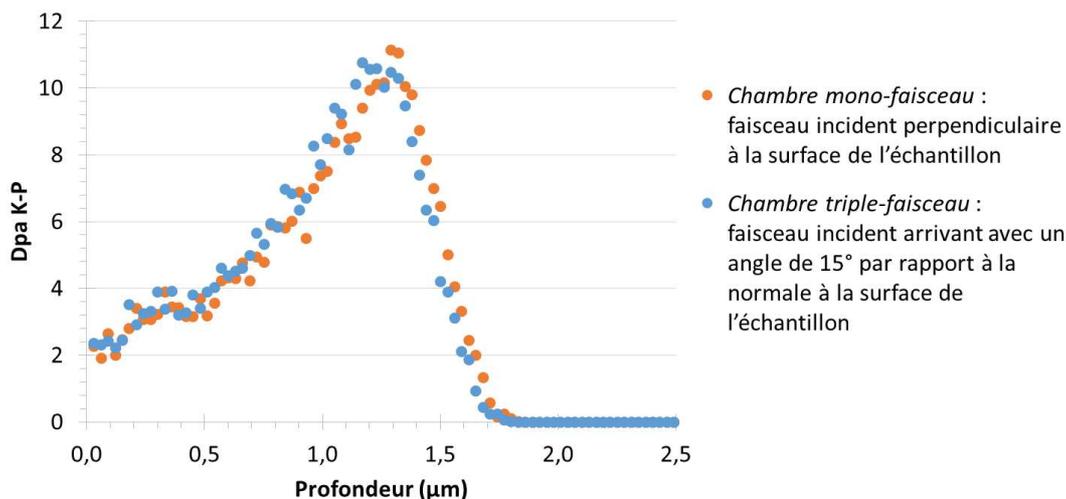


Figure 48 : Effet de l'angle d'incidence du faisceau par rapport à la normale à la surface de l'échantillon sur les profils d'endommagement simulés résultant de l'implantation d'ions Fe^{3+} - 5 MeV avec une dose de 1×10^{16} ions.cm⁻²

Suite à des problèmes techniques au niveau de la plateforme JANNuS concernant la mesure de dose, les doses obtenues pour les implantations JANNuS 1 et JANNuS 2 sont inférieures à la dose visée. De même, les flux atteints sont modifiés. Le Tableau 6 résume les doses et flux finaux obtenus.

Tableau 6 : Doses et flux d'implantation obtenus pour JANNuS 1 et JANNuS 2 après correction

JANNuS 1				
3×10^{15} ions.cm ⁻²	<	Dose réelle	<	8×10^{15} ions.cm ⁻²
$6,6 \times 10^{11}$ ions.cm ⁻² .s ⁻¹	<	Flux réel	<	$1,8 \times 10^{12}$ ions.cm ⁻² .s ⁻¹
JANNuS 2				
3×10^{15} ions.cm ⁻²	<	Dose réelle	<	4×10^{15} ions.cm ⁻²
$5,3 \times 10^{11}$ ions.cm ⁻² .s ⁻¹	<	Flux réel	<	$7,1 \times 10^{11}$ ions.cm ⁻² .s ⁻¹

La forme des profils d'endommagement n'est pas modifiée par ce changement de dose mais l'endommagement obtenu pour les deux séries d'implantation est finalement compris entre 3 et 9 dpa au pic pour JANNuS 1, et entre 3 et 4,5 dpa pour JANNuS 2, comme l'illustre la Figure 49 présentant les résultats des simulations SRIM. De plus, le flux réel subi par le matériau JANNuS 2 est en moyenne plus faible que celui du matériau JANNuS 1.

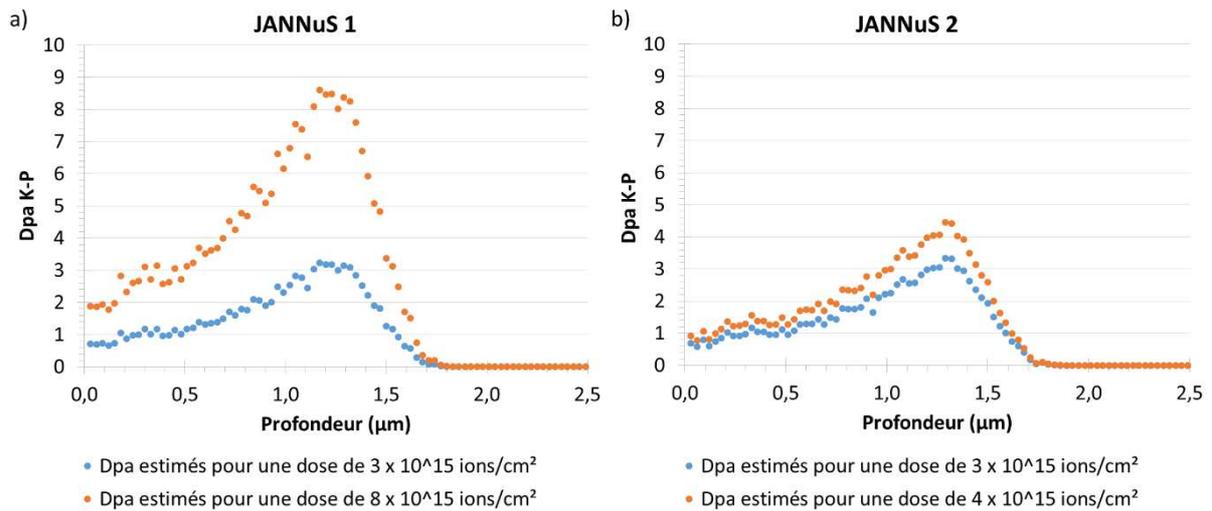


Figure 49 : Estimation par le logiciel SRIM de l'endommagement induit par l'implantation de Fe^{3+} - 5 MeV pour les échantillons a) JANNuS 1 et b) JANNuS 2 [138]

La microstructure des matériaux après implantations ioniques aux ions fer a été caractérisée par MET sur des lames minces préparées par FIB comme expliqué dans la partie précédente. L'accent a été mis sur la quantification de la densité et de la taille des boucles de dislocation et des cavités, défauts susceptibles d'interagir avec l'hydrogène. Les modifications chimiques, telles que les ségrégations intergranulaires induites par l'irradiation, n'ont, quant à elles, pas été caractérisées.

II.3.b.ii. Microstructure du matériau implanté JANNuS 1

La densité et la taille des défauts induits par l'implantation ionique ne sont pas homogènes sur l'ensemble de la zone affectée par l'implantation, comme suggéré par la simulation SRIM de la Figure 49. Ainsi, il est intéressant de les caractériser en fonction de la profondeur depuis la surface implantée. Pour cela, des mosaïques de micrographies MET ont été réalisées. Elles ont ensuite été divisées en bandes de 100 à 200 nm de large, parallèles à la surface, et les défauts y ont été comptés et mesurés. Une partie de la mosaïque ayant servi à compter les boucles de dislocation dans le matériau JANNuS 1 est présentée comme exemple sur la Figure 50. La même chose a été faite pour les cavités.

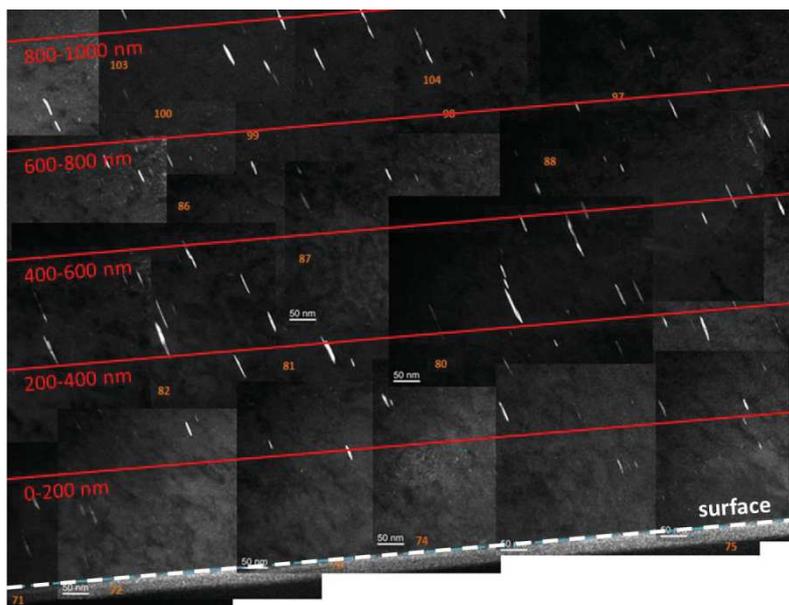


Figure 50 : Partie de la mosaïque de micrographies MET (fond noir) ayant permis de compter les boucles de dislocation dans le matériau JANNuS 1

Afin d'obtenir la densité de défauts pour chaque bande, le nombre de défauts compté a été divisé par le volume d'une bande, qui correspond au produit de l'aire de la bande analysée par l'épaisseur de la lame mince. Cette dernière a été estimée à 100 ± 10 nm. Les résultats obtenus pour chaque bande sont associés à la profondeur du centre de la bande. Les graphiques des Figure 51-a) et -b) représentent l'évolution de la densité et de la taille moyenne des boucles de dislocation et des cavités, respectivement, en fonction de la profondeur depuis la surface implantée.

