



**HAL**  
open science

# Effet du flux d'irradiation sur la formation de nano-défauts dans des alliages ferritiques Fe-Ni et Fe-Mn

Lisa Thinhinane Belkacemi

► **To cite this version:**

Lisa Thinhinane Belkacemi. Effet du flux d'irradiation sur la formation de nano-défauts dans des alliages ferritiques Fe-Ni et Fe-Mn. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris Saclay (COMUE), 2018. Français. NNT: 2018SACLS441 . tel-02015365

**HAL Id: tel-02015365**

**<https://theses.hal.science/tel-02015365v1>**

Submitted on 12 Feb 2019

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Effet du flux d'irradiation sur la formation de nano-défauts dans des alliages ferritiques Fe-Ni et Fe-Mn

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay préparée à l'Université Paris-Sud

École doctorale n°576 Particules hadrons énergie et noyau : instrumentation, imagerie, cosmos et simulation (Pheniics)

Spécialité de doctorat: Energie nucléaire

Thèse présentée et soutenue au CEA de Saclay, le 14/11/2018

**Lisa Thinhinane BELKACEMI**

## Composition du Jury:

Frederico Garrido Professeur, Université Paris Sud (UMR 8609)	Président du jury
Philippe Vermaut Maître de conférences HDR, Sorbonne Université, Paris (UMR 8247)	Rapporteur
Robin Schaüblin Professeur, ETH Zürich	Rapporteur
Baptiste Gault Chargé de Recherche Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH	Examineur
Charlotte Becquart Professeur, ENSCL (UMR 8207)	Examineur
Brigitte Décamps Directeur de Recherche CNRS Université Paris Sud (UMR 8609)	Directeur de thèse
Estelle Meslin Ingénieur de Recherche, CEA Saclay	Encadrant CEA



## Remerciements ..... 1

## Glossaire ..... 1

## Introduction ..... 1

## Chapitre 1 : Formation d'amas de défauts fragilisants dans les alliages ferritiques modèles Fe-Ni et Fe-Mn ..... 3

<b>1.1. Amas de défauts ponctuels</b> .....	<b>4</b>
1.1.1 Morphologie des défauts présents dans le Fe- $\alpha$ .....	5
1.1.2 Formation des boucles de dislocation (expérimental et simulation).....	8
1.1.3 Effets de flux sur les amas de défauts ponctuels .....	13
1.1.4 Propriétés mécaniques liées aux amas de défauts ponctuels .....	15
1.1.5 Bilan.....	17
<b>1.2. Amas de soluté</b> .....	<b>17</b>
1.2.1 Mécanismes de formation des amas de solutés.....	18
1.2.2 Effets de flux sur les amas de solutés.....	27
1.2.3 Propriétés mécaniques liées aux amas de solutés.....	28
1.2.4 Bilan.....	31
<b>1.3. Comportement du Mn et du Ni en sous-saturation dans la matrice ferritique</b> .....	<b>31</b>
1.3.1 Propriétés d'équilibre.....	31
1.3.2 Comportement sous irradiation.....	34
1.3.2.3 Bilan.....	37
<b>1.4. Conséquence des effets de flux et représentativité ions/neutrons : décalage en température</b> ..	<b>37</b>
1.4.1 Effets de flux de neutrons sur les propriétés mécaniques .....	38
1.4.2 Correspondance entre le dommage généré par les ions et les neutrons .....	39
1.4.3 Décalage en température.....	40
1.4.4 Bilan.....	46

## Chapitre 2 : Matériaux et techniques expérimentales ..... 47

<b>2.1 Alliages ferritiques irradiés</b> :.....	<b>48</b>
2.1.1 Elaboration et caractéristiques des matériaux.....	48
2.1.2 Préparation des échantillons avant irradiation .....	48
2.1.3 Conditions d'irradiation.....	50
2.1.4 Préparation des échantillons après irradiation.....	57
<b>2.2 Microscopie Electronique à balayage et en Transmission</b> .....	<b>60</b>
2.2.1 SEM/EBSD .....	60
2.2.2 TEM conventionnelle.....	61
2.2.3 HRTEM .....	68
2.2.4 STEM – HAADF .....	69
2.2.5 STEM – EDX.....	70
2.2.6 STEM – EELS.....	71
<b>2.3 Sonde Atomique Tomographique et Microscopie Ionique</b> .....	<b>72</b>
2.3.1 Physique de l'évaporation .....	72
2.3.2 Microscopie à effet de champ (Field Ion Microscopy : FIM) .....	73
2.3.3 Sonde Atomique Tomographique.....	75

2.4 Nano-indentation.....	87
---------------------------	----

## Chapitre 3 : Caractérisation des alliages Fe-Ni avant et après irradiations aux particules lourdes et légères ..... 90

<b>3.1 Alliages Fe-Ni non irradiés .....</b>	<b>91</b>
3.1.1 Alliage Fe3%Ni .....	91
3.1.2 Alliage Fe1%Ni .....	94
3.1.3 Bilan.....	95
<b>3.2 Irradiations aux ions lourds de l'alliage Fe3%Ni .....</b>	<b>96</b>
3.2.1 Irradiation aux ions lourds à fort flux .....	96
3.2.2 Irradiation aux ions lourds à faible flux .....	103
3.2.3 Bilan.....	126
<b>3.3 Décalage en température appliqué aux conditions d'irradiation par des particules lourdes .....</b>	<b>127</b>
3.3.1 Choix des conditions .....	127
3.3.2 Analyses par STEM/EDS .....	129
3.3.3 Bilan.....	132
<b>3.4 Alliage Fe1%Ni : Analyses par STEM/EDS .....</b>	<b>132</b>
<b>3.5 Irradiations aux ions légers de l'alliage Fe3%Ni : Analyses par APT .....</b>	<b>134</b>
3.5.1 Echantillon irradié aux ions légers de 3 MeV.....	134
3.5.2 Echantillon irradié aux électrons .....	135
3.5.3 Bilan.....	137

## Chapitre 4 : Caractérisation de l'alliage Fe-Mn avant et après irradiations aux particules lourdes ..... 138

<b>4.1 Alliage Fe3%Mn non irradié .....</b>	<b>139</b>
4.1.1 Analyses microstructurales.....	139
4.1.2 Analyses chimiques par Sonde Atomique Tomographique (SAT) .....	141
<b>4.2 Irradiations aux ions lourds à fort flux de l'alliage Fe3%Mn .....</b>	<b>142</b>
4.2.1 Analyse par TEM .....	142
4.2.2 Analyse par STEM/EDS .....	144
4.2.3 Analyse par APT .....	145
<b>4.3 Irradiations aux ions lourds à faible flux de l'alliage Fe3%Mn .....</b>	<b>149</b>
4.3.1 Analyses par TEM .....	149
4.3.2 Analyses par STEM/EDS.....	152
4.3.3 Analyses par APT.....	155
<b>4.4 Bilan .....</b>	<b>158</b>

## Chapitre 5 : Discussion sur les mécanismes de formation d'amas de Mn et Ni sous irradiation dans les alliages modèles étudiés ..... 160

<b>5.1 Effets de flux sur le mécanisme de ségrégation/précipitation dans les alliages Fe-3%Ni et Fe-3%Mn irradiés aux ions lourds .....</b>	<b>161</b>
5.1.1 Effets du flux d'irradiation .....	161
5.1.2 Précipitation dans le Fe-3%Ni irradié aux ions lourds à faible flux.....	163
5.1.3 Absence de précipitation dans l'alliage Fe-3%Mn irradié aux ions lourds.....	172

<b>5.2 Comparaison des systèmes FeNi et FeMn .....</b>	<b>173</b>
5.2.1. Effet du soluté sur le dommage matriciel .....	173
5.2.2. Couplage de flux et transport de matière .....	175
<b>5.3 Effets d'alliage .....</b>	<b>176</b>
5.3.1 Effet de la teneur en Ni dans les alliages Fe-1%Ni et Fe-3%Ni .....	176
5.3.2 Effets de synergie entre carbone et soluté dans les alliages Fe-3%Ni et Fe-3%Mn .....	176
<b>5.4 Extension aux conditions réelles de fonctionnement : .....</b>	<b>178</b>
5.4.1 Mécanismes et effets couplés .....	178
5.4.2 Transférabilité ions/neutrons .....	179

## **Conclusions et perspectives .....** **180**

Evolution microstructurale.....	180
Conclusions.....	180
Perspectives .....	181

## **Références .....** **183**

## **Annexe 1 : Evolution des propriétés mécaniques dans l'alliage Fe3%Ni .....** **1**

1. Protocole expérimental .....	1
2. Contribution au durcissement des amas de défauts ponctuels .....	2
3. Contribution au durcissement du soluté ségrégué sur les défauts microstructuraux .....	4
4. Résultats après irradiations séquentielles .....	5
5. Bilan .....	6
6. Discussion : Effet du Ni sur les propriétés mécaniques des alliages ferritiques .....	7
5.1 Contribution au durcissement des boucles de dislocation et des zones enrichies en Ni.....	8
5.2 Interprétation des courbes de nano-dureté.....	11
<b>Bilan : Evolution des propriétés mécaniques.....</b>	<b>12</b>
Conclusions.....	12
Perspectives .....	13

## **Annexe 2 : Effet du Mn et du Ni sur le dommage matriciel dans des alliages ferritiques modèles Fe1%Mn et Fe1%Ni..** **14**

## **Annexe 3 : Détermination des paramètres pour modélisation par dynamique d'amas et perspectives .....** **18**

# Remerciements

Ce travail de thèse est le fruit de trois années de travail menées au Service de Recherches de Métallurgie Physique (SRMP) du CEA de Saclay. Je tiens donc d'abord à remercier, en premier lieu, les personnes avec lesquelles j'ai collaboré de manière étroite : Estelle Meslin et Brigitte Décamps pour le savoir qu'elles m'ont transmis, tant théorique que pratique, toujours dans la bonne humeur. Merci Estelle pour ton soutien quotidien et ta disponibilité, ta compréhension lorsqu'il m'arrivait de rater quelque chose. J'ai gardé en tête ton expression : « la seule façon de ne pas faire de bêtise, c'est de ne rien faire ! ». Merci à Brigitte pour tes séances au microscope, des séances toujours pleines de vie et ponctuées de fous rires, pour ton franc parlé et ton investissement dans cette thèse. Malgré les difficultés par lesquelles tu es passée, tu as su rester active et as fait preuve d'une très bonne volonté jusqu'à la fin. Un grand merci à Bertrand Radiguet également pour le temps qu'il m'a consacré en Sonde Atomique Tomographique, pour sa présence à toutes les réunions d'avancement malgré la quantité de travail qu'il avait. Tu as toujours été très pertinent dans tes remarques et tes suggestions. Merci à Jean Henry pour avoir toujours lu et relu mes abstracts et articles avant publication, tes connaissances de la bibliographie m'ont toujours impressionnée ! Je m'estime extrêmement chanceuse d'avoir été encadrée par vous quatre.

Je remercie également Robin Schaeublin et Philippe Vermaut pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse, tout comme Charlotte Becquart, Baptiste Gault et Frederico Garrido qui ont également fait partie du jury en tant que qu'examineurs. Grâce à vous, la soutenance a été un véritable moment de plaisir !

Je tiens à remercier tous mes collègues du SRMP : François Willaime et Jean-Luc Béchade qui se sont succédés en tant que chef de service et qui ont su maintenir une atmosphère de travail agréable et motivante ; Patricia Matysiak pour avoir été une sorte de maman au travail ; Alain Barbu, Maylise Nastar et Frédéric Soisson pour toutes nos discussions passionnantes et pleines d'idées. Un grand merci à Thomas Jourdan et Jean-Paul Crocombette pour leur précieuse aide (et leur patience) en simulation par dynamique d'amas et dynamique moléculaire respectivement. Je remercie grandement et chaleureusement Claire pour son immense aide en nano-indentation, le temps qu'elle a passé à m'y former théoriquement et pour sa pédagogie, tout ça enjolivé d'une bonne humeur que j'ai rarement vue ailleurs ! Un grand merci à toute l'équipe Jannus pour avoir réalisé toutes ces belles irradiations aux particules lourdes ! Merci à Sylvie Poissonnet pour m'avoir formée au FIB de manière aussi efficace, et d'avoir assisté à ma soutenance malgré qu'elle ait déjà été en retraite ! Un grand merci à Anabelle Lopez pour m'avoir formée à la Sonde Atomique, un outil très compliqué pour tout le monde ! Un grand merci à Patrick Bonnaillie pour s'être toujours rendu disponible pour moi lorsque j'avais besoin de ses services, merci beaucoup pour toutes ces conversations toujours pleines de sens, j'apprécie énormément ton esprit critique !

Je n'oublie évidemment pas mes collègues du SRMA de qui je garde de très beaux souvenirs, en particulier en salle café ! Merci à Benoît Arnal pour son aide régulière et fréquente au FIB, à Olivier Tissot et Thierry Vandenberghe pour nos séances au THT, un très bel outil même si un peu capricieux, vous avez su en tirer le maximum, au moins pour ma thèse ! Merci à Isabelle Mouton pour m'avoir fait bénéficier de son expertise en SAT et pour tous ses conseils bienveillants avant ma soutenance. Merci à Raphaëlle Guillou pour son entrain durant nos manipes au synchrotron SOLEIL, j'ai rarement vécu une semaine de 14 Juillet comme celle-ci !

Je remercie sincèrement les personnes ayant manifesté leur intérêt pour ce travail : Marie-France Barthe et Pierre Desgardin pour y avoir même participé en effectuant les irradiations aux protons ; Robin Schaeublin qui m'a accueillie dans son laboratoire à Zurich pour les manipes de flash polishing, Frank Bergner pour les essais de nano-indentation, et toutes les personnes que j'ai rencontrées en conférences et avec lesquelles j'ai pu longuement discuter de ce sujet passionnant qu'est la tenue mécanique des cuves de réacteurs à eau pressurisée sous irradiation : Mercedes Hernandez-Mayoral, Christophe Domain, Lorenzo Malerba, Steve Zinkle, et j'en passe !

Bien entendu, je n'oublie pas tous mes amis-collègues du SRMP qui ont rendu ces trois années plus qu'agréables : Camille Jacquelin et Elric Barbé avec qui nous formons les trois mousquetaires, Adrien Morellec, Denise Carpentier, Camille Flament, Pierre Terrier, Arthur Marronnier, Anne-Hélène Puichaud, Aurélien Soulié, Thomas Schuler, Luca Messina, Thomas Soyez, Bérengère Luthi, Maeva Cottura, Anton Schneider, Emile Maras, Antoine Kraych, Aurélien Da Costa, Lama Saadi, Marie Landeiro Dos Reis, Ivan Maliyov. Je garde un excellent souvenir de vous tous et j'espère que nous nous donnerons des occasions de nous retrouver !

Je remercie infiniment mes parents sans qui tout mon parcours n'aurait pas été possible. J'ai toujours pensé très fort à vous malgré la distance qui nous sépare et vous suis plus que reconnaissante. Merci également à ma grand-mère et mes sœurs qui ont été très présentes et qui m'ont beaucoup soutenue durant ces trois années ! Thanemirth thameqrante.

Enfin j'exprime ma gratitude à Jugurtha sans qui cette période, en particulier la fin de thèse, aurait été beaucoup plus éprouvante.

Un grand merci à vous tous, en espérant que le meilleur nous attend !



**ⵏⵏⵓⵢ ⵜⵉⵎⵓⵏⵏⵏ ⵜⵉⵎⵓⵏⵏⵏ ⵏ ⵏⵏⵏⵏ - ⵏⵏⵏⵏⵏⵏⵏⵏ ⵏⵏⵏⵏⵏⵏⵏⵏ**

**« Akken tevghudd tighzifett a yidd, duleqrar ad yali was ... »**

Tu as beau t'allonger, Oh nuit ! Le jour finira par se lever ...

Proverbe Kabyle

# Glossaire

DBTT: Ductile-to-Brittle Transition Temperature: température de transition ductile-fragile

DP : Défauts Ponctuels

LBP : Late Blooming Phases

REP : Réacteurs à Eau Pressurisée

FMI : Fragilisation par Irradiation Moyenne

UHP : Ultra High Purity

TEM : Transmission Electron Microscopy : Microscopie Electronique en Transmission

HR-TEM : High Resolution Transmission Electron Microscopy : Microscopie Electronique en Transmission Haute Résolution

FFT : Fast Fourier Transform : transformée de Fourier

IFFT : Inverse Fast Fourier Transform : transformée de Fourier inverse

SEM : Scanning Electron Microscopy : Microscopie Electronique à Balayage

STEM : Scanning Transmission Electron Microscopy : Microscopie Electronique à Balayage par Transmission

EDS : Energy Dispersive X-ray Spectrometry : analyse dispersive en énergie des rayons-X

EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy : spectroscopie de perte d'énergie des électrons

EFTEM : Energy Filtered Transmission Electron Microscopy : Microscopie Electronique en Transmission Filtrée en Energie

APT : Atom Probe Tomography : Sonde Atomique Tomographique

PAS : Positron Annihilation Spectroscopy : spectroscopie d'annihilation des positrons

SANS : Small Angle Neutron Scattering : Diffusion des Neutrons aux Petits Angles

DFT : Density Functional Theory

VASP : Vienna Ab-Initio Simulation Package

GGA: Generalized Gradient Approximation

PAW: Projector-Augmented Wave

AKMC : Atomistic Kinetics Monte Carlo

MMC : Metropolis Monte Carlo

dpa : déplacement par atome

at.% : pourcentage atomique

$\alpha$  ou CC : cubique centré

$\gamma$  ou CFC : cubique à faces centrées



# Introduction

La fragilisation sous irradiation de l'acier faiblement allié de la cuve constitue l'une des principales limitations de la durée de vie des réacteurs nucléaires actuels. Elle se traduit, entre autres, par le décalage de la température de transition ductile-fragile (DBTT) vers les basses températures. Cette dégradation des propriétés mécaniques est en partie liée à la formation d'amas diffus de solutés de taille nanométrique [1]–[4], enrichis en Cu, Si, Mn, Ni et P, ainsi que de petit amas de défauts ponctuels (DP : lacunes et interstitiels). De nombreux travaux ont été entrepris ces dernières décennies afin de comprendre les mécanismes de formation de ces amas, notamment en ce qui concerne le comportement du cuivre sous irradiation. Dans les aciers à basse teneur en cuivre, tels que les aciers des Réacteurs à Eau Pressurisée (REP) français, le cuivre semble ségréger sur les puits de DP, tels que les amas lacunaires ou interstitiels. Plus récemment, l'étude du comportement du manganèse et du nickel sous irradiation suggère des mécanismes similaires [5], [6].

Cependant, ce point est sujet à controverse. Des phases thermodynamiquement stables, contenant du Mn, du Ni et du Si, pourraient se former à haute fluence neutronique puis croître rapidement ("Late Blooming Phases" - LBP) [7], [8], entraînant une fragilisation accélérée de l'acier. Par ailleurs, d'autres études suggèrent que la formation d'amas de solutés se ferait par « précipitation induite par l'irradiation » [9], [10], c'est-à-dire qu'elle résulterait d'un couplage de flux entre les DP produits sous irradiation et les atomes de soluté. Les flux de DP entraînent le soluté vers les puits de DP que sont, par exemple, les amas de DP ou les joints de grains.

L'ensemble des études précédemment citées pose toutefois le problème de la transférabilité des expériences de laboratoire. En effet, elle repose sur des résultats obtenus à l'aide de réacteurs expérimentaux (neutrons avec un flux 10 à 100 fois supérieur à celui des réacteurs de production) ou avec des particules chargées (ions ou électrons avec un flux un million à 10 millions de fois plus élevé). Néanmoins, l'utilisation d'accélérateurs d'ions ou d'électrons se justifie par l'accessibilité de ces équipements, le coût inférieur et la simplicité de l'analyse post-irradiation (matériaux cibles non radioactifs). De plus, les flux élevés permettent de réduire de façon significative la durée d'exposition des matériaux. Ainsi, la dose à laquelle est soumis un acier de cuve de REP, après quarante ans d'exposition, peut être atteinte en seulement quelques minutes. Par ailleurs, les conditions d'irradiation (température, dose et taux de dommage) sont facilement contrôlables.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail de thèse se décline en quatre points :

- L'utilisation d'alliages modèles binaires Fe-Mn et Fe-Ni modélisant les aciers de cuve de structure bainitique complexe permet, d'une part, de s'affranchir des effets de synergie avec les différents solutés présents dans l'acier de cuve (Cu, Si, P, Mo etc ...), et d'autre part, de simplifier la microstructure d'irradiation (alliages ferritiques) ;
- Le nombre de campagnes d'irradiation aux neutrons est rationalisé au moyen d'irradiations aux particules chargées (ions et électrons) exploratoires, à différents flux, sur les alliages modèles considérés ;

- Le mécanisme de formation des amas de soluté dans les alliages binaires sous-saturés, monophasés, peut être déterminé sans ambiguïté ;
- L'influence des amas de soluté ainsi formés sur la fragilisation est accessible à l'aide d'essais de nano-indentation.

La teneur en soluté des alliages d'intérêt, de l'ordre de 3%, a délibérément été choisie supérieure à celle des aciers de cuve des REP afin d'accentuer les mécanismes associés à la diffusion du soluté sous irradiation. Le matériau reste à l'état sous-saturé : les mécanismes de diffusion, ségrégation ou précipitation sont donc les mêmes que ceux intervenant lors de l'irradiation d'alliages dont la teneur en soluté est représentative des aciers industriels (de 0.4 à 0.8% et de 1.2 à 1.5% en Ni et Mn respectivement).

Les différents objectifs de ce travail sont présentés de la manière suivante. La première partie traite des connaissances actuelles sur la formation d'amas de défauts fragilisants dans les alliages Fe-Ni et Fe-Mn.

Le second chapitre décrit les conditions d'irradiation aux particules chargées choisies ainsi que les techniques expérimentales sélectionnées pour caractériser les nano-défauts générés. Le moyen mis en œuvre pour mettre en évidence la contribution au durcissement de ces nano-défauts est également décrit.

Les deux chapitres suivants présentent les résultats obtenus dans les alliages de Fe-Ni et de Fe-Mn étudiés.

Ces résultats sont ensuite discutés dans le chapitre 5, en les confrontant à la littérature.

Enfin, l'effet des amas de défauts sur l'évolution des propriétés mécaniques fait l'objet du dernier chapitre.

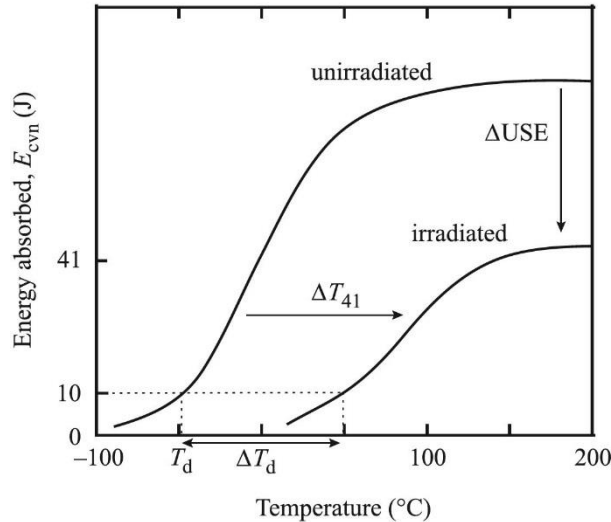
En corollaire, les résultats d'irradiations aux électrons in-situ menées en vue de la paramétrisation d'un modèle de dynamique d'amas sont donnés. Ce travail ouvre la voie à la détermination du décalage en température ( $\Delta T$ ) nécessaire pour estimer, en laboratoire, le dommage d'irradiation généré à des flux très faibles dans les conditions de fonctionnement réelles des aciers de cuve.

# Chapitre 1 : Formation d'amas de défauts fragilisants dans les alliages ferritiques modèles Fe-Ni et Fe-Mn

Le cœur du travail exposé tout au long de ce manuscrit de thèse se place dans le contexte général du comportement des aciers de cuve des réacteurs nucléaires français 16MND5 sous irradiation aux neutrons. Un grand nombre d'études ont été menées concernant la fragilisation et le durcissement de ce matériau après irradiation aux neutrons dans des réacteurs expérimentaux [11]–[15]. Notamment, un changement significatif des propriétés mécaniques se produit. Celui-ci se traduit, entre autres, par une augmentation de la température de transition ductile-fragile (Ductile-Brittle Transition Temperature: DBTT ; Fig. 1) [11] de la cuve. Celle-ci, représentant la seconde barrière de confinement des produits de fission nucléaire derrière les gaines de combustible, il existe un réel souci de sécurité. De surcroît, l'irradiation est à l'origine de la réduction de l'énergie maximale pouvant être absorbée avant la rupture. Des formules de prédiction de l'endommagement ont ainsi été déterminées de manière empirique afin de prévenir tout incident [16]. Elles dépendent de la composition chimique et de la fluence. Pour la gamme de composition chimique et le domaine de fonctionnement (température, flux et dose) des cuves de réacteurs françaises, la formule de Fragilisation par Irradiation Moyenne (FMI) est donnée par :

$$\Delta RT_{NDT}(FIM) = (13.7 + 1537(P - 0.008) + 238(Cu - 0.08) + 192Ni^2Cu)\Phi^{0.35}$$

Où les teneurs en P, Cu et Ni sont données en %pds et la fluence  $\Phi$  ( $E > 1$  MeV) est donnée en  $10^{19}$  n.cm<sup>-2</sup> [16], [17].



**Figure 1 :** Evolution de la température de transition ductile fragile (DBTT) en fonction de la limite élastique sous irradiation [11]. Les essais Charpy ont été réalisés à 41 J.

Cependant, le matériau constitutif de la cuve étant complexe en termes de composition chimique, les mécanismes menant à sa dégradation sous irradiation restent, jusqu'à présent, mal compris, étant donné que chaque élément d'alliage rend compte d'un comportement différent. Il convient donc d'étudier l'effet de chaque soluté sur la formation et la croissance des défauts responsables de la fragilisation du matériau, en s'affranchissant de tout effet de synergie. Ce dernier point constitue également un objectif important de cette thèse, à travers l'étude d'alliages binaires, modèles, Fe-Mn et Fe-Ni. Les éléments d'alliage Mn et Ni ont expressément été choisis en raison de la formation d'amas enrichis en Mn et Ni sous irradiation dans les alliages ternaires FeMnNi ou plus complexes (FeCuMnNi, FeMnNiSi, FeCuMnNiSi). Ce point est détaillé en section 1.2.

Cette synthèse bibliographique se décompose donc en quatre parties. Les amas de défauts ponctuels d'une part, et de soluté d'autre part, sont décrits en termes de mécanisme de formation, de croissance sous irradiation, et d'influence sur les propriétés mécaniques dans le Fe- $\alpha$ . Une troisième partie dédiée aux alliages Fe-Ni et Fe-Mn décrit les conditions à l'équilibre de ces systèmes et fait état des observations effectuées sous irradiation d'alliages binaires sous-saturés. Leur comportement étant fortement influencé par les effets de flux, une dernière partie vise à synthétiser les connaissances acquises dans les alliages austénitiques dans le but de faire le parallèle avec les alliages ferritiques, notamment les deux alliages d'intérêt principal dans cette thèse.

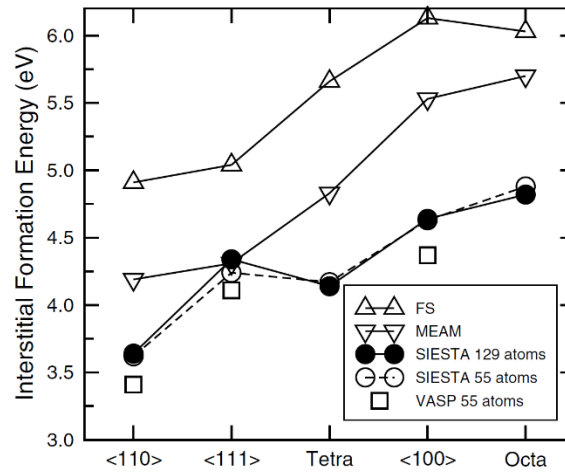
## 1.1. Amas de défauts ponctuels

Le processus d'irradiation aux particules lourdes ou légères met en scène des interactions élastiques et inélastiques avec les atomes constitutifs du matériau, survenant à l'échelle de la picoseconde. Le transfert d'énergie de la particule incidente vers un atome cible induit la création de défauts ponctuels (DP), c'est-à-dire de paires lacunes-interstitiels dites de Frenkel (dommage primaire) qui ségrègent et forment des amas d'interstitiels (phases de Laves, boucles de dislocation interstitielles) et de lacunes (boucles de dislocation lacunaires, cavités).

## 1.1.1 Morphologie des défauts présents dans le Fe- $\alpha$

### 1.1.1.1 Mono et di-interstitiels

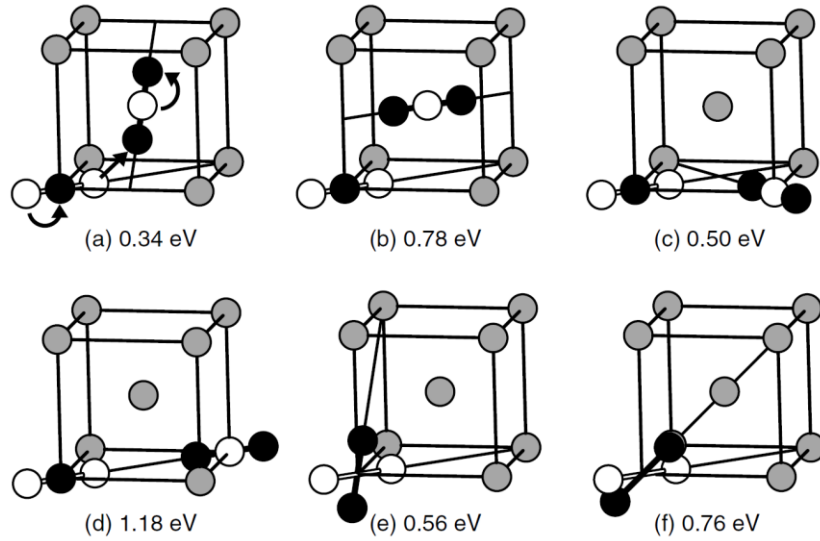
D'abord suggéré par R. A. Johnson [18] en 1964 pour les mono et di-interstitiels, les petits amas d'interstitiels  $I_n$  avec  $n < 5$  se présentent dans le Fe- $\alpha$ , d'après les calculs DFT, sous la forme de dumbbells  $\langle 110 \rangle$  [19]–[21]. Dans le cas du mono-interstitiel, cette énergie est plus favorable de 0.7 eV que la configuration dumbbell  $\langle 111 \rangle$  [19]. A partir de 5 interstitiels, c'est la configuration de type  $\langle 111 \rangle$  qui devient plus stable [21]. La Fig. 2 montre l'énergie de formation associée à différentes configurations de mono-interstitiels [19], en accord avec la formation préférentielle de dumbbells  $\langle 110 \rangle$ . Ces données sont en accord avec les observations expérimentales [22] où il est proposé que les dumbbells s'agglomèrent pour former de petites boucles de dislocation. En effet, l'énergie de migration de ces di-interstitiels (0.42 eV) étant inférieure à l'énergie de liaison entre les deux interstitiels (0.72 eV), le di-interstitiel peut migrer sans se dissocier, au moyen de sauts de translation rotation avec le plus proche voisin [19].



**Figure 2 :** Energies de formation dans le Fe- $\alpha$  selon différentes méthodes de calculs (ab-initio SIESTA et VASP, en potentiel empirique FS et MEAM) pour différentes configurations de mono-interstitiels [19].

La Fig. 3 présente différents processus de migration des mono-interstitiels, allant jusqu'au troisième voisin, à partir du dumbbell  $\langle 110 \rangle$ . Le mécanisme de migration le plus favorable apparaît comme étant le premier (Fig. 3.a), associé à une énergie de migration de 0.34 eV, en bon accord avec la valeur expérimentale ( $0.30 \pm 0.03$  eV) déterminée par H. Schultz [23] et plus récemment par C-C. Fu et al. [19]. Ce mécanisme consiste en une translation-rotation des mono-interstitiels.





**Figure 3 :** Représentation schématique des sauts de translation-rotation de mono-interstitiels avec leur énergie d'activation respective : (a) translation-rotation avec le premier voisin, (b) translation avec le premier voisin, (c) saut vers le second voisin, (d) saut vers le troisième voisin, (e) rotation de  $60^\circ$  et (f) rotation  $[110]$  vers  $[111]$ . Les sphères blanches et noires représentent les interstitiels en position initiale et finale, leurs sauts sont indiqués par les flèches en (a) [19].

Les mono et di-interstitiels sont destinés à croître sous irradiation. Ils forment des amas plus étendus en deux ou trois dimensions.

### 1.1.1.2 Boucles de dislocation

Dans les métaux de maille cubique centrée tels que le Mo, le Nb, le V ou le W, les amas d'interstitiels se présentent sous la forme de boucles de dislocation parfaites de type  $\langle 111 \rangle$  dont le vecteur de Burgers est  $b = \frac{1}{2}a_0 \langle 111 \rangle$  dans les plans de type  $\{110\}$  [24]–[28], notamment très mobiles dans le Fe- $\alpha$  d'après les simulations de dynamique moléculaire [29]–[31]. Leur migration est athermique ( $E_m < 0.1$  eV, ne suit pas une loi d'Arrhenius) [32]. Ceci augmente la probabilité d'élimination sur les puits de défauts tels que les joints de grains ou les surfaces.

Contrairement aux autres matériaux ferritiques, dans le Fe- $\alpha$ , des boucles de dislocation sessiles de type  $\langle 100 \rangle$ , localisées dans les plans  $\{100\}$  perpendiculairement à leur vecteur de Burgers  $b = a_0 \langle 100 \rangle$ , sont également présentes. Leur proportion croît avec la température [33]–[41]. Les boucles de type  $\langle 111 \rangle$  sont plus stables à basse température ( $< 300^\circ\text{C}$ ) (calculs basés sur la théorie élastique) [42], [43] et sont ainsi majoritaires à des températures inférieures à  $\sim 300^\circ\text{C}$  [44]. Entre  $300$  et  $500^\circ\text{C}$ , les deux populations existent. À des températures supérieures à  $500^\circ\text{C}$ , ce sont les boucles de type  $\langle 100 \rangle$  qui sont prépondérantes [45], [46]. Au-delà de  $770^\circ\text{C}$ , les boucles de type  $\langle 100 \rangle$  sont les plus stables en raison de la transition magnétique du Fe lors de la transformation de phase  $\alpha$ - $\gamma$  [46]. La nature des boucles de dislocation (lacunaires ou interstitielles), tout comme leur densité, ratio et taille dépend également des conditions expérimentales.

Ainsi, les boucles de type  $\langle 111 \rangle$  étant mobiles, contrairement aux boucles de type  $\langle 100 \rangle$ , peuvent s'éliminer sur les puits de défauts ou interagir entre elles pour potentiellement former des boucles de type  $\langle 100 \rangle$  tel que démontré par Arakawa et al. [47] sous irradiation aux électrons (irradiations in-situ au TEM).

Dans les alliages Fe-1%Mn et Fe-1%Ni sous-saturés, Yabuuchi et al. [48] ont étudié le dommage matriciel induit par l'irradiation par des ions  $\text{Fe}^{3+}$  de 6.4 MeV, à 290°C, à un taux de dommage de  $10^{-4}$  dpa.s<sup>-1</sup> jusqu'à un dommage de 1 dpa. Ils ont mis en évidence la présence de boucles de dislocation en forte densité et réparties de manière homogène. Or, dans le Fe pur irradié dans les mêmes conditions, les boucles sont, pour la plupart, localisées près des lignes de dislocation. Une possible explication donnée dans ces travaux considère que l'élément d'alliage réduit la mobilité des boucles vers les lignes de dislocation. L'effet du Mn et du Ni sur le type de boucle ( $\langle 100 \rangle$  ou  $\langle 111 \rangle$ ) n'y est pas discuté. Néanmoins, sous irradiation aux neutrons ( $> 1$  MeV), à 290°C, à un taux de dommage de  $9.0 \times 10^{-9}$  dpa.s<sup>-1</sup> jusqu'à un dommage de 0.09 dpa, les deux types de boucles ont été observées dans l'alliage Fe1.4%Mn. Elles sont en densités égales :  $2.4 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$  sont de type  $\langle 111 \rangle$  et  $2.3 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$  sont de type  $\langle 100 \rangle$  [49].

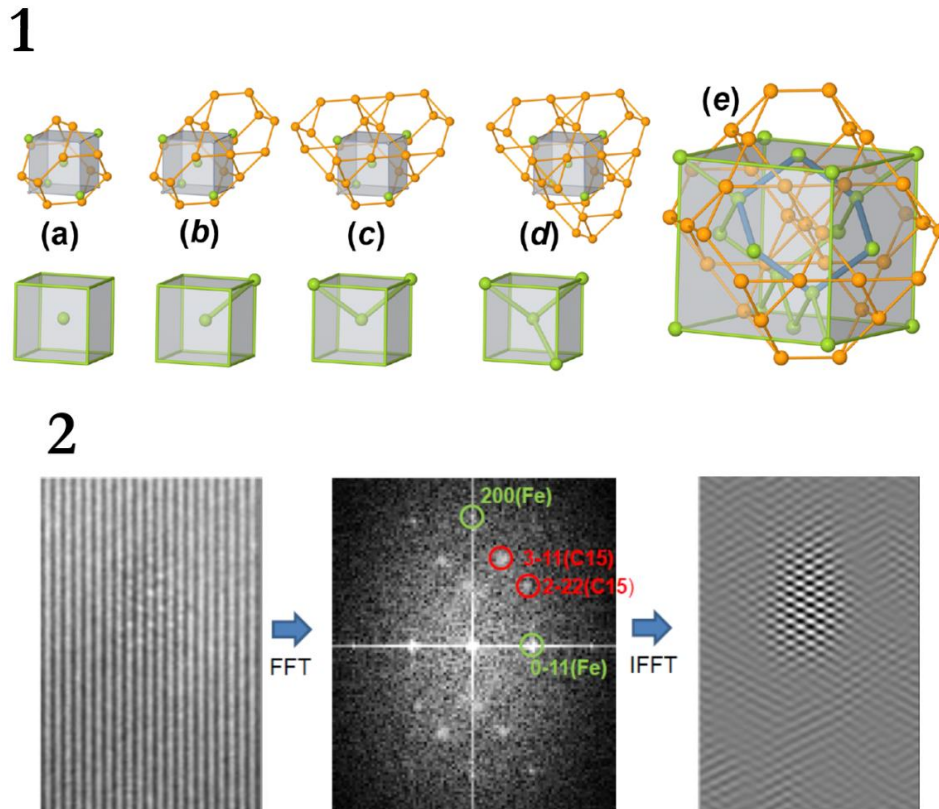
Des travaux supplémentaires, exposés en annexe, ont été effectués au cours de cette thèse. D'après les résultats exposés, le Ni limite la formation et/ou croissance des boucles de dislocation tandis que le Mn s'avère être un élément contribuant significativement à la réduction du gonflement.

Néanmoins, peu de données existant concernant le type de boucles de dislocation se formant dans les alliages Fe-Mn et Fe-Ni sous-saturés, le Fe pur sera pris ici comme matériau d'intérêt. Il est cependant probable que le Mn et le Ni aient un effet similaire à celui du Cr, c'est-à-dire celui de diminuer la mobilité des boucles de type  $\langle 111 \rangle$  [50]–[54].

### 1.1.1.3 Phases de Laves

De récents calculs DFT ont montré qu'un autre type d'amas d'interstitiels peut être à l'origine de boucles de dislocation de type  $\langle 100 \rangle$ . Ceux-ci sont en trois dimensions et présentent une symétrie correspondant à celle des phases de Laves dites C15 [55]. Partant du di-interstitiel, la configuration C15 est obtenue en ajoutant progressivement un polyèdre de Frank-Kasper Z16 [56] contenant 12 atomes en position interstitielle et 10 lacunes autour d'un site atomique  $\alpha$  (Fig. 4.1) [57]. La structure obtenue est une phase de Laves C15 de structure MgCu<sub>2</sub> [58]. Ces phases constituent la configuration la plus stable jusqu'à 51 interstitiels et sont ainsi difficilement observables par TEM. La théorie de Zhang et al. [59] en faveur de la formation de boucles de type  $\langle 100 \rangle$  à partir d'amas C15 est confirmée par R. Alexander [57], même si aucun mécanisme n'a été clairement identifié. Ce point est décrit en section 1.1.2.

L'existence de ces phases a été mise en évidence expérimentalement par K. Arakawa et al. [60] (Fig. 4.2, HRTEM) et a fait l'objet d'une étude numérique par DFT menée par C. S. Becquart et al. [61] qui ont calculé, par DFT, pour différentes configurations de mono-interstitiels et de petits amas d'interstitiels de taille allant jusqu'à 6 interstitiels : dumbbells  $\langle 110 \rangle$  (parallèles et non parallèles), amas de structure C15, leur énergie de liaison avec les solutés présents dans les aciers de cuve de REP (Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Mo, W, Pd, Al, Si, P). Ce travail est détaillé dans les sections 1.4.2.1 et 1.4.2.2 relatives au comportement sous irradiation du Mn et du Ni respectivement.



**Figure 4 :**

1- (a-d) haut : Structure de petits amas C15 di-, tetra-, hexa- et octo-interstitiels dans une maille cubique centrée [57]. Seuls les interstitiels sont représentés en orange, sans indication des lacunes et des sites  $\alpha$  (atomes réguliers de la maille). (a-d) bas : Centre du polyèdre Frank-Kasper Z16 correspondant aux mailles C15 du haut représentés ici à l'aide de sphères vertes. (e) Amas C15 formé de 11 interstitiels. L'anneau représenté en bleu joint les centres des polyèdres de Frank-Kasper Z16.

2- Mise en évidence expérimentale d'un amas C15 dans du fer pur irradié aux électrons de 2 MeV. De gauche à droite : image de Microscopie Electronique en Transmission Haute Résolution (MET-HR), transformée de Fourier associée (FFT) et transformée de Fourier inverse (IFFT) correspondant aux taches 3-11 et 2-22 de la phase C15 [60].

### 1.1.2 Formation des boucles de dislocation (expérimental et simulation)

Tel qu'exposé ci-dessus, un grand nombre d'études expérimentales et numériques ont été menées afin de déterminer le mécanisme de formation des boucles de type 100 sous irradiation dans le Fe [29], [35], [62]–[67]. Malgré que leur stabilité ait été établie [46] à haute température ( $>770^{\circ}\text{C}$ ), leur mécanisme de formation reste, à ce jour, mal compris. Les différents mécanismes proposés sont expliqués ci-dessous.

### 1.1.2.1 Mécanisme proposé par Masters

Dès 1963, B. C. Masters [40], [68] a étudié et reporté les caractéristiques des boucles de dislocation après avoir irradié des lames minces de Fe avec des ions  $\text{Fe}^+$  de 150 keV à 550°C. Les boucles observées étaient de nature interstitielle et de type  $\langle 100 \rangle$  seulement.

Sur la base des boucles  $\frac{1}{2}[111]$  et  $\frac{1}{2}[1\bar{1}\bar{1}]$  situées respectivement dans les plans  $\{111\}$  et  $\{110\}$ , un premier mécanisme de formation de boucles  $[100]$  dans le plan  $\{001\}$  a été proposé :

$$\frac{a}{2}[111] + \frac{a}{2}[1\bar{1}\bar{1}] = a[100]$$

En 1965, Eyre et Bullough tentent également de donner une explication à la présence, dans le Fe- $\alpha$ , de boucles de types  $\langle 111 \rangle$  et  $\langle 100 \rangle$  [42].

### 1.1.2.2 Mécanisme de Eyre et Bullough

Eyre et Bullough [42], en se basant sur les calculs effectués par Erginsoy et al. et Johnson et al. [18], [69], proposent un mécanisme de formation de boucles impliquant la croissance de di-interstitiels  $\langle 110 \rangle$  amenant à l'apparition d'une faute d'empilement dans le plan  $\{110\}$  destinée à disparaître à travers les réactions ci-dessous :

$$\frac{a}{2}[110] + \frac{a}{2}[\bar{1}11] = a[010]$$

$$\frac{a}{2}[110] + \frac{a}{2}[00\bar{1}] = \frac{a}{2}[11\bar{1}]$$

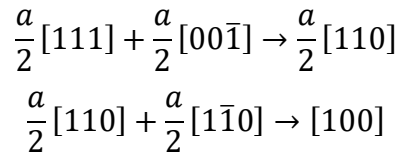
Ainsi, la présence de boucles de type  $\langle 100 \rangle$  à haute température serait expliquée par l'activation thermique que nécessite le cisaillement de la faute d'empilement dans le plan  $\{110\}$ . A noter que l'existence de di-interstitiels  $\langle 110 \rangle$  est confirmée par les calculs ab-initio évoqués dans la section précédente [19]–[21].

### 1.1.2.3 Mécanisme proposé par Marian

En 2002, Marian et al. [70] ont proposé, à travers des calculs de dynamique moléculaire, un mécanisme impliquant l'interaction de deux boucles de type  $\langle 111 \rangle$  :

$$\frac{a}{2}[111] + \frac{a}{2}[1\bar{1}\bar{1}] = [100]$$

Ils ont également proposé le mécanisme suivant en deux étapes, en s'inspirant du mécanisme de Eyre et Bullough :



Cependant, pour que de telles interactions se produisent, il a été admis que la taille des boucles se doit d'être comparable et que les boucles soient préférentiellement de même forme, impactant négativement la fréquence d'occurrence de ces réactions.

L'absorption de petites boucles  $\langle 111 \rangle$  par de plus grandes a également été suggérée par cette même équipe, en accord avec les travaux de Osetsky et al. [71], de Terentyev et al. [72], et les observations expérimentales publiées par Arakawa et al. [73], mais n'expliquent en rien la formation de boucles de type  $\langle 100 \rangle$ .

#### 1.1.2.4 Mécanisme proposé par Chen

En 2013, Chen et al. [74] ont démontré, à travers les résultats d'observations TEM couplés à des calculs de dynamique moléculaire, qu'un réarrangement et une réorientation de crowdions peuvent induire un changement du vecteur de Burgers et ainsi transformer les boucles de type  $\langle 111 \rangle$  en boucles de type  $\langle 100 \rangle$ . Contrairement aux dumbbells qui sont des interstitiels (au nombre de 2) partageant un site unique de la maille cubique centrée selon la direction  $\langle 110 \rangle$ , les crowdions sont des interstitiels positionnés entre deux sites atomiques réguliers dans la direction la plus dense : la direction  $\langle 111 \rangle$ , rendant sa migration énergétiquement moins coûteuse que celle des dumbbells. Le champ de déformation associé aux crowdions est délocalisé à 14 sites atomiques environnant dans la même direction ( $\langle 111 \rangle$ ).

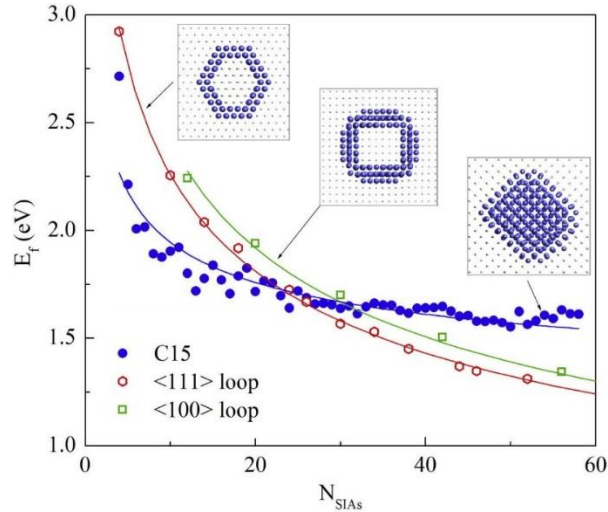
Ainsi, en ajoutant progressivement des auto-interstitiels dans les sites tétraédriques adjacents, les mono-interstitiels sont d'abord stables dans la configuration dumbbell  $\langle 110 \rangle$ . A partir de 3 interstitiels, les dumbbells se transforment en crowdions en se réarrangeant spatialement les uns par rapport aux autres suivant les directions  $\langle 111 \rangle$ . A partir de 7 interstitiels, l'amas est constitué de crowdions parallèles les uns aux autres selon les directions  $\langle 111 \rangle$  les plus proches, résultant en une boucle de dislocation de type  $\langle 111 \rangle$ , en accord avec les résultats de simulation obtenus par dynamique moléculaire par D. J. Bacon et al. [75] et Y. N. Osetsky et al. [76], et par DFT [21].

#### 1.1.2.5 Mécanisme impliquant les phases de Laves

Le dernier mécanisme proposé, à ce jour, a été déduit de calculs DFT [21], [77], [78], évoquant la formation de boucles de type  $\langle 100 \rangle$  (et  $\langle 111 \rangle$  également) à partir d'amas d'interstitiels en 3D particulièrement stables : les phases de Laves C15.

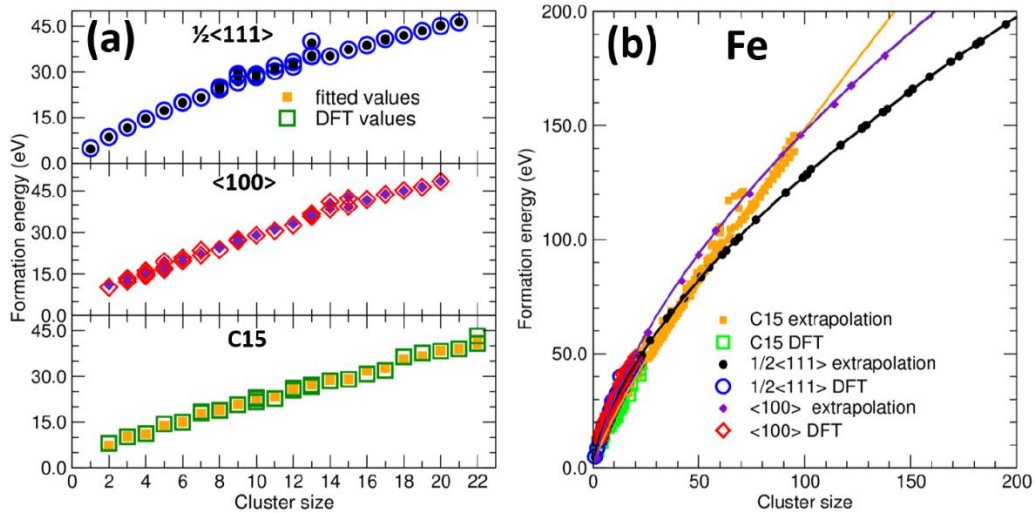
En 2015, Zhang et al. [59] ont proposé une explication quant à la germination des phases C15, dont les configurations sont extrêmement nombreuses, ainsi que leur croissance se faisant à travers le

piégeage d'interstitiels  $\langle 110 \rangle$ . Ils ont ainsi montré, par des calculs de dynamique moléculaire, que ces amas C15 peuvent se transformer en boucles de dislocation de type  $\langle 111 \rangle$  et  $\langle 100 \rangle$ , une fois la taille critique surpassée. Cette taille, décrivant la stabilité relative des boucles  $\langle 111 \rangle$  et  $\langle 100 \rangle$  par rapport aux phases C15, a été estimée à 20-30 interstitiels par Zhang et al. (Fig. 5) et à 51 et 91 interstitiels par R. Alexander en considérant respectivement les boucles de type  $\langle 111 \rangle$  et  $\langle 100 \rangle$  [57].



**Figure 5 :** Courbes illustrant les énergies de formation des phases C15 et des boucles de dislocation de types  $\langle 111 \rangle$  et  $\langle 100 \rangle$ , se basant le potentiel M07. Les points gris et cercles bleus représentent respectivement les atomes de la maille cubique centrée et ceux de l'amas considéré (C15 ou boucle) [59].

Les travaux de R. Alexander [57] permettent d'expliquer l'absence de boucles de type  $\langle 100 \rangle$  à basse température. En effet, tel que reporté sur la Fig. 6, entre 51 et 91 interstitiels, les amas C15 n'ont de choix que se transformer en boucles de type  $\langle 111 \rangle$  (les boucles de type  $\langle 100 \rangle$  étant énergétiquement moins favorables). Une montée en température permettrait de faire croître les phases C15 à des tailles plus importantes, par diffusion accélérée des interstitiels produits sous irradiation, au-delà de 91 interstitiels.

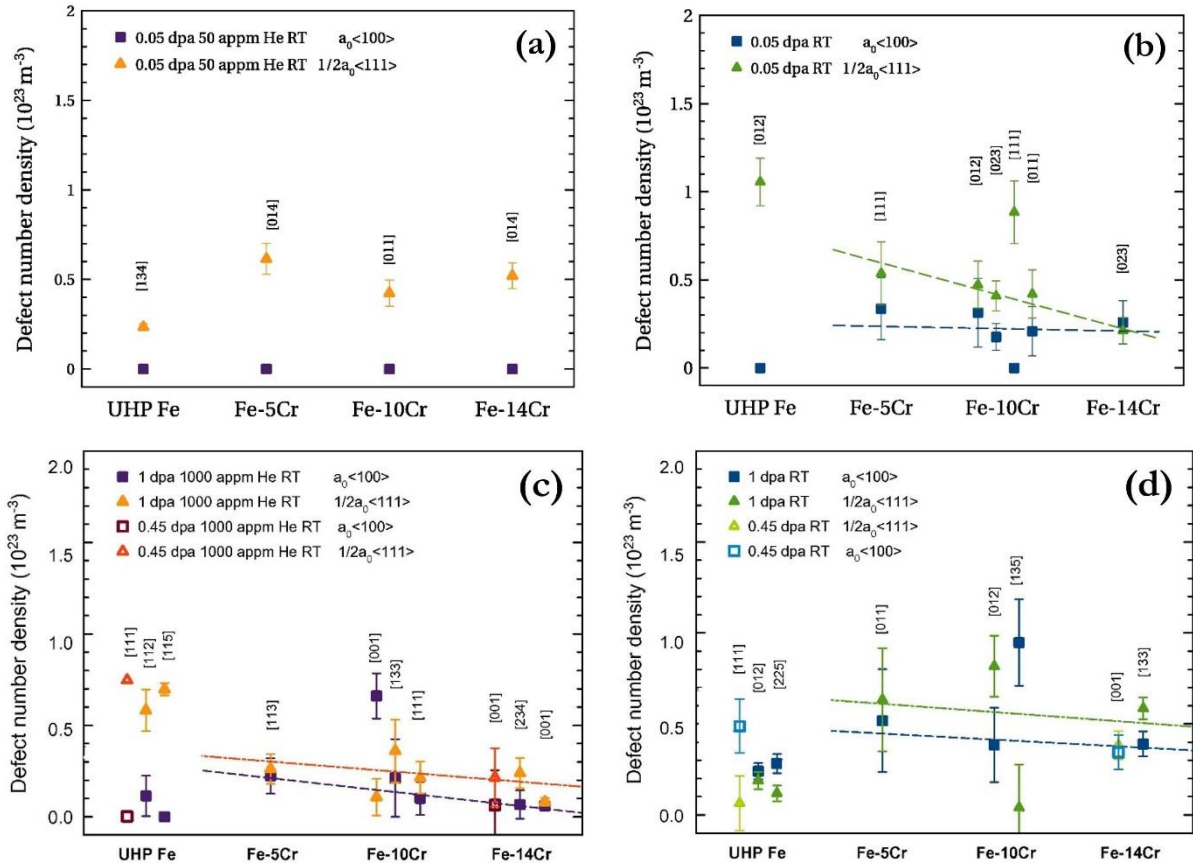


**Figure 6 :** (a) Energies de formation calculées par DFT, à 0K, des amas de type  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 100 \rangle$  et C15 dans le Fe (marqueurs vides) ; et prédites par DFT en se basant sur le modèle discret/continu (marqueurs pleins) ; (b) Extrapolation des énergies de formation à de plus grandes tailles pour les trois types d'amas dans le Fe (marqueurs vides). L'intersection entre les boucles de type  $\langle 111 \rangle$  et les phases C15 se produit à 51 interstitiels tandis que celle entre les boucles de type  $\langle 100 \rangle$  et les amas C15 se produit à 91 interstitiels [57].

### 1.1.2.6 Mécanisme de Masters : mise en évidence expérimentale

En 2017, R. Schaeublin et al. ont apporté les preuves expérimentales du mécanisme de Masters en confrontant les résultats obtenus à partir d'expériences d'irradiation en mono et double faisceau [52], [54]. Ces travaux sont en accord avec le mécanisme de formation des boucles de type  $\langle 100 \rangle$  à partir de l'interaction de boucles de type  $\langle 111 \rangle$ .

En ne considérant que le Fe pur (UHP Fe), la Fig. 7 [52], [54] montre qu'à faible et forte doses (0.05 dpa en Fig. 7.a, et 1 dpa en Fig. 7.c), les boucles de dislocation de type  $\langle 111 \rangle$  sont présentes en totalité. Ceci est dû au piégeage par l'He des premières boucles de dislocation se formant dans les cascades : les boucles de type  $\langle 111 \rangle$  présentes en totalité dès 0.05 dpa. Sous irradiation in-situ en mono-faisceau (ions  $\text{Fe}^+$  de 500 keV), c'est-à-dire sans He, seules des boucles de type  $\langle 111 \rangle$  se forment dans le Fe pur (UHP Fe) à faible dose (Fig. 7.b), corroborant l'hypothèse selon laquelle les premières boucles formées sont de type  $\langle 111 \rangle$ . A plus forte dose (1dpa, Fig. 7.d), la présence d'une majorité de boucles de type  $\langle 100 \rangle$  appuie le mécanisme de B. C. Masters, dans la mesure où les premières boucles formées (de type  $\langle 111 \rangle$ ) ont le temps de diffuser et d'interagir pour former des boucles de type  $\langle 100 \rangle$ . Dans les alliages Fe-Cr irradiés dans les mêmes conditions, la présence de Cr se traduit par des mécanismes plus complexes.



**Figure 7 :** Densité de boucles de dislocation de type  $\langle 111 \rangle$  ou  $\langle 100 \rangle$  dans des échantillons irradiés à température ambiante, (a) : à faible dose (0.05 dpa) en double-faisceau avec des ions  $\text{Fe}^+$  de 500 keV et des ions  $\text{He}^+$  de 10 keV (50 appm) [54], (b) : à faible dose (0.05 dpa) en mono-faisceau avec des ions  $\text{Fe}^+$  de 500 keV [54], (c) : à forte dose (1 dpa) en double-faisceau avec des ions  $\text{Fe}^+$  de 500 keV et des ions  $\text{He}^+$  de 10 keV (1000 appm) [52], (d) : à forte dose (1 dpa) en mono-faisceau avec des ions  $\text{Fe}^+$  de 500 keV [52].

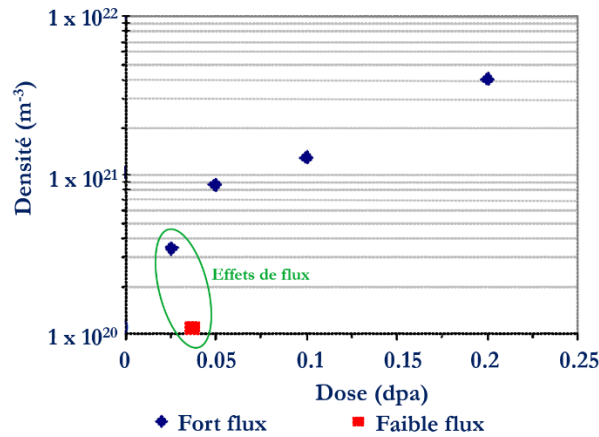
En plus d'être influencés par les éléments de soluté ou les impuretés, les amas de DP décrits ci-dessus dépendent également du flux d'irradiation.

### 1.1.3 Effets de flux sur les amas de défauts ponctuels

Du point de vue du fonctionnement à long terme et de l'extension de la durée de vie des centrales nucléaires, la question des effets de flux est importante étant donné que, dans certains cas, les matériaux de surveillance n'ont pas été prévus ou viennent à manquer, et ne sont donc pas suffisamment accessibles. En utilisant des flux plus importants, il est possible d'atteindre la dose recherchée en peu de temps mais cette procédure se doit d'être réévaluée sur la base des informations fournies étude après étude. Au regard des résultats reportés dans la littérature, il est toutefois admis qu'à même dose, une baisse du flux de particules incidentes se traduit par une baisse de la densité et une augmentation de la taille des amas de DP. Dès 1975, J. E. Westmoreland et al. [79] démontrent, quelle que soit la température, la présence d'amas lacunaires plus grands et moins nombreux à un flux 100 fois plus faible dans un échantillon de Ni irradié aux ions  $\text{Ni}^+$  de 2.8 MeV à des taux de dommages de  $7 \times 10^{-2} \text{ dpa.s}^{-1}$  et  $7 \times 10^{-4} \text{ dpa.s}^{-1}$  jusqu'à une même dose de 13 dpa.

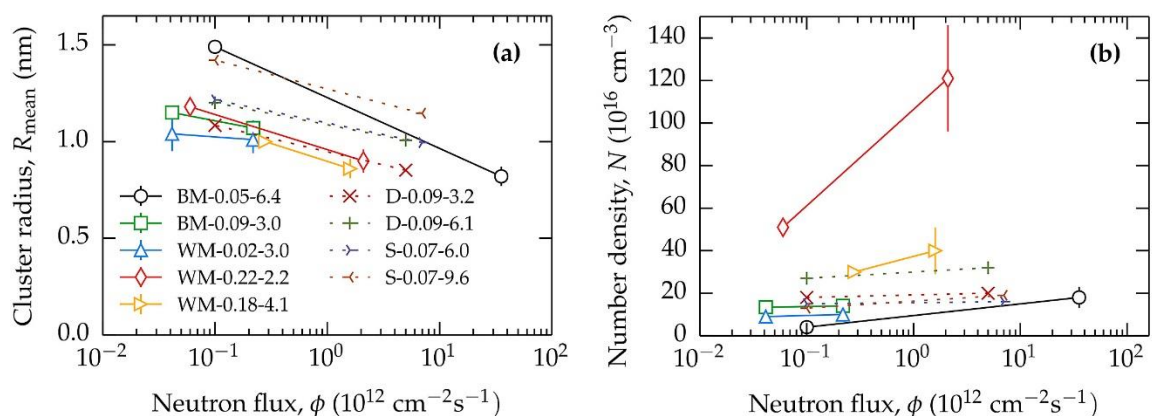


Dans le cadre du projet PERFECT, M. Hernandez-Mayoral et D. Gomez-Briceno corroborent ces observations en irradiant aux neutrons du Fe pur ( $C < 30$  ppm) jusqu'à des doses similaires de  $1.7 \times 10^{19}$  n.cm<sup>-2</sup> et  $2.1 \times 10^{19}$  n.cm<sup>-2</sup> à des flux de  $0.95 \times 10^{14}$  n.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> et  $1.6 \times 10^{12}$  n.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> respectivement dont le ratio est de 60 [80]. La Fig. 8 présente les densités de boucles de dislocation mesurées par TEM dans différentes conditions d'irradiation. Les deux valeurs entourées en vert dénotent bien d'une diminution de la densité d'amas de DP à plus faible flux.



**Figure 8 :** Evolution de la densité de boucles de dislocation en fonction de la dose d'irradiation aux neutrons. Sont indiquées en vert les valeurs de densité correspondant à une même dose atteinte à l'aide de deux flux différents [80].

Cette tendance est aussi valable dans les alliages et les aciers plus complexes de la cuve correspondant au métal de base (BM) et au métal d'apport (WM : soudure), d'intérêt industriel [81]. La Fig. 9 présente l'évolution de la taille et de la densité des amas formés sous irradiation aux neutrons ( $E > 1$  MeV) dans les alliages complexes considérés, analysés par Diffusion des Neutrons aux Petits Angles (Small Angle Neutron Scattering : SANS).



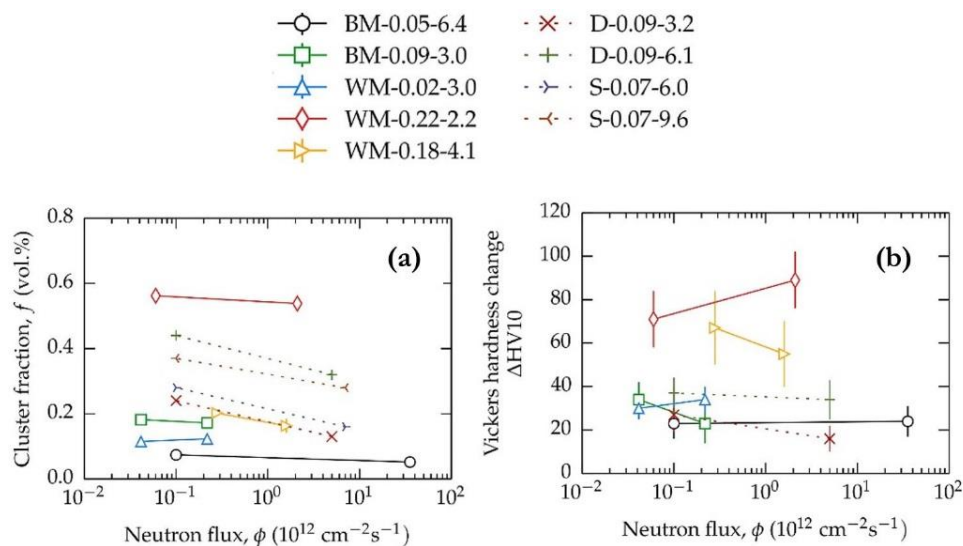
**Figure 9 :** Evolution en fonction du flux d'irradiation aux neutrons ( $E > 1$  MeV) de (a) la taille et (b) la densité numérique d'amas dans différents matériaux complexes irradiés jusqu'à une même dose [81]. Les données représentées par les lignes en pointillé (D) et (S) ont été extraites des travaux de K. Dohi et al. [82] et N. Soneda et al. [83].

Les effets de flux sur les caractéristiques des amas (de DP et de solutés) se formant sous irradiation laissent penser que l'évolution des propriétés mécaniques, arbitrée par l'interaction de ces amas avec les dislocations, dépend également du flux. Cette problématique fait l'objet d'une controverse et est exposée dans la section suivante.

### 1.1.4 Propriétés mécaniques liées aux amas de défauts ponctuels

L'effet de la formation de boucles de dislocation sur le durcissement n'est pas sans ambiguïté. Sous irradiation, leur germination et croissance est contrôlée par certains facteurs tels que le flux, la température, la composition chimique ainsi que la contrainte appliquée.

D'après A. Wagner et al. [81], l'effet de la composition du matériau et de la dose est plus fort que l'effet du flux d'irradiation. La Fig. 10 montre que la fraction volumique d'amas pour des matériaux semblables irradiés à différents flux ne dépend pratiquement pas du flux (Fig. 10.a). La fraction volumique d'amas de DP à fort flux est, certes, plus faible que celle à faible flux. Cependant, en séparant la contribution au durcissement du flux (évolution en fonction de l'axe des abscisses) de celle de la composition chimique et de la dose, la dispersion des valeurs est bien plus significative pour les variations de composition chimique et de dose (Fig. 10.b).



**Figure 10 :** Evolution en fonction du flux d'irradiation aux neutrons ( $E > 1 \text{ MeV}$ ) de (a) la fraction volumique d'amas et (b) la dureté Vickers, mesurées dans les différents matériaux irradiés jusqu'à une même dose [81]. Les données représentées par les lignes en pointillé (D) et (S) ont été extraites des travaux de K. Dohi et al. [82] et N. Soneda et al. [83].

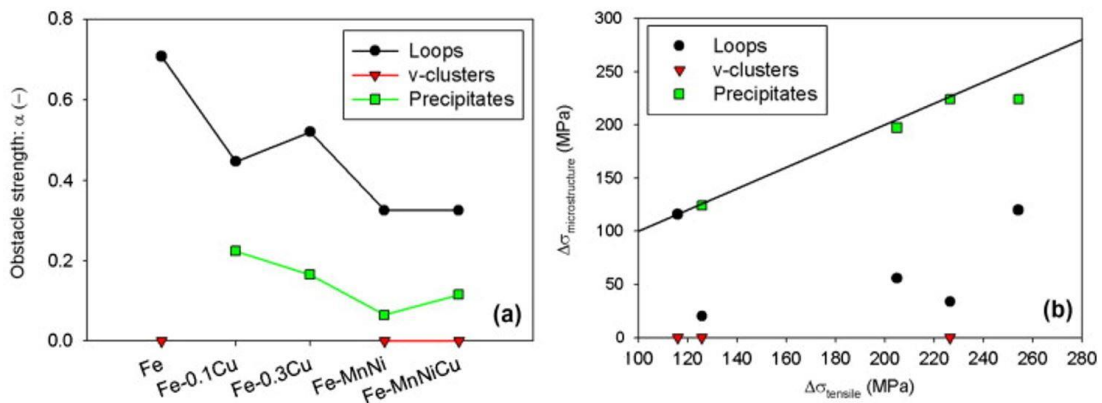
Un grand nombre d'articles relatifs au durcissement des aciers de cuve ou d'alliages modèles représentatifs de ces derniers reportent un enrichissement des boucles et lignes de dislocation en solutés. De ce fait, les études relatives au changement des propriétés mécaniques dû aux seuls amas de DP dans les aciers de cuve sont limitées.

En 2010, M. Lambrecht et al. [84] ont tenté de corréliser les observations expérimentales obtenues en [85] aux résultats obtenus à partir de la théorie d'Orowan, décrite par l'équation ci-dessous :

$$\Delta\sigma = \alpha * M * G * b * \sqrt{Nd}$$

Où  $\alpha$  est la force d'obstacle, M le facteur de Taylor (3.06), G est le module de cisaillement (71.8 GPa), b est le module du vecteur de Burgers (0.249 nm) et N et d sont respectivement la densité numérique et la taille des défauts.

Ces résultats ont été obtenus après irradiation aux neutrons, jusqu'à 0.1 dpa, de divers alliages modèles (Fe, Fe-0.1Cu, Fe-0.3Cu, Fe-1.1Mn0.7Ni, Fe-0.09Cu1.1Mn0.7Ni) et d'un acier de cuve. D'après cette étude, les boucles de dislocation ont la force d'obstacle la plus importante. Viennent ensuite les précipités (cohérents et de petite taille, Fig. 11). Cependant, la forte densité de ces derniers amène à un durcissement associé plus important que celui des boucles de dislocation. Les cavités sont importantes pour la formation des boucles et des précipités mais ne joueraient aucun rôle en elles-mêmes vis-à-vis du durcissement sous irradiation. Ce travail a permis d'attribuer aux petits amas de DP (petites boucles de dislocation) invisibles par TEM conventionnel et associés aux amas de soluté (visibles) le caractère d'objet le plus durcissant.

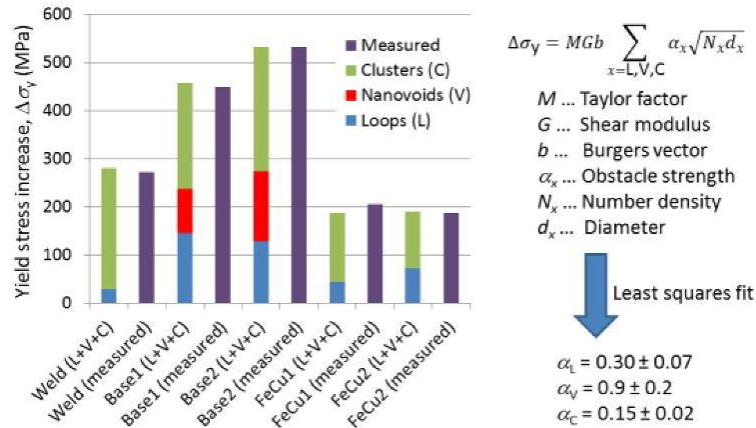


**Figure 11 :** (a) Forces d'obstacle déterminées par l'équation d'Orowan pour différents types de défauts dans les alliages d'intérêt ainsi que (b) la contribution à l'augmentation de la limite d'élasticité de ces types de défauts en fonction du durcissement mesuré [84].

Plus récemment, F. Bergner et al. [86] ont déterminé la force d'obstacle des boucles de dislocation, cavités et précipités enrichis en Cu en analysant par TEM et SANS des aciers de cuve pauvres en Ni (WVER-440 contenant 0.18%pds.Cu et 0.09%pds.Cu) et un alliage modèle Fe-0.1%pds.Cu. La taille et la densité de tous les types d'amas, après irradiation aux neutrons, ont été déterminées puis entrées dans le modèle DBH (Dispersed-Barrier Hardening) liant l'augmentation de la limite d'élasticité à la somme des contributions des types d'amas (prises individuellement).

La Fig. 12 montre la bonne concordance entre les résultats obtenus expérimentalement et à partir du modèle DBH. Contrairement à ce qui a été reporté dans l'étude présentée en paragraphe précédent [84], il s'avère que les cavités ( $d > 1$  nm) rendent compte de la force d'obstacle la plus importante (0.9), suivies des boucles (0.3) puis des précipités enrichis en Cu (0.15). Cependant, en raison de leur forte densité, les précipités, associés à des boucles invisibles, contribuent de manière majoritaire au

durcissement. Les boucles contribuent également mais de façon plus limitée que les précipités. Viennent enfin les cavités qui ne sont observées qu'aux plus fortes doses (correspondant, à titre d'exemples, à 100 années de fonctionnement d'un acier de cuve WWER-440 de base). Une fois formées, elles pourraient toutefois contribuer de manière essentielle au durcissement en raison de leur force d'obstacle importante vis-à-vis de la propagation des dislocations.



**Figure 12 :** Comparaison entre l'augmentation de la limite d'élasticité mesurée expérimentalement (measured, apparaissant en couleur unie) et l'augmentation déterminée à partir du modèle DBH. L, V et C désignent respectivement les boucles, cavités et précipités de Cu dont la contribution a été déterminée par le modèle DBH. Les termes « weld », « base » et « FeCu » désignent respectivement le métal d'apport (lors de la soudure) contenant 0.18%pds de Cu, le métal de base contenant 0.09%pds de Cu et l'alliage binaire Fe-0.1%pds.Cu [86].

### 1.1.5 Bilan

Dans le Fe- $\alpha$ , les amas de DP apparaissant sous irradiation se présentent sous la forme de boucles de dislocation de type  $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$  ou  $\langle 100 \rangle$ , ou d'amas d'interstitiels en 3D dits « phases de Laves ». La densité ainsi que la taille de ces amas sont fortement impactées par le flux auquel le matériau est irradié, en raison d'une efficacité de production de DP différente dans les cascades. Ces amas de DP's contribuent de manière significative au durcissement, davantage encore lorsqu'ils sont associés aux amas de solutés.

## 1.2. Amas de soluté

En plus de la formation d'amas de DP dans les cascades de déplacement générées sous irradiation (neutrons ou autres particules), l'évolution de la microstructure se traduit également par l'agrégation d'atomes de soluté provenant de complexes DP-soluté par diffusion accélérée par l'irradiation. Cette dernière est fortement dépendante de la température, contrairement à la dissipation d'énergie dans les

cascades de déplacement [75], [87], [88]. Ces amas de soluté (Cu, Mn, Ni, Si, P) constituent, tout comme les amas de DP, des obstacles au mouvement des dislocations [8], [84], [89]–[91].

## 1.2.1 Mécanismes de formation des amas de solutés

L'irradiation induit une sursaturation de DP. La diffusion des atomes (de l'élément majoritaire et de soluté) est ainsi accélérée. Le coefficient de diffusion du soluté est donné par l'expression ci-dessous :

$$D_s^{(irr)} = D_s^{(T)} * \frac{[V]^{(irr)}}{[V]^{(T)}}$$

Où  $[V]^{(irr)}$  et  $[V]^{(T)}$  sont respectivement les concentrations de lacunes sous irradiation et à l'équilibre à la température T,  $D_s^{(T)}$  est le coefficient de diffusion du soluté à l'équilibre à la température T.

La ségrégation résultant de la diffusion des éléments de soluté peut être induite ou accélérée.

Dans les alliages ferritiques représentatifs des aciers de cuve des REP (sous-saturés en Mn et en Ni), une controverse existe quant au mécanisme accéléré ou induit à l'origine de la ségrégation/précipitation des atomes de soluté. Les deux mécanismes sont décrits ci-dessous.

### 1.2.1.1 Mécanisme de précipitation accélérée par l'irradiation :

La précipitation accélérée par l'irradiation peut se produire de deux manières différentes :

**L'effet Kirkendall Inverse** est prédominant à haute température ( $> \sim T_f/3$ ). Sous irradiation, la concentration en DP augmente en s'éloignant des puits de défauts où celle-ci correspond à la concentration d'équilibre. Le flux de DP induit un flux d'atomes de soluté et de solvant.