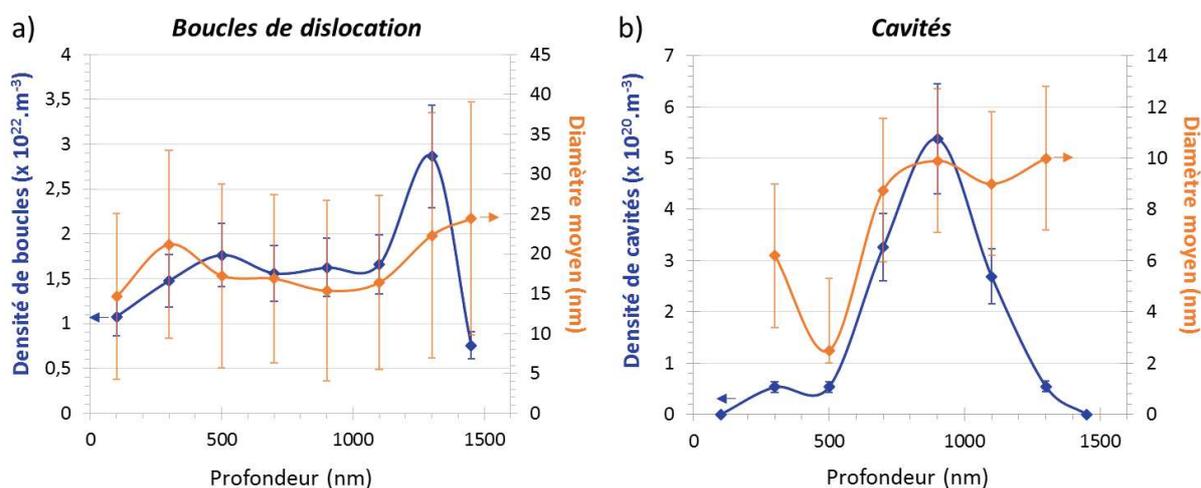


Figure 51 : Evolution, depuis la surface implantée, de la densité et de la taille moyenne a) des boucles de dislocation et b) des cavités induites par l'implantation ionique dans le matériau JANNuS 1

En considérant une incertitude de 10 % sur l'estimation de l'épaisseur de la lame mince et une incertitude de 10 % également sur le comptage manuel des défauts, les barres d'erreur sur les mesures de la densité des défauts, présentes sur la Figure 51, correspondent à une incertitude de 20 % . Pour la taille des défauts, l'incertitude a été estimée avec l'écart-type calculé sur l'ensemble des mesures faites à une même profondeur.

On observe sur la Figure 51-a) un plateau entre la surface et environ 1000 nm de profondeur dans l'évolution de la densité de boucles de dislocation, autour d'une valeur de $1,5 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$, suivi d'un pic autour de 1300 nm de profondeur atteignant presque $3 \times 10^{22} \text{ boucles.m}^{-3}$. La taille moyenne des boucles varie peu sur la profondeur implantée, entre 15 et 25 nm. Concernant la densité de cavités visible sur la Figure 51-b), celle-ci est inférieure à 10^{20} m^{-3} jusqu'à 500 nm puis croît rapidement pour atteindre plus de $5 \times 10^{20} \text{ cavités.m}^{-3}$ à 900 nm de profondeur avant de diminuer progressivement. La taille moyenne des cavités augmente également rapidement à partir de 500 nm, allant de 4 nm jusqu'à 10 nm de diamètre.

Pour comparer ces résultats avec l'endommagement induit par l'implantation estimé avec le logiciel SRIM, la densité linéique de dislocations a été calculée en fonction de la profondeur en faisant le produit de la densité de boucles par le périmètre moyen de celles-ci. De même, la fraction volumique de cavités, en m^3 de cavités par m^3 d'alliage, a été estimée en fonction de la profondeur, à partir de la densité et du volume moyen des cavités comptées. Les résultats obtenus pour le matériau JANNuS 1 sont présentés sur les Figure 52-a) et -b) et comparés au profil d'endommagement simulé par SRIM en considérant une dose d'implantation de $8 \times 10^{15} \text{ ions.cm}^{-2}$ (valeur maximale possible après correction), celle-ci n'ayant pas d'influence sur la forme du profil. On constate que l'évolution de la densité linéique de dislocations mesurée expérimentalement est en accord avec le profil d'endommagement SRIM, le maximum de défauts se situe à une profondeur d'environ 1200 nm. Pour les cavités, la fraction volumique maximale est située un peu plus proche de la surface, vers 900 nm. Ce décalage entre la profondeur à laquelle les boucles de dislocation sont les plus nombreuses et celle où il y a le maximum de cavités a déjà été observé dans une autre étude. Le Millier [54] a réalisé des implantations de protons à 2 MeV dans de l'acier inoxydable 304L et a observé, au niveau du maximum de défauts prévu par SRIM (pic de Bragg), une zone présentant des grandes cavités et des boucles de dislocation de taille moyenne avec une densité légèrement inférieure à celle du plateau de dommage et une deuxième zone, à l'interface avec le matériau non implanté, présentant la même densité de boucles de dislocation que la zone précédente mais de taille plus importante ainsi que de petites cavités. Ces résultats sont comparables avec ceux présentés dans cette étude.

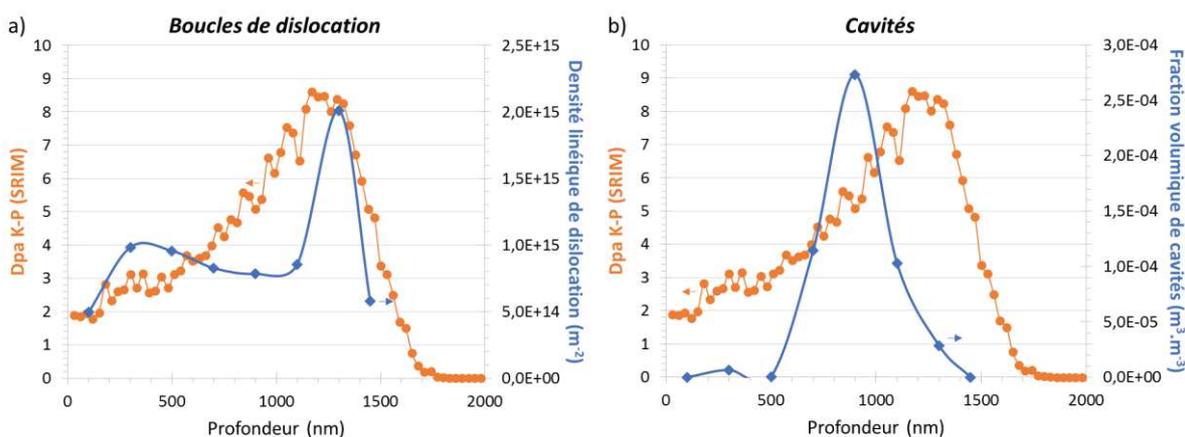


Figure 52 : Comparaison entre l'endommagement induit par l'implantation estimé par SRIM (en considérant une dose d'implantation de $8 \times 10^{15} \text{ ions.cm}^{-2}$) et les résultats expérimentaux des caractérisations des populations de a) boucles de dislocation et de b) cavités du matériau JANNuS 1

Sur l'ensemble de la zone implantée, en estimant l'épaisseur de la lame mince à 100 nm, la densité de défauts et leur taille moyenne ont été calculées et sont présentées dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Densités et tailles moyennes sur l'ensemble de la zone implantée, en considérant une épaisseur de lame de 100 nm, des boucles de dislocation et des cavités induites par l'implantation ionique dans le matériau JANNuS 1

	Densité moyenne	Taille moyenne
Boucles de dislocation	$1,6 \pm 0,4 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$	$18 \pm 12 \text{ nm}$ (min : 3 nm - max : 83 nm)
Cavités	$1,7 \pm 0,4 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$	$9 \pm 3 \text{ nm}$ (min : 3 nm - max : 15 nm)

II.3.b.iii. Microstructure du matériau implanté JANNuS 2

Le matériau implanté JANNuS 2 a été caractérisé de la même façon, en utilisant des mosaïques de micrographies MET. L'évolution, avec la profondeur, de la densité et de la taille des boucles de dislocation et des cavités est présentée sur les Figure 53-a) et b).

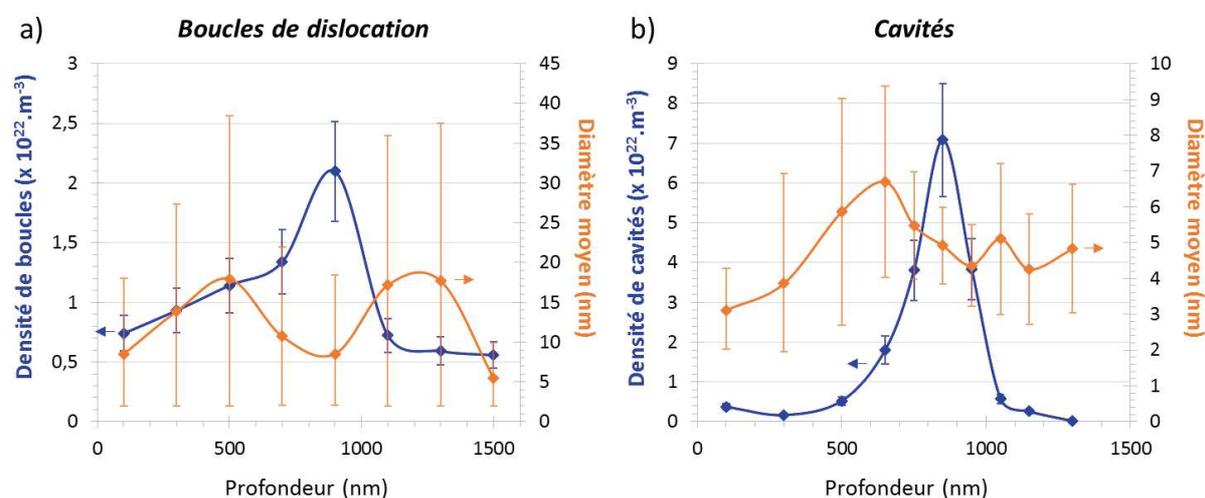


Figure 53 : Evolution, depuis la surface implantée, de la densité et de la taille moyenne a) des boucles de dislocation et b) des cavités induites par l'implantation ionique dans le matériau JANNuS 2