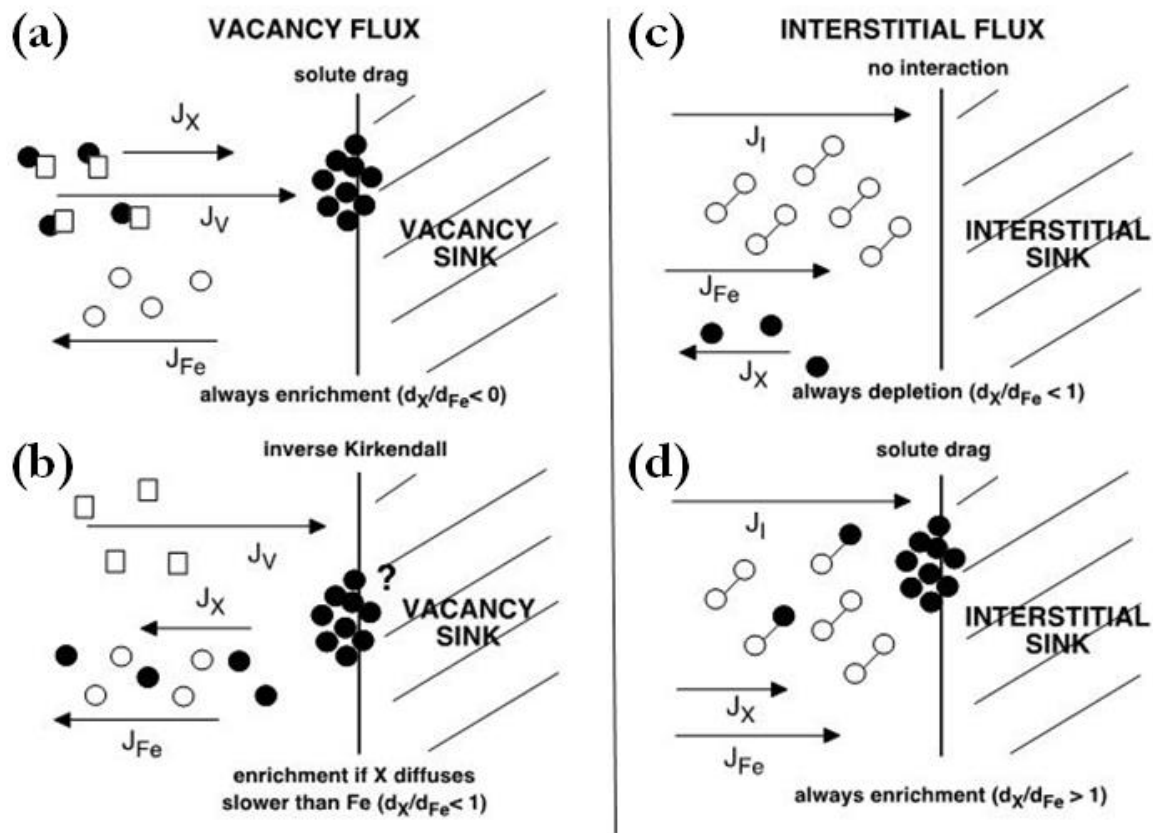
- Pour un gradient de concentration en lacunes près d'un puits dans un alliage binaire constitué des éléments A et B, le flux de lacunes  $J_V$  vers le puits induit un flux d'atomes ( $J_A^V + J_B^V$ ) dans le sens opposé, où  $J_A^V$  et  $J_B^V$  dépendent de la fraction atomique locale et du coefficient de diffusion de A et B. Une déplétion en élément diffusant le plus rapidement sera toujours observée (Fig. 13.b).

- Pour un gradient de concentration en interstitiels, la situation est inversée étant donné que le flux d'interstitiels et les flux d'atomes correspondant  $J_A^I$  et  $J_B^I$  sont dans la même direction (Fig. 13.c).

Les deux effets Kirkendall inverses peuvent s'ajouter ou s'opposer selon la valeur des ratios  $\frac{D_A^V}{D_B^V}$  et  $\frac{D_A^I}{D_B^I}$  (Fig. 13. b et c).

**L'entraînement du soluté via la formation de complexes DP-soluté :** Il est visible dans le cas où les atomes de solutés interagissent avec les lacunes et les interstitiels. La diffusion de ces complexes est dominante à basse température ( $< \sim T_f/3$ ). Un enrichissement est observé au niveau des puits de

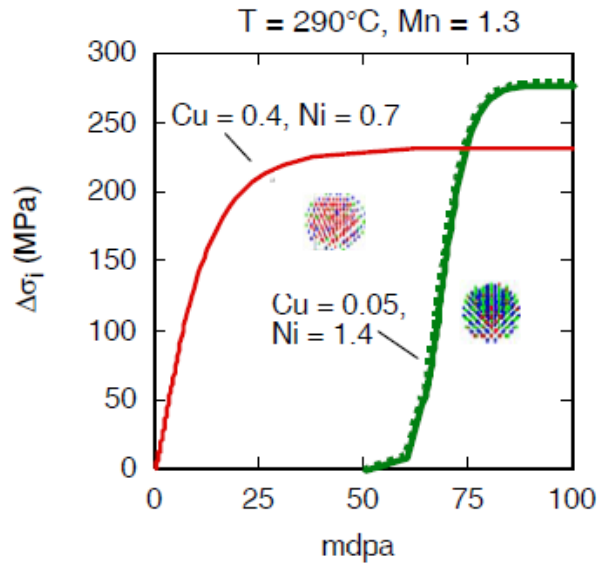
défauts. La contribution de ce mécanisme vis-à-vis de la ségrégation dépend des énergies de liaison  $E_{DP-soluté}$  et de migration du complexe  $E^m$  (Fig. 13. a et d).



**Figure 13 :** Schéma illustrant l'entraînement du soluté par (a) les lacunes, (d) les interstitiels ; et l'effet Kirkendall Inverse induit par (b) un flux de lacunes et (c) un flux d'interstitiels.

En 1983, G. R. Odette [92], [93] propose que la ségrégation des éléments de soluté dans l'acier de cuve se fasse par un mécanisme classique de précipitation accélérée par l'irradiation, initiée par le Cu présent en tant qu'impureté en sur-saturation dans la solution solide. Les précipités riches en Cu sont appelés les CRPs (Copper Rich Precipitates). Ces travaux plusoient les suggestions de J. R. Hawthorne [94] selon lesquelles le Ni aurait un effet sur le durcissement sous irradiation seulement en présence de Cu, en se basant sur des essais Charpy effectués sur différents alliages dont la teneur en Cu et en Ni varie. En effet, ces CRPs contiennent d'autres éléments d'alliage : Mn, Ni, Si, P [2], [85], [95]–[97]. M. K. Miller et M. G. Burke [89] ont observé, en 1992, des précipités de Cu enveloppés de Mn et de Ni au niveau des joints de grains, suggérant ainsi que le Mn et le Ni ont tendance à ségréger aux interfaces avec la matrice. Des observations similaires ont été reportées par P. Pareige et al. [98] et P. Auger et al. [1], avant d'être confirmées par un modèle thermodynamique [99], [100] concluant qu'à fortes doses, une fois que le Cu a précipité, la précipitation des MNPs devient thermodynamiquement favorable. Cependant, la possibilité que ces MNPs puissent se former après une certaine période d'incubation dans les aciers de cuve faiblement alliés en Cu, et constituant une source de durcissement supplémentaire, est considéré comme important dans le cadre de l'extension de la durée de vie des réacteurs nucléaire. Décrire le durcissement en termes de précipités riches en Cu et de dommage matriciel (boucles de dislocation et cavités) ne suffit plus à expliquer le durcissement mesuré dans les alliages ne contenant pas de Cu [101]. Des amas de Mn, Ni, Si et P se forment également dans des aciers FeMnNiSiP : ils sont dénommés MNSPs. Les résultats obtenus de premiers calculs AKMC (Atomistic Kinetics Monte Carlo) ont statué sur le caractère

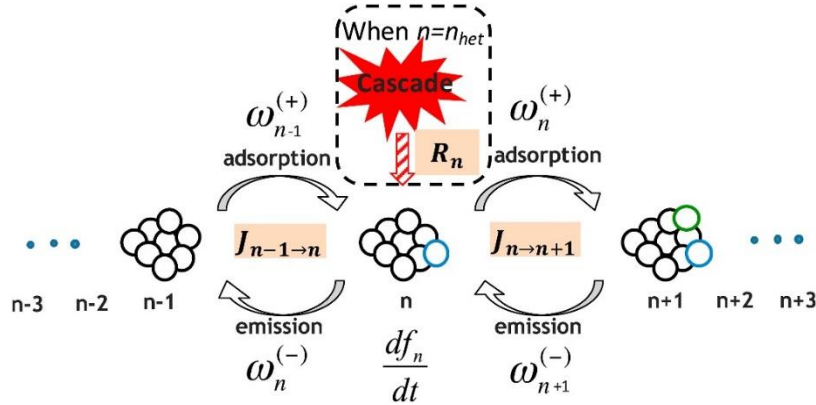
thermodynamiquement stable de ces amas, considérés comme des phases [7], [100]. Leur formation se faisant de manière plus lente qu'en présence de Cu, mais de manière tardive et rapide, elles sont désignées par le terme « Late Blooming Phases » (LBPs) [100], [102]–[104]. La Fig. 14 montre l'évolution de l'augmentation de la limite d'élasticité en fonction de la dose d'irradiation déterminée par des calculs AKMC pour des amas contenant du Cu (courbe rouge) et sans Cu (courbe verte).



**Figure 14 :** Simulation AKMC illustrant l'évolution de l'augmentation de la limite d'élasticité en fonction de la dose d'irradiation, associée à la formation d'amas de solutés avec (rouge) ou sans (vert) Cu dans des alliages Fe<sub>0.4</sub>Cu<sub>0.7</sub>Ni et Fe<sub>0.05</sub>Cu<sub>1.4</sub>Ni respectivement. Les LBP se formeraient dans le deuxième alliage à une dose plus importante [105].

Un modèle de dynamique moléculaire fondé sur les bases de données thermodynamiques a été implémenté en ajoutant la contribution d'une germination hétérogène [106]. Ce modèle vise à décrire le mécanisme de germination, croissance et coalescence des précipités. Leur distribution en taille est décrite en fonction du temps en utilisant les taux de transition  $J_{n-1 \rightarrow n}$  et  $J_{n \rightarrow n+1}$  des amas de taille  $n$ , illustré par la Fig. 15. L'évolution du nombre d'amas de taille  $n$  en fonction du temps intègre un taux de germination hétérogène noté  $R_{het}$  associé à chaque amas de taille  $n_{het}$ . Elle est donnée par l'équation ci-dessous :

$$\frac{\partial f(n, t)}{\partial t} = R_{het}(n, t) + J_{n-1 \rightarrow n} - J_{n \rightarrow n+1}$$



**Figure 15** : Schéma du mécanisme de germination hétérogène implémenté au modèle de dynamique d'amas utilisé par Ke et al. [106].

Les résultats relatifs à la taille, la densité et à la fraction volumique des amas de soluté ont été ajustés en fonction de données expérimentales de Sonde Atomique Tomographique (SAT). Ce modèle prédit la lente précipitation des phases G (T3 :  $Mn_6Ni_{16}Si_7$ ) et  $\Gamma_2$  (T6 :  $Mn_2Ni_3Si$ ) à 290°C atteignant des fractions volumiques considérables à fortes doses. La teneur en Ni est le facteur dominant vis-à-vis de la formation de ces phases, tandis que le Mn et le Si jouent un rôle moins déterminant. Le seuil en Ni requis pour la précipitation des phases G et  $\Gamma_2$  a été estimé à 0.5 %at. Ni. Au-delà de 1.5%at. Ni, le mécanisme de germination hétérogène disparaît au profit de celui de germination homogène en raison d'une force motrice de précipitation plus importante. Ces phases sont suspectées avoir un fort effet durcissant. Un décalage de la DBTT de 80°C et 250°C est prédit pour des teneurs en Ni de 1.0 et 1.6 %at. dû à la formation de MNSPs dont la fraction volumique représenterait 0.2 et 0.9%, pour une durée de vie étendue à  $10^{24}$  n.m<sup>-2</sup>.

L'observation expérimentale de ces MNSPs a été reportée dans des aciers modèles complexes FeCuMnNiSi avec des variations systématiques en Cu et Ni, par APT, diffusion des rayons-X aux petits angles (SAXS) et diffraction des rayons-X haute résolution (XRD) [102], [107]–[110]. Plus récemment, ils ont aussi été observés par analyse dispersive en énergie des rayons-X (STEM/EDS) et APT dans un acier de cuve très faiblement allié en Cu et irradié aux neutrons [111].

Cependant, certaines des études relatives à la stabilité thermique de ces phases formées sous irradiation suggèrent un autre mécanisme impliquant le caractère induit de cette ségrégation de solutés. Celui-ci est décrit ci-après.

### 1.2.1.2 Mécanisme de ségrégation induite par l'irradiation :

Dans ce second mécanisme, la force motrice de ségrégation/précipitation n'est pas thermodynamique mais de nature cinétique. Les atomes de soluté s'accumuleraient sur les amas de DP générant un champ de déformation [112]. Ce mécanisme de diffusion fait intervenir la formation de complexes PD-soluté. L'entraînement du soluté vers les puits de DP (dislocations, boucles de dislocation, cavités, joints de grains etc...) par le DP auquel il est lié est responsable de la formation d'amas de solutés. Ces derniers peuvent correspondre ou ne pas correspondre à des phases thermodynamiquement stables : les amas de solutés peuvent n'être que des atmosphères diffuses enrichies en solutés. Ce mécanisme a été mis en évidence numériquement par une approche ab-initio en champ moyen (*ab initio* Self-Consistent Mean-Field : SCMF) par L. Messina et al. [113], [114]. Il est



reporté comme étant fréquent et efficace en termes de transport du soluté dans les alliages à base Fe. Les cas spécifiques du Mn et du Ni, en termes de couplage de flux entre DP et atomes de soluté, sont détaillés dans les sous-parties ci-dessous (1.2.1.1 et 1.2.1.2).

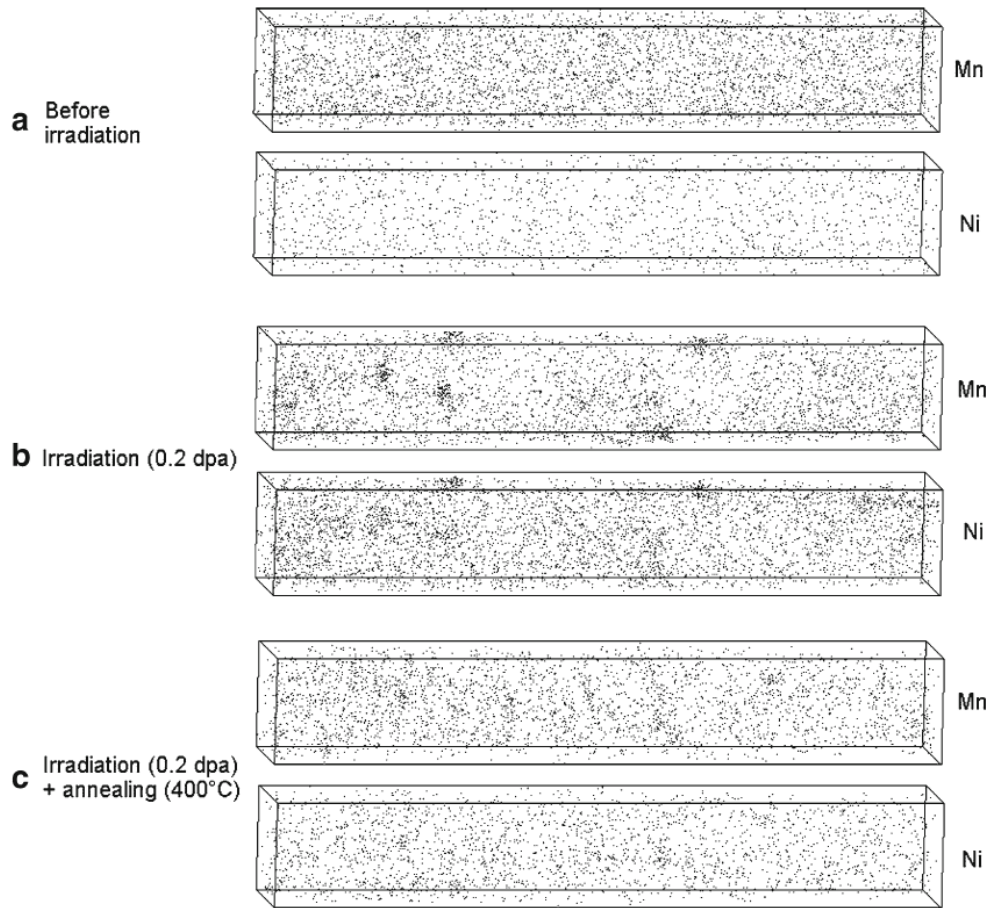
Après avoir mis en évidence la présence d'amas enrichis en Mn et Ni répartis de manière hétérogène sur les boucles de dislocation et cavités dans un alliage ternaire Fe-1.1Mn-0.7Ni (%at.) irradié aux neutrons, E. Meslin et al. [115] ont observé une dissolution partielle de ces amas lors d'un traitement thermique à 400°C (Fig. 16).

Si le mécanisme d'une précipitation accélérée par l'irradiation avait été valable, l'état thermodynamiquement stable correspondrait à un alliage biphasé, ce qui est en désaccord avec les observations expérimentales de dissolution sous recuit reportées dans cette étude. La dissolution partielle des amas de Mn et Ni implique que ces amas ne sont plus stables à partir du moment où des germes (amas de DP) ne sont plus produits de manière continue (sous irradiation).

Toutefois, l'évocation du mécanisme de ségrégation induite par l'irradiation dans ce cas-ci fait encore débat étant donné que la dissolution n'a été que partielle et que de possibles effets de synergie entre le Mn et le Ni peuvent exister. En effet, ces derniers peuvent mener à l'existence d'une phase thermodynamiquement stable non établie par les calculs CALPHAD du diagramme de phases ternaire Fe-Mn-Ni connu théoriquement.

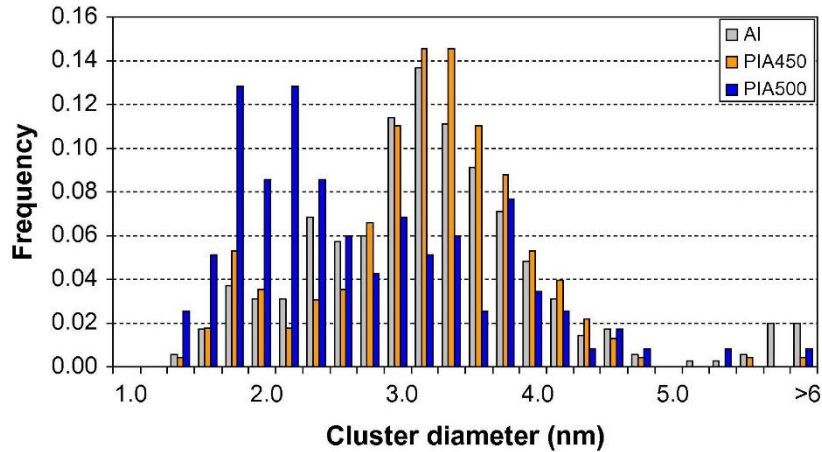
En effet, le logiciel CALPHAD, basé sur les fonctions d'énergie libre (température et concentration), a permis de les déterminer par extrapolation des données disponibles à des températures supérieures à 400°C [116].

Un temps de recuit plus long aurait permis de répondre sans ambiguïté à la question de l'existence d'une phase contenant du Mn et du Ni à des teneurs moindres que celles mesurées après irradiation.



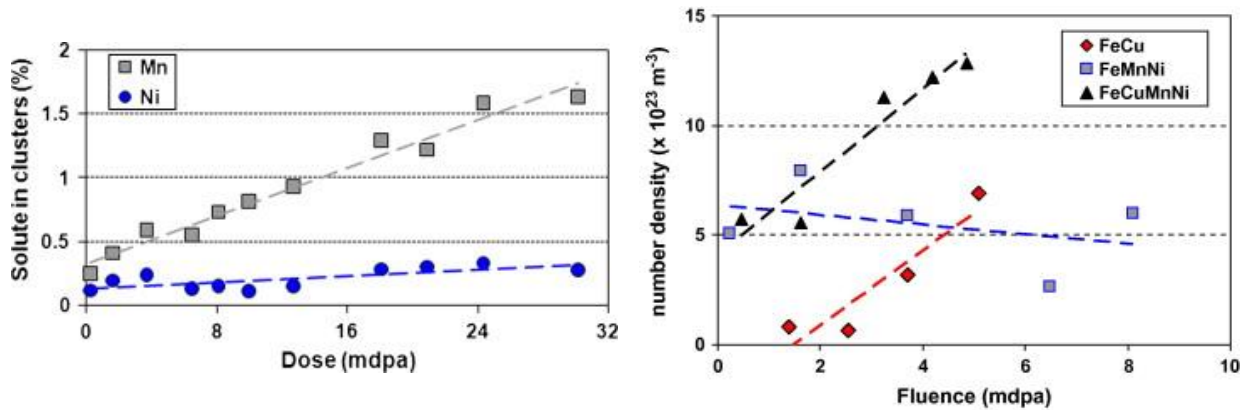
**Figure 16** : Reconstruction 3D de volumes de APT ( $11 \times 11 \times 70 \text{ nm}^3$ ) d'un alliage Fe-1.2Mn-0.7Ni (at.%) : (a) avant irradiation ; (b) après irradiation aux neutrons, à  $300^\circ\text{C}$ , à  $1.43 \times 10^{-7} \text{ dpa}\cdot\text{s}^{-1}$ , jusqu'à un dommage de 0.2 dpa et (c) après irradiation aux neutrons et recuit à  $400^\circ\text{C}$  pendant 50h [84].

Une étude similaire a été menée par P. D. Styman et al. [108]. Ces derniers ont caractérisé par APT un échantillon d'un alliage complexe Ringhals Fe-1.5Ni-1.48Mn-0.08Cr-0.42Si irradié aux neutrons à  $284^\circ\text{C}$  ( $E > 1 \text{ MeV}$ ) puis recuit. Après un traitement thermique de 10 min à  $500^\circ\text{C}$ , les amas de Mn-Ni-Si formés sous irradiation se sont partiellement dissous également : leur diamètre a décré (Fig. 17) et leur fraction volumique a été divisée par deux. Ceci va de pair avec le rétablissement des propriétés mécaniques. Styman et al. ont également démontré que cette dissolution est pilotée par la diffusion des atomes de Mn en dehors des amas enrichis en Mn-Ni-Si. Le Mn, étant connu comme étant fortement couplé aux DP (voir section suivante), le processus de dissolution pourrait être piloté par l'expulsion des DP depuis les amas de soluté, entraînant avec eux le Mn vers la matrice.



**Figure 17 :** Distribution en taille des amas de solutés dans le matériau irradié (gris), puis recuit à 450°C pendant 30 min (orange), puis recuit à 500°C pendant 10 min [108].

Suite aux travaux numériques effectués par AKMC par G. R. Odette et al. et décrits en section 1.2.1.1, R. Ngayam-Happy et al. [117] ont utilisé le code LAKIMOCA, développé à EDF, incorporant deux méthodes Monte Carlo : le Metropolis Monte Carlo (MMC) et l'Atomistic Kinetic Monte Carlo (AKMC) afin d'étudier la formation et l'évolution d'amas de solutés dans un alliage ternaire Fe-1.2Mn-0.7Ni et un alliage quaternaire Fe-0.18Cu-1.2Mn-0.7Ni (%at.). En plus du fait que les deux populations d'amas (Cu et MnNi) sont indépendantes l'une de l'autre, ces résultats sont en désaccord avec [100], [102]–[104] dans la mesure où les amas de Mn et Ni commencent à se former très tôt par un mécanisme de couplage de flux avec les auto-interstitiels, même avant les amas de Cu. Ces derniers, se formant par couplage de flux avec les lacunes, évoluent bien plus rapidement que les amas de MnNi. Ils sont aussi favorisés étant donné l'existence de la force motrice de précipitation du Cu de nature thermodynamique dans le Fe (la limite de solubilité du Cu étant faible). Les amas de Cu sont donc prédominants à faibles doses. Au cours de l'irradiation, la densité numérique des amas de Mn et Ni augmente progressivement et ne devient remarquable qu'à plus fortes doses, lorsque la densité de précipités de Cu arrive à saturation. La Fig. 18 illustre l'évolution des amas de Cu et de MnNi dans les alliages considérés dans les simulations LAKIMOCA : FeCu, FeMnNi et FeCuMnNi [117].



**Figure 18 :** (gauche) Evolution de la fraction (en %) en Mn et Ni dans les amas de solutés se formant dans l’alliage ternaire Fe-1.2Mn-0.7Ni (%at.) en fonction de la dose d’irradiation, obtenue d’après les simulations sous irradiation aux neutrons à 300°C, à un flux de  $2.3 \times 10^{-5}$  dpa.s<sup>-1</sup> [117] ; (droite) Evolution de la densité numérique d’amas de solutés en fonction de la dose d’irradiation dans les trois alliages considérés, obtenus par simulations dans les mêmes conditions d’irradiation [117].

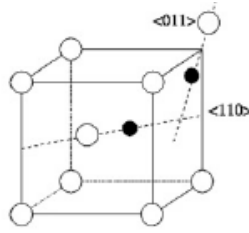
De surcroît, les observations de G. R. Odette et al. sont basées sur l’hypothèse d’une énergie d’interaction attractive entre les atomes de soluté (Mn et Ni) [7], [12], [100]. Or, ces amas de Mn et Ni se forment même dans le cas où le modèle énergétique ne considère aucune stabilité thermodynamique des phases. Cette étude a été réalisée par des simulations LAKIMOCA par R. Ngayam-Happy et al. [117]. Ceci est en accord avec les travaux de E. Meslin et al [6] et de Y. Nagai et al. [118] reportant la présence de ces phases à faibles doses. Ceci indique clairement que la stabilité thermodynamique des amas n’est pas une condition nécessaire à leur apparition sous irradiation.

**Ainsi, le caractère thermodynamique des amas observés sous irradiation reste une question ouverte, d’où la nécessité d’une étude portant sur les alliages binaires FeMn et FeNi.**

Comme précisé ci-dessus, les couplages de flux des atomes de Mn et de Ni dans les alliages binaires Fe-Mn et Fe-Ni respectivement sont détaillés ci-après.

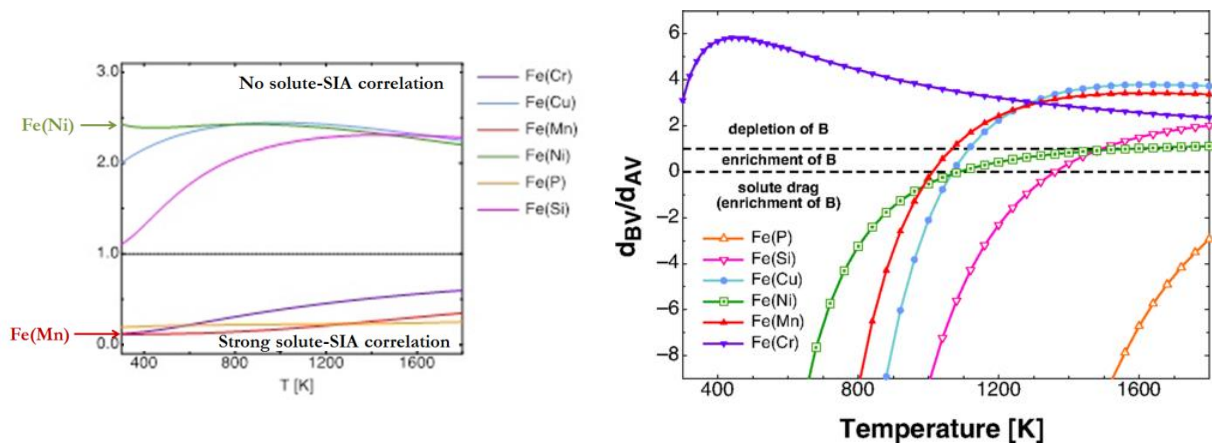
### 1.2.1.3 Alliages Fe-Mn

Vincent *et al.* ont montré, par des simulations AKMC menées en considérant un alliage Fe-1.5%at.Mn thermiquement vieilli, que le Mn migrerait dans le Fe par l’intermédiaire d’interstitiels, sous la forme de dumbbells mixtes Fe-Mn (Fig. 19) [119]. Leur énergie de migration étant égale à 0.34 eV, ces dumbbells peuvent migrer sans se dissocier étant donné que leur énergie de liaison est plus forte (0.37 eV). En comparaison, l’énergie de liaison Mn-lacune est plus faible (0.12 eV aux premiers voisins 0.07 eV aux seconds voisins) [100], [119].



**Figure 19** : Schéma illustrant la migration du dumbbell mixte  $\langle 110 \rangle$  (Fe-Mn) par saut entre 2 directions  $\langle 110 \rangle$ . Les cercles vides et pleins correspondent respectivement aux atomes de Fe et de Mn [119].

Les atomes de Mn peuvent donc se coupler aux deux types de DP : les auto-interstitiels et les lacunes, avant d'être entraînés vers les puits de DP. Afin de juger de manière qualitative le phénomène de déplétion ou d'enrichissement au voisinage de ces puits de DP, il est nécessaire de calculer les ratios  $\frac{D_A^V}{D_B^V}$  et  $\frac{D_A^I}{D_B^I}$ . C'est dans cette optique que L. Messina *et al.* ont effectué des calculs de champ moyen prenant en compte les couplages entre atomes de soluté et leurs cinq premiers voisins (Fig. 20, gauche). Ils ont également démontré que les deux types de couplage (Mn-SIA et Mn-lacune) étaient positifs. L'effet obtenu dépend de l'intensité du couplage considéré, engendrant en définitive un enrichissement ou une déplétion en Mn. La diffusion de ces complexes DP-Mn sont responsables d'un enrichissement en Mn au voisinage des puits de DP jusqu'à 1011 K (Fig. 20, droite) [120].



**Figure 20** : Gauche : Evolution du ratio  $\frac{d_{BI}}{d_{BI}^0}$  en fonction de la température pour différents éléments de solutés (le Mn est noté en rouge et le Ni en vert) rendant compte de la nature de la corrélation entre l'atome de soluté considéré et les interstitiels [120]; droite : Evolution du ratio  $\frac{d_{BV}}{d_{AV}}$  en fonction de la température pour différents éléments de solutés (le Mn est noté en rouge et le Ni en vert) illustrant le caractère enrichi ou appauvri d'un puits de DP en soluté [121].

### 1.2.1.4 Alliages Fe-Ni

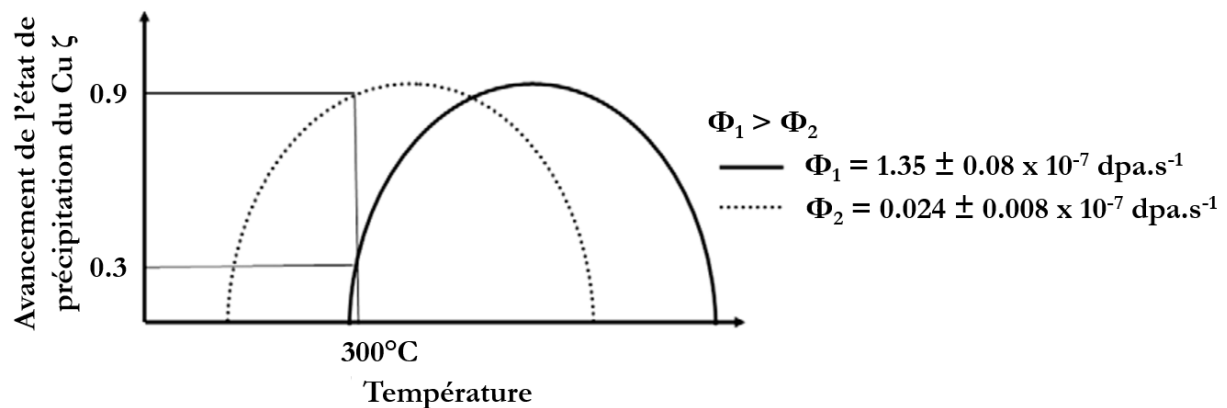
La Fig. 20 (gauche) démontre également que, d'après les calculs de L. Messina *et al.* [120], les atomes de Ni ne sont pas corrélés avec les auto-interstitiels : il n'existe pas de dumbbells mixtes Fe-Ni, contrairement au Mn. En revanche, le Ni est fortement corrélé aux lacunes. La formation de complexes Ni-lacunes (Ni-V) induit, d'après la Fig. 20 (droite), un enrichissement au niveau des puits

de DP. Pour des températures inférieures à 1087 K, l'entraînement du Ni par les lacunes donne lieu à un enrichissement en Ni au voisinage des puits de DP [121].

## 1.2.2 Effets de flux sur les amas de solutés

De la même manière que pour les amas de DP, une diminution du flux d'irradiation se traduit par des amas de solutés de plus grande taille et en densité plus faible. Ceux-ci sont aussi plus enrichis en soluté.

En 2010, E. Meslin et al. [122] ont démontré par Sonde Atomique Tomographique (SAT) une accélération de la cinétique de ségrégation du Mn et du Ni lorsque le flux d'irradiation diminue, dans un alliage Fe-1.1%Mn-0.7%Ni irradié aux neutrons, à 300°C, à des flux de  $1.35 \pm 0.08 \times 10^{-7}$  et  $2.4 \pm 0.08 \times 10^{-9}$  dpa.s<sup>-1</sup>, jusqu'à des doses de  $0.026 \pm 0.004$  et  $0.032 \pm 0.008$  dpa respectivement. La formation d'amas de Mn et de Ni se produirait par ségrégation induite par l'irradiation étant donné que les deux éléments de soluté sont, dans les systèmes binaires Fe-Mn et Fe-Ni, en sous-saturation dans la matrice de Fe. Ce même travail a été effectué dans un alliage binaire Fe-0.08%at.Cu, où la réduction du flux par un facteur 60 n'a pas eu d'effet important sur la densité d'amas de Cu formés (de  $1.7 \pm 0.8$  à  $0.8 \pm 0.5 \times 10^{23}$  m<sup>-3</sup>) mais a divisé par 5 la teneur en Cu dans la matrice en augmentant la taille des amas, en accord avec les résultats obtenus par P. Auger et al. [1] et M. Akamatsu et al. [123]. Ainsi, dans le cas de l'alliage Fe-Cu, diminuer le flux d'irradiation, pour une même dose, favorise la cinétique de précipitation du soluté en raison du temps alloué à sa diffusion. La Fig. 21 montre qu'à la même température de 300°C, une diminution du flux d'un facteur 60 se traduit par une intensité de ségrégation du Cu dans le Fe allant de 0.3 à 0.9.



**Figure 21 :** Courbes illustrant l'intensité de ségrégation du Cu dans un alliage binaire FeCu irradié aux neutrons, à 300°C, jusqu'à un même dommage de 0.03 dpa, aux deux flux présentés sur la figure [122].

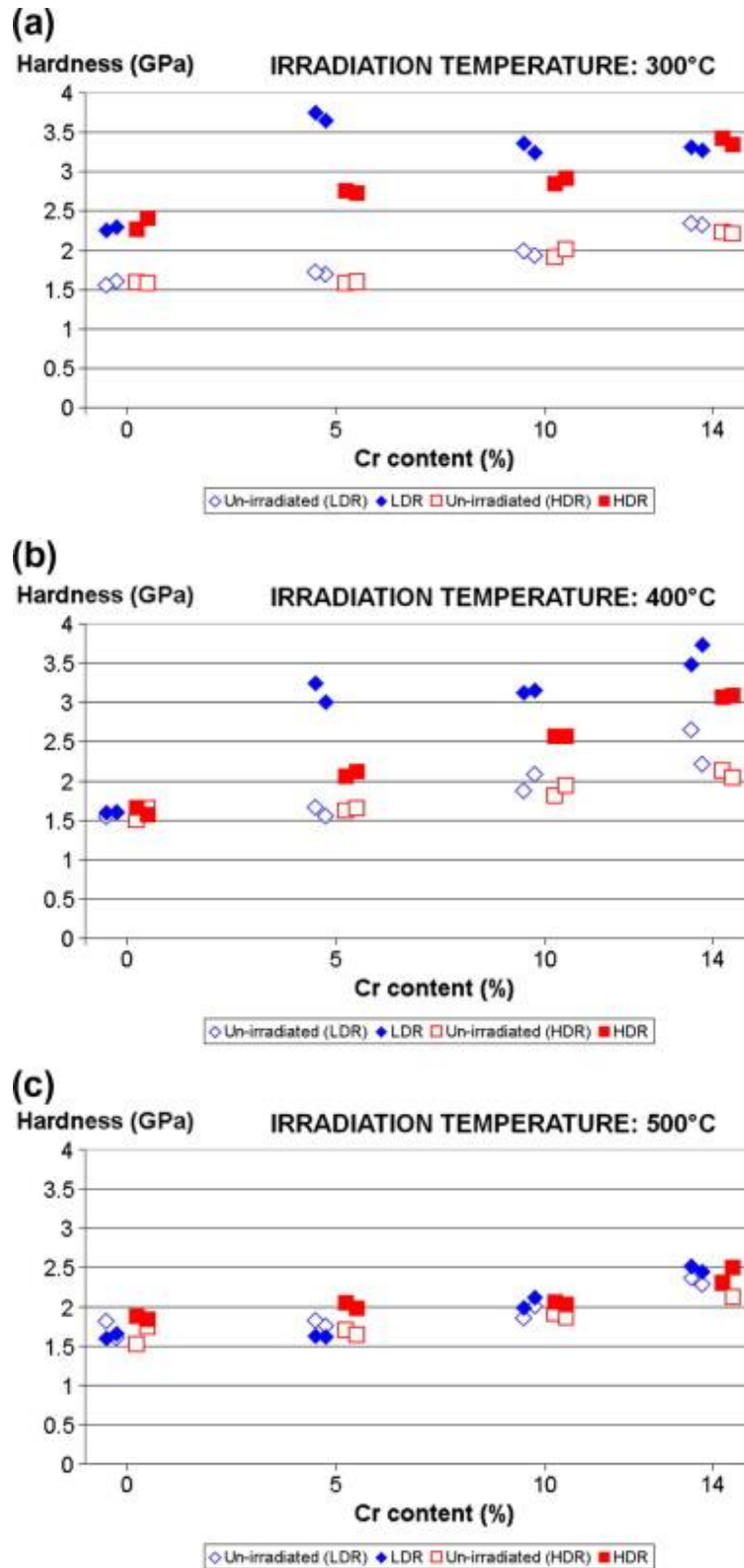
### 1.2.3 Propriétés mécaniques liées aux amas de solutés

Tel que décrit en section 1.1.4, la dégradation des propriétés mécaniques ne peut être discutée en termes de contribution des amas de DP d'une part, et d'amas de solutés d'autre part, de manière indépendante. Par conséquent, bien que cet aspect est exposé dans la présente section (relative aux amas de solutés), les résultats reportés comprennent également la contribution des amas de DP.