On observe sur la Figure 53-a) une augmentation progressive de la densité de boucles de dislocation depuis la surface jusqu'à 700 nm de profondeur, suivie d'un pic autour de 900 nm avec une densité de 2×10^{22} boucles. m^{-3} . Elle diminue rapidement ensuite. La taille moyenne des boucles augmente également progressivement au début, jusqu'à 500 nm de profondeur, puis varie à l'inverse de la densité de boucles : elle est minimale, environ 8 nm, pour une profondeur de 900 nm puis augmente pour atteindre presque 20 nm vers 1300 nm. Elle chute rapidement ensuite. Pour les cavités, la variation de densité est similaire à celle obtenue sur le matériau JANNuS 1 (Figure 51-b)). Elle est faible jusqu'à 500 nm de profondeur puis atteint un pic à 900 nm, avant de diminuer. Cependant, bien que l'allure de la courbe soit similaire, les valeurs de densité de cavités obtenues sur le matériau JANNuS 2 sont 100 fois plus importantes que celles obtenues sur le matériau JANNuS 1. Concernant la taille des cavités, elle croît jusqu'à environ 6 nm à 650 nm de profondeur puis diminue et se stabilise à un diamètre d'environ 5 nm.

La comparaison de ces caractérisations expérimentales avec le profil d'endommagement SRIM a ensuite été faite de la même façon que pour JANNuS 1, en considérant la dose maximale possible

dans ce cas pour la simulation, 4×10^{15} ions.cm⁻². La profondeur à laquelle la densité linéique de dislocation est maximale dans le cas du matériau JANNuS 2 ne correspond pas à la zone d'endommagement maximal estimée par SRIM, comme illustré avec la Figure 54-a). Bien que les boucles de dislocation induites par l'implantation ionique soient bien présentes uniquement dans la zone présentant un endommagement, il semble que la zone affectée par l'implantation soit moins épaisse que prévu par les simulations. Cela peut provenir d'un problème d'énergie au niveau du faisceau qui aurait été plus faible que visée. Concernant les cavités, la comparaison entre leur fraction volumique expérimentale et l'endommagement calculé par SRIM est visible sur la Figure 54-b). Comme pour le matériau JANNuS 1, la valeur maximale de cette fraction volumique se situe plus proche de la surface, vers 800 nm de profondeur, par rapport à l'endommagement maximal calculé, autour de 1200 nm.

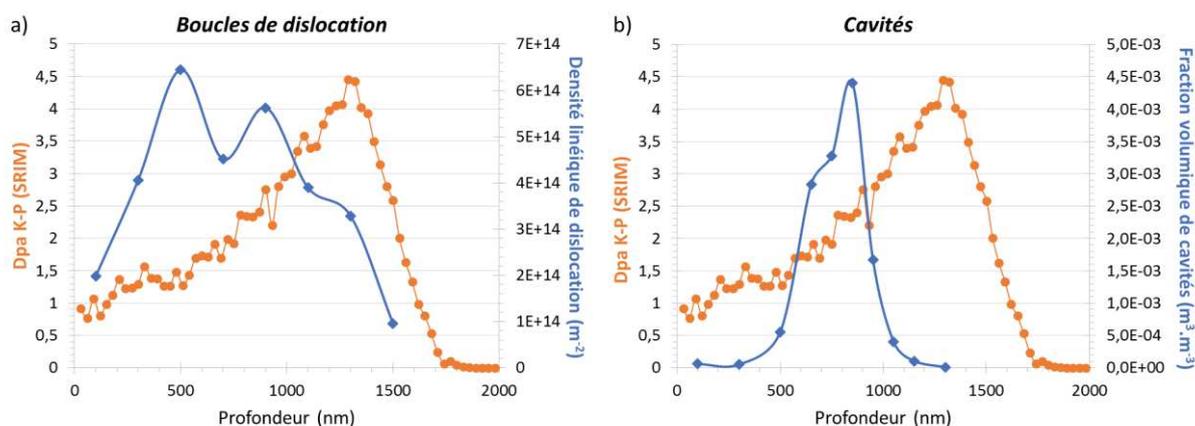


Figure 54 : Comparaison entre l'endommagement induit par l'implantation estimé par SRIM (en considérant une dose d'implantation de 4×10^{15} ions.cm⁻²) et les résultats expérimentaux des caractérisations des populations de a) boucles de dislocation et de b) cavités du matériau JANNuS 2

Les valeurs moyennes de densité et de taille des boucles de dislocation et des cavités présentes sur l'ensemble de la zone implantée, en considérant une épaisseur de lame de 100 nm, sont données dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Densité et taille moyennes des boucles de dislocation et des cavités induites par l'implantation ionique mesurées sur l'ensemble de la zone implantée du matériau JANNuS 2, en considérant une épaisseur de lame de 100 nm

	Densité moyenne	Taille moyenne
Boucles de dislocation	$1,0 \pm 0,2 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$	$12 \pm 15 \text{ nm}$ (min : 3 nm - max : 91 nm)
Cavités	$1,4 \pm 0,3 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$	$5 \pm 2 \text{ nm}$ (min : 2 nm - max : 12 nm)

Les deux matériaux implantés JANNuS ont une densité moyenne de boucles de dislocation sur l'ensemble de la zone implantée du même ordre de grandeur, proche de 10^{22} boucles par m³. Le matériau JANNuS 2 contient en revanche près de 100 fois plus de cavités en moyenne que JANNuS 1. Cette différence pourrait provenir d'une différence de flux lors de l'implantation. En effet, comme montré dans le Tableau 6, le flux d'implantation appliqué sur le matériau JANNuS 2 est inférieur à celui appliqué pour JANNuS 1. Or, Allen *et al.* et Okita *et al.* ont montré qu'un flux d'implantation plus faible mène à une densité de cavités plus importante avec parfois des diamètres moyens plus grands [33,32]. Ceci montre que la germination et la croissance des cavités sont favorisées par un faible flux

d'implantation ce qui pourrait expliquer en partie le fait que le matériau JANNuS 2 présente plus de cavités que le matériau JANNuS 1.

II.3.c. Matériaux implantés à l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL)

La deuxième plateforme d'implantation utilisée dans cette étude se situe à l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL). L'objectif des implantations réalisées à Lyon est d'implanter des échantillons du matériau de référence dans les mêmes conditions expérimentales et de dose/flux mais, pour une partie, avec une énergie de 200 keV et, pour une autre, avec une énergie de 400 keV. Cela a permis de créer des défauts sur deux profondeurs différentes afin d'étudier leurs interactions avec l'hydrogène et leurs effets sur l'oxydation.

Les implantations ont été faites avec l'accélérateur IMIO400, permettant une implantation d'ions monochargés jusqu'à 400 keV, sur des échantillons de dimensions 40 x 10 x 1,5 mm³ percés aux extrémités pour la fixation sur le support (Figure 55-b)). Seule la zone centrale (20 x 10 mm²) a été implantée. Un balayage triangulaire en x et y permet d'obtenir un faisceau d'ions homogène. Ce dernier arrive perpendiculairement sur la surface de l'échantillon. La Figure 55-a) présente la chambre d'implantation utilisée pour ces implantations.

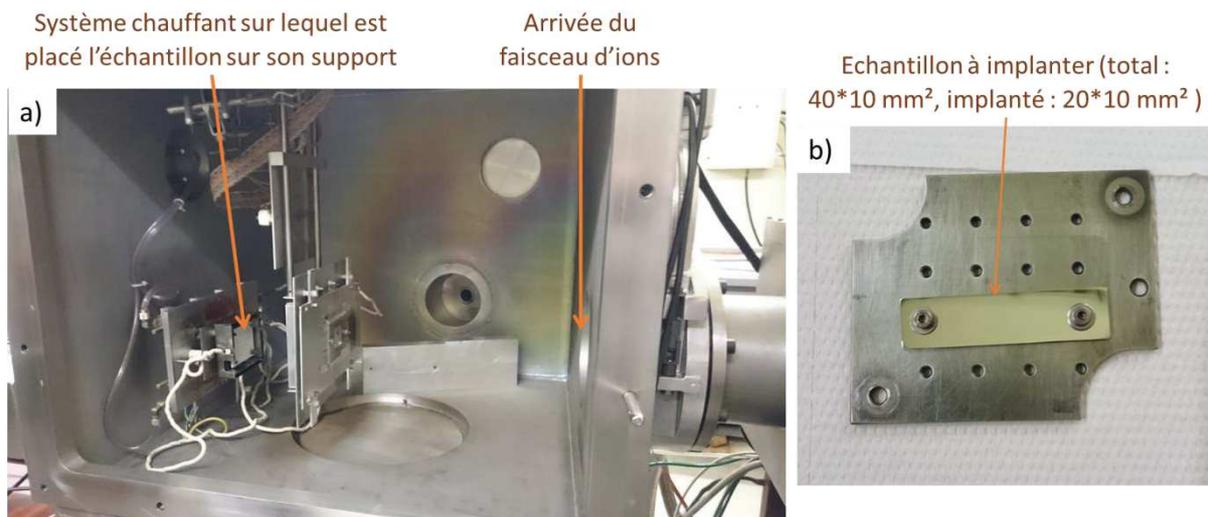


Figure 55 : Photos représentant a) la chambre d'implantation associée à l'accélérateur IMIO400 de l'IPNL et b) un des échantillons à implanter sur son support