Le Cu, élément le plus durcissant, a longtemps fait l'objet d'études relatives au durcissement sous irradiation des aciers de cuve. Les atomes de Cu s'agglomèrent pour former des précipités enrichis en Cu, eux-mêmes responsables de la dégradation de l'acier. Le mécanisme de précipitation du Cu survient peu après le début du processus d'irradiation, étant donnée la faible limite de solubilité de cet élément dans le Fe. En comparaison, l'évolution du dommage matriciel (formation et évolution des boucles de dislocation et des cavités) est bien plus lente, avec une vitesse de croissance typiquement proportionnelle à la dose d'irradiation.

En 2016, H. Watanabe et al. [13] ont étudié des alliages Fe-CuMnNiSiMo de différentes teneurs en Cu : 0, 0.11 et 0.20 %pds. Après irradiation aux ions  $\text{Fe}^{2+}$  de 2.4 MeV à différentes températures (température ambiante, 290, 320 et 350°C), les échantillons ont été soumis à des essais de nano-indentation (Elionix ENT-1100). A 290°C, l'effet du Cu sur le durcissement n'est significatif qu'aux plus fortes doses (1 dpa). La présence de Mn, Ni et Si au voisinage des lignes de dislocation à 0.25 dpa suggère que ces dernières constituent un puits vis-à-vis des complexes interstitiel-soluté avant de former les phases dites « Late Blooming Phases » introduites en section 1.2.1.1.

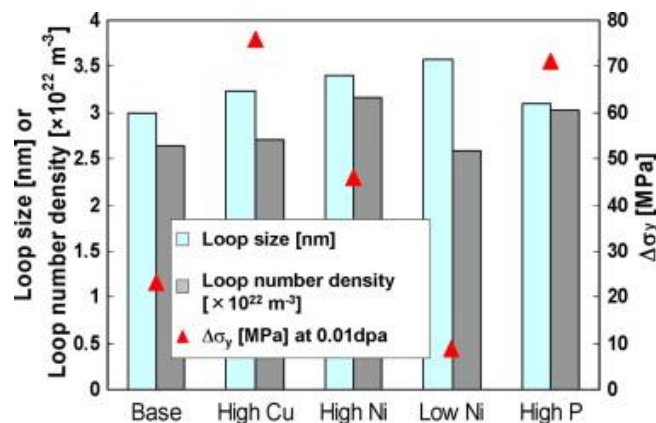
C. D. Hardie et al. [124] ont, pour leur part, démontré la corrélation entre précipités de Cr associés aux boucles de dislocation et durcissement dans du Fe pur et des alliages Fe-Cr (5, 10 et 15%). Après irradiation aux ions  $\text{Fe}^+$  de 2 MeV à  $6 \times 10^{-4}$  et  $3 \times 10^{-5}$  dpa.s<sup>-1</sup>, jusqu'à un même dommage de 0.6 dpa, des essais de nano-indentation (NanoIndenter-XP, MTS Systems Corp., équipé d'un diamant Berkovich) ont été réalisés (Fig. 22). Les résultats montrent la complexité du lien entre durcissement et température, taux de dommage et composition chimique. Ceci s'explique par le développement microstructural qui est tributaire de ces trois paramètres.



**Figure 22 :** Mesures de dureté en fonction de la teneur en Cr dans du Fe pur et différents alliages binaires Fe-Cr (5, 10 et 14%), irradiés aux ions Fe<sup>+</sup> de 2 MeV à (a) 300, (b) 400 et (c) 500°C, à faible flux (en bleu, LDR :  $3 \times 10^{-5}$  dpa.s<sup>-1</sup>) et fort flux (en rouge, HDR :  $6 \times 10^{-4}$  dpa.s<sup>-1</sup>) jusqu'à un même dommage de 0.6 dpa. Les symboles vides et pleins correspondent respectivement aux matériaux non irradiés et irradiés [124].



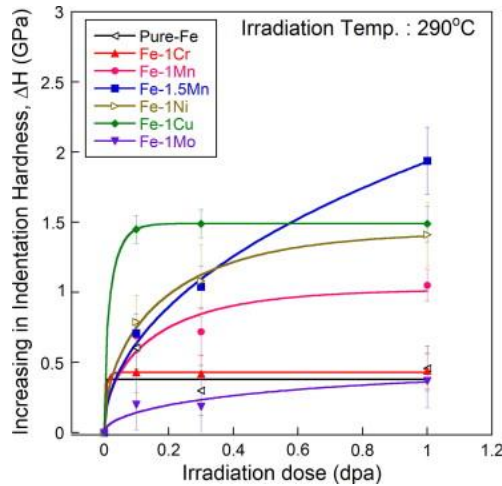
T. Nishi et al. [125] ont déterminé, en 2011, à travers des irradiations aux électrons de 1.25 MeV réalisées sur différents alliages FeCuMnNiSi ( $1.0 \times 10^{-3}$  dpa.s<sup>-1</sup>, 290°C), l'effet des éléments d'alliage sur la formation et le développement des amas de DP. Leur effet sur l'augmentation de la limite élastique a également été estimé selon que les CRPs ou les MNSPs se forment. En présence de Cu, les CRPs contribuent efficacement et de manière plus importante que les boucles de dislocation, au durcissement en raison de leur forte densité, tel que mentionné en section 1.1.4. La concentration en Ni impacte la taille des boucles de dislocation, qui augmentent en nombre et diminuent en taille avec l'augmentation de la teneur en Ni, en favorisant la formation des MNSPs et ainsi l'augmentation de la limite élastique (Fig. 23). Le P, en ségrégeant aux joints de grains, contribue également au durcissement sous irradiation.



**Figure 23 :** Effet des éléments d'alliage sur la taille des boucles de dislocation, leur densité ainsi que sur l'augmentation de la limite d'élasticité [125].

Pendant longtemps, des alliages modèles contenant divers éléments de solutés ont subi des irradiations aux ions et aux neutrons afin d'en évaluer le durcissement induit par l'irradiation [39], [83], [126]–[129].

En se concentrant plus spécifiquement sur l'effet du Mn et du Ni, en 2011, K. Yabuuchi et al. [127] ont irradié aux ions  $\text{Fe}^{3+}$  de 6.4 MeV divers alliages binaires modèles dont un Fe-1%Mn, Fe-1.5%Mn et Fe-1%Ni, à un taux de dommage de  $10^{-4}$  dpa.s<sup>-1</sup> à 290°C. Ils ont ensuite mesuré l'évolution du durcissement en fonction de la dose d'irradiation par nano-indentation (Elionix ENT-1100a). En considérant le Fe pur comme le matériau de référence, l'impact du Mn et du Ni sur l'évolution des propriétés mécaniques du matériau est clairement visible sur la Fig. 24.



**Figure 24 :** Durcissement en fonction de la dose d’irradiation aux ions  $Fe^{3+}$  à  $290^{\circ}C$ , dans divers matériaux modèles [127].

## 1.2.4 Bilan

Il existe deux mécanismes amenant à la formation d’amas de solutés sous irradiation : le mécanisme de précipitation accélérée par l’irradiation et celui de la ségrégation/précipitation induite par l’irradiation. Dans les alliages sous-saturés, seul le second mécanisme intervient. De manière plus spécifique aux alliages FeNi et FeMn, les modèles développés ainsi que les observations expérimentales ont mis en évidence une interaction entre les atomes de Mn et les DP. Celle-ci se ferait préférentiellement avec les interstitiels sous irradiation, induisant la formation de dumbbells mixtes qui permettent aux atomes de Mn de diffuser dans la solution solide jusqu’à ségréger sur des puits de DP. Contrairement au Mn, les atomes de Ni sont suspectés interagir préférentiellement avec les lacunes, en formant des complexes Ni-lacune conduisant à un enrichissement en soluté au niveau des amas de défauts ponctuels immobiles qui constituent également des puits de DP. La formation d’amas de Mn et de Ni sous irradiation est associée à un durcissement significatif sous irradiation (de manière corrélée aux boucles de dislocation).

## 1.3. Comportement du Mn et du Ni en sous-saturation dans la matrice ferritique

### 1.3.1 Propriétés d’équilibre

Cette section porte sur les systèmes binaires Fe-Mn et Fe-Ni, matériaux d’intérêt dans le cadre de cette thèse. Les diagrammes de phases correspondants sont calculés par des méthodes numériques telles que CALPHAD permettant de modéliser les propriétés thermodynamiques de chaque phase et simuler le comportement des composés multiphasés [116]. Cependant, bien que les données à hautes températures sont déterminées expérimentalement, la cinétique de séparation de phases est si lente à

des températures inférieures à 400°C qu'il est nécessaire d'extrapoler les données connues à plus hautes températures.

Le tableau ci-dessous répertorie les coefficients de diffusion du Ni et du Mn dans le Fe ainsi qu'une estimation de la distance parcourue par chacun de ces éléments de soluté en deux heures, à 400°C. Celle-ci est très courte (0.86 nm pour le Ni et 2.69 nm pour le Mn).

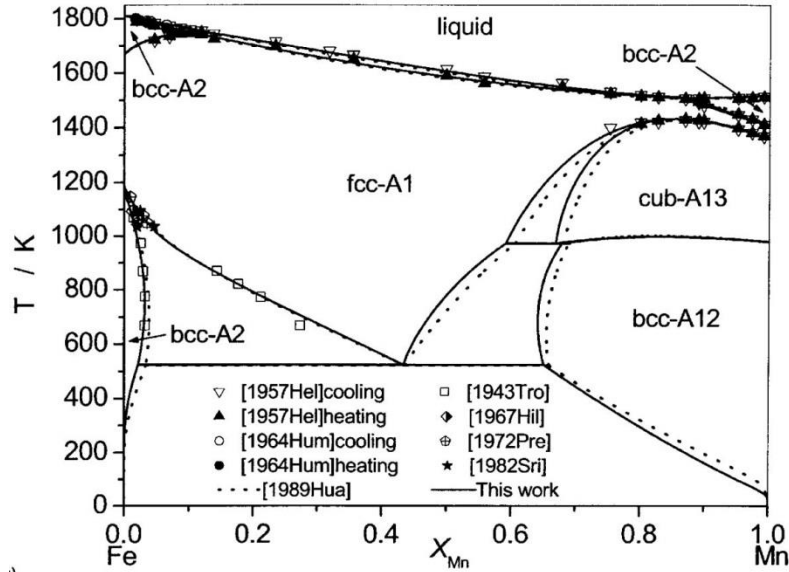
Les limites de solubilité aux basses températures ( $T < 400^\circ\text{C}$ ), ne pouvant pas être déterminées expérimentalement en laboratoire, elles sont donc à prendre avec précaution.

**Tableau 1 :** Distance parcourue en deux heures par un atome de Ni et un atome de Mn dans du Fe- $\alpha$  à 400°C.

Elément	Coefficient de diffusion exponentiel ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )	de pré- $D^0$	Energie d'activation de la diffusion (eV)	Coefficient de diffusion à 400°C $D^{400}$ ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )	de Distance parcourue en deux heures (nm)
Ni [130]	$1.40 \times 10^{-4}$		2.55	$1.71 \times 10^{-23}$	0.86
Mn [131]	$1.49 \times 10^{-4}$		2.42	$1.67 \times 10^{-22}$	2.69

### 1.3.1.1 Alliage binaire Fe-Mn

Le diagramme de phase a d'abord été étudié en 1967 par Hillert et al. [132] afin de déterminer la relation d'équilibre entre les phases bcc et fcc, en prenant en compte l'effet du Mn sur la température de Curie, avant d'être repris par G. Kirchner et al. [133] qui déduisent l'effet gammagène du Mn : celui-ci stabilise la phase austénitique, indépendamment de la teneur en Mn dans l'alliage binaire. Les effets magnétiques sur l'énergie de Gibbs des phases possibles ont longuement été étudiés [134]–[136] et les récentes versions du diagramme de phases s'accordent toutes sur les limites de phases. La Fig. 25 présente un exemple du diagramme de phases binaire Fe-Mn [137].



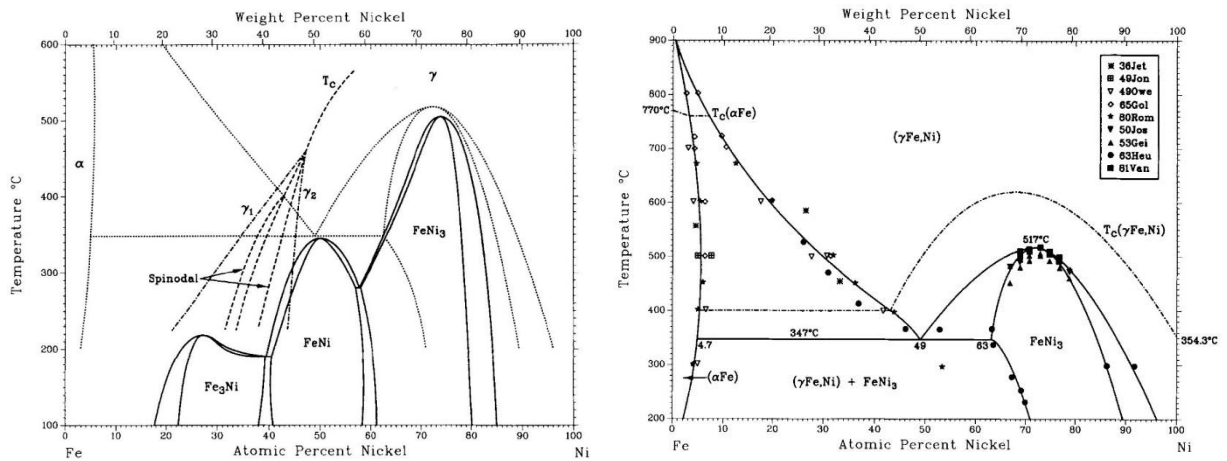
**Figure 25 :** Diagramme de phases Fe-Mn confrontant les résultats obtenus par V. T. Witusiewicz et al. [137] aux données de la littérature.

Dans les aciers de cuve 16MND5 français, la teneur en Mn est comprise entre 1.2 et 1.5 %pds [17]. A la température de fonctionnement du réacteur (290°C), la limite de solubilité du Mn dans le Fe est de 3%at. A la teneur caractéristique des aciers de cuve, l'alliage binaire est donc sous-saturé et entièrement ferritique.

Dans cette thèse, c'est un alliage Fe-2.8%at.Mn qui est utilisé. Cette démarche permet d'augmenter la force motrice de démixtion sous irradiation, tout en gardant l'alliage d'intérêt à l'état de sous-saturation et ferritique. Les mécanismes sont donc supposés être similaires à 1.2-1.5 et 2.8%at.

### 1.3.1.2 Alliage binaire Fe-Ni

Le système Fe-Ni fait l'objet de nombreuses études en raison du nombre de composés intermétalliques stables ou métastables pouvant s'y former. En plus du fait que, tel que dans le système Fe-Mn, les limites de solubilité à des températures inférieures à 400°C sont obtenues par extrapolation des données connues à plus hautes températures, les effets magnétiques à des teneurs en Ni comprises entre ~20 et 40%at. complexifient significativement la détermination des limites de solubilité et de la nature (stable, métastable ou instable) des phases ou composés intermétalliques. Deux phases ordonnées de structure cubique à faces centrées (CFC) et stables ont été largement observées. Il s'agit des composés FeNi<sub>3</sub> de structure L1<sub>2</sub> (de type Cu<sub>3</sub>Au) et FeNi de structure L1<sub>0</sub> (de type CuAu) [138]–[142]. L'existence d'une troisième phase a été proposée [143]–[147] : la phase ordonnée Fe<sub>3</sub>Ni, de structure L1<sub>2</sub> (de type Cu<sub>3</sub>Au). Cependant, une controverse existe quant à son caractère ordonné ou désordonné en raison de sa position dans le domaine dit « Invar ». Cet effet se traduit par une dilatation thermique nulle due à la magnétostriction de l'alliage sur la gamme comprise entre 20 et 50%at.Ni. Ainsi, cette phase pourrait correspondre au composé intermétallique Fe<sub>3</sub>Ni ou à une phase  $\gamma$  dont la teneur en Ni avoisinerait les 30%at. Ce point fait l'objet de la section 5.1.2.2 du chapitre 5. Pour cette raison, un grand nombre de diagrammes de phases existent dans la littérature. Un exemple est donné en Fig. 26.



**Figure 26 :** Diagrammes de phases Fe-Ni proposés par Swartzendruber et al. [148] : (a) intégrant les phases  $Fe_3Ni$  et  $FeNi$  ; (b) ne présentant que les phases  $\alpha$ ,  $FeNi_3$  et liquide.

Dans les aciers de cuve 16MND5 français, la teneur en Ni est comprise entre 0.4 et 0.8 %pds [17]. A la température de fonctionnement du réacteur (290°C), la limite de solubilité du Ni dans le Fe est de  $\sim 4\%$ at. A la teneur caractéristique des aciers de cuve, l'alliage binaire est donc sous-saturé et entièrement ferritique.

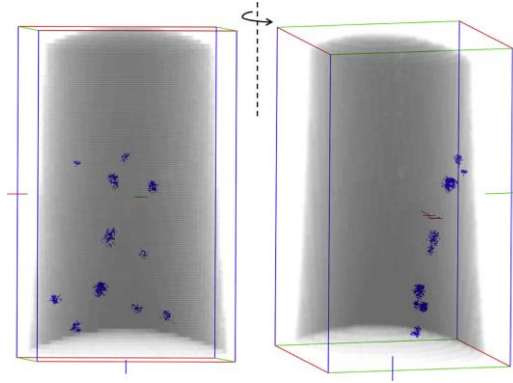
Dans cette thèse, c'est un alliage Fe-3.2%at.Ni qui est utilisé. La démarche est similaire à celle entreprise dans le cas du système Fe-Mn, consistant à augmenter la force motrice de démixtion sous irradiation, tout en gardant l'alliage d'intérêt à l'état de sous-saturation et ferritique. Les mécanismes sont donc supposés être similaires à 0.4-0.8 et 3.2%at.

### 1.3.2 Comportement sous irradiation

D'après la description des propriétés d'équilibre des alliages binaires Fe-Mn et Fe-Ni, il n'est pas déraisonnable de supposer les alliages utilisés dans le présent travail sous-saturés. Les sections suivantes ne traiteront donc que des alliages Fe-Mn et Fe-Ni sous-saturés.

#### 1.3.2.1 Alliage binaire Fe-Mn

Conformément à ce qui est attendu dans les alliages sous-saturés, de nombreux indices tendent à montrer que les amas de Mn se forment par ségrégation induite. Ceci a notamment été montré dans un alliage Fe1%at.Mn irradié aux ions  $Fe^{5+}$  de 10 MeV à 400°C [10]. Ceux-ci sont répartis de manière hétérogène sur un objet plan. Ce dernier serait alors le puits préférentiel d'élimination des DP (JDG ou boucles de dislocation). Ce même phénomène a été démontré dans le cas du Fe-Cu par P. Pareige, B. Radiguet et A. Barbu [149], [150]. Dans le cas du Mn, la ségrégation serait due à l'entraînement du soluté par un flux d'interstitiels isolés, formant des dumbbells mixtes Fe-Mn  $\langle 110 \rangle$  (Fig. 27) [120], [121].



**Figure 27 :** Reconstruction 3D d'une pointe de APT ( $50 \times 50 \times 80 \text{ nm}^3$ ) extraite d'un échantillon de Fe-1%at.Mn après irradiation aux auto-ions Fe de 10 MeV jusqu'à 0.5 dpa, à  $400^\circ\text{C}$ . Les amas de Mn alignés sur un plan sont visibles à droite [10].

Yabuuchi *et al.* ont étudié l'effet du Mn sur le dommage d'irradiation à  $200$ ,  $300$  et  $400^\circ\text{C}$  [48]. Dans un échantillon irradié à une dose de 1 dpa à  $300^\circ\text{C}$  de fer pur, où les boucles de dislocation formées sont de type  $\langle 100 \rangle$  et  $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle$ , les résultats suggèrent une germination préférentielle de celles-ci sur des lignes de dislocation. Dans le Fe-1%at.Mn, les boucles (de même type) sont réparties de manière homogène. Ces différences peuvent être interprétées par deux mécanismes. Les éléments d'alliage réduisent le champ de contraintes des dislocations en ségrégeant à leur voisinage. Ce phénomène diminuerait donc l'interaction entre la boucle de dislocation se déplaçant dans son plan de glissement et les dislocations. Williams *et al.* ont confirmé par des analyses APT la ségrégation du Mn sur les dislocations dans des alliages FeMn [151]. Une autre possibilité serait que les éléments d'alliage piègent les boucles de dislocation et atténuent leur vitesse de migration vers les dislocations. Ce second mécanisme suggère donc un enrichissement sur les boucles. Cette hypothèse est soutenue par les travaux menés par Meslin *et al.* sur des échantillons de Fe1%at.Mn irradiés à  $400^\circ\text{C}$ , à  $10^{-4} \text{ dpa.s}^{-1}$  jusqu'à une dose de 0.5 dpa. Ceux-ci ont révélé la formation de boucles de dislocation de types  $a_0 \langle 100 \rangle$  et  $\frac{1}{2} a_0 \langle 111 \rangle$  [10], qui sont supposées être de type interstitiel<sup>1</sup>.

Par ailleurs, une irradiation aux électrons de 3 MeV jusqu'à  $2 \times 10^{18} \text{ e.cm}^{-2}$  dans un alliage Fe1.5%at.Mn a été réalisée par Nagai *et al.* [118]. L'utilisation d'électrons permet de ne générer que des paires de Frenkel libres et de s'affranchir des cascades de déplacement. Cette étude a été menée par spectroscopie d'annihilation des positons (PAS) et a mis en évidence le fait que le Mn stabilisait les lacunes créées sous irradiation en formant des complexes lacunes-Mn s'annihilant à  $350^\circ\text{C}$ . Cependant, les analyses faites par spectroscopie d'élargissement Doppler ont révélé l'absence de corrélation entre le mouvement des lacunes et celui des atomes de Mn, appuyant ainsi l'hypothèse d'un couplage de flux entre le Mn et les interstitiels.

**Enfin, les modèles développés ainsi que les observations expérimentales ont mis en évidence une interaction entre les atomes de Mn et les DP. Celle-ci se ferait préférentiellement avec les interstitiels sous irradiation, induisant la formation de dumbbells mixtes qui permettent aux atomes de Mn de diffuser dans la solution solide jusqu'à ségréger sur des défauts plans.**

<sup>1</sup> A haute température, les boucles de dislocation lacunaires s'évaporeront thermiquement en émettant des lacunes de telle sorte que la concentration à l'équilibre thermodynamique en lacunes dans le matériau soit respectée.

### 1.3.2.2 Alliage binaire Fe-Ni

De la même manière que dans le Fe-Mn, le Ni est suspecté ségréger dans les alliages binaires Fe-Ni sous-saturés par un mécanisme de ségrégation induite par l'irradiation.

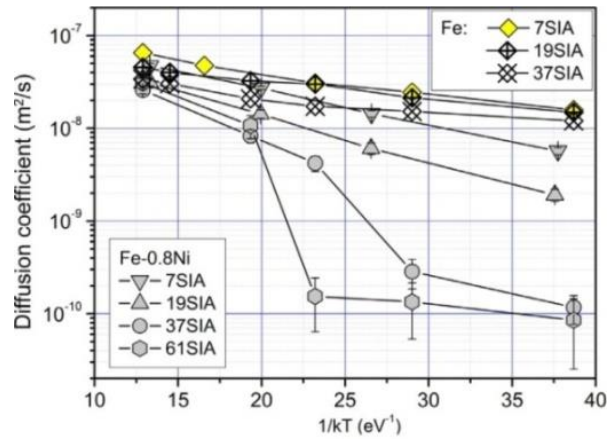
Il a été montré que 90% des boucles de dislocation formées dans un échantillon de fer pur irradié aux neutrons à 288°C jusqu'à une dose de  $4.63 \times 10^{19}$  neutrons.cm<sup>-2</sup>, sont de type <100>, tandis que dans le cas du Fe-0.7%at.Ni irradié dans les mêmes conditions, 75% des boucles sont de type <111> [152]. Le mécanisme suggéré par ces observations ferait intervenir une interaction entre boucles de dislocation et amas de type <111>. Celui-ci, à l'origine de la formation de boucles de type <100>, serait ralenti par la présence de Ni [152], [153].

Yabuuchi *et al.* [48] ont récemment observé des cavités dans des alliages Fe-1%at.Ni irradiés aux ions Fe<sup>3+</sup> de 6.4 MeV à 400°C, à un taux de dommage de 10<sup>-4</sup> dpa.s<sup>-1</sup>, jusqu'à une dose de 1 dpa. Ces cavités ont un diamètre plus élevé que dans le Fe-1%at.Mn (14 vs 11 nm) et sont en nombre plus élevé ( $1.3 \times 10^{21}$  vs  $5.8 \times 10^{20}$  m<sup>-3</sup>). Aucune hypothèse n'a cependant été émise quant au mécanisme de formation de ces objets.

Par ailleurs, Nagai *et al.* [118] ont montré par PAS que les lacunes induites par l'irradiation aux électrons se recombinent pendant l'irradiation, dans des échantillons de Fe pur irradiés aux électrons d'énergie 3 MeV. Ce résultat est cohérent avec le fait que les lacunes sont mobiles même en dessous de la température ambiante. Parallèlement à cela, des amas lacunaires de taille plus importante ont été détectés dans un alliage Fe-0.7%at.Ni irradié dans les mêmes conditions. L'addition de Ni favoriserait donc la ségrégation des lacunes et la formation de cavités. La technique de spectroscopie d'élargissement Doppler  $\alpha$ , d'autre part, permis d'associer le mouvement des lacunes à la présence de Ni.

F. Bergner *et al.* [154] ont, d'autre part, montré, par diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) dans des échantillons irradiés aux neutrons, que la fraction volumique des cavités observées est trois fois supérieure dans le Fe-3%at.Ni ( $0.019 \pm 0.007\%$ ) que dans le fer pur ( $0.006 \pm 0.004\%$ ). De plus, les cavités formées dans le Fe-3%at.Ni ont un rayon supérieur ( $0.85 \pm 0.05$  nm) à celles formées dans le Fe pur ( $0.78 \pm 0.05$  nm).

La figure ci-dessous met en évidence un important effet du Ni sur la mobilité des amas d'interstitiels pour des températures inférieures à 307°C ( $1/kT = 20$  eV<sup>-1</sup>) [155]. Celle-ci, en présence de Ni, se trouve être considérablement réduite lorsque la taille de l'amas considéré augmente. La réduction de la mobilité de ces amas induit un taux de recombinaison plus important avec les lacunes. La création de cavités est donc freinée, menant ainsi à la réduction du phénomène de gonflement. Cependant, le Ni semble manifester une interaction attractive avec la zone de compression formée par les boucles de dislocation. S'ensuit une immobilisation de ces boucles, augmentant ainsi la limite d'élasticité du matériau irradié.



**Figure 28 :** Coefficients de diffusion des amas d’interstitiels estimés par dynamique moléculaire dans le Fe0.8%at.Ni, en comparaison avec le Fe pur qui sert de référence [155].

### 1.3.2.3 Bilan

En tenant compte des informations concernant les systèmes Fe-Ni et Fe-Mn à l’équilibre ainsi que des données relatives au dommage d’irradiation généré dans ces deux systèmes, les calculs effectués par L. Messina et al. [113], [121] se trouvent être vérifiés. Les DP, en sursaturation, peuvent se recombinaison, ségréger ou s’éliminer sur des puits de DP (boucles de dislocation, joints de grains, surface) en entraînant avec eux les éléments de soluté par couplage de flux. On observe ainsi la formation d’amas de solutés sur les boucles de dislocation, les cavités etc...

Ces deux types d’amas représentent des obstacles à la mobilité des dislocations (dommage secondaire). Cependant, l’évolution des propriétés mécaniques est grandement dépendante du flux d’irradiation, de la température et de la composition chimique, rendant l’application des résultats expérimentaux obtenus en laboratoire aux matériaux industriels extrêmement délicate. Ce dernier point fait l’objet du sous-chapitre suivant.

## 1.4. Conséquence des effets de flux et représentativité ions/neutrons : décalage en température

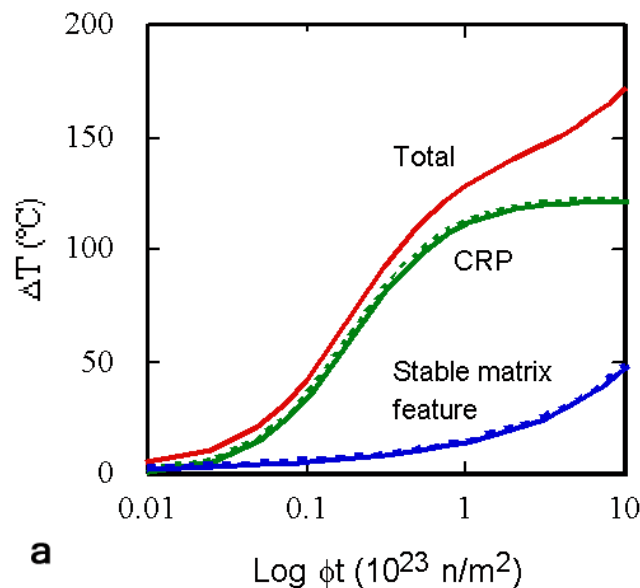
Cette section met en avant les questions liées à la sécurité des centrales nucléaires du point de vue de la tenue mécanique des aciers de cuve destinés à fonctionner 20 années de plus. Le but est donc de mettre en place des modèles de prédiction à faible flux ( $\sim 10^{-10}$  dpa.s<sup>-1</sup>) et forte dose permettant de garantir l’intégrité de l’acier de cuve jusqu’à la période définie (60, voire 80 ans) [156], [157]. Il convient donc d’élargir la connaissance des mécanismes intervenant sous irradiation en reproduisant les défauts d’irradiation générés par les neutrons en réacteur de puissance à travers l’utilisation de plateformes d’irradiation (accélérateurs de particules) mettant en jeu des flux bien plus élevés (entre 4 et 6 ordres de grandeur de plus) et permettant d’atteindre des doses également plus élevées.



### 1.4.1 Effets de flux de neutrons sur les propriétés mécaniques

En premier lieu, cette sous-section se limite aux différences de flux intervenant dans les réacteurs expérimentaux, où les flux d'irradiation sont légèrement supérieurs à celui des réacteurs de puissance (d'un facteur pouvant aller de 3 à 10). Les conséquences des effets de flux impliquant la formation d'amas de DP et de solutés sur les propriétés mécaniques ne sont pas fixées et fait encore aujourd'hui l'objet d'un débat [14], [105], [158]–[161]. En effet, le durcissement mesuré expérimentalement dans des aciers de cuve irradiés en réacteurs expérimentaux est plus important que ce qui est donné par les équations de corrélation généralement utilisées [158]. Cette différence est attribuée au flux de neutrons qui est typiquement dix fois supérieur à celui des réacteurs de puissance. Cependant, cette différence de flux n'a pas été démontrée comme étant responsable de la dégradation des propriétés mécaniques constatée entre les deux conditions d'irradiation.

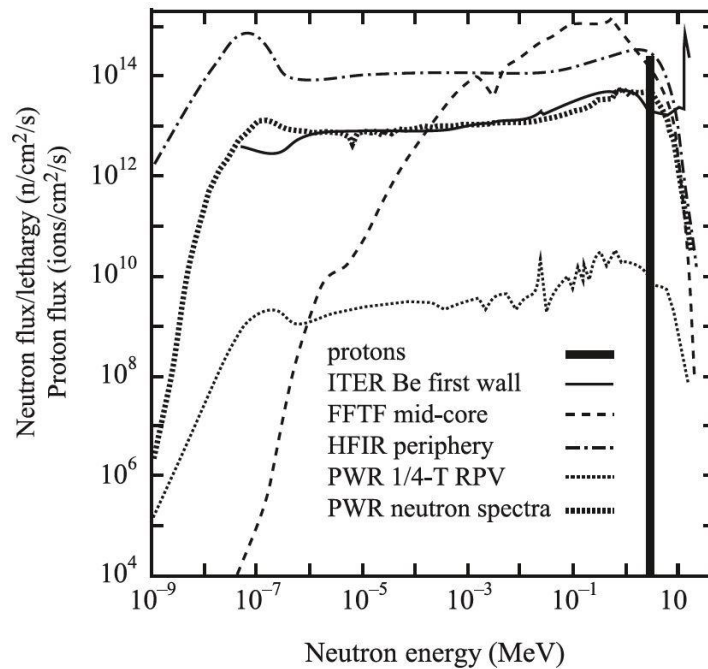
N. Soneda et al. [158] démontrent que pour de faibles teneurs en Cu (<0.1%), le durcissement mesuré par des essais Charpy est similaire, tandis qu'à des teneurs importantes en Cu (>0.2%), le matériau irradié en réacteur expérimental subit un durcissement croissant avec le flux (Fig. 29). Ces résultats sont en désaccord avec les travaux effectués par G. R. Odette et al. [14], [105] qui observent une diminution du durcissement avec le flux d'irradiation dans un acier de cuve fortement allié en Cu. Les amas riches en Cu se formant sous irradiation seraient également responsables de la diminution de la température de transition ductile-fragile (DBTT) lorsque le flux diminue.



**Figure 29** : Schéma illustrant le modèle CRP (Copper Rich Precipitates : amas riches en Cu) et SMF (Stable Matrix Features : dommage matriciel) pour le durcissement sous irradiation [162].

## 1.4.2 Correspondance entre le dommage généré par les ions et les neutrons

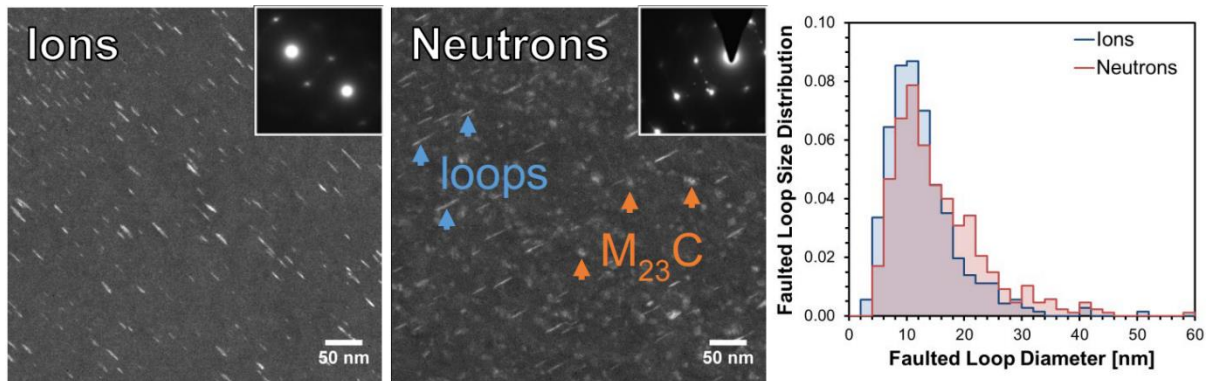
De nombreuses études sont réalisées, depuis plusieurs décennies, pour comprendre les effets d'irradiation sur la microstructure et la chimie à travers des irradiations aux ions [163]–[165]. Malgré la différence de spectres d'énergie entre ions et neutrons (Fig. 30) et de profondeur de pénétration, il est admis que les ions constituent un outil pertinent pour la reproduction du dommage d'irradiation aux neutrons dans les matériaux massifs. En particulier, ils permettent de contrôler les conditions d'irradiation sur une large gamme de doses dans le but de mettre en place des tests mettant en jeu la température d'exposition, le taux de dommage, et le premier atome percuté (Primary Knock-on Atom : PKA). De plus, de fortes doses (centaine de dpa) peuvent être atteintes de manière rapide et peu coûteuse avec des énergies de PKA comparables à celle des neutrons sans activer l'échantillon [166], [167]. Notamment, les études basées sur des irradiations double ou triple faisceau sont en mesure de fournir des informations sur l'effet des produits de transmutation que sont le H et le He sur l'évolution de la microstructure sous irradiation [168].



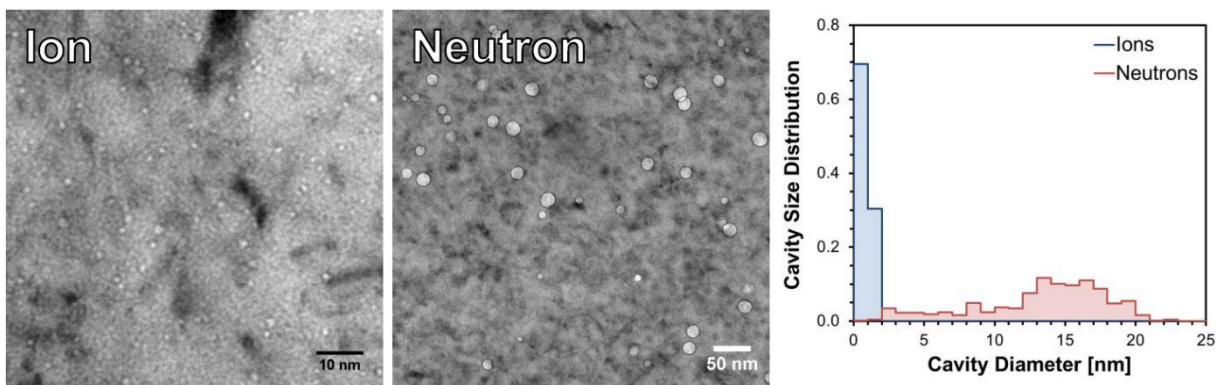
**Figure 30 :** Spectre d'énergie d'ions  $H^+$  incidents (protons) monoénergétiques et de neutrons caractéristiques de différents types de réacteurs nucléaires [166], [169].

Une étude récente a été menée par C. Ulmer et al. [170] à l'Université du Michigan concernant l'évolution des défauts d'irradiation dans un alliage austénitique 800H envisagé pour les futurs réacteurs à eau légère. Parmi les échantillons disponibles, certains ont été irradiés aux ions  $Fe^{2+}$  de 5 MeV jusqu'à 1, 10 et 20 dpa à 440°C, d'autres aux ions Kr de 1 MeV jusqu'à 16.6 dpa avec injection de 1 appm de He, et d'autres aux neutrons jusqu'à une dose de 17.1 et 35.1 dpa à 376 et 378°C respectivement. Dans toutes ces conditions d'irradiation, la présence de boucles de dislocation fautes, cavités, ségrégation des éléments de soluté aux joints de grains et précipités a été démontrée. Les Figs. 31 et 32 présentent la microstructure en termes de boucles de dislocation et de cavités obtenue après irradiations aux ions (Kr + He) et aux neutrons. A même dose, il apparaît que l'irradiation aux neutrons induit une microstructure plus grossière, où la densité de boucles est égale à 1/3 de celle après

irradiation à double faisceau. En ce qui concerne les cavités, elles sont de 2 à 3 ordres de grandeur inférieures en densité mais de taille  $\sim 15$  fois plus importante après irradiation aux neutrons [171].



**Figure 31 :** Images TEM en champ sombre montrant des boucles de dislocation fautées après irradiation double faisceau (Kr de 1 MeV + He, 1 appm) à 16.6 dpa et irradiation aux neutrons à 17.1 dpa [171].



**Figure 32 :** Images TEM, en condition sous-focalisée, montrant la population de cavités après irradiation double faisceau (Kr de 1 MeV + He, 1 appm) à 16.6 dpa et irradiation aux neutrons à 17.1 dpa [171].

### 1.4.3 Décalage en température

L'utilisation de particules chargées pour simuler le dommage d'irradiation aux neutrons implique d'imposer un décalage en température  $\Delta T$  compensant les effets de flux. Ce  $\Delta T$  est différent selon la quantité physique décrivant le comportement des défauts sous irradiation, étant donné que chacun dépend d'un processus cinétique qui lui est propre : énergies d'activation différentes vis-à-vis de la migration des lacunes et des interstitiels. C'est ainsi que le concept de shift des variables a été développé [172]. Lorsqu'une variable est modifiée, les autres variables peuvent l'être également de manière à conserver la quantité physique d'intérêt.

Lorsque le système est à l'état stationnaire et que la concentration en défauts est contrôlée par le processus de recombinaison, le nombre de défauts s'étant éliminés sur les puits par unité de volume

se doit d'être égal suivant les deux conditions d'irradiation afin de reproduire l'évolution de la microstructure impliquant les flux de défauts ponctuels vers les puits [166], d'où l'égalité suivante :

$$\frac{K_v}{(K_{01}K_{iv})^{1/2}} \left( \frac{Z_i D_i}{Z_v D_v} \right)^{1/2} \Phi_1 = \frac{K_v}{(K_{02}K_{iv})^{1/2}} \left( \frac{Z_i D_i}{Z_v D_v} \right)^{1/2} \Phi_2$$

Où  $K_v$  est le taux d'élimination (de perte) des lacunes,  $K_{01}$  et  $K_{02}$  sont les taux de production de défauts respectivement en conditions 1 et 2,  $K_{iv}$  est le taux de recombinaison (entre interstitiels et lacunes),  $Z_i$  et  $Z_v$  sont les facteurs de biais pour les interstitiels et les lacunes respectivement,  $D_i$  et  $D_v$  sont les coefficients de diffusion des interstitiels et des lacunes respectivement,  $\Phi_1$  et  $\Phi_2$  sont les doses atteintes dans les deux conditions d'irradiation.

Ainsi, en ne considérant que le flux de lacunes vers les puits ( $D_v^{T1} \neq D_v^{T2}$ ), à dose constante ( $\Phi_1 = \Phi_2$ ), un changement de taux de dommage  $K_0$  se traduit par l'équation suivante :

$$\left( \frac{D_v^T}{K_0} \right)_1^{1/2} = \left( \frac{D_v^T}{K_0} \right)_2^{1/2}$$

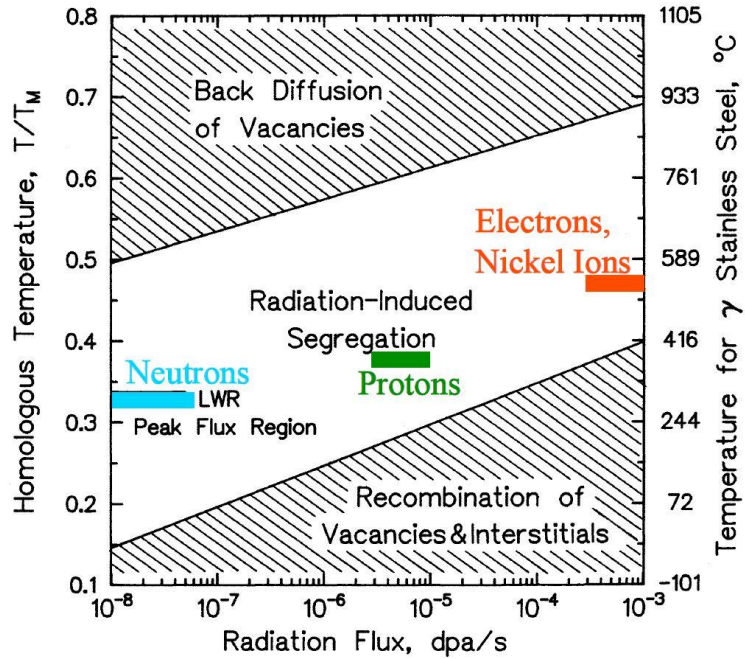
Or :

$$D_v = D_0 \times \exp\left(\frac{-E_m^v}{kT}\right)$$

D'où l'expression :

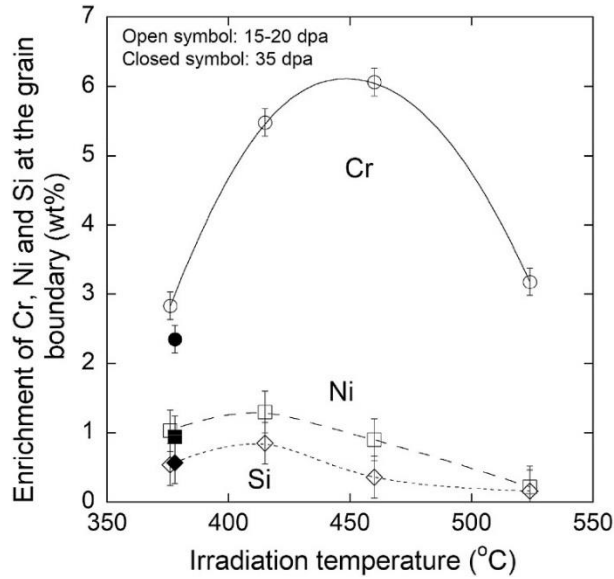
$$T_2 - T_1 = \frac{\frac{kT_1^2}{E_m^v} \ln\left(\frac{K_{02}}{K_{01}}\right)}{1 - \frac{kT_1}{E_m^v} \ln\left(\frac{K_{02}}{K_{01}}\right)}$$

Ce critère d'invariance est donc utilisé pour déduire la relation entre taux de dommage et température dans le but de simuler une irradiation aux neutrons. La Fig. 33 expose l'exemple d'un acier inoxydable utilisé en réacteurs à eau bouillante (REB, acier 304L ou 316L) soumis à un taux de dommage de  $4.5 \times 10^{-8}$  dpa.s<sup>-1</sup> à 288°C (référence). Dans le cas d'une irradiation aux protons à un taux de dommage de  $7.0 \times 10^{-6}$  dpa.s<sup>-1</sup>, la température à laquelle le flux de défauts ponctuels vers les puits serait similaire à la référence de travail est 400°C. Pour des irradiations aux électrons et aux ions Ni<sup>2+</sup> de  $10^{-3}$  dpa.s<sup>-1</sup>, la température correspondante est de 675°C. Cependant, une autre composante se doit d'être prise en compte : le nombre de défauts s'étant recombinaisonnés, reflétant le taux de gonflement. La température correspondante est de 340°C. En conséquence, le décalage en température  $\Delta T$  approprié doit tenir compte de ces deux quantités physiques. La température intermédiaire avoisine donc les 500°C.



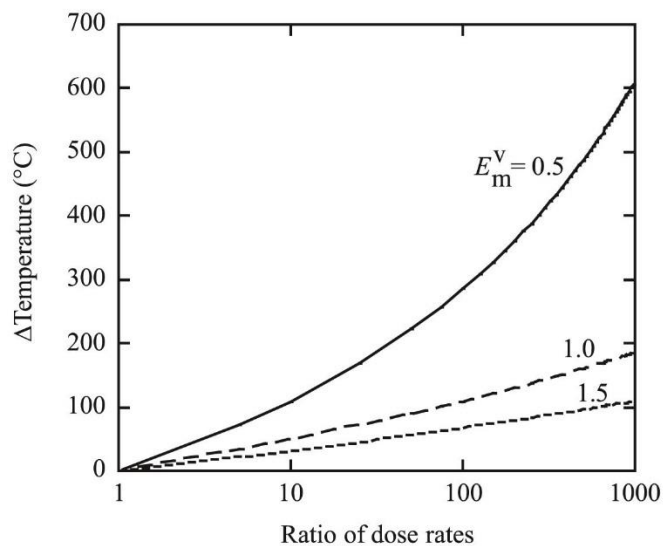
**Figure 33 :** Diagramme de température-flux montrant la bande dans laquelle l’irradiation entraîne la ségrégation la plus prononcée dans un acier austénitique inoxydable  $\gamma$  [173].

A titre d’exemple, concernant les éléments de soluté, Z. Jiao et al. [174] ont étudié un alliage austénitique T91 irradié aux neutrons, à 5 températures différentes entre 376 et 524°C jusqu’à des doses allant de 15.4 à 35.1 dpa, avec un taux de dommage allant de 6 à 9 x 10<sup>-7</sup> dpa.s<sup>-1</sup>. Un enrichissement en Cr, Ni et Si a été mis en évidence sur les joints de grains à toutes les températures (par ségrégation induite par l’irradiation), saturant à 17.1 dpa à 376°C. Le pic d’enrichissement en fonction de la température est donné sur la Fig. 34 : il est de ~400°C pour le Ni et le Si, tandis qu’il est égal à 460°C pour le Cr. La dose n’a pas d’effet sur l’intensité de ségrégation à partir de 17 dpa : l’enrichissement est similaire à 15-20 dpa (symboles ouverts) et à 35 dpa (symboles pleins). L’obtention d’une courbe en cloche s’explique par une diffusivité et une sursaturation trop faibles respectivement à basse et haute températures. Cet aspect est détaillé dans le chapitre 5, section 5.1.1.

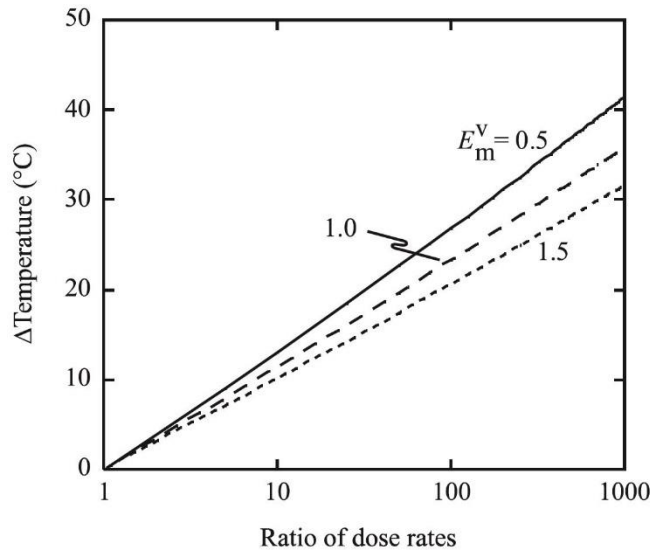


**Figure 34 :** Effet de la température et de la dose d'irradiation sur l'intensité de ségrégation du Cr, Ni et Si sur les joints de grains dans un alliage T91 irradié aux neutrons [174].

Le décalage en température  $\Delta T$ , pour un phénomène considéré, peut être tracé en fonction du taux de dommage. La Fig. 35 se base sur l'invariance de l'absorption des défauts ponctuels (nombre de défauts ponctuels s'éliminant sur les puits) par les puits de défauts et se rapporte donc à l'intensité de ségrégation de soluté sur les puits de défauts. Pour reproduire la même microstructure d'irradiation (boucles de dislocation, cavités et précipités), c'est l'invariance en termes de recombinaison de défauts qui se doit d'être satisfaite (Fig. 36). En d'autres termes, l'évolution du  $\Delta T$  diffère selon que l'on considère la microstructure d'irradiation ou la ségrégation aux puits de défauts.

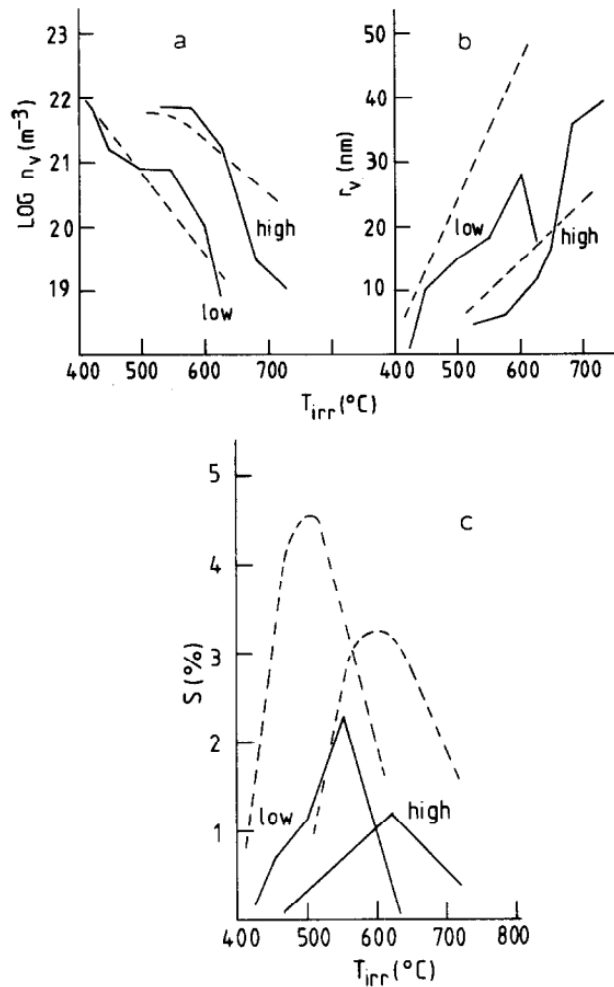


**Figure 35 :** Décalage en température  $\Delta T$ , par rapport à une température de référence de 200°C, pour une même dose, permettant de maintenir le même nombre de défauts ponctuels s'éliminant sur les puits en fonction du taux de dommage normalisé par le taux de dommage de référence. Les résultats sont reportés pour trois énergies de migration de lacunes différentes [166].



**Figure 36 :** Décalage en température  $\Delta T$ , par rapport à une température de référence de  $200^\circ\text{C}$ , pour une même dose, permettant de maintenir le même nombre de défauts recombinés en fonction du taux de dommage normalisé par le taux de dommage de référence. Les résultats sont reportés pour trois énergies de migration de lacunes différentes [166].

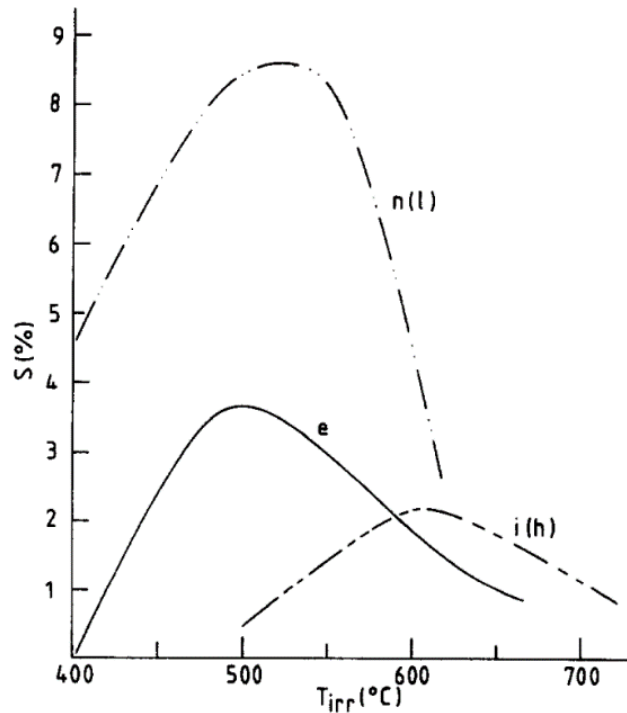
En 1979, P. B. Kruger et R. M. Mayer [175] ont développé un modèle de théorie cinétique intégrant numériquement des équations différentielles de cinétique chimique et permettant de considérer l'influence de chaque paramètre d'irradiation (température, flux, dose, concentration de gaz produit, cascade produite en fin de parcours du PKA) sur la germination et la croissance des cavités [176]. La Fig. 37 présente l'évolution de la densité, du rayon et du gonflement associé aux cavités en fonction de la température dans du Ni irradié aux auto-ions. Une augmentation du flux se traduit par une concentration de DP plus élevée et une augmentation du temps d'incubation (période à partir de laquelle les cavités commencent à croître). Ceci est similaire à ce qui est obtenu en diminuant seulement la température dans la mesure où la densité de cavités augmente tandis que le rayon diminue (car beaucoup plus de germes sont présents). Etant donné que l'augmentation du temps d'incubation (ayant le même effet qu'une diminution de la température) induit une plus grande population de petites cavités, le décalage en température du pic de gonflement peut être estimé (qualitativement). Le modèle utilisé par R. M. Mayer prédit un décalage de  $100^\circ\text{C}$  lorsque le flux est multiplié par 100. Cependant, à haute température, la croissance des cavités ne peut se faire indéfiniment car le flux de lacunes ne peut plus excéder le flux d'interstitiels vers les cavités en raison de l'évaporation des lacunes contenues dans les cavités.



**Figure 37 :** (a) Densité, (b) rayon et (c) gonflement associé aux cavités dans du Ni irradié aux auto-ions jusqu'à une dose de 13 dpa, en fonction de la température. Les lignes continues correspondent aux conditions expérimentales tandis que les lignes en pointillé correspondent aux prédictions théoriques. Les annotations « low » et « high » font référence à des flux de  $7 \times 10^{-4}$  dpa.s<sup>-1</sup> et  $7 \times 10^{-2}$  dpa.s<sup>-1</sup> respectivement [176].

Pour une même dose, le gonflement associé aux cavités est maximal à une certaine température. Malgré le fait que cette étude ait été menée sur un matériau dont la maille cristalline est cubique à faces centrées, cette tendance est caractéristique de tous les matériaux irradiés, quelle que soit le type de particule [176] (Fig. 38).





**Figure 38** : Evolution du gonflement associé aux cavités en fonction de la température d'irradiation dans du Ni irradié jusqu'à une dose de 10 dpa par des neutrons (n(l)), des électrons (e) et des auto-ions (i(h)), avec des flux de  $1.4 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-3}$  et  $7 \times 10^{-2}$  dpa.s<sup>-1</sup> respectivement [176].

Finalement, en plus de la spécificité du  $\Delta T$  au phénomène considéré (population de boucles de dislocation, de cavités (gonflement) et précipités), il n'y a pas de  $\Delta T$  unique pouvant être utilisé pour corréler des irradiations réalisées à différents taux de dommage.

#### 1.4.4 Bilan

L'utilisation d'ions offre de grandes possibilités de compréhension vis-à-vis des mécanismes complexes se produisant sous irradiation, en plus d'être plus accessible, moins coûteuse et plus flexible en termes de paramètres à ajuster.

Toutefois, obtenir une microstructure en tous points identique à celle observée après irradiation aux neutrons à des flux très faibles ( $10^{-10}$  dpa.s<sup>-1</sup>) n'est pas faisable en utilisant un faisceau d'ions dont le taux de dommage est bien supérieur. En effet, le spectre du PKA est plus large (collisions de faible énergie plus probables : efficacité de production de défauts primaires plus élevée), les effets de surface (profondeur d'implantation limitée) et d'interstitiels injectés peuvent favoriser ou défavoriser, en fonction des conditions d'irradiation, l'accumulation de DP (formation de germes) par rapport à une irradiation aux neutrons [177].

Il n'existe pas d'unique décalage en température permettant de compenser les effets de flux sur les divers composants microstructuraux. Il est donc nécessaire, à partir de données connues de matériaux irradiés aux neutrons, de définir un phénomène précis à reproduire.

Enfin, les données disponibles dans la littérature proviennent d'études réalisées sur des alliages austénitiques ou ferritiques/martensitiques, autres que ferritiques [166].

# Chapitre 2 : Matériaux et techniques expérimentales

Ce travail de thèse, consistant à approfondir les connaissances actuelles concernant les effets de flux d'irradiation sur la formation et l'évolution des amas de défauts ponctuels et des amas de solutés, nécessite l'utilisation de techniques expérimentales et de modélisation bien précises. Chaque technique donnant accès à des informations spécifiques, il est nécessaire de coupler les informations récoltées de chacune d'elles. Les amas de défauts ponctuels ont été analysés par Microscopie Electronique en Transmission (MET), les amas de solutés par Sonde Atomique Tomographique (SAT), tandis que la corrélation de position entre les deux types d'amas a été mise en évidence par Microscopie Electronique à Balayage par Transmission (STEM) couplée à l'Analyse dispersive en Energie des Rayons-X (EDS) et à la Spectroscopie de Perte d'Energie des Electrons (EELS) : STEM-EDS et STEM-EELS.

D'autre part, l'influence de ces deux types d'amas sur l'évolution des propriétés mécaniques a été estimée par nano-indentation.

Ce chapitre décrit donc les matériaux d'intérêt, leur procédé d'élaboration ainsi que les conditions dans lesquelles ils ont été irradiés. Les techniques expérimentales (FIB, TEM conventionnelle et HR, STEM-HAADF, STEM-EDS, STEM-EELS et APT) sont ensuite décrites et l'intérêt de leur utilisation mis en exergue.

## 2.1 Alliages ferritiques irradiés :

### 2.1.1 Elaboration et caractéristiques des matériaux

Les matériaux choisis dans le cadre de cette thèse sont des alliages binaires Fe-Ni et Fe-Mn (Chapitre 1, section 1.3). Leur composition chimique est donnée dans le tableau 2<sup>2</sup>. Ces alliages seront désignés par Fe1%Ni, Fe3%Ni et Fe3%Mn dans la suite de ce manuscrit étant donné qu'ils contiennent respectivement 1%at., et approximativement 3%at. de soluté. Les mesures de composition chimique exposées dans le tableau 2 ont été effectuées à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne (EMSE) par Spectrométrie d'Absorption Atomique pour les solutés Ni et Mn et par Analyse par Combustion pour les impuretés (C, S, O et N).

**Tableau 2 :** Compositions nominales des alliages d'intérêt fournies par l'EMSE.

Eléments dosés	Fe1%Ni	Fe3%Ni	Fe3%Mn
Ni (%at.)	1.00	3.19	--
Mn (%at.)	--	--	2.85
C (appm)	< 47	< 24	< 21
S (appm)	< 9	< 4	< 14
O (appm)	< 35	< 35	< 4
N (appm)	< 20	< 4	< 6

Ces alliages sont des matériaux modèles, ferritiques et sous-saturés (voir chapitre 1, section 1.3.1). Ils ont été élaborés à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne (EMSE). Après forgeage à chaud et un traitement thermique de 16 h à 900°C sous gaz d'argon, ils ont été fournis sous la forme de barres cylindriques de 10 mm de diamètre et 400 mm de longueur.

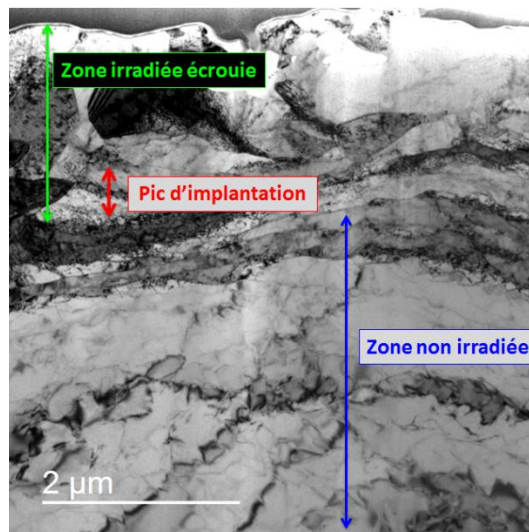
### 2.1.2 Préparation des échantillons avant irradiation

Des tranches épaisses de 1 mm (d'un diamètre de 10 mm) ont été découpées dans les barres cylindriques reçues. Elles ont été polies mécaniquement jusqu'à atteindre une épaisseur de 0.1 mm afin d'y découper des pastilles de 3 mm à l'aide d'un emporte-pièce.

Le polissage mécanique induit la formation d'une zone écrouie en surface généralement épaisse de 3 à 4 fois la granulométrie du dernier papier abrasif utilisé lors du procédé de polissage. La Fig. 39 montre l'exemple d'un échantillon de Fe pur irradié aux ions Fe, où la profondeur implantée ne se prête pas à l'analyse TEM des défauts en raison de l'écrouissage généré par le polissage mécanique

<sup>2</sup> La teneur en Fe n'y est pas mentionnée. Cet élément représentant la matrice, il constitue l'élément complémentaire.

avant irradiation. Une forte densité de dislocations ainsi que la faible taille des grains rendent l'étude de cet échantillon impossible en raison des biais induits par la présence des puits de défauts (dislocations, joints de grains).



**Figure 39 :** Image TEM d'un échantillon Fe pur irradié aux ions Fe en champ clair (BF), près d'un axe de zone [001] selon la direction [1-10], montrant la zone écrouie (flèche verte) générée par le polissage mécanique.

Afin de retirer cette zone écrouie, les échantillons ont donc été électropolés en surface, à l'aide d'une électropolisseuse Tenupol-5 de Struers. La solution électrolytique, composée à 95% de méthanol et de 5% d'acide perchlorique, a été refroidie à une température de  $-40^{\circ}\text{C}$ . Un potentiel de 23 V a ensuite été appliqué pendant 10 s sur une face de la pastille. Ce protocole permet de retirer  $\sim 1\ \mu\text{m}$  de la surface. C'est cette face qui est exposée au faisceau de particules incidentes lors des irradiations, dont les détails sont donnés en en section suivante.

Selon la technique d'analyse, la géométrie du matériau à irradier diffère. Les irradiations aux électrons menées sur une lame mince ou une pré-pointe de Fe<sub>3</sub>Ni nécessite la mise en place d'un protocole dédié.

- Elaboration d'échantillons pour irradiations aux électrons
  - Elaboration de lames minces

L'irradiation aux électrons décrite en section 2.1.3.3 fait intervenir le procédé d'électropolissage. La même électropolisseuse (Struers, Tenupol-5) que celle utilisée pour le retrait de la zone écrouie est utilisée ici jusqu'au perçage de la lame, à l'aide d'un double jet d'électrolyte (95% de méthanol et de 5% d'acide perchlorique), laissant apparaître des zones suffisamment minces ( $< 200\ \text{nm}$ ) pour être observables par TEM. L'arrêt du processus se fait automatiquement une fois que la machine détecte un flux de lumière passant au travers de l'échantillon percé.

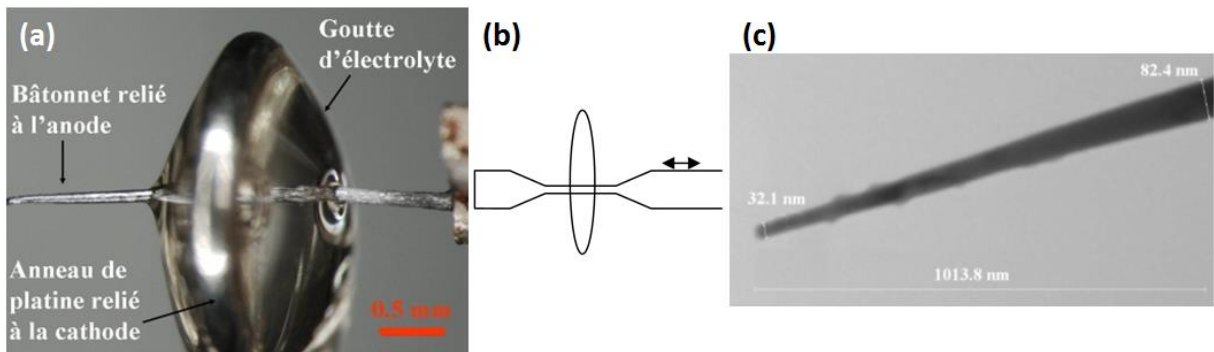
Ce protocole se fait en appliquant un potentiel de 23 V à une température de  $-40^{\circ}\text{C}$ .

- Elaboration de pré-pointes

De la même manière que pour les lames minces, l'élaboration d'échantillons pour l'irradiation aux électrons de pré-pointes décrite en section 2.1.3.3 nécessite l'utilisation d'une électropolisseuse.

Des bâtonnets de section 0.3 x 0.3 x 15 mm ont été découpés à l'aide d'une tronçonneuse de haute précision. Ils ont ensuite été affinés par dissolution anodique, qui consiste à polir électrolytiquement le bâtonnet au centre d'une goutte d'électrolyte suspendue à un anneau de platine (cathode).

Le bâtonnet subit des mouvements de va-et-vient jusqu'à la formation d'un col (Fig. 40.a). Cette première étape fait intervenir un électrolyte constitué de 90% d'acide acétique et de 10% d'acide perchlorique auquel est appliqué un potentiel de 10 V. Lorsque le col formé est suffisamment fin (Fig. 40.b), l'électrolyte est remplacé par une solution constituée de 98% d'ether 2-butoxyethylique et de 2% d'acide perchlorique. Cette étape s'effectue sous une tension de 6 à 7 V, jusqu'à rupture de la pointe (Fig. 40.c).



**Figure 40** : Schéma du principe de micropolissage.

Notons que l'image 40.c montre une pointe prête à être analysée par APT. Or, pour ces expériences, le rayon de courbure est de  $\sim 1 \mu\text{m}$ . Ceci est explicité en section 2.1.3.3.

## 2.1.3 Conditions d'irradiation

Les matériaux d'études ont donc été soumis à des faisceaux de diverses natures, sous la forme de pastilles de 3 mm de diamètre et de 0.1 mm d'épaisseur.

### 2.1.3.1 Irradiations aux ions Fe

Les conditions d'irradiations aux ions Fe ont été choisies de manière à obtenir la cinétique d'évolution du dommage d'irradiation ainsi qu'une différence de flux permettant d'apprécier l'influence du taux de dommage sur le dommage matriciel et la ségrégation des éléments de soluté. Deux campagnes d'irradiation ont ainsi été mises en place sur la plateforme JANNuS-Saclay (CEA de Saclay) à l'aide de l'accélérateur d'ions Epiméthée : la première dite à « fort flux », la seconde dite à « faible flux ». Afin d'obtenir un ratio suffisamment important, l'énergie des ions utilisés a été modifiée.

Cependant, la puissance injectée par le faisceau doit être limitée à  $0.5 \text{ W.cm}^{-2}$  afin d'éviter l'échauffement incontrôlé de l'échantillon. Celle-ci est donnée par la relation :

$$P = E * f * e$$

Où  $E$  est l'énergie des ions,  $f$  le flux en  $\text{ions.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  et  $e$  la charge de l'électron.

Dans la condition de faible flux, la puissance injectée est donnée par :

$$P_1 = E_1 * f_1 * e$$

Pour le flux le plus fort  $f_2$ , il est donc nécessaire de diminuer la puissance injectée  $P_2$  en diminuant l'énergie :

$$P_2 = E_2 * f_2 * e$$

Ainsi, un ratio de 10 est obtenu entre la condition de fort flux et la condition de faible flux.

Par ailleurs, l'énergie des ions étant différente d'une condition à l'autre, la profondeur implantée est différente. La température d'irradiation est de  $400^\circ\text{C}$  dans les deux conditions. **Le choix de cette température se base sur des résultats obtenus dans le système Fe1%Mn irradié aux ions lourds, à  $400^\circ\text{C}$ , et dans lequel des amas de Mn ont été observés[10]. De plus, le choix d'une température  $100^\circ\text{C}$  plus élevée que celle à laquelle est soumise la cuve des réacteurs nucléaires ( $290 - 300^\circ\text{C}$ ) se réfère aux travaux de G. Was et al. [166] qui proposent une augmentation de la température avec le flux d'irradiation. Notons que le choix de cette température se fait de manière qualitative dans les alliages ferritiques étant donné qu'aucune donnée n'existe dans la littérature concernant la relation flux-température. C'est cette problématique qui a motivé ce travail de thèse.**

- Irradiation à fort flux, à  $400^\circ\text{C}$

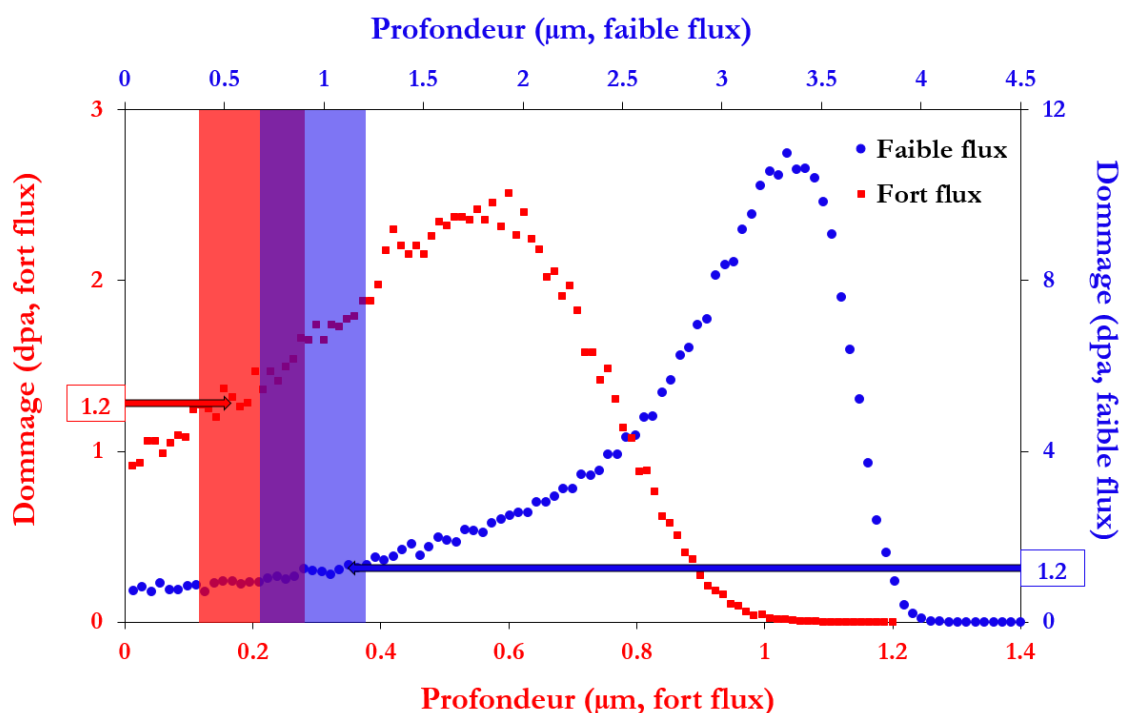
Les alliages d'intérêt ont été irradiés aux **ions  $\text{Fe}^{3+}$  de 2 MeV, à  $400^\circ\text{C}$ , à un flux de  $8.6 \pm 2.2 \times 10^{11} \text{ Fe.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , jusqu'à une fluence de  $2.1 \pm 0.5 \times 10^{15} \text{ Fe.cm}^{-2}$** . Les Figs. 41 et 42 présentent, en couleur violette, les profils de dommage et taux de dommage respectivement où la profondeur d'intérêt est mise en valeur. Celle-ci est située entre 100 et 300 nm, et correspond à un dommage moyen de 1.4 dpa et un taux de dommage moyen de  $5.8 \times 10^{-4} \text{ dpa.s}^{-1}$ .

- Irradiation à faible flux, à  $400^\circ\text{C}$

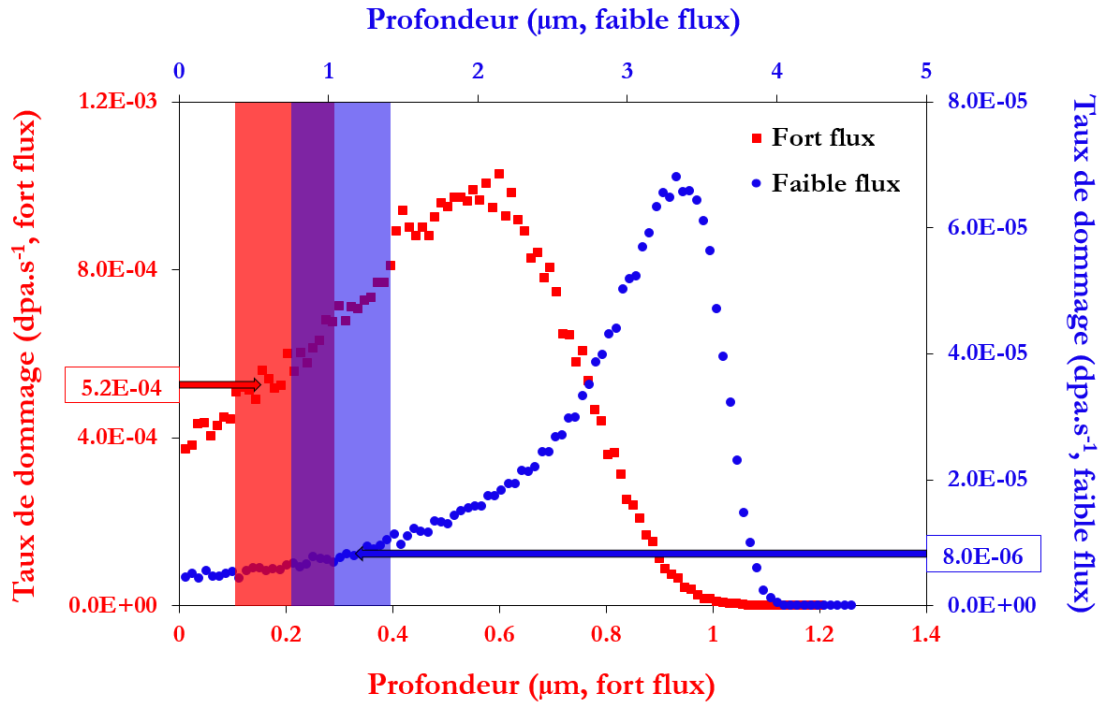
Les mêmes alliages ont été irradiés aux **ions  $\text{Fe}^{9+}$  de 27 MeV, à  $400^\circ\text{C}$ , à un flux de  $8.7 \pm 2.2 \times 10^{10} \text{ Fe.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , jusqu'à une fluence de  $1.4 \pm 0.4 \times 10^{16} \text{ Fe.cm}^{-2}$** . De même que pour l'irradiation à fort flux, les Figs. 41 et 42 présentent, en couleur orange, les profils de dommage et taux de dommage respectivement où la profondeur d'intérêt est mise en valeur. Celle-ci est située entre 0.8 et 1.2  $\mu\text{m}$ , et correspond à un dommage moyen de 1.4 dpa et un taux de dommage moyen de  $8.6 \times 10^{-6} \text{ dpa.s}^{-1}$ .