Deux types d'implantations avec des ions $^{56}\text{Fe}^+$ ont été réalisés à partir de poudre de fer, sous un vide d'environ 10^{-4} Pa : une implantation d'ions Fe^+ avec une énergie de 200 keV et une avec une énergie de 400 keV. La dose visée était identique à celle visée pour les matériaux JANNuS, 1×10^{16} ions.cm⁻², avec un flux d'environ 5×10^{12} ions.cm⁻².s⁻¹ pour les deux énergies d'implantation. Le logiciel SRIM a permis d'estimer la profondeur affectée ainsi que l'endommagement qui en résulte comme l'illustre la Figure 56. Une profondeur d'environ 100 nm est affectée pour les ions avec une énergie de 200 keV et d'environ 200 nm pour ceux avec une énergie de 400 keV. Pour les deux énergies, le maximum d'endommagement se situe entre 15 et 20 dpa, plus élevé que pour les matériaux JANNuS car les collisions ions-atomes du matériau sont concentrées sur une très faible épaisseur. Les implantations ont été faites à 500 °C, comme pour les implantations précédentes, grâce à un système

chauffant situé à l'arrière de la platine. La température est mesurée grâce à un thermocouple à l'arrière de l'échantillon mais il n'y a pas de moyen de suivre la température à la surface des échantillons. Après l'implantation d'un échantillon test, la température mesurée par le thermocouple est passée de 495-500 °C à 510 °C. Il a donc été choisi de diminuer, par précaution, la puissance du système chauffant pour atteindre 480 °C à l'arrière de l'échantillon avant le début de l'implantation.

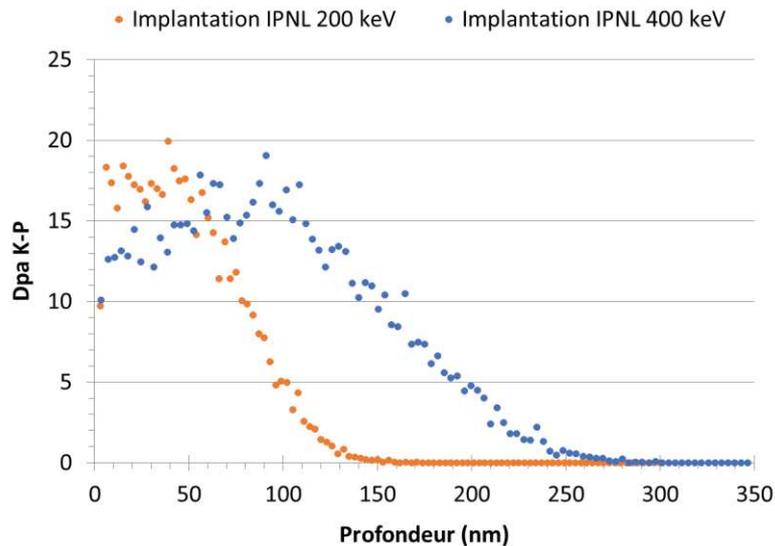


Figure 56 : Estimation de la profondeur affectée et de l'endommagement induit par les implantations d'ions Fe^+ 200 keV et 400 keV à l'IPNL grâce à SRIM [138]

Grâce à des mesures de nanoindentation comme celles réalisées sur le matériau de référence dans la partie II.2, l'évolution de la dureté depuis la surface implantée a été déterminée pour les deux matériaux implantés IPNL. Elles sont comparées à celle du matériau de référence sur la Figure 57. On constate que la dureté des matériaux implantés sur les premiers points de mesure, jusqu'à environ 200 nm, est supérieure à celle du matériau de référence, preuve de la présence de défauts induits par l'implantation ionique. De plus, la dureté du matériau implanté IPNL 200 keV est supérieure à celle du matériau IPNL 400 keV proche de la surface, ce qui est cohérent avec le profil SRIM d'endommagement (Figure 56). Cependant, l'écrouissage de surface dû à la préparation des échantillons ainsi que les masses disponibles, et donc les profondeurs accessibles, avec cette technique ne permettent pas de distinguer précisément la limite entre les zones affectées par l'implantation et celles non affectées. On voit de plus que la dureté du matériau implanté IPNL 200 keV est supérieure à celles du matériau implanté IPNL 400 keV et du matériau de référence jusqu'à presque 1 μm de profondeur. Cela peut provenir de légères variations des conditions de mesures et/ou de polissage ou d'une différence de dureté propre à l'échantillon avant implantation.

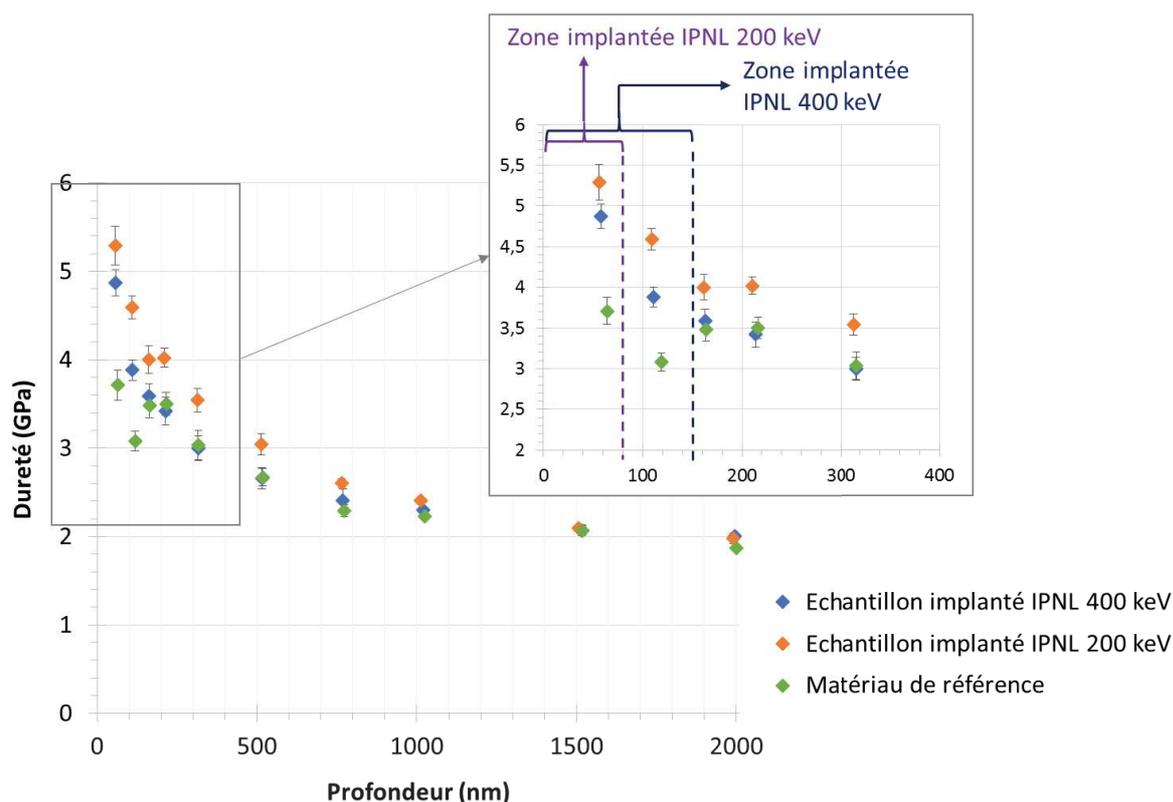


Figure 57 : Evolution de la dureté en fonction de la profondeur pour le matériau de référence et les matériaux implantés IPNL 200 et 400 keV obtenue par nano indentation

Une lame mince prélevée par FIB dans le matériau implanté IPNL 400 keV a également été observée au MET afin de déterminer la nature des défauts présents et leur densité. Pour des raisons pratiques, la lame a été prélevée dans l'échantillon oxydé 500 h en milieu primaire simulé afin de pouvoir y réaliser également les caractérisations de l'oxyde. Ainsi, la couche d'oxyde interne étant inférieure à 50 nm dans le grain observé, les défauts ont été caractérisés à partir de cette profondeur depuis la surface initiale (visible après oxydation comme décrit dans la partie IV) en considérant des bandes de 50 nm d'épaisseur. Ces observations ont permis la mise en évidence de boucles de dislocation dans la zone affectée par l'implantation. L'évolution de la densité et de la taille moyenne des boucles en fonction de la profondeur a été déterminée de la même manière que pour les matériaux JANNuS et est représentée sur la Figure 58. On constate que la densité maximale de boucles de dislocation est atteinte entre 200 et 250 nm de profondeur avec une valeur d'environ $11,3 \times 10^{22}$ boucles. m^{-3} . Sur l'ensemble de la zone implantée, en considérant une épaisseur de lame de 100 nm, la densité moyenne de boucles de dislocation est de $6,2 \pm 1,3 \times 10^{22} m^{-3}$ avec une taille moyenne de 7 ± 4 nm.

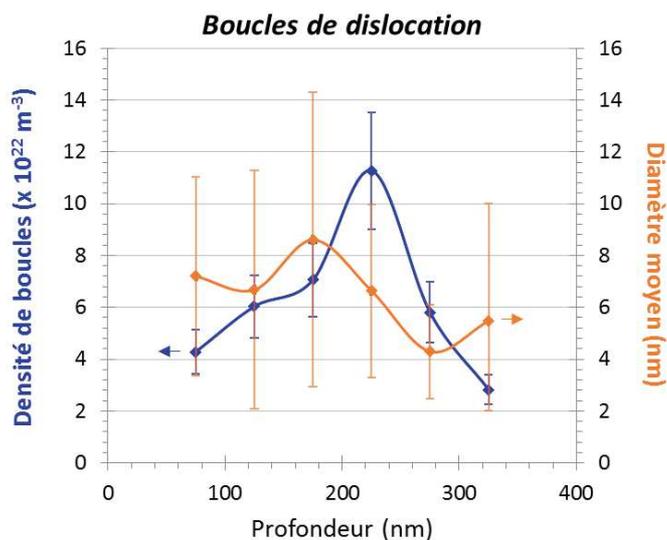


Figure 58 : Evolution, depuis la surface implantée, de la densité et de la taille moyenne des boucles de dislocation induites par l'implantation ionique dans le matériau implanté IPNL 400 keV

La même chose n'a pas été réalisée sur le matériau implanté IPNL 200 keV car le prélèvement de lame par FIB peut endommager l'extrême surface du matériau, là où se situent les défauts induits par l'implantation dans ce matériau.

La densité linéique de dislocation, calculée à partir de la caractérisation expérimentale des boucles de dislocation du matériau implanté IPNL 400 keV, est comparée au profil d'endommagement SRIM sur la Figure 59. La densité linéique de dislocation la plus importante se situe plus en profondeur par rapport à l'estimation SRIM, entre 200 et 250 nm, laissant penser à une légère différence d'énergie des ions par rapport à la valeur demandée lors des implantations.

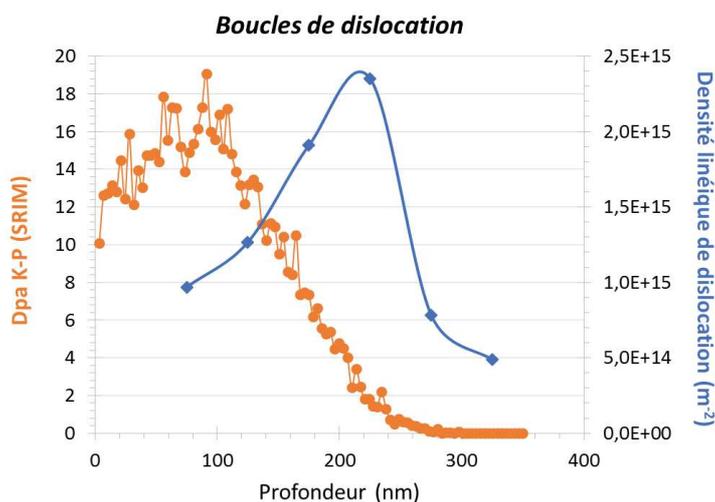


Figure 59 : Superposition de l'endommagement induit par l'implantation estimé par SRIM et les résultats expérimentaux des caractérisations de la population de boucles de dislocation du matériau implanté IPNL 400 keV

Les observations au MET n'ont pas mis en évidence la présence de cavités dans la zone implantée.

II.3.d. Effet de l'implantation ionique sur la couche d'oxyde native de l'acier 316L

Dans cette étude, des analyses XPS (spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X) ont été menées pour vérifier si l'implantation ionique à 500 °C a entraîné ou non une oxydation de la surface des échantillons. Cela a également permis de comparer la composition de l'oxyde natif présent sur l'acier 316L entre l'état de référence et les états implantés. Les analyses XPS ont été réalisées par Frédéric Miserque, au Laboratoire d'Etude de la Corrosion Aqueuse (LECA) du CEA de Saclay à l'aide d'un spectromètre Thermofisher Escalab 250xi. Tous les échantillons analysés étaient polis miroir et nettoyés de manière similaire.

L'XPS permet d'analyser la composition chimique et l'environnement chimique des éléments présents à l'extrême surface d'un matériau, sur une épaisseur inférieure à 10 nm. Pour cela, un faisceau incident de photons X monochromatiques est envoyé sur l'échantillon. Ces photons X, en pénétrant dans le matériau, vont transmettre de l'énergie aux électrons de cœur et de valence des atomes présents, ionisant ceux-ci par effet photoélectrique. L'énergie cinétique des électrons ainsi éjectés dépend de l'énergie des photons X incidents et du niveau électronique d'où provient l'électron, c'est-à-dire son énergie de liaison, caractéristique de l'atome d'origine. Les électrons de cœur sont principalement utilisés pour les analyses car ils gardent un caractère atomique, que n'ont pas les électrons de valence (caractère moléculaire). A partir de la mesure de leur énergie cinétique, l'énergie de liaison propre à chacun est calculée et permet d'obtenir un spectre du nombre d'électrons éjectés en fonction de leur énergie de liaison. Les pics présents sur celui-ci sont comparés à la littérature pour déterminer la composition chimique de la surface du matériau. Les informations sur l'environnement chimique des atomes (degré d'oxydation par exemple) proviennent de petites variations de l'énergie des pics présents sur le spectre.

La Figure 60 présente deux spectres XPS obtenus sur les matériaux de référence (en rouge) et implanté IPNL 400 keV (en bleu). On remarque que les intensités des signaux pour les énergies correspondant à des électrons provenant de l'orbitale 2p du fer et de l'orbitale 2p du chrome sont différentes entre les deux matériaux. Une analyse plus fine en énergies montre que les électrons provenant du fer et du chrome sous forme oxydée sont majoritairement à l'origine de ces différences. Des signaux provenant du fer et du chrome métallique sont toutes fois visibles sur les deux spectres des matériaux de référence et implanté IPNL 400 keV, montrant que l'épaisseur d'oxyde natif est inférieure à la profondeur d'analyse de l'XPS, soit 8-10 nm. L'implantation n'a donc pas entraîné d'augmentation significative de l'épaisseur de la couche d'oxyde sur les échantillons.

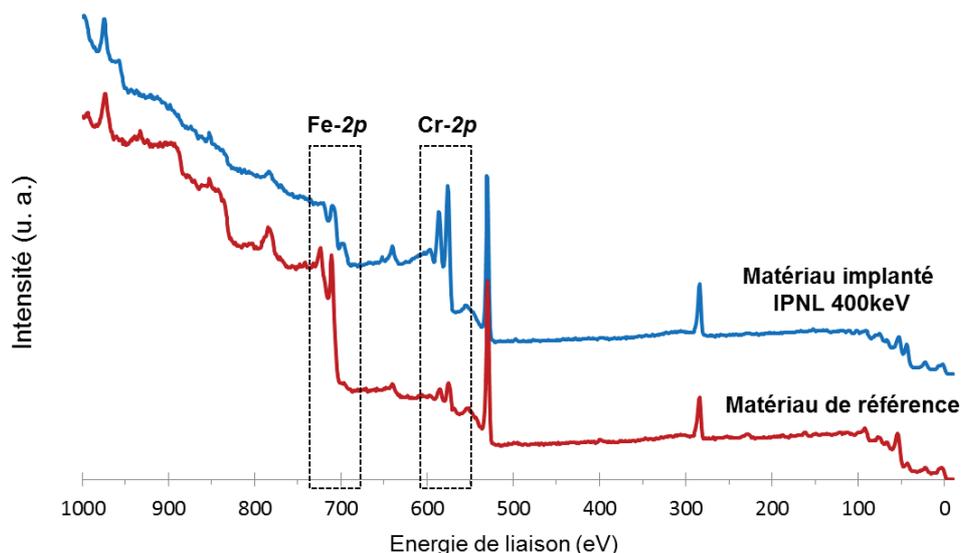


Figure 60 : Spectres XPS obtenus sur les matériaux de référence et implanté IPNL 400 keV

La comparaison de ces deux spectres met en évidence une variation de la composition de l'oxyde natif présent sur ces deux matériaux. En effet, l'intensité du signal de fer sous forme oxydée est plus importante que celle de chrome oxydé pour le matériau de référence alors que ce rapport est inversé pour le matériau implanté IPNL. Une quantification relative ne prenant en compte que le fer et le chrome sous forme d'oxyde (tout degré d'oxydation confondu) a été faite à partir de ces spectres. Les résultats sont visibles dans le Tableau 9. Le rapport atomique Fe/Cr (oxyde) obtenu pour l'oxyde natif présent sur le matériau de référence est d'environ 79/21 alors que celui dans l'oxyde natif du matériau implanté IPNL 400 keV est de 13/87. Ce travail a également été réalisé sur les matériaux implantés JANNuS 1 et 2 dont les résultats sont présentés dans le Tableau 9. Ceux-ci ne proviennent que d'une seule mesure XPS par matériau mais ils sont révélateurs de l'augmentation de la part du chrome dans l'oxyde natif sur tous les échantillons implantés par rapport au matériau de référence, comme cela a été mis évidence dans d'autres études utilisant l'implantation ionique [81,83,139].