Les profils de dommage et taux de dommage ont été calculés à l'aide du logiciel SRIM [178], [179] basé sur des simulations de type Monte-Carlo et qui consiste à décrire l'évolution de chaque ion primaire et des chocs secondaires pris de manière isolée par une approche en collision binaire. Les simulations ont été réalisées en mode «Ion distribution and quick calculation of damage», en imposant un seuil de déplacement de 40 eV [179], [180].

Notons que les valeurs de dpa et  $\text{dpa}\cdot\text{s}^{-1}$  énoncées ici ne sont que des indications. En effet, le dommage et le taux de dommage évoluant rapidement avec la profondeur implantée, une légère dispersion est tolérée, plus particulièrement au regard des analyses de APT, où la profondeur de prélèvement des échantillons sous forme de pointe est imprécise en raison de la résolution de la Sonde Ionique Focalisée (FIB) décrite un peu plus bas (section 2.1.4).



**Figure 41 :** Evolution du dommage (dpa) avec la profondeur dans les matériaux irradiés aux ions  $\text{Fe}^{3+}$  de 2 MeV (fort flux, en rouge) et  $\text{Fe}^{9+}$  de 27 MeV (faible flux, en bleu). Les profondeurs d'intérêt, pour atteindre un même dommage de 1.2 dpa, y sont également mises en valeur. Une légère dispersion est tolérée dans les courbes obtenues par SRIM. La zone du milieu n'est autre que la superposition des zones rouge et bleue.



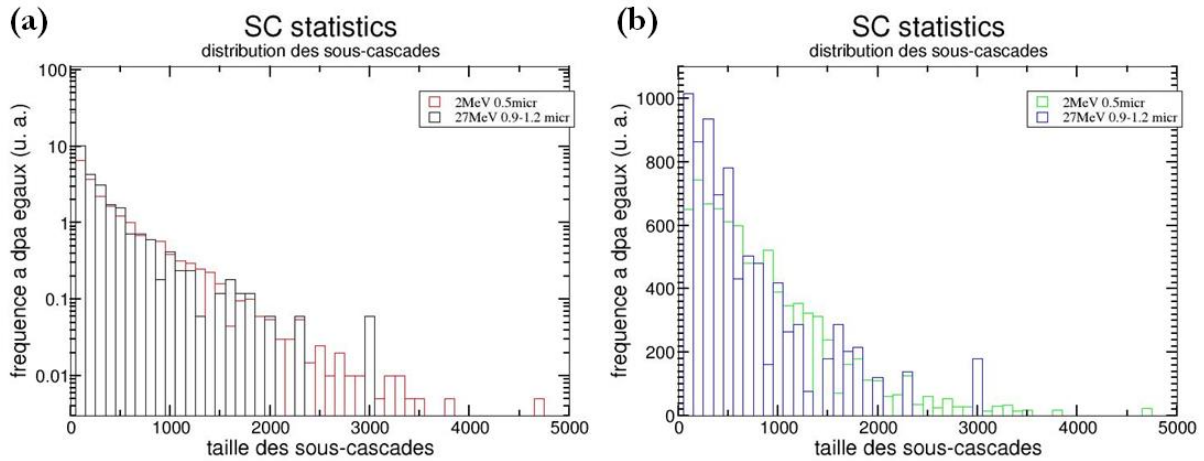
**Figure 42 :** Evolution du taux de dommage (dpa.s<sup>-1</sup>) avec la profondeur dans les matériaux irradiés aux ions Fe<sup>3+</sup> de 2 MeV (fort flux, en rouge) et Fe<sup>9+</sup> de 27 MeV (faible flux, en bleu). Les profondeurs d'intérêt, pour atteindre un même dommage de 1.2 dpa, y sont également mises en valeur. Une légère dispersion est tolérée dans les courbes obtenues par SRIM. La zone du milieu n'est autre que la superposition des zones rouge et bleue.

- Effet de l'énergie des ions sur les cascades de déplacement

Tel qu'évoqué ci-dessus, l'énergie des ions étant différente selon la campagne d'irradiation, la taille des cascades générées dans le matériau sera par conséquent différente. Le nombre et la taille des agrégats subsistant dans les cascades après relaxation seront donc différents à fort et faible flux, impactant ainsi la densité de germes, destinés à former les puits de défauts ponctuels : les amas d'interstitiels et les amas lacunaires.

Afin d'estimer l'influence de l'énergie des ions incidents sur la densité de germes, le code de dynamique moléculaire **IRADINA** [181], [182], développé au laboratoire, a été utilisé. La Fig. 43 montre qu'à des profondeurs de 0.5 et 0.9 – 1.2 μm dans les matériaux irradiés respectivement à fort et faible flux, la taille des sous-cascades résiduelles ainsi que la taille des sous-cascades rapportées au nombre d'agrégats formés dans le volume sont comparable. Ceci suggère qu'un même nombre d'agrégats s'est formé dans les sous-cascades.



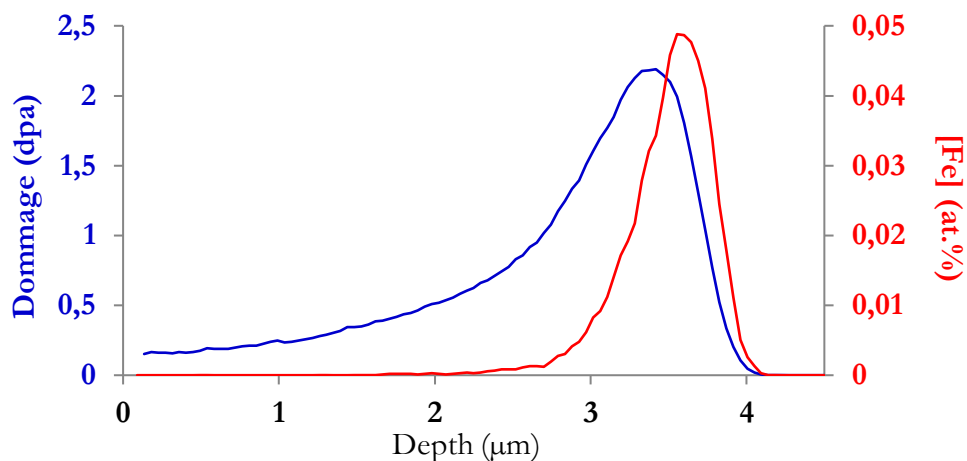


**Figure 43 :** Répartition en taille des (a) sous-cascades de déplacement et (b) des sous-cascades de déplacement rapportées au nombre d'agrégats total créés dans les sous-cascades, dans le Fe3%Ni irradié à fort et faible flux. Remerciements à Jean-Paul Crocombette pour avoir effectué ces calculs à l'aide du logiciel Iradina.

Ainsi, la taille des sous-cascades étant similaire, une densité comparable de germes est donc attendue.

- Irradiations aux ions Fe, à température ambiante

Une troisième campagne d'irradiation aux ions Fe a été mise en place dans le but d'évaluer la contribution au durcissement, par nano-indentation, des amas de défauts ponctuels et des amas de soluté se formant dans l'alliage Fe3%Ni. Ce dernier a été irradié aux **ions Fe<sup>9+</sup> de 27 MeV, à température ambiante, à un flux de  $9.74 \pm 2.4 \times 10^{10}$  Fe.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>, jusqu'à une fluence de  $2.47 \pm 0.6 \times 10^{15}$  Fe.cm<sup>-2</sup>**. La Fig. 44 présente le profil de dommage ainsi que le nombre d'interstitiels injectés en fonction de la profondeur.



**Figure 44 :** Evolution du dommage (dpa, bleu) et du nombre d'interstitiels injectés ([Fe] en %at., rouge) avec la profondeur dans l'alliage Fe3%Ni irradiés aux ions Fe<sup>9+</sup> de 27 MeV, à température ambiante.

Aucun taux de dommage ou dommage en particulier n'est recherché dans cette étude. En effet, il s'agit ici de la première étape d'une irradiation séquentielle, en deux étapes, et dont la première consiste à ne créer que de petites boucles de dislocation à l'aide d'ions lourds (Fe), à température ambiante, de manière à empêcher le soluté de ségréger et ainsi n'obtenir que la contribution du dommage matriciel sur le durcissement. En effet, le coefficient de diffusion du Ni dans le Fe est extrêmement faible [130]. Celui-ci est calculé en appliquant la relation suivante :

$$D_{Ni}^T = D_{Ni}^0 \exp\left(\frac{-E_i^a}{k_B T}\right)$$

Où  $D_{Ni}^T$  est le coefficient de diffusion du Ni à la température T,  $D_{Ni}^0$  est le coefficient de diffusion pré-exponentiel,  $E_i^a$  est l'énergie d'activation pour la diffusion du Ni, égale à 2.55 eV [130]. La distance parcourue est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$t = \frac{d^2}{6 * D_{Ni}^T}$$

Le tableau 3 montre qu'à température ambiante, la distance parcourue par le Ni pendant le temps d'irradiation (25154 s) est nulle ( $2.0 \times 10^{-12}$  nm).

**Tableau 3 :** Distance parcourue par les atomes de Ni durant l'irradiation aux ions Fe<sup>9+</sup> de 27 MeV, à température ambiante.

Température (°C)	Coefficient de diffusion (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Durée de l'irradiation (s)	Distance parcourue par un atome de Ni (nm)
25	$2.69 \times 10^{-47}$	25 154	$2.0 \times 10^{-12}$

Ainsi, seules des boucles de dislocation, non enrichies, sont attendues dans ce matériau soumis à de telles conditions d'irradiation. Des essais de nano-indentation sont donc réalisés dans ces échantillons.

La seconde étape est une irradiation aux protons H<sup>+</sup> à 400°C et est décrite en section suivante.

### 2.1.3.2 Irradiations aux ions H<sup>+</sup>

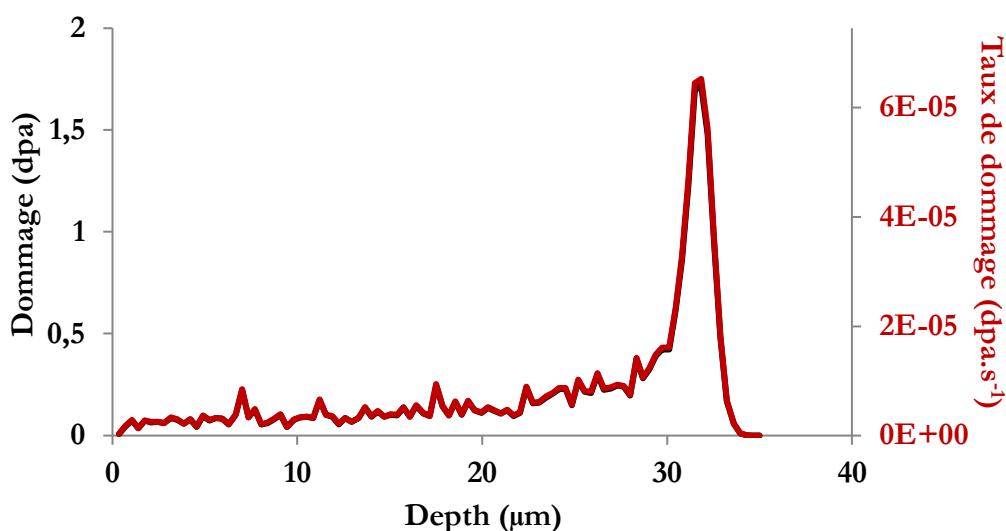
Les irradiations aux protons H<sup>+</sup> ont toutes été réalisées sur la plateforme d'irradiation propre au CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation CNRS, Orléans).

- Seconde étape de l'irradiation séquentielle

La seconde étape de l'irradiation séquentielle consiste à favoriser la diffusion du Ni à l'aide d'ions H<sup>+</sup> de 2.8 MeV, à un flux de  $1.5 \times 10^{14}$  H.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>, jusqu'à une fluence de  $4.0 \times 10^{18}$  H.cm<sup>-2</sup>. Seules de petites cascades se forment dans de telles conditions. Par conséquent, aucune nouvelle boucle de dislocation n'est attendue. Le profil de dommage étant relativement plat, les valeurs de taux de

dommage et de dommage sont uniformes sur la profondeur d'intérêt (jusqu'à 2  $\mu\text{m}$ ) et sont respectivement de  $3.8 \times 10^{-6} \text{ dpa.s}^{-1}$  et 0.1 dpa (26338 s) (Fig. 45).

Cependant, l'irradiation a été menée à 400°C, durant 7 h et 19 min. Il est donc probable que l'échantillon ait subi un recuit thermique et que, malgré la ségrégation du Ni, les boucles de dislocation préalablement formées (lors de la première étape) se dissolvent, rendant l'expérience non interprétable en termes de contribution au durcissement des amas de Ni.



**Figure 45 :** Evolution du dommage (dpa) et du nombre d'interstitiels injectés ([H] en %at.) avec la profondeur dans l'alliage Fe3%Ni irradiés aux protons  $\text{H}^+$  de 2.8 MeV, à 400°C.

- Effets des cascades de déplacement

Des irradiations aux protons  $\text{H}^+$  de 2.8 MeV, simples et sans étape préalable (effectuées sur le matériau à l'état de réception), à 400°C, ont été réalisées sur des échantillons de forme carrée, de dimensions 5 x 5 x 0.020 mm. Le flux moyen est de  $1.5 \times 10^{14} \text{ H.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  et la fluence de  $4.0 \times 10^{18} \text{ H.cm}^{-2}$ , correspondant à un taux de dommage de  $3.74 \times 10^{-6} \text{ dpa.s}^{-1}$  et un dommage de 0.1 dpa. Les conditions sont similaires à celles exposées en section précédente. L'évolution du dommage est donc identique (Fig. 45).

Des pointes APT ont ensuite été extraites du matériau massif afin de contrôler la présence d'amas de soluté qui se seraient potentiellement formés de manière homogène.

### 2.1.3.3 Irradiations aux électrons de pré-pointes

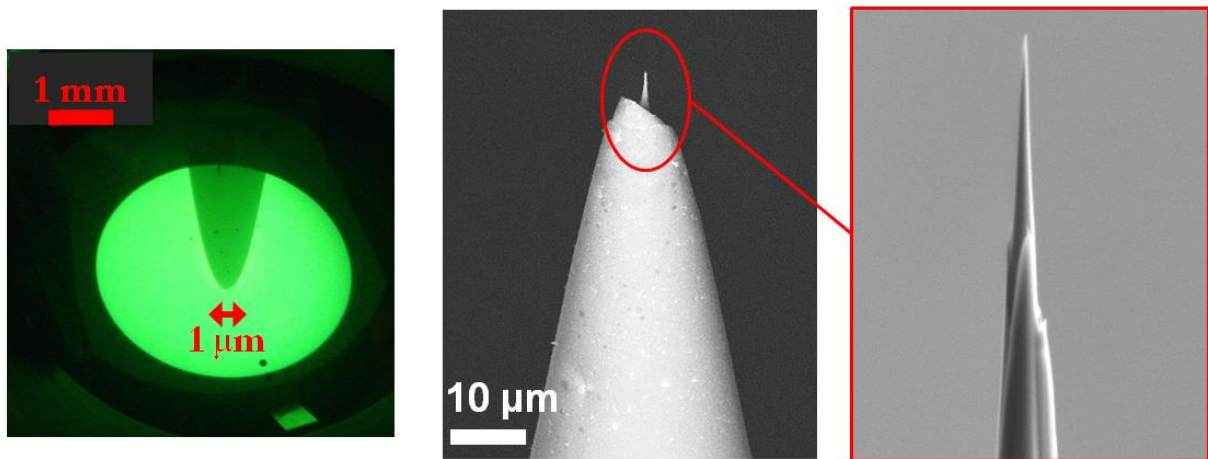
Les irradiations aux électrons ont été réalisées à l'aide du TEM Très Haute Tension (THT, KRATOS, SRMA, CEA Saclay).

De la même manière qu'après irradiations aux protons  $\text{H}^+$ , le but de cette étude est de déterminer les effets des cascades de déplacement présentes dans les irradiations par des ions lourds (Fe) en utilisant des particules légères : des électrons. Pour ce faire, des électrons de 1 MeV ont été accélérés

sur une pré-pointe extraite de l'alliage Fe<sub>3</sub>%Ni non irradié et dont le mode d'élaboration est décrit en section 2.1.2.

Tel que mentionné en section 2.1.2, contrairement au schéma de pointe finale montré en Fig. 40.c, le rayon de courbure visé lors de cette campagne d'irradiation est de  $\sim 1 \mu\text{m}$  afin d'éviter les effets de surface durant le processus d'irradiation aux électrons. En effet, les défauts ponctuels générés par les électrons de cette énergie migrent et peuvent s'éliminer en surface si leur libre parcours moyen est supérieur ou égal à la distance les séparant de la surface. Cette dernière représenterait, par conséquent, le principal puits de défauts ponctuels et biaiserait ainsi les résultats.

La Fig. 46 montre les étapes d'irradiation de la pré-pointe élaborée par électropolissage et d'affinage par Sonde Ionique Focalisée (Focused Ion Beam : FIB) dont la description est donnée en section suivante : 2.1.4.



**Figure 46** : Images présentant, de gauche à droite, les étapes d'irradiation aux électrons de 1 MeV de la pré-pointe de Fe<sub>3</sub>%Ni, puis d'affinage par FIB afin d'en obtenir une pointe dont le rayon de courbure est suffisamment petit pour que la pointe soit analysable par APT.

## 2.1.4 Préparation des échantillons après irradiation

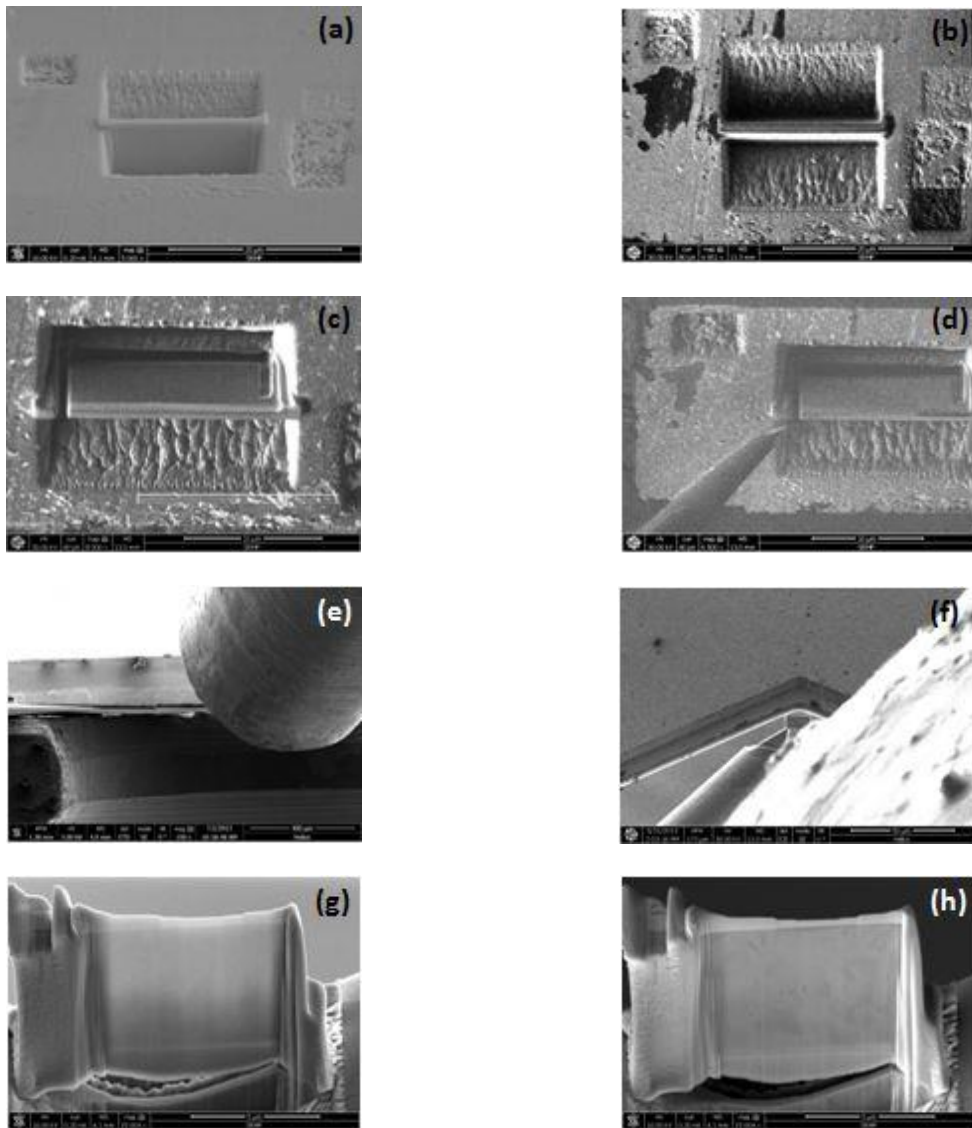
Selon que l'échantillon est analysé par TEM ou par APT, des lames minces ou des points d'un rayon de courbure inférieur à 100 nm sont élaborés par Sonde Ionique Focalisée (Focused Ion Beam : FIB), utilisée afin d'usiner des échantillons de taille nanométrique.

Le principe d'imagerie d'un FIB est similaire à celui d'un Microscope Electronique à Balayage (SEM). La différence se situe dans le type de particules employé, qui concède au FIB le caractère de technique destructive. En effet, la source, correspondant à un bain liquide de Gallium, est soumise à un champ électrique intense (supérieur à  $10^8 \text{ V.cm}^{-2}$ ). Les atomes de Gallium sont ainsi ionisés et émis par effet de champ. Ils sont accélérés et projetés par des lentilles électrostatiques sur l'échantillon dont la surface se trouve alors pulvérisée.

Il existe cependant la possibilité de visualiser l'échantillon par imagerie électronique en plaçant un détecteur d'électrons secondaires en plus du détecteur ionique. Ceci permet de minimiser la contamination de surface induite par la projection d'ions  $\text{Ga}^+$ . Cette technique, appelée Dual Beam, est employée dans cette étude afin d'usiner des lames TEM de dimensions  $10 \times 5 \times 0.1 \mu\text{m}^3$  ou des pointes APT longues de  $\sim 1 \mu\text{m}$ .

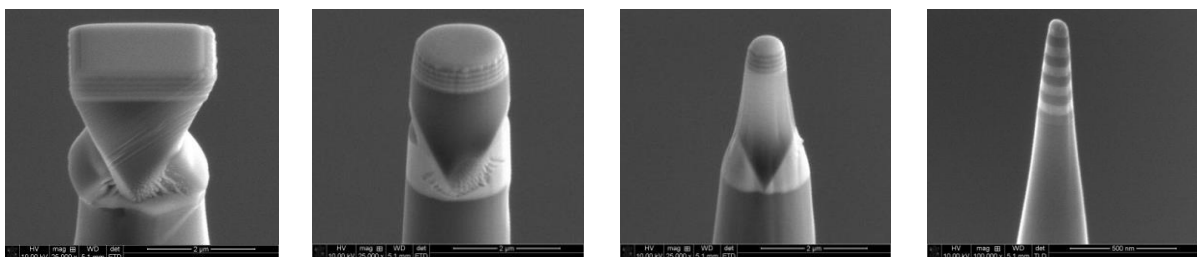
Les images ci-dessous illustrent les étapes de polissage. Celles de gauche (a, c, e et g) ont été prises par le détecteur d'électrons secondaires (images SE) tandis que celles de droite (b, d, f et h) sont des images fournies par le détecteur ionique (images SI).

Un dépôt de platine est effectué à la surface de la future lame de manière à limiter la contamination de surface par les ions  $\text{Ga}^+$  au cours de l'usinage et du polissage. Deux fossés sont creusés de part et d'autre du dépôt (images 47.a et 47.b), sur  $5\ \mu\text{m}$  de profondeur, afin de procéder à la découpe partielle. Un micromanipulateur permet, par la suite, de saisir le coin de la lame (images 47.c et 47.d) afin de l'individualiser du reste de la pastille. L'étape d'extraction achevée, il est nécessaire de fixer la lame sur une grille en Cuivre à l'aide de platine (images 47.e et 47.f). L'étape de polissage et d'affinage de la lame débute par l'émission d'ions  $\text{Ga}^+$  (Faisceau électronique FE : 15 kV, 1.6 nA; Faisceau Ionique FI : 30 kV, 0.79 puis 0.43 nA). L'épaisseur de la lame, à cette étape, vaut approximativement 800 nm. Ce processus est réitéré (FI : 30 kV, 0.23 nA puis 10 kV, 1.6 nA). La lame, alors transparente à des électrons de 15 kV puis 10 kV, est épaisse de 300 nm. L'affinage jusqu'à 80 - 100 nm est poursuivi (FE : 5 kV, 1.6 nA; FI : 30 kV, 0.80 pA). La lame est transparente à des électrons de 5 kV (images 47.g et 47.h). La dernière étape se fait avec des ions de 5 kV et 41 pA durant 60 s. Afin d'éliminer une partie des ions implantés dans l'échantillon, une étape de nettoyage au faisceau ionique est requise à 2 kV et 23 pA, puis à 1 kV et 28 pA durant 60 s.



**Figure 47 :** Images illustrant les étapes d'usinage et de polissage d'une lame mince jusqu'à une épaisseur de 100 nm.

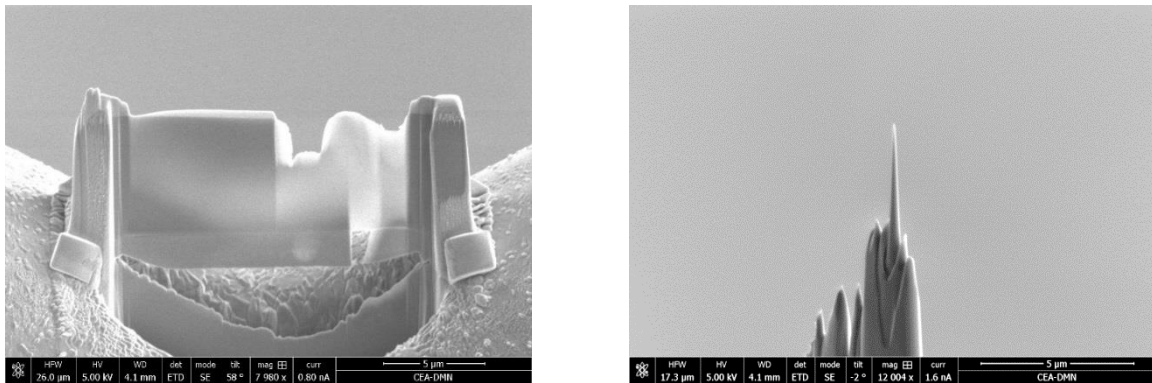
En ce qui concerne l'élaboration de pointes de sonde atomique, des portions parallélépipédiques (pré-pointes) sont extraites de la pastille puis fixées sur des plots disposés sur un microcoupon.



**Figure 48 :** Images (SE) obtenues par électrons secondaires illustrant les étapes de polissage d'une pré-pointe fixée sur un plot.

Le polissage se fait de manière à obtenir une pointe dont l'extrémité rend compte d'un rayon de courbure inférieur à 100 nm. Les étapes de polissage sont visibles ci-dessus.

La Fig. 49 présente une lame ainsi qu'une pointe élaborée durant cette thèse, à partir de l'alliage Fe<sub>3</sub>%Ni.



**Figure 49 :** Images SEM d'échantillons élaborés par FIB (SRMA, CEA Saclay), en mode électrons secondaires, présentant à gauche : une lame mince<sup>3</sup> extraite de la pastille de Fe<sub>3</sub>%Ni irradiée aux ions Fe<sup>9+</sup> de 27 MeV à faible flux; à droite : une pointe de Fe<sub>3</sub>%Ni affinée à partir d'une des pré-pointes irradiées aux électrons de 1 MeV au TEM THT (SRMA, CEA Saclay).

## 2.2 Microscopie Electronique à balayage et en Transmission

### 2.2.1 SEM/EBSD

La microscopie électronique à balayage utilise les particules réémises dans la direction du faisceau incident. Les électrons secondaires donnent une information sur la topologie de surface de l'échantillon et sur les matériaux composant l'échantillon. Les électrons Auger et les rayons X donnent une information sur la composition chimique de l'échantillon. Ils ont une énergie spécifique en fonction de l'élément chimique duquel ils proviennent.

La diffraction électronique obtenue par l'interaction des électrons rétrodiffusés et du cristal constitue la diffraction des électrons rétrodiffusés également appelée EBSD. La technique EBSD repose sur la formation des lignes de Kikuchi, observées pour la première fois en MET en 1928 mais en réflexion contrairement au TEM (transmission) [183].

Dans le cas du SEM, l'échantillon est massif (plusieurs centaines de microns d'épaisseur) comparé à la profondeur de pénétration des électrons (de l'ordre du micron à 20 keV pour un échantillon de Fe). Ainsi, seuls les électrons ressortant du matériau et ayant diffracté pourront donner une information sur l'orientation cristalline, les autres seront absorbés par l'échantillon. Lorsque le faisceau d'électrons cohérent interagit avec le réseau cristallin et subit une diffusion élastique et cohérente (relation de phase), des interférences constructives, pour un déphasage de  $n\lambda$  se créent. Il y a diffraction du

<sup>3</sup> Toutes les lames élaborées durant cette thèse présentent des zones d'épaisseurs différentes (de 10 à 100 nm) de manière à introduire des repères et à obtenir des zones localisées plus profondément très minces en vue d'analyses chimiques (STEM-EDS).

rayonnement par le réseau cristallin, les variations de l'intensité diffusée sont discrètes. Ce phénomène est régi par la loi de Bragg.

Les électrons répondant aux conditions de Bragg vont donner des cônes de diffraction. L'interception de ces cônes avec le détecteur va alors donner deux hyperboles, que l'on assimilera à des droites du fait de la faible valeur de l'angle de Bragg. Le cliché de diffraction obtenu est alors un ensemble de bandes de Kikuchi.

En déplaçant le faisceau point par point sur l'échantillon, il est ainsi possible de cartographier l'échantillon et reconstituer les grains après avoir indexé les diagrammes de diffraction.

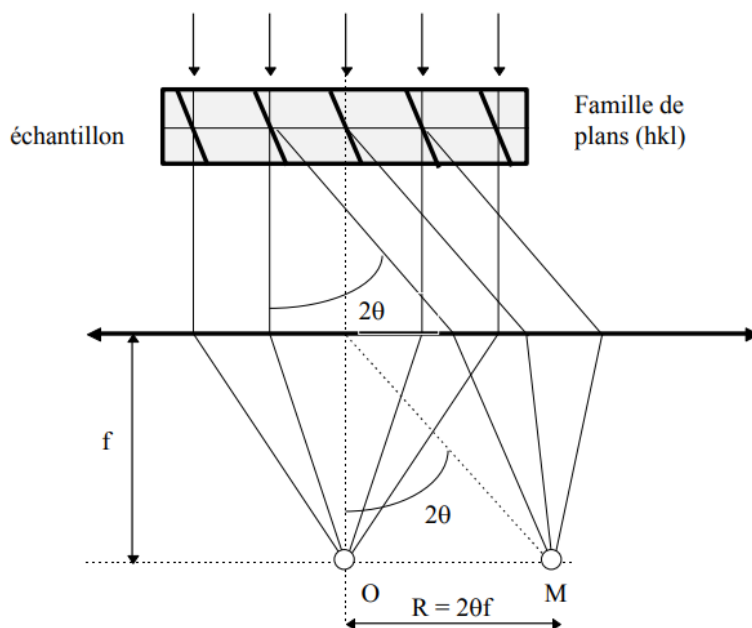
## 2.2.2 TEM conventionnelle

La microscopie électronique en Transmission (MET) est une technique de caractérisation permettant d'obtenir l'image grossie et projetée en deux dimensions, sur un écran phosphorescent, d'une lame mince. L'interaction électron-matière étant très forte, les électrons sont absorbés en grande quantité, l'épaisseur de l'échantillon doit donc être faible, de l'ordre d'une centaine de nanomètres.

### 2.2.1.1 Contraste de diffraction

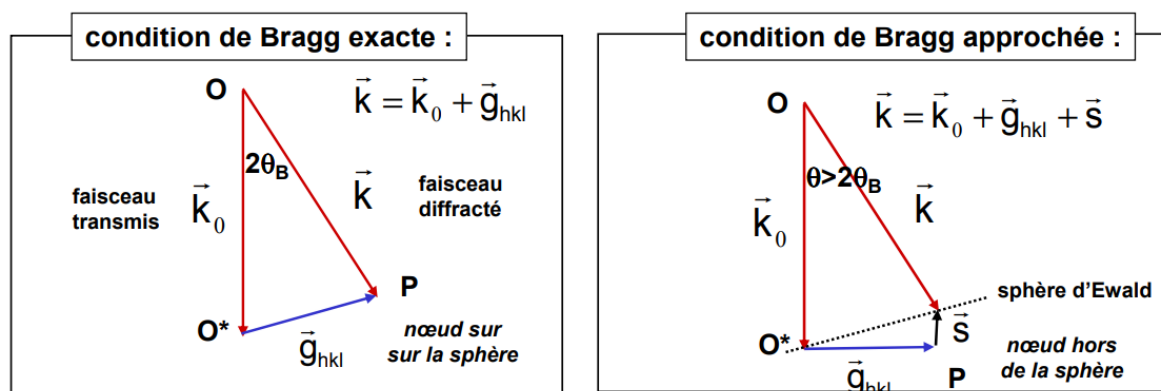
Le respect de la loi de Bragg est une condition nécessaire au phénomène de diffraction des électrons incidents. Si  $d$  est la distance réticulaire,  $\theta_B$  l'angle de diffraction et  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident, alors la relation  $2d\sin\theta_B = \lambda$  est vérifiée. Les électrons diffractés par une même famille de plans atomiques ont la même trajectoire. Ils donnent naissance au cliché de diffraction (Fig. 50) qui, en retour, donne accès aux distances réticulaires caractéristiques du matériau étudié. Ainsi, en diffraction par sélection d'aire, mesurer la distance  $D_{hkl}$  (notée R sur la Fig. 50) dans le réseau réciproque entre une tache de diffraction hkl particulière et la tache centrale correspondant au faisceau transmis permet de déterminer la distance réticulaire  $d_{hkl}$  séparant les plans hkl diffractant par la relation :  $D_{hkl} \cdot d_{hkl} = L \cdot \lambda = K$ , où K est une constante propre à chaque microscope et L la longueur de caméra.



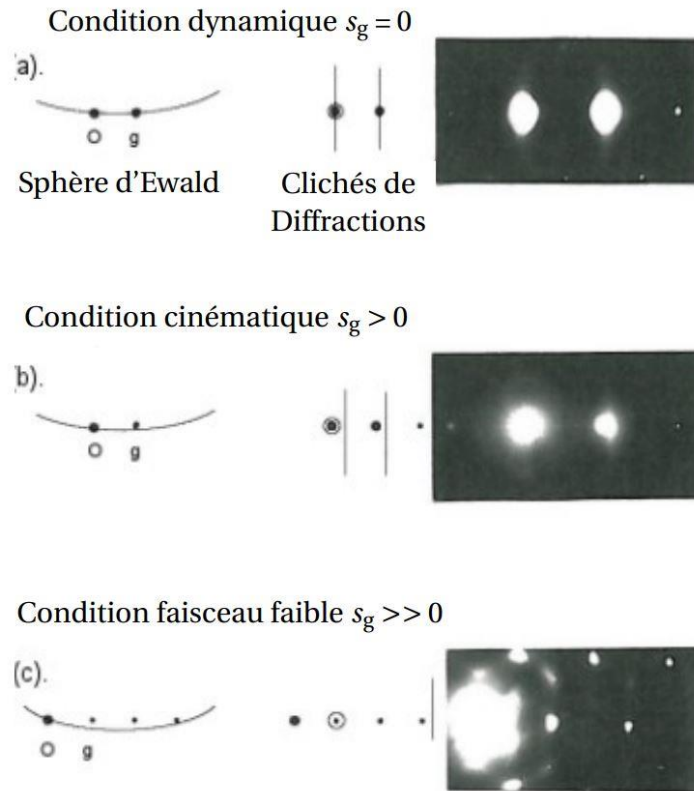


**Figure 50** : Schéma explicatif de la formation du cliché de diffraction à partir des plans du réseau cristallin en position de Bragg. Une partie des électrons incidents sont diffractés suivant une direction formant un angle  $2\theta$  avec le faisceau incident (transmis) [184].

Lorsque la condition de Bragg n'est pas complètement remplie, l'intensité diffractée est moindre : c'est le relâchement des conditions de diffraction. Le nœud  $G_{hkl}$  (noté P sur la Fig. 51) de l'espace réciproque (correspondant aux plans (hkl)) n'appartient pas à la sphère d'Ewald. Un écart aux conditions de Bragg est alors observé. Le vecteur de diffusion  $k$  s'écrit alors  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_i + \mathbf{g} + \mathbf{s}_g$  : où  $\mathbf{s}_g$  est l'écart à l'angle de Bragg ( $\Delta g$ ).



**Figure 51** : Schéma illustrant les cas où la condition de Bragg est : à gauche : parfaitement remplie et à droite : approchée [185].



**Figure 52:** Schéma des différentes conditions d'observation en diffraction, avec pour chacune des conditions la position de la sphère d'Ewald par rapport au réseau réciproque à gauche, au centre la position des lignes de Kikuchi et à droite le cliché de diffraction correspondant [186], [187].

En considérant l'écart à l'angle de Bragg  $s_g$ , trois conditions existent afin d'observer les amas de DP, elles sont illustrées sur la Fig. 52 :

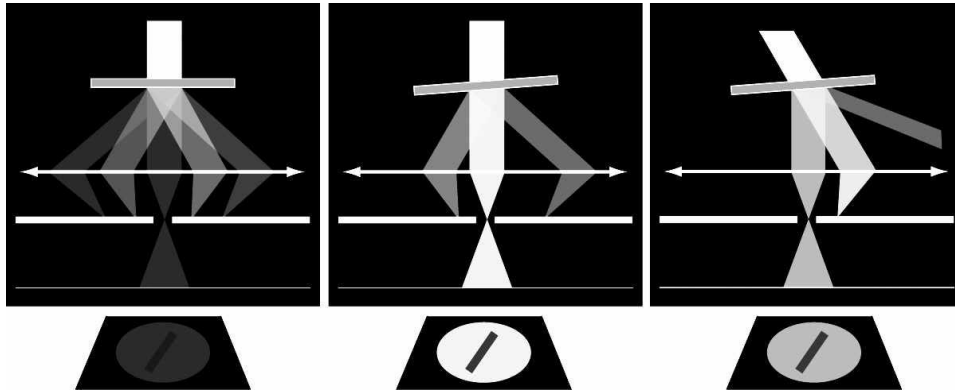
**Conditions deux-ondes dynamiques** ( $s_g=0$ ): l'orientation des plans (hkl) est telle que la loi de Bragg est respectée. La tache transmise ainsi que les taches  $g_{hkl}$  sont intenses. Le long des axes de zone, le nombre de faisceaux diffractés proches des conditions de Bragg est élevé. Une grande partie du faisceau incident est diffractée. L'intensité du faisceau transmis est donc fortement réduite et la projection obtenue est sombre (Figs. 52.a et 53 gauche). L'observation des défauts est alors impossible.