Tableau 9 : Rapports atomiques de chrome et de fer dans l'oxyde natif (épaisseur inférieure à 8-10 nm) présent sur l'acier 316L de référence et après implantation ionique, obtenues par XPS

Matériau	Fe : Cr
Référence	79 : 21
Implanté IPNL 400keV	13 : 87
Implanté JANNuS 1	40 : 60
Implanté JANNuS 2	24 : 76

Ce changement de composition de l'oxyde natif sur les échantillons implantés peut avoir deux origines : la montée en température jusqu'à 500 °C durant l'implantation ou les implantations elles-mêmes. Afin d'évaluer le rôle de la température sur ce changement, des mesures XPS ont été réalisées au cours d'une montée en température de 30 °C jusqu'à 500 °C avec une vitesse de 3 °C.min⁻¹ afin de reproduire l'histoire thermique des échantillons au cours de leur implantation. Ce traitement thermique a été réalisé *in situ* dans la chambre d'analyse de l'instrument, sous ultra-vide

(5×10^{-8} Pa à 30 °C jusque 4×10^{-7} Pa à 500 °C). Pour rappel, les implantations ioniques ont été réalisées sous vide secondaire (10^{-4} - 10^{-6} Pa). Les concentrations relatives de fer métallique, de fer oxyde, de chrome métallique, de chrome oxyde, et de nickel métallique ont été suivies au cours de l'augmentation de la température et sont présentées sur la Figure 61. Jusqu'à 200 °C, l'oxyde contient très majoritairement du fer. A partir de 200 °C, la concentration relative en fer oxyde chute jusqu'à devenir nulle. A l'opposé, le signal du chrome sous forme oxydée augmente. Cependant, si l'on fait l'hypothèse que tout l'oxyde de fer se transforme en oxyde de chrome, cette augmentation devrait être plus importante. D'autres éléments mineurs, non mesurés, comme le manganèse ou le silicium, jouent peut-être un rôle à ces températures. Par ailleurs, on observe également l'augmentation de la concentration relative de chrome métallique au-delà de 350 °C. Ceci peut-être lié à soit la disparition de la couche d'oxyde (l'oxygène se dissolvant dans la matrice métallique ou s'évaporant depuis la surface), soit à la formation de carbures de chrome dont le signal est très proche de celui du chrome métallique. En conclusion, la composition de l'oxyde natif formé sur l'acier 316L varie lors de la montée en température avec une tendance à l'augmentation de la proportion de chrome par rapport au fer.

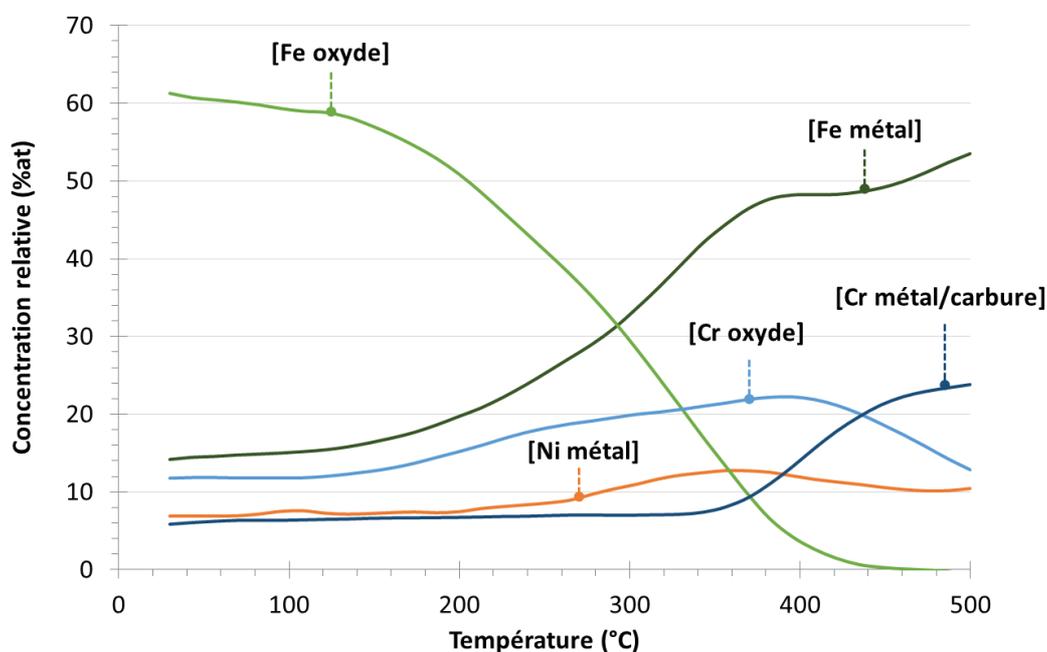


Figure 61 : Evolution des concentrations relatives du fer et du chrome sous forme métallique et oxydée et du nickel sous forme métallique avec l'augmentation de la température ($3 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$) sous vide, obtenues par XPS sur le matériau de référence

Afin de connaître l'effet de la composition de l'oxyde natif sur la prise d'hydrogène et l'oxydation en milieu primaire simulé des REP, des échantillons du matériau de référence ont été traités thermiquement afin de reproduire la montée en température jusqu'à 500 °C des échantillons implantés et son maintien pendant la durée de l'implantation. La vitesse de montée en température jusqu'à 500 °C a été fixée entre 8 et $10 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ puis un isotherme d'une heure a été maintenu. Le recuit a été fait sous vide, entre 10^{-4} et 10^{-5} Pa. Ces valeurs ont été choisies car elles sont représentatives des conditions réelles vécues par les échantillons lors des implantations ioniques. Grâce à une analyse XPS réalisée sur un échantillon de référence après traitement thermique, le rapport Fe/Cr (oxyde) dans l'oxyde natif de ce matériau a été calculé et est égal à 68/32. Ce recuit

d'une heure à 500 °C n'a donc pas permis de reproduire les proportions Cr/Fe sous forme oxyde dans la couche d'oxyde native obtenues sur les matériaux implantés. Ceci laisse donc penser à un rôle couplé de la température et des irradiations dans la modification de la composition de l'oxyde natif. Le bombardement ionique pourrait influencer les évolutions de composition de l'oxyde natif engendrées par la montée en température.

II.4. Grenailage de précontrainte

En parallèle des implantations ioniques, un traitement de grenailage a été réalisé sur des plaquettes du matériau de référence (110 x 22 x 5 mm³) afin de créer des dislocations en surface du matériau et sur une profondeur plus importante que pour les implantations ioniques. Ce traitement, qui consiste à projeter des billes sur la surface d'un échantillon afin de l'écraser, a été réalisé chez MIC (Metal Improvement Company - Curtiss Wright) à Amilly (45, France).

Pour notre étude, des projectiles fil coupé en acier inoxydable (0,3 mm) ont été utilisés afin de minimiser la contamination de surface du matériau. Pour éviter une flexion des échantillons, les deux faces principales ont été traitées. Les valeurs d'intensité du grenailage (intensité Almen) et le taux de recouvrement choisies sont des valeurs utilisées classiquement : F17-24A pour l'intensité Almen et 200 % de taux de recouvrement. L'intensité Almen correspond à la flèche mesurée après grenailage d'une seule face d'une éprouvettes Almen normée comme illustrée sur la Figure 62-a), extraite du site du fournisseur (www.cwst.com). Le taux de recouvrement correspond au ratio entre la surface initiale et la surface couverte par les empreintes des billes du grenailage (Figure 62-b)).

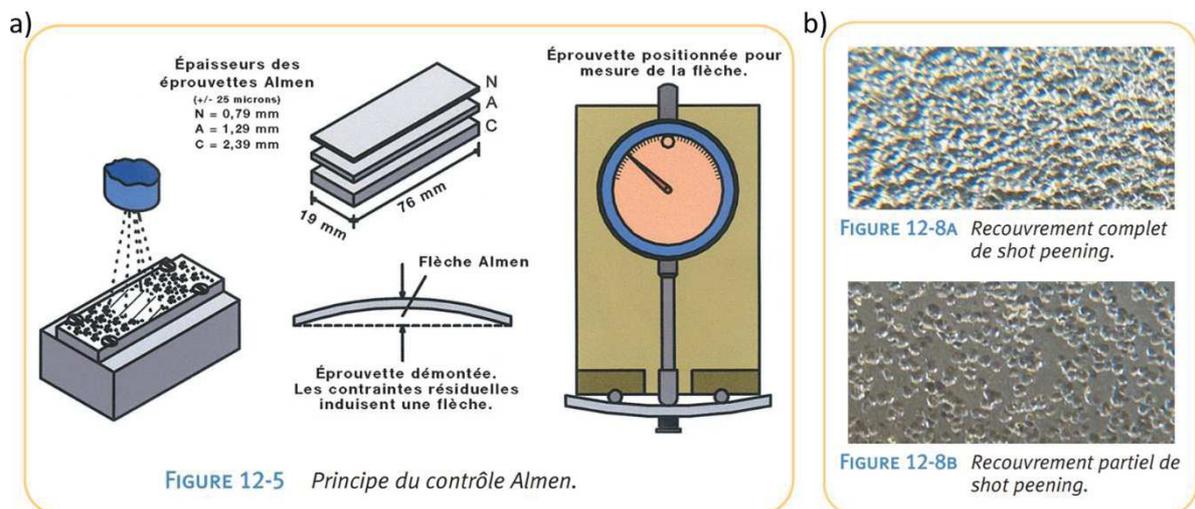


Figure 62 : Schémas et photos illustrant les principes de a) l'intensité Almen et b) du taux de recouvrement pour le grenailage de précontrainte (www.cwst.com)

Une fois le traitement de grenailage de précontrainte réalisé, les plaquettes traitées ont été caractérisées.

Tout d'abord, des micrographies optiques de la surface grenillée ont été réalisées (Figure 63). Celle-ci est marquée par les impacts des projectiles. La rugosité de surface du matériau, R_a , après

traitement de grenailage a été mesurée avec un rugosimètre à interférométrie. Elle est estimée à $3,6 \pm 0,3 \mu\text{m}$ pour une surface analysée supérieure au mm^2 .

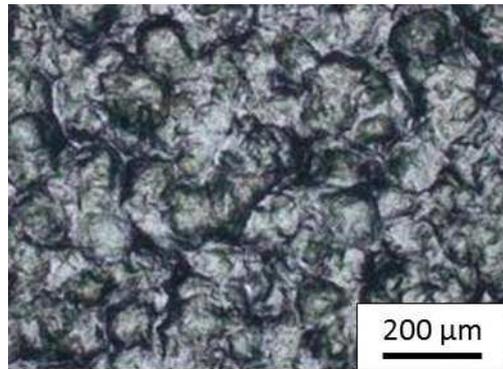


Figure 63 : Micrographie optique de la surface du matériau grenailé

Pour déterminer la profondeur affectée par le grenailage, des mesures de dureté Vickers ont été faites sur une coupe transverse de l'échantillon. La Figure 64 montre qu'il y a un écouissage de surface jusqu'à une profondeur d'environ $300 \mu\text{m}$.

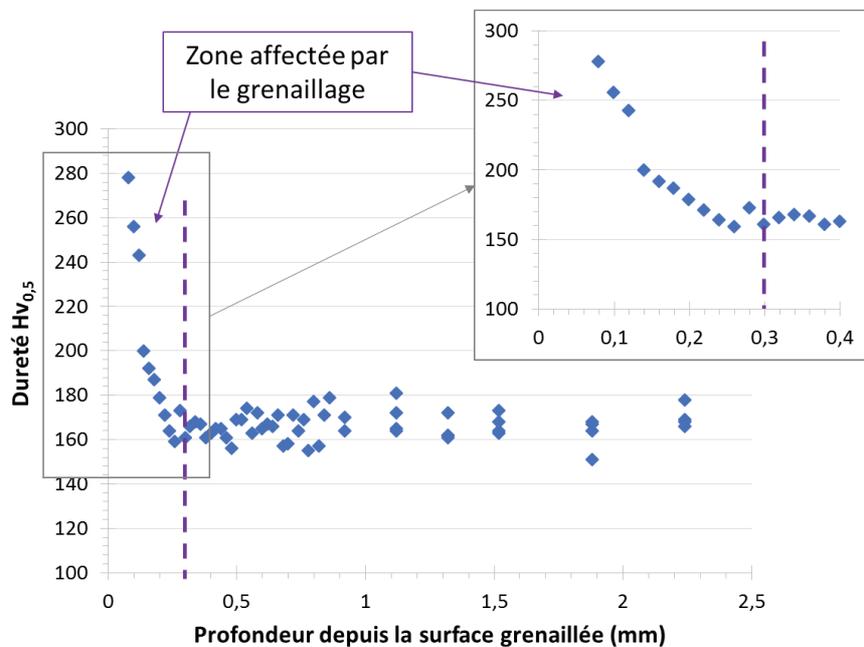


Figure 64 : Profil de dureté ($Hv_{0,5}$) à partir de la surface traitée du matériau grenailé

Afin de travailler avec des échantillons grenailés identiques en termes de rugosité et de dureté en surface, un protocole de polissage précis a été mis en place. Celui-ci a permis de retirer entre 55 et $65 \mu\text{m}$ sur chacun des échantillons provenant de la plaquette grenailée initiale.

II.5. Bilan

Pour cette étude, plusieurs matériaux ont été élaborés à partir d'une coulée industrielle d'acier inoxydable austénitique 316L :

- Le matériau de référence dans lequel la quantité de défauts a été minimisée par une série de deux traitements thermiques,
- Les matériaux implantés aux ions fer présentant des défauts similaires à ceux induits par l'irradiation neutronique mais en s'affranchissant des contraintes liées à l'activation de la matière,
- Le matériau grenailé qui présente un écrouissage de surface jusqu'à une profondeur de plusieurs centaines de microns et dû aux dislocations.

Chacun de ces matériaux a été caractérisé par différentes techniques de microscopies optiques et électroniques mais également par microdureté et nano-indentation. Ainsi, il a été montré que le matériau de référence présente quelques précipités et inclusions ainsi que des dislocations résiduelles. Concernant les matériaux implantés, des populations de boucles de dislocation et de cavités ont été mises en évidence dans la zone implantée (épaisseur $\approx 1,5 \mu\text{m}$) des matériaux implantés à JANNuS - Saclay (Fe^{3+} - 5 MeV) et leurs distributions ont été caractérisées en fonction de la profondeur depuis la surface implantée. Seules des boucles de dislocation ont été observées dans le matériau implanté à l'IPNL (Fe^+ - 400 keV). Le Tableau 10 résume les densités et tailles moyennes des boucles de dislocation et des cavités obtenues pour chaque matériau implanté sur l'épaisseur implantée.

Tableau 10 : Récapitulatif des conditions d'implantation et des valeurs moyennes de densité et de taille des boucles de dislocation et des cavités en considérant une épaisseur de lame de 100 nm, pour les matériaux implantés JANNuS 1 et 2, et IPNL 400 keV,

		JANNuS 1	JANNuS 2	IPNL 400 keV
Ions et énergie	/	Fe^{3+} - 5 MeV	Fe^{3+} - 5 MeV	Fe^+ - 400 keV
Dose	ions.cm^{-2}	$3 - 8 \times 10^{15}$	$3 - 4 \times 10^{15}$	1×10^{16}
Flux	$\text{ions.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$	$7 - 18 \times 10^{11}$	$5 - 7 \times 10^{11}$	5×10^{12}
Endommagement max	dpa	3 - 9	3 - 5	15 - 20
Boucles de dislocation	Densité (m^{-3})	$1,6 \pm 0,4 \times 10^{22}$	$1,0 \pm 0,2 \times 10^{22}$	$6,2 \pm 1,3 \times 10^{22}$
	Taille (nm)	18 ± 12	12 ± 15	7 ± 4
Cavités	Densité (m^{-3})	$1,7 \pm 0,4 \times 10^{20}$	$1,4 \pm 0,3 \times 10^{22}$	/
	Taille (nm)	9 ± 3	5 ± 2	/
Profondeur affectée par l'implantation	nm	≈ 1500	≈ 1500	≈ 300

L'objectif de ces implantations était de créer des défauts de même nature que ceux induits par l'irradiation neutronique et surtout de pouvoir les caractériser finement pour étudier leurs interactions avec l'hydrogène, mais également d'obtenir des échantillons implantés sur des profondeurs différentes grâce à l'utilisation d'énergies d'implantation différentes.

Ces résultats peuvent être comparés à ceux de la littérature, obtenus suite à des irradiations aux neutrons ou à des implantations ioniques. Cependant, il est difficile de faire une comparaison rigoureuse entre ces données car elles proviennent d'implantations qui ont été réalisées à des températures et/ou avec des ions/particules différents. De plus, en comparant la densité et la taille des défauts en fonction de l'endommagement en dpa, le flux d'irradiation n'est pas pris en compte.

Enfin, dans certains travaux, il n'est pas précisé si la valeur en dpa a été relevée au pic d'endommagement ou au plateau, proche de la surface.

La Figure 65 permet de comparer les données de la littérature à celles obtenues dans cette étude concernant la densité (a) et la taille (b) moyennes des boucles de dislocation.