**Conditions cinématiques à deux-ondes** ( $s_g>0$ ):  $g_{hkl}$  est à l'intérieur de la sphère d'Ewald (Fig. 52.b). L'échantillon est incliné de manière à s'éloigner de l'axe de zone. La ligne de Kikuchi intense est positionnée au-delà de la tache de diffraction  $g_{hkl}$ . Dans ces conditions, seule une partie de l'onde transmise est diffractée (par la zone de distorsion au voisinage d'un défaut). Ainsi, en sélectionnant respectivement la tache transmise ou diffractée, l'image peut être réalisée en champ clair ou en champ sombre (Fig. 53, milieu et droite respectivement).

Le champ clair et le champ sombre permettent la plupart du temps d'accéder aux informations recherchées concernant les défauts. Cependant, le contraste induit par ces deux modes d'observation reste très fort. A titre d'exemple, les nombreux plans situés autour d'une dislocation peuvent se trouver en condition de Bragg, provoquant ainsi la diffraction d'un grand nombre d'électrons. La résolution spatiale se trouve donc être limitée et les défauts de petite taille ne sont alors pas visibles, ou très peu. Une solution consiste à appliquer la méthode d'imagerie en faisceau faible :

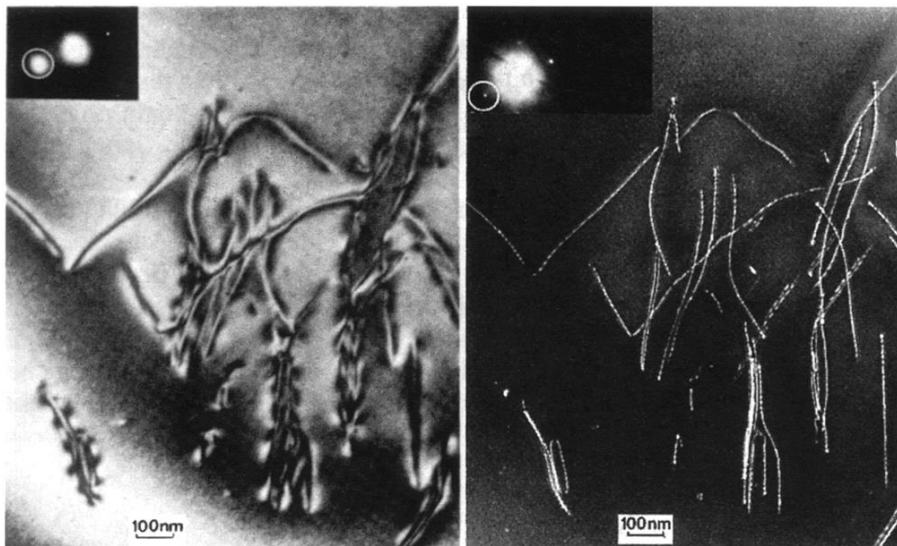
**Conditions de faisceau faible à deux-ondes ( $g, ng$ ) ou Weak Beam Dark Field (WBDF)** ( $s_g \gg 0$ ): le cristal est incliné de telle sorte que seule la tache transmise et une tache diffractée aient une

intensité significative. Augmenter l'écart  $s_g$  des plans  $g$  revient à rapprocher des conditions de Bragg les plans de type  $ng$  ou supérieurs à  $ng$  ( $3g$  sur la Fig. 52.c). Quand  $s_g$  est grand, le faisceau diffracté est faiblement excité, donc de faible intensité car loin des conditions de Bragg. La ligne de Kikuchi intense est située au-delà de la tache de diffraction  $ng$  ( $3g$ ) correspondant à une onde diffractée  $g$  se trouvant loin des conditions de Bragg. Le rapport entre l'intensité diffractée par les plans proches de la dislocation et celle diffractée par la matrice sera grand mais l'excitation reste faible dû à un écart  $s_g$  très grand. Dans ce cas, le cristal ne peut diffracter qu'au voisinage très proche du défaut, là où le réseau est fortement distordu. Les boucles de dislocation présentent alors un contraste très fin.



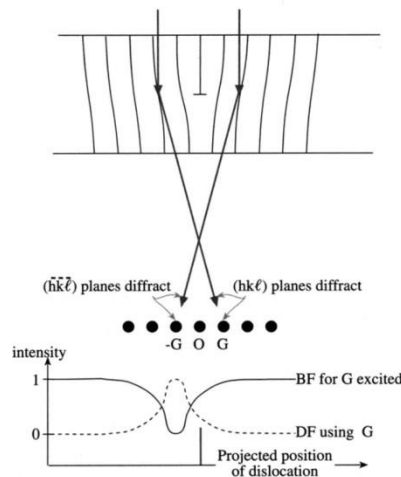
**Figure 53:** Formation de l'image d'un défaut dans un TEM : en champ clair, cristal en axe de zone (gauche); champ clair, cristal incliné (milieu); champ sombre (droite).

La Fig. 54 constitue un bon exemple du gain de résolution acquis en choisissant des conditions de diffraction de faisceau faible à deux ondes ( $g$ ,  $3g$ ). Le contraste des lignes de dislocation y est bien plus fin.



**Figure 54 :** Images TEM de lignes de dislocation dans du Si : à gauche, en champ clair en conditions deux ondes dynamiques, où la diffraction selon la direction  $[2-20]$  se fait de manière intense ; à droite : en faisceau faible ( $g$ ,  $3g$ ) où la diffraction selon la direction  $[2-20]$  laisse apparaître un contraste fin des lignes. L'intensité des réflexions peut être comparée à partir des deux clichés de diffraction où chaque tache de diffraction  $2-20$  est entourée [188].

Dans les matériaux cubiques centrés ( $\text{Fe } \alpha$ ), les amas de défauts ponctuels mobiles produits sous irradiation forment des boucles de dislocation de type  $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 111 \rangle$  ou des cavités (voir chapitre 1, section 1.1.1). Ces derniers sont à l'origine d'une distorsion du réseau cristallin. Des plans qui étaient proches des conditions de Bragg sont ainsi amenés à diffracter tandis que d'autres sont éloignés des conditions de diffraction. Un contraste de diffraction est ainsi observé. Celui-ci est illustré ci-dessous:



**Figure 55 :** Schéma montrant, dans un échantillon tilté de manière à avoir  $s_g$  légèrement différent de 0, les plans distordus eux-mêmes en condition de diffraction ( $s_g=0$ ), à proximité d'une dislocation coin, et diffractant en  $g$  et  $-g$ . En bas est indiqué le profil d'intensité au travers de la dislocation montrant que le contraste du défaut est décalé par rapport à la position de la projection du défaut [188].

Les cavités n'introduisent pas de champ de déformation significatif dans la matrice et ne peuvent donc pas être aisément imagées en contraste de diffraction [189]. Les conditions de visibilité diffèrent selon la taille de ces défauts :

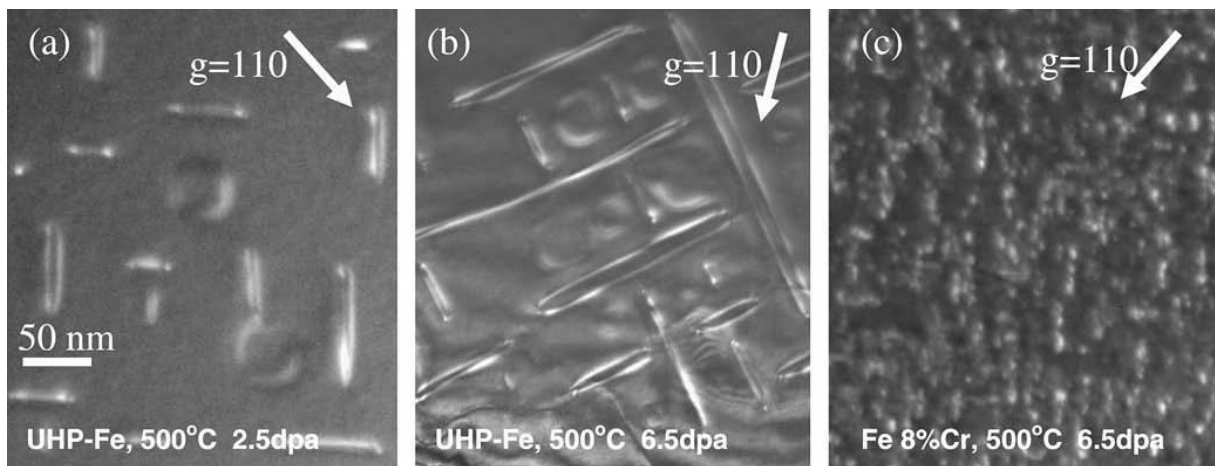
- Si les cavités rendent compte d'un diamètre supérieur à 5 nm, la quantité de matière traversée par les électrons est sensiblement moindre que dans la matrice. Il est ainsi possible de les imagier, en deux ondes, à l'aide d'un contraste dit de facteur de structure en conditions dynamiques ou cinématiques en champ clair. Ces cavités peuvent également être observées grâce à un contraste de phase, dû au changement du potentiel propre de l'échantillon survenant à l'interface cavité/matrice : en défocalisant le faisceau, elles apparaissent ainsi en blanc et présentent un contour/halo sombre (franges de Fresnel).
- Les petites cavités ( $d < 5$  nm) ne font apparaître qu'un contraste de phase qui est très sensible au degré de focalisation de la lentille objectif. La taille de l'image et son intensité dépendent de ce paramètre : si la lentille objectif est sous-focalisée, les cavités apparaissent sous la forme d'un spot brillant entouré d'un halo noir. Si celle-ci est surfocalisée, c'est l'inverse : la cavité apparaît comme un spot noir entouré d'un halo clair et brillant. La mesure du spot central donne la valeur exacte de la taille des cavités. Un tel contraste est caractéristique de défauts n'étant pas associés à une déformation du réseau cristallin.

### 2.2.1.2 Application de la TEM à l'étude des boucles de dislocation

Tel que mentionné dans le chapitre 1, section 1.1.1, les amas d'interstitiels dans les matériaux ferritiques se présentent sous la forme de boucles de dislocation parfaites de type 111 dont le vecteur de Burgers est  $\mathbf{b}=\frac{1}{2}a_0\langle 111 \rangle$ , et de type 100 dont le vecteur de Burgers est  $\mathbf{b}=a_0\langle 100 \rangle$  [24]–[28]. Ces boucles ont été observées en imagerie en champ clair conventionnelle, essentiellement sur le TEM FEI Tecnai F20 (filament LaB6) de tension d'accélération 200kV (SRMP, CEA Saclay).

- Détermination de la taille des défauts

Les boucles observées durant ce travail de thèse sont majoritairement de type  $\langle 100 \rangle$ . Ces dernières ont pour plan d'habitat les plans de type  $\{100\}$ . La mesure de la taille de ces boucles s'est faite à partir de leur projection sur les plans perpendiculaires à leur plan d'habitat. En d'autres termes, les conditions d'observation ont été choisies telles que la normale au plan d'habitat des boucles soit perpendiculaire au faisceau d'électrons : les boucles sont alors orientées sur champ (exemple donné en Fig. 56.a et 56.b). Le diamètre a été mesuré, dans chaque matériau, en conditions cinématiques à deux ondes, en champ clair.



**Figure 56 :** Images TEM prises en faisceau faible, selon  $g=110$ , dans du Fe pur et du Fe-8%Cr irradiés à 500°C [190].

- Détermination du vecteur de Burgers

La présence d'un défaut microstructural induit le facteur de déphasage  $2\pi \mathbf{g}\cdot\mathbf{R}$ , à l'origine de l'intensité diffractée. Si  $\mathbf{R}$  est constant, le défaut sera invisible pour  $|\mathbf{g}\cdot\mathbf{R}| = n$  (entier ou nul). Dans le cas des dislocations, le champ de déplacement  $\mathbf{R}$  n'est pas constant et varie de manière continue. En première approximation, le produit  $\mathbf{g}\cdot\mathbf{R}$  est considéré comme proportionnel à  $\mathbf{g}\cdot\mathbf{b}$ , où  $\mathbf{b}$  est le vecteur de Burgers. Le critère d'invisibilité s'écrit donc :  $\mathbf{g}\cdot\mathbf{b} = 0$ .

Quand  $\mathbf{g}\cdot\mathbf{b} = 0$ , toute image visible est centrée sur la position de la ligne de dislocation. Le contraste observé, dit "résiduel", est généralement faible. Le critère d'invisibilité  $\mathbf{g}\cdot\mathbf{b} = 0$  n'est rigoureusement exact que pour les dislocations vis.

A l'inverse, si le produit  $\mathbf{g}\cdot\mathbf{b}$  est non nul, la boucle de dislocation est visible.

Dans le cas des boucles de dislocation, deux cas sont à traiter :

- Les boucles de taille supérieure à environ 2 nm : les conditions de visibilité présentées ci-dessus s'appliquent ;
- Les petites boucles de taille inférieure à environ 2 nm : celles-ci donnent un contraste de type noir/blanc et varie suivant la position du défaut dans la lame, le rayon de la boucle, la valeur de  $w$  et le vecteur  $g$ . Le contraste est symétrique et dit "en aile de papillon" quand le défaut est situé au centre de la lame.

Dans ce travail de thèse, la détermination du vecteur de Burgers des boucles s'est fait en distinguant les boucles visibles ou invisibles selon les vecteurs de diffraction  $g$  sélectionnés. Pour ce faire, deux axes de zone et trois vecteurs  $g$  sont nécessaires à la levée de l'indétermination sur la nature du vecteur de Burgers.

- Calcul de la densité volumique

Dans le cadre de cette étude portant sur les effets de flux d'irradiation sur le dommage matriciel, il est essentiel de déterminer, pour chaque condition, la densité de défauts créés (boucles de dislocation et cavités). Pour ce faire, il est nécessaire d'estimer l'épaisseur de la zone où ces défauts sont répartis uniformément. Le dénombrement des objets observés, rapporté au volume concerné, permet d'obtenir une valeur de densité ( $m^{-3}$ ).

Lorsque le vecteur de Burgers des boucles a pu être déterminé, c'est le nombre total de boucles, incluant les boucles invisibles, qui a été considéré. Le calcul du nombre total de boucles se base sur l'hypothèse que chaque famille se forme en proportion égale pour chaque type de boucle.

A titre d'exemple : il est considéré qu'autant de boucles [100] que de boucles [010] et [001] se forment. Ainsi, si deux familles sur trois sont visibles en TEM, ce nombre est multiplié par 3/2.

L'épaisseur des zones étudiées est déterminée par EELS, dont le protocole est décrit en section 2.2.5.

### 2.2.1.3 Application de la TEM à l'étude de précipités de seconde phase

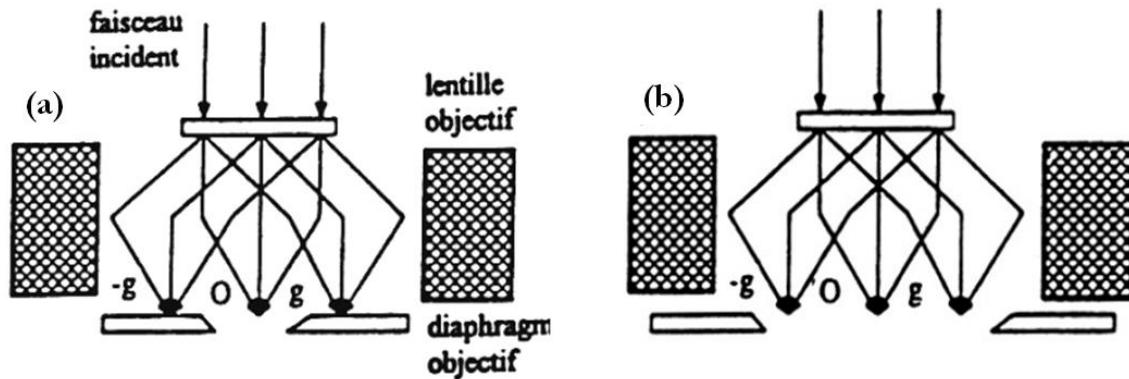
Bien qu'aucune étude ne reporte la formation de précipités dans les alliages binaires ferritiques sous-saturés, des précipités de seconde phase se sont formés après irradiation aux ions lourds et ont été observés sur le TEM FEI Tecnai F20 (filament LaB6) situé au SRMP (CEA Saclay). L'observation en microscopie conventionnelle de ces nano-précipités, dans la matrice ferritique  $\alpha$ , a été menée en imagerie en champ clair et en champ sombre.

Cette démarche permet de mesurer les dimensions et la densité de ces objets en utilisant le logiciel Visilog (SRMA, CEA Saclay). La fraction volumique de phase précipitée est également calculée en rapportant le volume de seconde phase au volume total de l'échantillon (dont l'épaisseur est également estimée par EELS, section 2.2.5).

L'imagerie en champ sombre permet, d'une part, de s'affranchir des contrastes liés à la distorsion du réseau généré par la présence de ces précipités ainsi qu'aux défauts d'irradiation (boucles de dislocation), et d'autre part, d'imager les particules de seconde phase. Ce second point se fait en sélectionnant une tache de diffraction propre à cette phase de manière à ne faire diffracter que les plans associés à la réflexion choisie. La distance inter-réticulaire est ensuite comparée aux données de la littérature afin de lister les possibles phases en présence. L'obtention d'une seconde distance inter-réticulaire ainsi que l'angle entre les deux taches de diffraction propres aux précipités de seconde phase donne les informations nécessaires et suffisantes à l'identification de cette seconde phase.

### 2.2.3 HRTEM

La HRTEM a été utilisée afin d'imager, à l'échelle atomique, les précipités présents dans la matrice ferritique, d'en identifier la structure et déterminer la relation d'orientation entre les deux phases. En effet, cette technique permet une observation « directe » des atomes. Elle est basée sur le principe d'interférences entre le faisceau transmis et un ou plusieurs faisceaux diffractés par les différents plans réticulaires (Fig. 57.b).

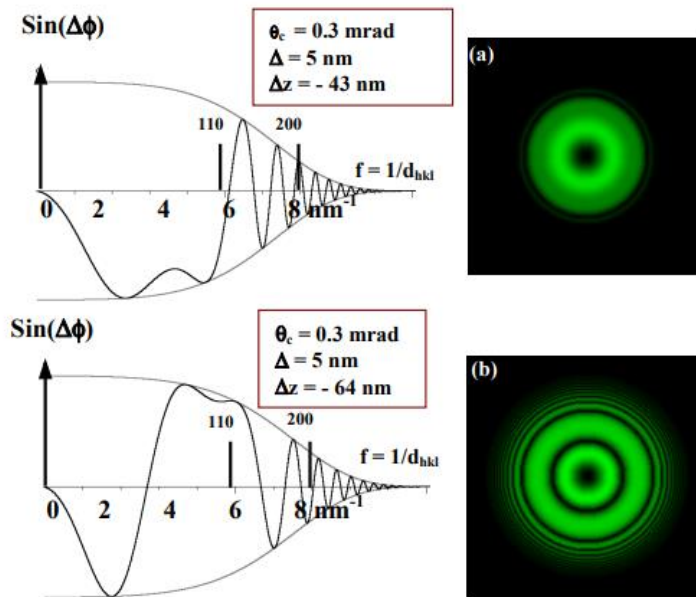


**Figure 57** : Schéma illustrant les différents modes d'imagerie: a) en TEM conventionnelle en champ clair et b) HRTEM [191].

Cependant, le microscope n'étant pas un système optique parfait, des aberrations existent notamment lors de la formation de l'image d'interférences : il s'agit de l'aberration de sphéricité  $C_s$  et de l'aberration chromatique  $C_c$ . La qualité des images peut toutefois être améliorée. La défocalisation  $\Delta z$  survenant à la face de sortie de l'objet, due au déplacement du plan objet de la lentille objective (Fig. 57.b) peut être corrigée. Pour ce faire, il est nécessaire de régler le courant de la lentille objective de telle sorte que la fonction de transfert du microscope intercepte un minimum de fois l'axe des abscisses ( $f$ ) et que la première intersection soit la plus éloignée possible de l'origine. Théoriquement, ceci correspond à une défocalisation dite de Scherzer qui vaut :

$$\Delta z_{Sch} = -1.2 * (\lambda C_s)^{1/2}$$

Cette valeur de défocalisation est associée à des colonnes atomiques de couleur noires sur fond blanc. Cependant, avec les structures simples, la valeur de défocalisation est choisie telle que les colonnes atomiques apparaissent en blanc sur fond noir. Durant cette thèse, un TEM JEOL 2010 FEG (canon à émission de champ), de tension d'accélération 200kV, a été utilisé. La Fig. 58 présente l'allure de la fonction de transfert de ce microscope, où les principales distances atomiques du fer en axe de zone (001) sont reportées. Il apparaît clairement que, dans le cas du Fe, dans cette orientation, la défocalisation de Scherzer (Fig. 58.a) ne convient pas. Une défocalisation de  $-64$  nm assure un transfert quasi-optimal des ondes  $\{110\}$ .



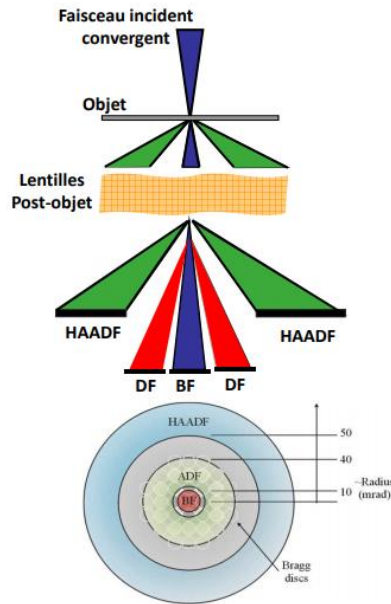
**Figure 58** : Fonction de transfert et diffractogramme calculés du microscope Jeol 2010F. Les principales fréquences spatiales du Fe sont superposées à la fonction de transfert. ( $\theta_c$  et  $\Delta$  sont des grandeurs associées aux qualités de l'émission en termes de cohérence spatiotemporelles.  $\theta_c$  : angle de divergence,  $\Delta$  : amplitude de la fluctuation de la distance de mise au point) [191].

## 2.2.4 STEM – HAADF

La TEM en mode STEM couplée à un détecteur champ sombre annulaire à grand angle (STEM-HAADF, Fig. 59) est d'un intérêt particulier pour mettre en évidence le contraste entre des phases dont la composition chimique est différente (phases de numéros atomiques différents). En effet, les électrons interagissant avec le noyau des atomes constituant la matière voient leur trajectoire fortement déviée et correspondent aux électrons détectés aux grands angles, dont la diffusion se rapproche de la diffusion de type Rutherford : l'intensité du signal est donc liée aux électrons subissant une diffusion incohérente dite de Rutherford et est proportionnelle au carré du numéro atomique  $Z$  des éléments constitutifs de la zone à analyser [192]–[194] :  $I \propto Z^2$ .

Ainsi, dans cette étude, le détecteur HAADF a été utilisé afin de discriminer les zones de l'échantillon selon leur teneur en soluté (Mn ou Ni).



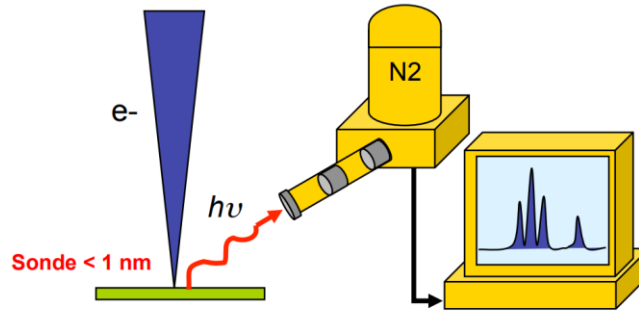


**Figure 59 :** Schéma montrant la position des détecteurs pouvant être utilisés en TEM. Le détecteur HAADF, présenté en vert, permet de récolter les électrons ayant subi une diffusion aux grands angles (ayant été fortement diffusés car interagissant avec le noyau des atomes constitutifs de la matière) [195].

## 2.2.5 STEM – EDX

L'analyse EDX se base sur la détection des photons X émis après ionisation par le faisceau focalisé d'électrons incidents (éjection d'un électron de cœur) et désexcitation d'électrons périphériques passant de leur état d'énergie (en couche périphérique) vers la position vacante en couche plus profonde (plus proche du noyau). Tous les éléments portant les numéros atomiques allant de 4 (Be) à 92 (U) peuvent être détectés. Des analyses qualitatives (identification des pics), quantitatives ainsi que des cartographies en éléments peuvent être acquises, grâce à un détecteur constitué d'un semi-conducteur de silicium dopé au lithium (Si(Li)) ou un détecteur au silicium à diffusion (drift silicon detector, SDD). Les photons X provoquent des ionisations dans le semi-conducteur, créant ainsi des paires électrons-trous qui migrent sous l'effet du champ électrique de polarisation et provoquent des impulsions de courant dont la hauteur est proportionnelle à l'énergie du photon. Un discriminateur est utilisé pour séparer les impulsions selon leur hauteur, et donc compter les photons incidents selon leur énergie, donnant accès au spectre EDX (Fig. 60).

Les analyses EDX sont réalisées sur un TEM Tecnai Osiris F20, équipé d'une source FEG (EDF, Les Renardières) et sur un TEM FEI Titan corrigé des aberrations sphériques (corrigé en sonde Cs, Ecole Centrale de Paris, ECP). La procédure de Cliff-Lorimer [196] a été appliquée dans la mesure des compositions chimiques, où les facteurs de Cliff-Lorimer ont été sélectionnés à partir des données standard de spectroscopie par rayons X.



**Figure 60 :** Schéma montrant la position du détecteur de rayons X émis lors de l'interaction entre les électrons incidents et le nuage électronique des atomes constitutifs de la matière. Le rayon X émis lors de la désexcitation d'un électron périphérique vers une couche plus proche du noyau (où un électron aura été au préalable délogé par le faisceau incident) est caractéristique de l'élément atomique [195].

## 2.2.6 STEM – EELS

L'analyse d'un échantillon par EELS consiste à mesurer la perte d'énergie des électrons entrés en interaction inélastique avec la matière à analyser. Les atomes constitutifs du matériau sont ionisés par les électrons incidents qui voient leur énergie diminuée. La valeur de la perte d'énergie est spécifique des atomes ionisés et permet d'identifier chimiquement les constituants de l'échantillon. Ces analyses se font à l'aide d'un filtre GIF dont les TEM utilisés sont équipés. Les TEM JEOL 2100 (détecteur CCD EELS, Gatan GIF EELS SRMA, CEA Saclay) et FEI Titan (ECP) ont été utilisés pour effectuer des mesures d'épaisseur, tandis que des mesures de composition chimique ont été réalisées à l'aide du Tecnai Osiris F20 (EDF, Les Renardières).

- Mesures d'épaisseur

En ce qui concerne les mesures d'épaisseur, les cartographies donnent une valeur  $t/\lambda$  pour chaque pixel, où  $\lambda$  est le libre parcours moyen des électrons diffusés inélastiquement. Le premier pic : le pic de zero loss ( $\Delta E = 0$  eV) est lié aux électrons ayant subi des interactions élastiques et n'ayant perdu aucune énergie. Les pics à plus hautes énergies sont dus aux interactions avec les électrons de cœur, produisant de plus fortes pertes d'énergies.

La valeur de  $t/\lambda$  mesurée correspond à  $\ln(I/I_0)$  [192], où  $I$  est l'aire totale sous le spectre et  $I_0$  l'aire sous le pic de zero loss, selon le modèle « log-ratio » [197].

Le libre parcours moyen se calcule suivant l'équation suivante :

$$\lambda = \frac{106 * F * E_0}{E_m * \ln(2E_0\beta/E_m)}$$

où  $\beta$  est l'angle de collection ( $22,1^\circ$ ),  $E_0$  la tension d'accélération (200 kV),  $F$  un facteur relativiste égal à 0,62 (se calcule à partir de  $E_0$ ) et  $E_m$  la perte d'énergie moyenne égale à  $7.6 * Z_{ef}^{0.36}$ . Le libre parcours moyen vaut 110,5 nm et permet ainsi d'accéder à l'épaisseur moyenne de la zone observée.

- Mesures de composition chimique

Basées sur la perte d'énergie des électrons incidents, des spectres EELS peuvent être acquis en utilisant seulement une gamme d'énergie. La perte d'énergie étant caractéristique de chaque type d'atome, il est possible de remonter à la nature de chaque atome et ainsi en quantifier la teneur dans l'échantillon. En sélectionnant correctement la gamme d'énergie des électrons, il est alors possible de déterminer la composition chimique d'hétérogénéités. Des cartographies peuvent également être obtenues : il s'agit de cartographies EFTEM, permettant d'étudier la distribution d'éléments chimiques dans les zones très fines des échantillons, dans le but de détecter des zones de ségrégation d'éléments préférentielles (boucles de dislocation enrichies, cavités enrichies, précipités etc...). Cependant, il est essentiel de réduire la contribution de la matrice sur les analyses chimiques des défauts. Il est donc nécessaire de travailler dans des zones très minces. Pour chaque cartographie, le bruit de fond a été estimé suivant la méthode des « deux fenêtres » et des « trois fenêtres » [192], consistant à sélectionner un ou deux intervalles d'énergies en amont du pic pour l'estimation du bruit de fond, et d'un intervalle au niveau du pic correspondant à un élément. Le bruit de fond est alors soustrait du pic servant à la mesure de la composition chimique.

Ce protocole n'a été réalisé que sur l'échantillon Fe3%Ni irradié aux ions Fe<sup>9+</sup>, à faible flux, où de fortes variations de composition chimique ont été observées. Le mode d'acquisition « dual range » (DualEELS) [198] a été utilisé avant d'appliquer la méthode des trois fenêtres.

## 2.3 Sonde Atomique Tomographique et Microscopie Ionique

L'APT est une technique permettant de caractériser, à l'échelle atomique, la cinétique de précipitation d'éléments dans des matériaux conducteurs. Elle a donc été utilisée dans cette thèse afin de contrôler la répartition des éléments dans les alliages Fe-Ni et Fe-Mn avant et après irradiation. L'APT LEAP 4000X HR, située au CEA de Saclay, a été employée.

### 2.3.1 Physique de l'évaporation

La physique de l'effet de champ se base sur l'ionisation des atomes constitutif d'un métal, nécessitant un champ électrique très intense (quelques dizaines de V par nm). Le champ électrique  $E$  s'écrit :

$$E = \frac{V}{R}$$

Où  $V$  est le potentiel électrique et  $R$  le rayon de la sphère.

Les échantillons étant taillés sous forme de pointe, il est nécessaire d'approximer l'extrémité de la pointe par une demi-sphère en ajoutant un facteur correctif :  $\beta$  ou parfois noté  $k_f$ , appelé facteur de champ ou facteur de forme. Celui-ci est généralement compris entre 3 et 8.

Le champ électrique appliqué à la pointe s'écrit donc [199] :

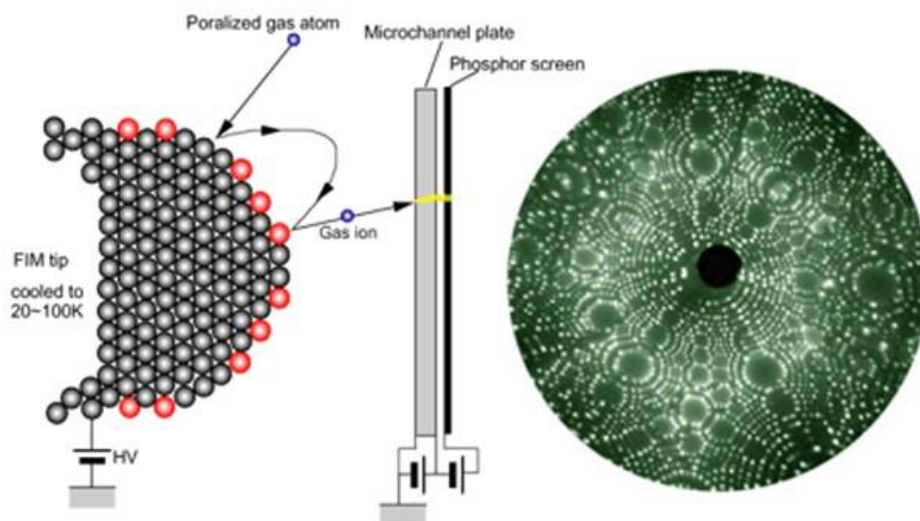
$$E = \frac{V}{\beta R}$$

### 2.3.2 Microscopie à effet de champ (Field Ion Microscopy : FIM)

La première image de la matière résolue à l'échelle atomique a été obtenue en 1951 [200] grâce aux travaux d'Erwin Müller [201], [202] qui a inventé le microscope ionique à effet de champ (Field Ion Microscope : FIM).

Cette technique consiste à imager la surface d'un échantillon métallique, en forme de pointe, avec une résolution atomique. Pour ce faire, un gaz rare, dit image, est injecté en permanence dans la chambre d'analyse à faible pression ( $< 10^{-5}$  Pa dans le modèle de APT utilisé ici). Les atomes de ce gaz situés à proximité de la surface chargée de l'échantillon sont ionisés sous l'effet du champ électrique appliqué à la pointe (2 – 10 kV) couplé à l'effet de pointe à l'origine du champ électrique intense [203].

Dans cette thèse, c'est du Néon, dont le champ d'ionisation est de 35 V/nm, qui est utilisé. Les ions ainsi créés sont accélérés vers le détecteur par différence de potentiel. La Fig. 61 présente le diagramme schématisant le processus d'imagerie en plusieurs étapes. Après une série de collisions avec l'échantillon au cours desquelles les atomes de gaz de l'image perdent une partie de leur énergie cinétique, ces atomes de gaz image sont soumis à la température cryogénique de l'échantillon. Si le champ est suffisamment élevé, ces atomes de gaz image sont ionisés par champ par tunneling. Cette ionisation se produit préférentiellement aux endroits où le champ électrique est le plus élevé : sur les bords de plans atomiques. Ainsi, l'empilement des plans selon les différentes directions cristallographiques est bien visible : c'est le contraste de pôles (cercles concentriques issus de l'intersection des plans avec l'extrémité hémisphérique de la pointe).



**Figure 61** : Schéma explicatif du principe de fonctionnement d'un FIM [204]. A droite est présenté le détecteur (écran de phosphore) où la topologie de la surface de l'échantillon est visible.

Les ions produits sont ensuite repoussés de la surface de l'échantillon vers la plaque à microcanaux dont le rôle est d'intensifier le signal : elle est placée immédiatement devant l'écran de phosphore et produit entre  $10^3$  et  $10^4$  électrons pour chaque ion détecté. Ces électrons sont accélérés vers l'écran phosphorescent où ils produisent une image visible.

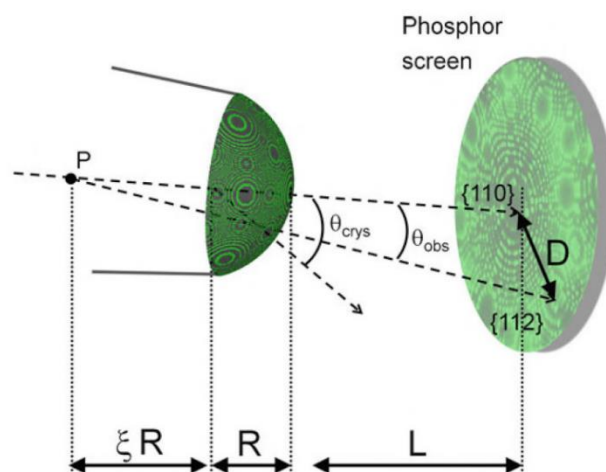
Afin de décrire la projection des ions, un modèle dit de la projection quasi-stéréographique est couramment utilisé [205]. Le grandissement de l'image est donné par la relation :

$$G_{proj} = \frac{L}{(m + 1) * R}$$

Où L est la distance entre l'écran et la pointe, R le rayon de courbure de la pointe et (m+1) une constante appelée facteur de compression d'image. Ce dernier peut être estimé par :

$$(m + 1) \approx \frac{\theta_{crys}}{\theta_{obs}}$$

Où  $\theta_{crys}$  est l'angle cristallographique théorique entre deux directions cristallines et  $\theta_{obs}$  l'angle cristallographique observé sur l'image projetée [206] (Fig. 62).



**Figure 62 :** Vue schématique de la projection quasi-stéréographique d'un atome de la surface d'une pointe APT vers l'écran de phosphore [206].

Le FIM est donc une technique servant à déterminer la nature et la position des pôles cristallographiques, c'est-à-dire l'orientation du cristal formant la pointe. Il s'agit d'une technique non destructive. Combiné à la spectrométrie de masse, le FIM devient la Sonde Atomique Tomographique dont le principe de fonctionnement est également basé sur les phénomènes physiques d'ionisation et d'évaporation par effet de champ.

### 2.3.3 Sonde Atomique Tomographique

De même que pour le FIM, l'échantillon de APT se doit d'être poli électrolytiquement ou par FIB sous forme de pointe de telle sorte que le rayon de courbure à son extrémité soit inférieur à 100 nm. Un potentiel électrique  $V$ , de quelques milliers de Volts (2 – 10 kV), y est par la suite appliqué. Aucun gaz rare n'est introduit dans la chambre d'analyse : l'effet de pointe permet de polariser les atomes constituant la surface de l'échantillon. Ainsi, l'ionisation concerne les atomes constitutifs du matériau d'étude, concédant à L'APT le caractère de technique destructive.

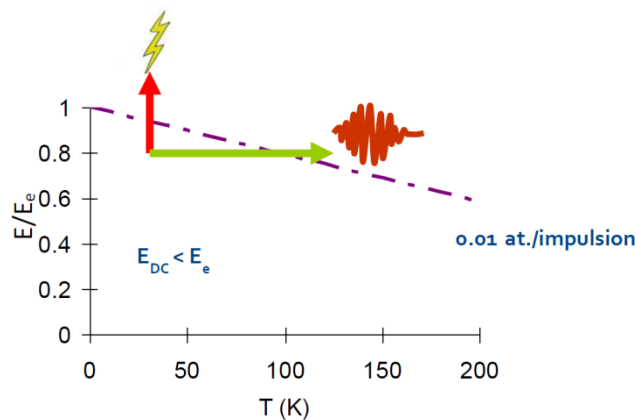
Ainsi, les ions créés sont évaporés par l'application d'impulsions et récoltés par un détecteur constitué d'un écran fluorescent et conducteur. La trajectoire de l'ion jusqu'au détecteur permet de déduire la position qu'il occupait initialement dans la pointe tandis que le temps mis par celui-ci pour arriver jusqu'au détecteur permet de déterminer le rapport masse sur charge  $m/n$  de l'ion intercepté. De cette façon, les différents éléments chimiques présents dans la pointe sont identifiés et affectés à leur position initiale, avant évaporation, dans la pointe [206]–[211]. Ceci est rendu possible grâce à la spectrométrie de masse à temps de vol.