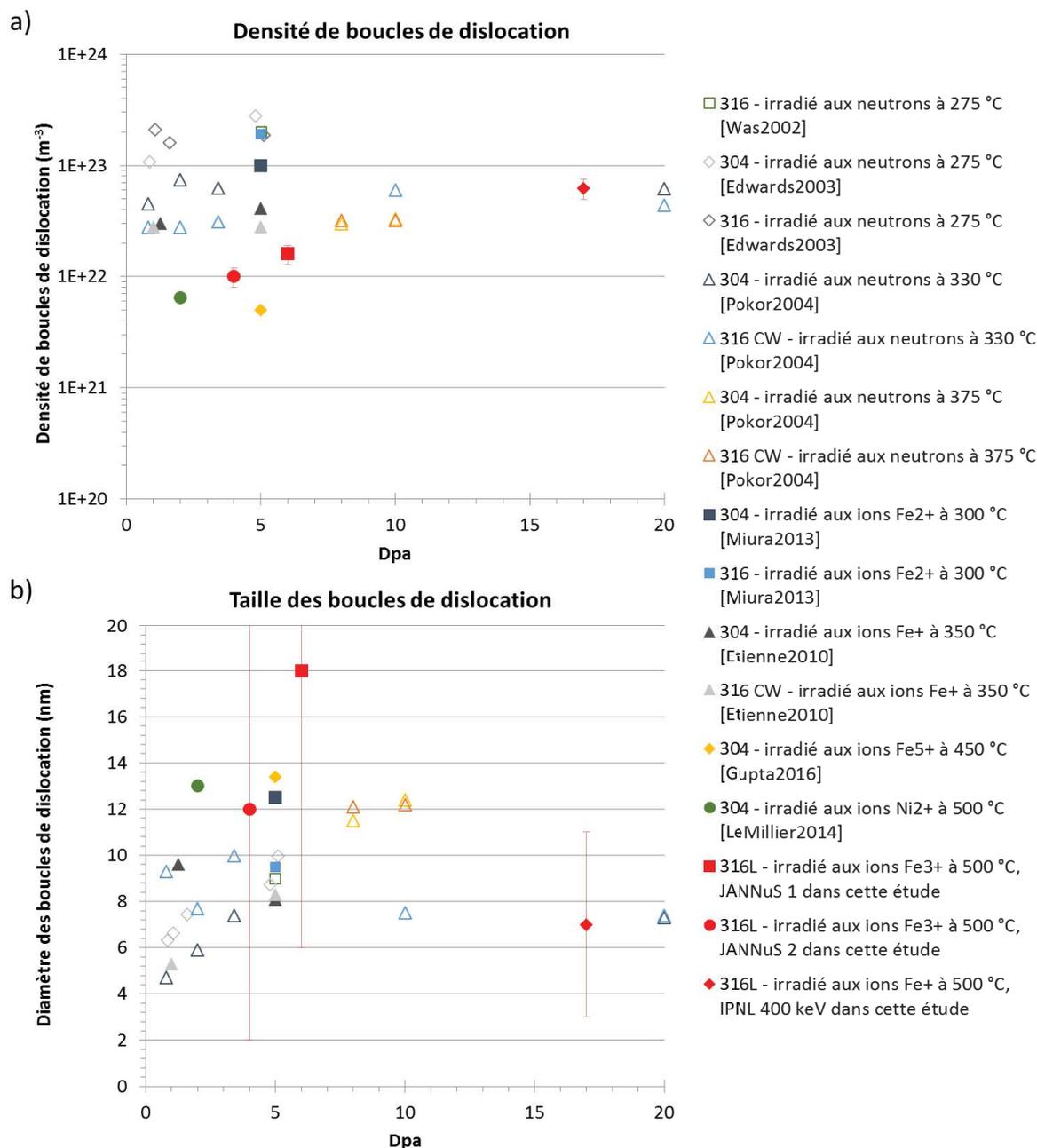


Figure 65 : Comparaison a) de la densité et b) de la taille moyennes des boucles de dislocation induites par irradiation aux neutrons (Was2002 [48], Edwards2003 [26], Pokor2004 [25]) ou implantation ionique (cette étude : carré, losange et rond pleins rouges, Miura2013 [52], Etienne2010 [53], Gupta2016 [55], Le Millier2014 [54])

Les résultats issus de ces travaux sont indiqués par des symboles rouges. La moyenne des valeurs possibles d'endommagement a été choisie pour les matériaux JANNuS : 6 dpa pour le matériau JANNuS 1, 4 dpa pour JANNuS 2. De même pour le matériau implanté IPNL 400 keV, une dose moyenne de 17 dpa a été choisie. On constate que la densité obtenue avec les implantations JANNuS

est légèrement inférieure à celles induites par irradiations aux neutrons (symboles vides), de l'ordre de 10^{22} m^{-3} entre 4 et 6 dpa contre entre $5 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ et 10^{23} m^{-3} avec les neutrons, mais reste cohérente avec les densités de boucles de dislocation mesurées sur des échantillons implantés aux ions dans des conditions proches de celles de l'étude [54,55]. Par ailleurs, la taille moyenne des boucles de dislocation induites par les implantations JANNuS 2 de cette étude est légèrement supérieure à celle obtenue avec des neutrons mais est en accord avec les valeurs données pour des implantations ioniques (symboles pleins). En revanche, la taille moyenne des boucles du matériau JANNuS 1 est supérieure à celle obtenue par irradiation aux neutrons et implantations ioniques. Concernant le matériau implanté IPNL 400 keV, la densité et la taille des boucles de dislocation sont proches de celles obtenues pour des irradiations aux neutrons à 330 °C (triangles bleus vides, [25]).

Concernant les cavités, la Figure 66 présente les caractéristiques de populations de cavités induites par irradiation neutronique ou implantation ionique, extraites de la littérature, et celles obtenues ici. Les données de densité et de taille extraites de la littérature sont dispersées, allant de $5 \times 10^{21} \text{ cavités.m}^{-3}$ pour une taille moyenne de 10 nm (irradiation aux neutrons à 375 °C - 10 dpa [25]) jusqu'à environ $10^{24} \text{ cavités.m}^{-3}$ avec une taille inférieure à 2 nm (implantation d'ions fer à 300 °C - 5 dpa [52]). La densité mesurée dans le matériau JANNuS 1 est inférieure de quatre ordres de grandeurs aux valeurs de la littérature pour des implantations d'ions Fe^{2+} [52,54] et d'un ordre de grandeur pour des irradiations aux neutrons (Figure 66-a)). La Figure 66-b) illustre également le fait que les cavités présentes dans ce matériau sont en moyenne plus grandes que celles observées dans la littérature avec environ 9 nm de diamètre contre moins de 2 nm pour les plus petites. Concernant la densité de cavités mesurée dans le matériau JANNuS 2, elle est plus élevée et comprise entre les différentes données de la littérature, de même que leur taille moyenne d'environ 5 nm.

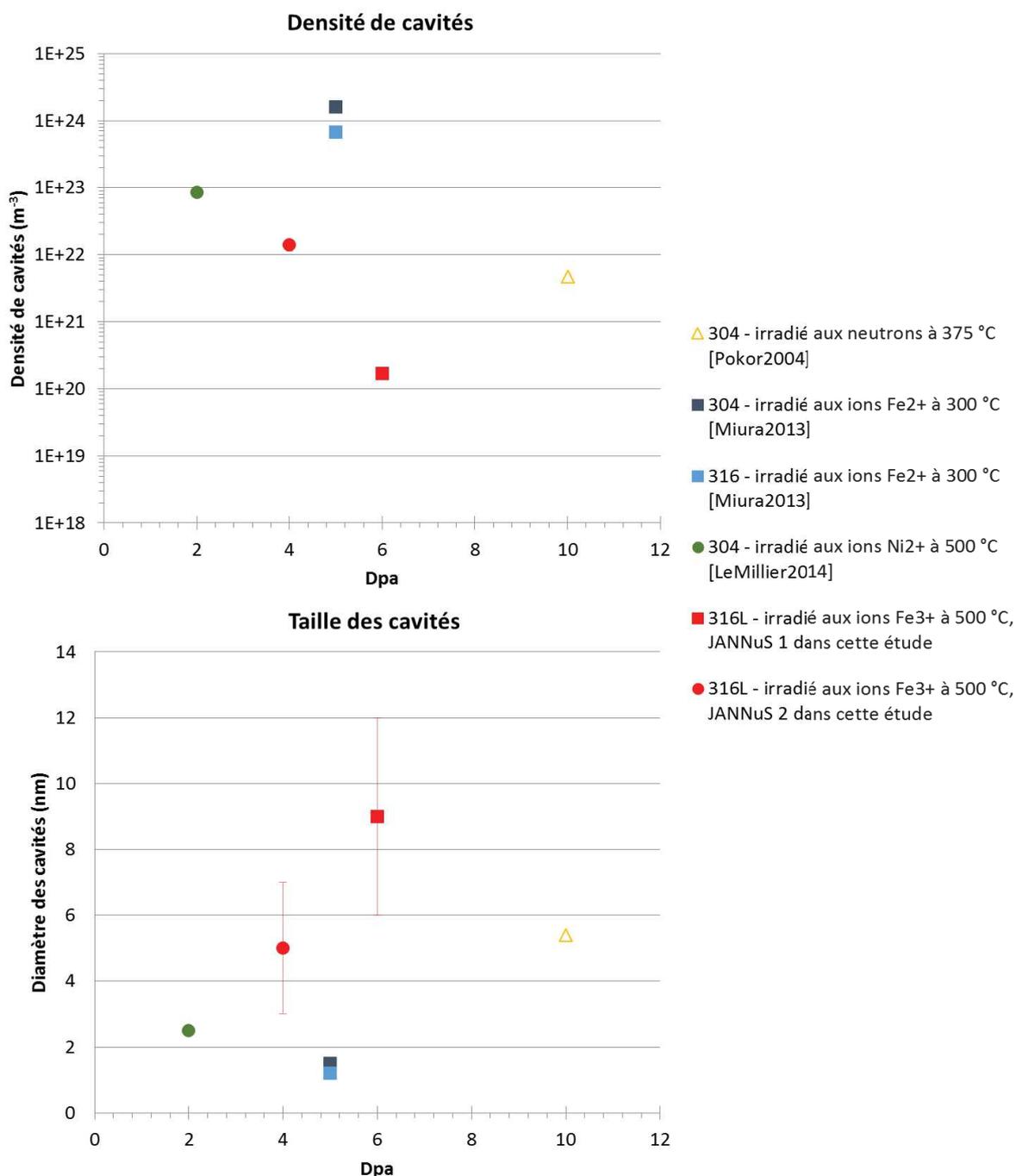


Figure 66 : Comparaison a) de la densité et b) de la taille moyennes des cavités induites par irradiation aux neutrons (Pokor2004 [25]) ou implantation ionique (cette étude : carré et rond pleins rouges, Miura2013 [52], LeMillier2014 [54])

L'objectif des implantations réalisées pour cette étude n'étant pas d'obtenir exactement les mêmes densités et tailles de défauts que ceux induits par irradiation neutronique mais les mêmes types de défauts, les résultats de caractérisation des matériaux implantés JANNuS 1 et JANNuS 2 et IPNL 400 keV sont satisfaisants.

Enfin, des analyses XPS ont mis en évidence une modification de la composition de l'oxyde natif présent sur l'acier inoxydable austénitique 316L après implantation ionique avec une augmentation de la proportion en chrome dans celui-ci par rapport au matériau de référence. Une contribution

couplée de la montée en température pendant l'implantation et de l'implantation ionique elle-même pourrait en être à l'origine.

Après élaboration et caractérisation de l'ensemble de ces matériaux, ceux-ci vont être utilisés afin d'étudier les interactions hydrogène - défauts par une approche modèle en utilisant le chargement cathodique en deutérium, traceur isotopique de l'hydrogène, et en couplant les résultats obtenus avec la simulation. Ceci est décrit dans la partie suivante.

III. ETUDE DES INTERACTIONS HYDROGENE - DEFAUTS D'IMPLANTATION