#### 2.3.3.1 Spectrométrie de masse à temps de vol

Deux méthodes permettent de contrôler le moment où l'ion est évaporé afin d'en mesurer le temps de vol (jusqu'au détecteur) et de déterminer le rapport de la masse sur la charge des ions ( $M/n$ ) à partir de la mesure de leur temps de vol  $t_v$  :

- La première possibilité consiste à augmenter le champ électrique en imposant des impulsions électriques de quelques nanosecondes et de 20% ( $\Delta V \approx 20\% V_{DC}$ ) supérieures au champ électrique continu, appliquées à une fréquence de 200 kHz (LEAP). C'est le mode électrique.
- La seconde possibilité consiste à augmenter la température à travers l'utilisation d'un laser positionné sur l'apex de la pointe et dont la fréquence peut aller jusqu'à 250 kHz.

La Fig. 63 illustre ces deux possibilités.



**Figure 63 :** Courbe illustrant l'évolution du champ d'évaporation en fonction de la température [212]. La flèche rouge fait référence à l'application d'impulsions électriques (en mode électrique) tandis que la flèche verte se réfère au mode laser.

Dans ce travail, le mode laser a été utilisé afin de retarder la rupture des pointes analysées. La puissance du laser a été ajustée en début d'expérience, pour chaque échantillon, dans le but d'obtenir une fraction d'évaporation équivalente de 20%.

En raison du délai de réponse non nul de l'appareil en termes de détection de l'impulsion correspondant à l'instant où l'ion est évaporé et de l'arrivée de l'ion, le temps de vol réel,  $t_v$ , de l'ion est donc composé du temps de vol mesuré  $t_m$  et d'une compensation électronique  $t_0$  tel que  $t_v = t_0 + t_m$ ). Lorsque les atomes ionisés s'évaporent, leur énergie potentielle est entièrement convertie en énergie cinétique, induisant la relation suivante :

$$\frac{1}{2}mv^2 = neV$$

Où  $m$  est la masse molaire de l'ion (u.m.a),  $n$  la charge de l'ion,  $e$  la charge élémentaire,  $V$  le champ électrique total (kV) et  $v$  la vitesse de l'ion s'écrivant :

$$v = \frac{L}{t_v}$$

Avec  $L$  la distance parcourue (m) et  $t_v$  le temps de vol total de l'ion ( $\mu$ s).

Il en découle la relation suivante :

$$\frac{m}{n} = 2eV \frac{t_v^2}{L^2} = kV \frac{t_v^2}{L^2}$$

Où  $k$  est le paramètre de conversion  $k=0,192973$  (m,  $\mu$ s, kV, u.m.a).

De cette manière, il est possible d'obtenir le spectre de masse d'un échantillon (nombre d'atomes en fonction du rapport masse sur charge) dont les caractéristiques principales sont la résolution en masse et le nombre de recouvrements isotopiques.

- Résolution en masse

La résolution en masse d'un pic définie par  $M/\Delta M10\%$ , où  $\Delta M10\%$  est la largeur du pic au dixième de sa hauteur, intervient dans la séparation des pics relatifs aux différents éléments sur le spectre de masse. Lors d'impulsions électriques, un étalement des pics  $m/n$  est observé en raison de l'évaporation d'atomes de la pointe durant toute la durée de l'impulsion qui n'est pas un pic étroit. En effet, une espèce chimique peut être évaporée sans acquérir toute l'énergie de l'impulsion. Ce déficit en énergie de l'ion va entraîner une augmentation de son temps de vol [213]. La résolution massique du spectre en est donc altérée. Une possible solution à ce problème consiste à placer un réflectron sur le parcours des ions. Ce dispositif diminue le parcours des ions ayant un déficit en énergie, dans le but d'avoir un temps de vol identique pour des ions de même rapport masse sur charge. L'APT utilisée dans ce travail de thèse en est équipée. La dénomination « HR » (High Resolution) de la LEAP 4000X HR est due à la présence de ce réflectron.

- Recouvrement isotopique

Le terme de recouvrement isotopique fait référence au cas où deux isotopes de deux éléments chimiques différents ont le même rapport masse sur charge ( $m/n$ ). Ceci est à considérer dans l'alliage FeNi, dans la mesure où les pics correspondant aux isotopes  $58\text{Fe}^{n+}$  et  $58\text{Ni}^{n+}$  se recouvrent.

Il n'est pas possible de séparer le signal provenant de deux atomes de même rapport  $m/n$  dans un même pic. Lors de l'identification des éléments, le pic situé à 58 u.m.a a été attribué au nickel étant donné que l'isotope  $58\text{Ni}^+$  est le plus abondant : 68.08% (tandis que l'abondance du  $58\text{Fe}^+$  n'est que de 0.28%) dans le logiciel. La teneur en Ni étant légèrement surestimée, il convient d'évaluer la proportion de chaque isotope présent dans le pic pour obtenir des mesures de concentrations correctes. La formule suivante est appliquée :

$$N_{\text{Fe}^+}^{58} = \frac{0.28 * N_{\text{Fe}^+}^{54+56+57}}{99.72}$$

Où  $N_{\text{Fe}^+}^{58}$  est le nombre d'atomes de Fe contenus dans le pic à 58 u.m.a et  $N_{\text{Fe}^+}^{54+56+57}$  le nombre d'atomes de Fe contenus dans les pics à 54, 56 et 57 u.m.a. Le même raisonnement est appliqué aux pics ( $m/2$ ), c'est-à-dire à 27, 28 et 28.5 u.m.a pour les isotopes 54, 56 et 57 du Fe et 29 pour le pic où le recouvrement isotopique a lieu entre les ions  $58\text{Fe}^{2+}$  et  $58\text{Ni}^{2+}$ .

Le nombre d'atomes de nickel contenu dans les pics à 58 et 29 u.m.a est obtenu en soustrayant le nombre d'atomes de fer au nombre total d'atomes contenu dans ce pic.

- Mesure de la composition chimique

La concentration d'une espèce donnée est obtenue en intégrant, sur le spectre de masse, les pics correspondant à ses différents isotopes. L'abondance naturelle de chaque isotope permet de déconvoluer deux ions ayant le même rapport  $m/n$ , tel qu'explicité ci-dessus.

L'incertitude sur la concentration  $C$  en un élément est une incertitude d'échantillonnage statistique calculée à partir du nombre d'ions détectés  $N$  :

$$\Delta C = 2 * \sqrt{\frac{C(1 - C)}{N}}$$

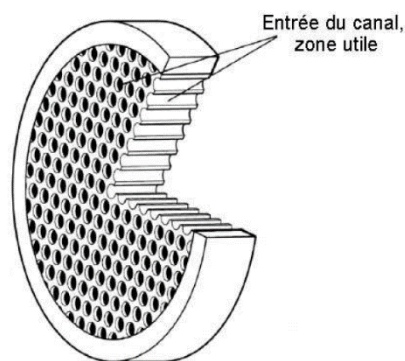
### 2.3.3.2 Détection des ions

Afin de reconstruire la pointe évaporée en 3D, le système de détection de L'APT permet d'obtenir les coordonnées (X, Y) de l'impact d'un ion. Ce système est composé de galettes micro-canaux (GMC) disposés en chevrons (Fig. 64) qui permettent une amplification du signal. L'efficacité de détection n'est cependant pas de 100% : tous les atomes évaporés ne sont pas comptabilisés par le détecteur. Les ions qui atteignent les interstices entre les canaux ne sont pas détectés (Fig. 64). Le rendement de détection,  $Q$  dépend donc principalement de la surface ouverte, dite zone utile, des GMC et des grilles



présentes entre le détecteur et l'échantillon, qui n'est que de 60%. La sonde utilisée dans cette thèse est équipée d'un réflectron situé avant le détecteur possédant lui-même des grilles en entrée et en sortie, altérant également l'efficacité globale de détection. Le rendement de détection pour la LEAP 4000X HR se trouve être, finalement, de 0.42.

Malgré le fait que plus de la moitié des atomes ne sont pas détectés, il est important de noter que la perte n'est pas sélective. L'efficacité de détection est indépendante de la nature de l'ion incident, ce qui permet ainsi d'affirmer qu'aucun biais n'existe quant aux mesures de composition chimique.



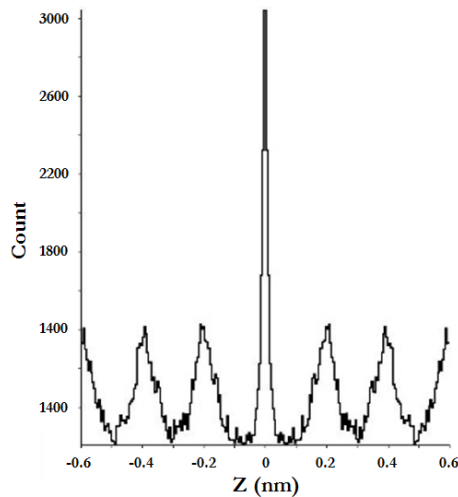
**Figure 64 :** Schéma des galettes microcanaux (GMC) servant d'amplificateur aux détecteurs utilisés en APT. La surface ouverte, dite zone utile, de ces galettes ne représente que 60% environ de la surface totale [214].

### 2.3.3.3 Reconstruction des pointes

La reconstruction de la pointe à partir des fichiers RHIT générés lors des analyses APT a été réalisée à l'aide du logiciel IVAS, commercialisé par CAMECA.

Une reconstruction correcte de la pointe nécessite d'évaluer l'évolution de la profondeur d'analyse, en même temps que la position en X et en Y des atomes (coordonnées de l'impact sur le détecteur). Pour chaque atome détecté, la profondeur se doit d'être incrémentée de  $dz$ , en prenant en compte la courbure de la pointe étant donné que tous les atomes évaporés ne proviennent pas du plan tangent à l'apex de la pointe [199], [215], [216].

La géométrie de la pointe se fait, sur le logiciel IVAS, à l'aide du rapport  $E\beta/(m+1)$ . Le champ d'évaporation  $E$  étant fixé par les conditions d'analyse ; les paramètres  $(m+1)$  et  $\beta$  (ou  $k$ ) peuvent changer légèrement selon la forme de la pointe et de son environnement électrostatique. Le paramètre  $(m+1)$  est déduit de la position des pôles cristallins qui apparaissent dans les volumes de sonde tandis que la valeur de  $\beta$  (ou  $k$ ) permet d'ajuster l'espacement entre les plans cristallins observés dans le volume suivant une direction cristallographique connue et ainsi de calibrer la reconstruction. Cependant, le rapport  $E\beta/(m+1)$  en lui-même reste inchangé durant toute l'expérience. Dans notre cas, la reconstruction s'est faite sur la base de pôles de type  $\{110\}$  où l'espacement entre les plans est de 2.02 Å. La Fig. 65 présente l'espacement entre plans d'un échantillon de Fe<sub>3</sub>%Mn irradié. Dans cette analyse, pour un rayon de courbure de 41.9 nm, le paramètre  $(m+1)$  est de 1.47 pour un facteur correctif  $\beta$  (ou  $k$ ) de 3.3.



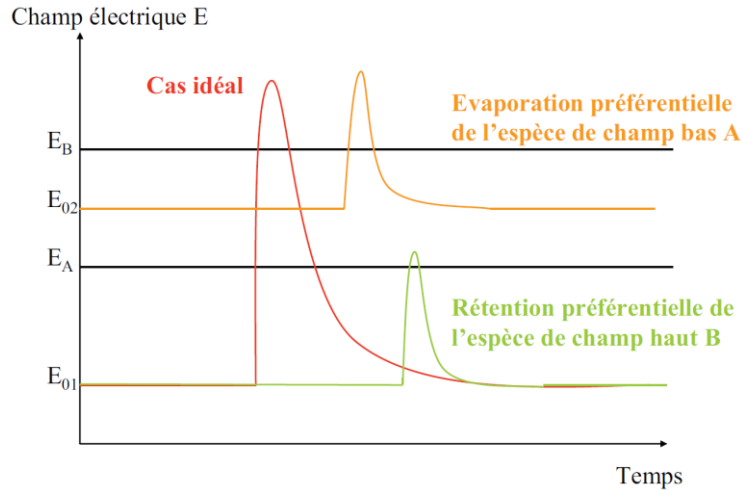
**Figure 65 :** Espace entre plans d'un pôle de type  $\{110\}$  intercepté lors de l'analyse APT d'une pointe de Fe3%Mn irradié.

#### 2.3.3.4 Paramètres instrumentaux et artéfacts

Les alliages d'intérêt, dans cette thèse, étant les alliages binaires FeMn et FeNi, seuls les artéfacts en lien avec ces éléments sont évoqués dans cette section.

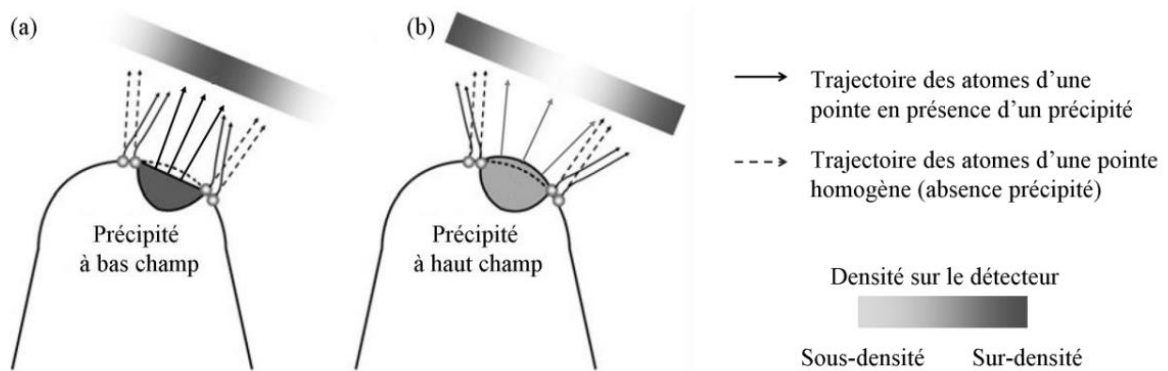
- Effet de grandissement local

Les éléments chimiques présentent, chacun, un potentiel d'évaporation différent, en plus d'être dépendant de l'environnement chimique de l'atome lui-même. Cette différence peut donner lieu à des phénomènes d'évaporation préférentielle ou des rétentions préférentielles. La Fig. 66 montre que lorsque le maximum de la courbe de champ  $E_0(1+\alpha)$  est supérieur à  $E_A$  mais inférieur à  $E_B$  (courbe verte), seuls les atomes A s'évaporent et sont analysés : il y a ici rétention préférentielle. Si  $E_0$  est supérieur à  $E_A$  (courbe orange), les atomes A s'évaporent en permanence, et ce même lorsqu'aucune impulsion n'est appliquée, tandis que les atomes B s'évaporent uniquement sous l'effet des impulsions électriques. Il s'agit ici d'une évaporation préférentielle. Les conditions idéales d'analyse correspondent donc à celles de la courbe rouge :  $E_0$  doit être inférieur à  $E_A$  et  $E_B$  mais  $E_0(1+\alpha)$  doit être supérieur aux deux champs d'évaporation. Dans ce cas, les atomes A et B s'évaporent tous deux sous l'effet des impulsions.

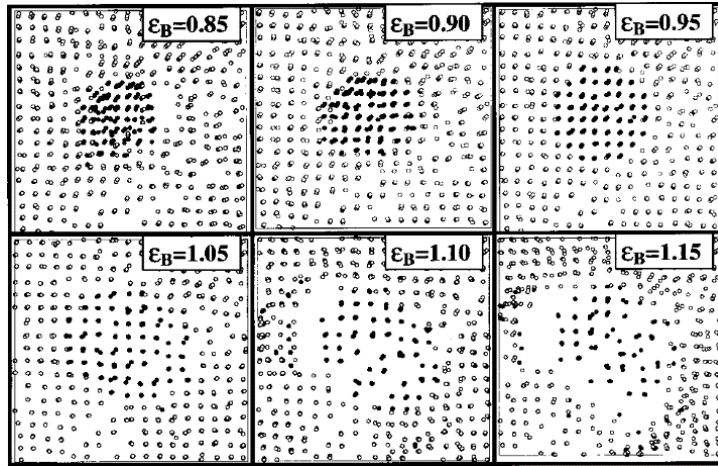


**Figure 66 :** Paramètres expérimentaux d'une analyse APT présentant l'effet du potentiel sur l'évaporation des éléments A et B.  $E_{01}$  et  $E_{02}$  sont les champs électriques continus, tandis que  $E_A$  et  $E_B$  sont les champs d'évaporation des espèces A et B.

Cet artefact peut engendrer un effet de loupe (ou grandissement local) lorsqu'un précipité est présent et possède un champ d'évaporation différent de celui de la matrice. Cet effet est illustré en Figs. 67 et 68, où  $\epsilon_B = E_B/E_A$  [217]. En effet, si le précipité possède un champ d'évaporation plus faible que celui de la matrice ( $\epsilon_B < 1$ ), le rayon de courbure de la pointe va être localement plus grand. Ceci va entraîner une focalisation des trajectoires des ions et engendrer une surdensité atomique sur le détecteur au niveau du précipité. Au contraire, dans le cas d'un précipité possédant un champ d'évaporation plus élevé que celui de la matrice ( $\epsilon_B > 1$ ), localement le rayon de courbure en surface va être plus petit. Les trajectoires des ions vont alors être défocalisées, une sous-densité atomique est alors observée à l'endroit où se situe le précipité.



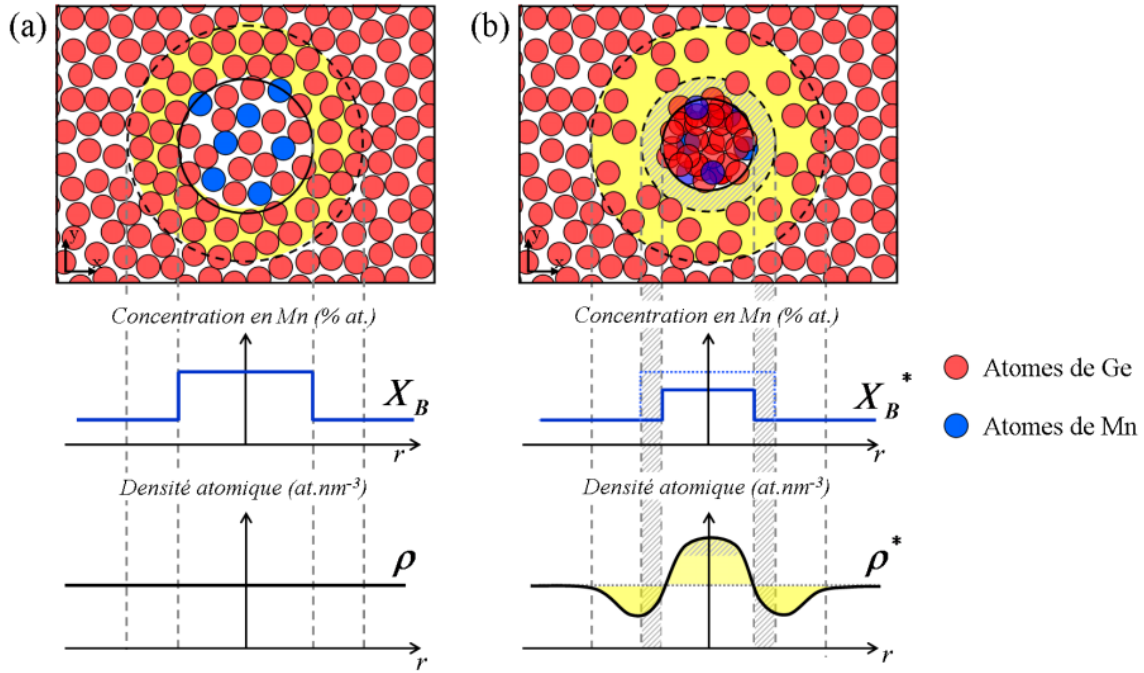
**Figure 67 :** Représentation schématique des trajectoires ioniques d'un précipité et de la matrice : (a) cas d'un précipité à bas champ d'évaporation, (b) cas d'un précipité à haut champ d'évaporation [206].



**Figure 68 :** Effet de la différence de champ d'évaporation  $\epsilon_B = E_B/E_A$  sur la trajectoire des ions de nature A de la matrice (en gris) et B du précipité (en noir) [217]. Les figures sont représentées près d'un pôle (100).

D'après les données expérimentales ou calculées à partir de modèles théoriques d'évaporation de champ [218], le Ni présente un champ d'évaporation similaire à celui du Fe, contrairement au Mn. Ce dernier étant un élément à bas champ par rapport au Fe, une surdensité atomique est attendue sur le détecteur à l'endroit des zones enrichies en Mn. Les atomes de Fe environnants percutent le détecteur à des positions correspondant aux positions de l'amas et non de son interface avec la matrice, comme dans le cas du système Fe-Cu [217]. Ceci a également été observé dans le système Ge-Mn (Fig. 69) par Isabelle Mouton [219], où les effets de grandissement local sur les nano-colonnes riches en Mn, constituant des objets à bas champ d'évaporation vis-à-vis de la matrice de Ge, ont pour conséquence :

- La compression des directions x et y (perpendiculairement à la direction d'analyse) sur la reconstruction, (correspondant à la zone hachurée sur la Fig. 69.b), sans influencer sur sa composition en Mn : c'est l'effet de focalisation des trajectoires ioniques
- Une diminution de la densité atomique de la matrice dans la périphérie de la colonne (zones jaunes sur la Fig. 69.b) et une augmentation de la densité atomique en Ge dans la colonne liée à l'augmentation artificielle du Ge et donc une diminution de la teneur apparente en Mn : ceci est dû au recouvrement des trajectoires ioniques des atomes de la matrice proches des nanocolonnes.



**Figure 69** : Représentation schématique de l'effet de grandissement local sur une nanocolonne à bas champ d'évaporation, (a) avant analyse en sonde atomique et (b) après reconstruction, prenant en compte les effets de convergence et de recouvrement des trajectoires ioniques [219].

Dans le cas du système Fe-Mn, les valeurs de concentration brutes en Mn sont donc sous-estimées et il convient de les corriger en retirant les atomes additionnels de Fe de la matrice s'étant introduits artificiellement dans l'amas de Mn. La concentration réelle  $C_{Mn}$  mesurée par APT s'écrit :

$$C_{Mn} = \left( C_{Mn}^* * \frac{\rho}{\rho_0} \right) - \left( \frac{C_{Mn}^{matrice} * (\rho - \rho_0)}{\rho_0} \right)$$

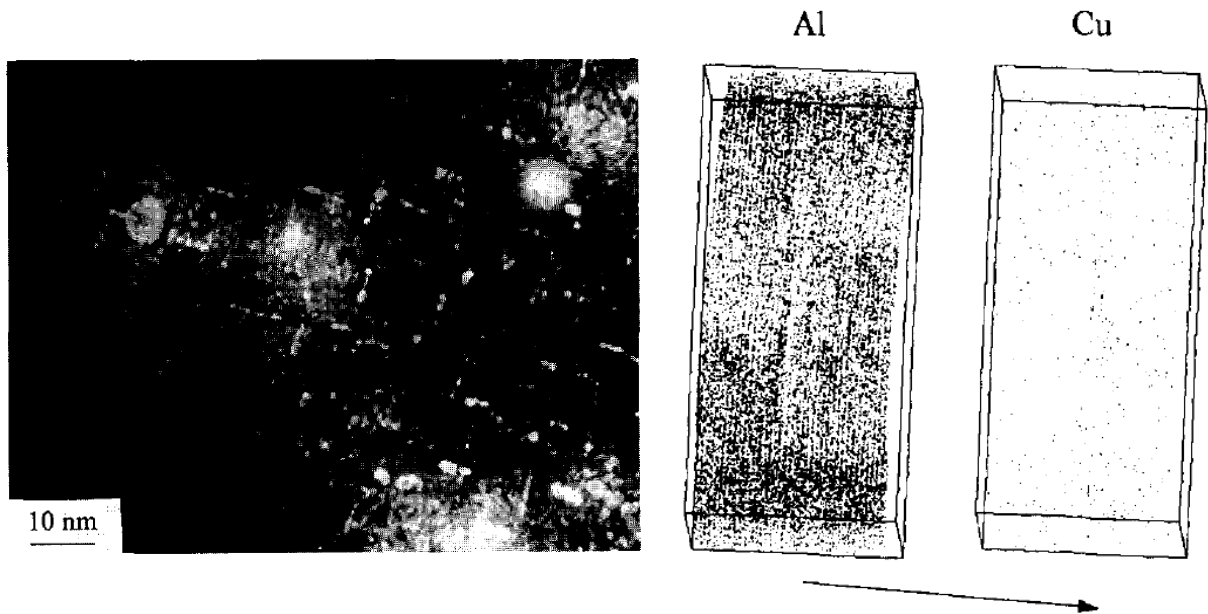
Où  $C_{Mn}^*$  est la teneur apparente en Mn mesurée dans l'amas considéré et  $C_{Mn}^{matrice}$  la teneur en Mn dans la matrice. Le terme  $\rho$  désigne la densité volumique de l'amas considéré. Il est calculé en rapportant au volume de l'amas, le nombre total d'atomes (corrige par l'efficacité du détecteur qui est de 0.42). La quantité  $\rho_0$  correspond à la valeur théorique de densité volumique du Fe- $\alpha$ , égale à  $0.085 \text{ \AA}^3$ . Le ratio  $\frac{\rho}{\rho_0}$  permet ainsi de déterminer la valeur de surdensité atomique au sein des amas détectés par APT.

Il est important de noter que cette relation ne prend en compte que le recouvrement des trajectoires : elle est uniquement basée sur les différences de densité atomique. Elle n'intègre pas l'effet de focalisation des trajectoires qui contribue à l'augmentation de densité sans modifier la composition chimique. La teneur en Mn corrigée est donc surestimée. Par conséquent, dans ce système, la teneur moyenne en Mn se situe entre la teneur mesurée (sous-estimée) et la teneur corrigée (surestimée).

- Analyse de précipités en forme de plaquettes

Les précipités peuvent également se présenter sous la forme de plaquettes, tel que dans le système Al-Cu [220], où le Cu forme des zones de Guinier-Preston dans l'Al. A. Bigot et al. ont montré qu'en

fonction de l'orientation des plaquettes par rapport à l'axe de la pointe, la trajectoire des atomes de Cu diffère. Dans le cas où les plaquettes sont orientées perpendiculairement à l'axe de la pointe  $[002]_{Al}$ , les zones de Guinier-Preston sont visibles sur les reconstructions en élément Al mais pas sur les reconstructions en Cu (Fig. 70).



**Figure 70** : à gauche : Micrographie FIM d'un alliage Al-1.7Cu (at.%) recuit à 100°C pendant 30h. Les zones de Guinier-Preston ayant pour plans d'habitat  $(200)_{Al}$  et  $(020)_{Al}$  apparaissent comme des lignes en pointillés (en blanc). A droite : reconstruction 3D d'un volume de  $17 \times 8 \times 8 \text{ nm}^3$  contenant une zone de Guinier-Preston dont le plan d'habitat est la direction  $(002)_{Al}$  : la zone de Guinier-Preston est révélée sur la cartographie Al grâce à la présence de deux plans de forte densité (surdensité) suivis de deux, voire trois, plans en sous-densité atomique  $[220]$ .

Ainsi, les effets de grandissement local se traduisant par la modification de la trajectoire des ions formant les zones de Guinier-Preston contribuent à l'élargissement apparent des amas de Cu reconstitués. Ces plaquettes, supposées ne concerner qu'un plan atomique, rendent également compte d'une teneur en Cu sous-estimée : celle-ci est, en réalité, supérieure de 50% au minimum aux valeurs mesurées par APT.

Finalement, les mesures de taille et de composition sont altérées par la morphologie d'objets à bas champ.

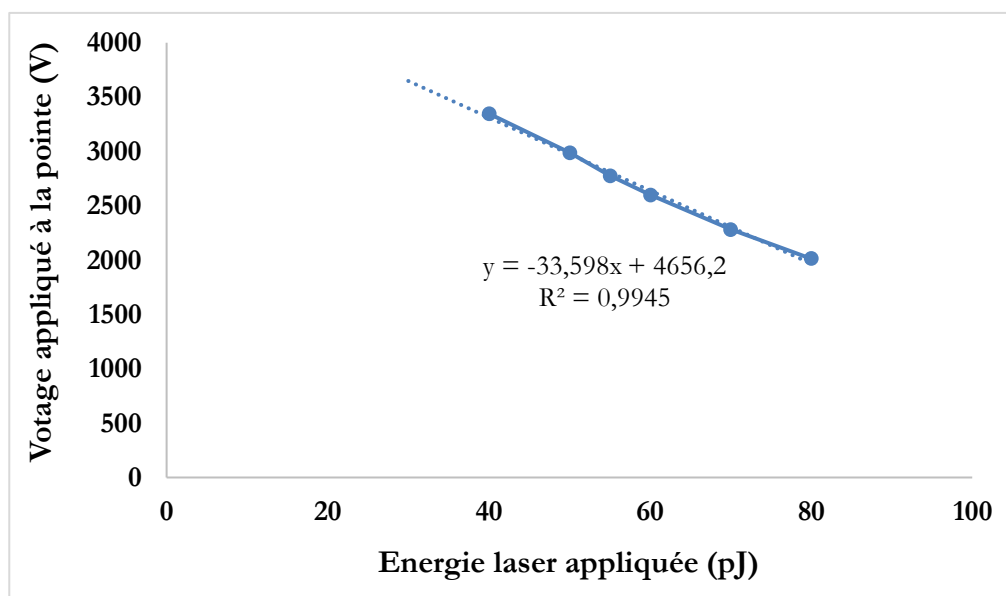
- Degrés d'ionisation

Tel que décrit en 2.6.3.1, le protocole expérimental mis en place lors des expériences APT en mode laser réalisées au cours de cette thèse consiste à définir la puissance du laser de manière à obtenir une fraction d'évaporation équivalente de 20%.

L'énergie du laser est calculée suivant la relation :

$$E = \frac{b * P_{eq}}{-a * (1 + P_{eq})}$$

Où  $b$  est l'ordonnée de la courbe à l'origine,  $a$  est la pente de la courbe et  $P_{eq}$  la puissance équivalente désirée (ici de 20%).

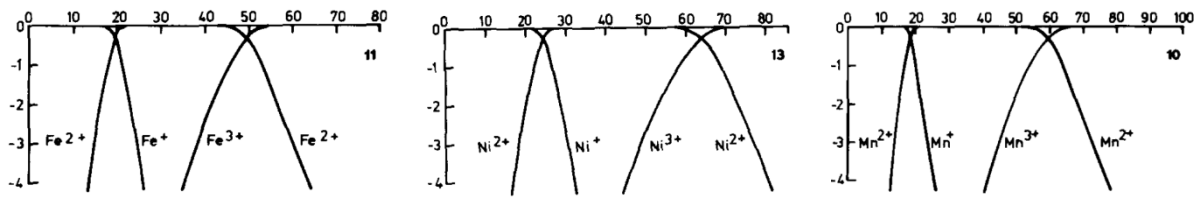


**Figure 71 :** Courbe de potentiel (en V) en fonction de l'énergie du laser appliquée (en pJ) obtenue, pour un DR de 0.1, en début d'analyse d'une pointe de Fe<sub>3</sub>%Ni irradiée aux électrons de 1 MeV au CEA de Saclay.

Il est nécessaire d'imposer un taux de détection (DR) de 0,1% dans le logiciel de pilotage de L'APT et laisser au logiciel le pilotage du voltage, tout en vérifiant que le laser tracking est activé. La seconde étape consiste à diminuer progressivement l'énergie du laser et augmenter les valeurs du voltage une fois le DR de 0.1% obtenu, en notant pour chaque valeur d'énergie du laser entrée dans le logiciel le voltage permettant l'évaporation de la pointe à un DR de 0.1%. La courbe de voltage (V) en fonction de l'énergie du laser appliquée (en pJ) donne accès, à l'énergie du laser à appliquer tout au long de l'expérience. Un exemple de courbe obtenue est donné en Fig. 71. Celle-ci a été obtenue lors de l'analyse d'une pointe de Fe<sub>3</sub>%Ni irradiée aux électrons de 1 MeV.

Cette démarche ne prend cependant pas en compte l'ionisation préférentielle des atomes. En effet, selon les conditions d'analyse choisies, les atomes peuvent s'évaporer préférentiellement avec un état de charges 1+ ou 2+. Or, cette information est essentielle vis-à-vis du phénomène de post-ionisation, c'est-à-dire de la possibilité pour un ion (de charge 1+ par exemple) de perdre un électron supplémentaire (et atteindre un état de charge 2+). La Fig. 72 présente l'abondance relative d'ions d'état de charge 1+ et 2+ en fonction du potentiel appliqué. A titre d'exemple, un potentiel de 20 V.nm<sup>-1</sup> est associé à l'évaporation d'ions Fe chargés 2+ majoritairement, d'ions Ni chargés 1+ uniquement et d'ions Mn chargés 2+ majoritairement. Par conséquent, la dépendance du degré d'ionisation au potentiel appliqué peut induire des erreurs lors de la mesure de compositions chimiques à partir du spectre de masse, si l'utilisateur ne considère que les pics relatifs à un seul état de charge.

Dans la mesure où tous les états de charge présents sur le spectre de masse (ici, en 1+ et 2+) ont été pris en compte, dans cette étude, dans la détermination de la composition chimique des amas, le choix d'un potentiel ou de la puissance laser appliquée n'a pas d'influence sur les mesures fournies.



**Figure 72 :** Abondance relative d'ions Fe, Ni et Mn chargés une, deux et trois fois, en échelle logarithmique, en fonction du champ appliqué [221].

### 2.3.3.5 Traitement des données de APT

Une fois le volume de la pointe reconstruit, les données sont analysées à l'aide du logiciel GPM 3D Soft, développé au Groupe de Physique des Matériaux (GPM) de l'Université de Rouen.

- Traitement des matériaux non irradiés

L'APT étant une technique de caractérisation chimique permettant de détecter des variations très fines de compositions, il est possible de déterminer l'état d'ordre ou de désordre d'un alliage par des méthodes statistiques.

Dans le cas d'atomes de solutés répartis de manière aléatoire dans le volume, la distribution de fréquence de concentration de l'espèce chimique considérée suit une loi binomiale. Dans le cas contraire (ségrégation/précipitation), la distribution de fréquence expérimentale est plus large que la distribution binomiale. En revanche, si le matériau est ordonné, cette distribution sera plus étroite. La distribution binomiale est donc prise comme référence dans l'analyse du matériau en termes de solution solide ou biphasée.

Une des possibles méthodes est celle de Thuvander et al. [222] qui consiste à tracer la distribution de fréquence de concentration pour différentes tailles de blocs cubiques dont la taille varie typiquement de 50 à 500 atomes par bloc. L'écart type s'est ensuite calculé pour chaque distribution de fréquence de concentration expérimentale. Celui-ci est donné par la relation :

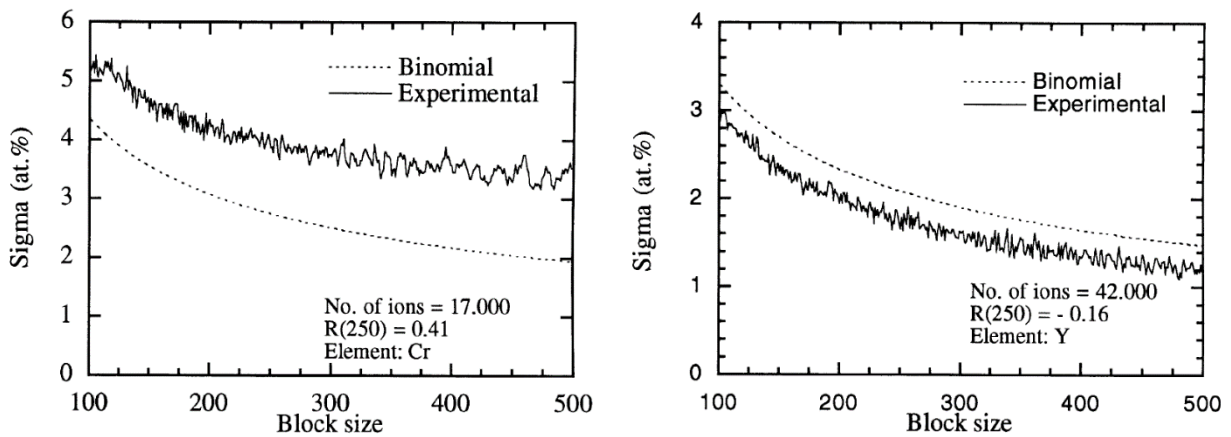
$$s = \frac{1}{n_b - 1} \sum_{i=1}^{n_b} (c_i - c_0)^2$$

Où  $n_b$  est le nombre total de blocs de taille  $N_b$ ,  $c_i$  la concentration en élément A (dans cette étude, il s'agira du soluté : Mn ou Ni) dans le bloc  $i$ , et  $c_0$  la concentration moyenne, c'est-à-dire la valeur moyenne de la distribution de fréquence expérimentale. En considérant que le volume analysé est représentatif du matériau à l'échelle macroscopique,  $c_0$  n'est autre que la composition nominale du matériau. La valeur de l'écart type  $s$  est, par la suite, comparée à la déviation standard  $\sigma$  de la distribution binomiale. Cette dernière s'écrit :



$$\sigma^2 = \frac{c_0 * (1 - c_0)}{N_b}$$

Il est ainsi possible de tracer, en fonction de chaque taille de bloc, les courbes de  $s$  et de  $\sigma$ . Lorsque les atomes de l'élément A sont répartis de manière aléatoire, la courbe relative à l'écart type est très proche de celle de la loi binomiale (courbe de  $\sigma$ ). En revanche, si le matériau présente une tendance à la démixtion (précipitation de l'élément A), la courbe des  $s$  sera au-dessus de la distribution binomiale (Fig. 73. gauche). Au contraire, dans le cas d'une tendance à l'ordre, la courbe des  $s$  sera en-dessous de la courbe des  $\sigma$  (Fig 73. droite).



**Figure 73 :** Courbes de  $s$  et  $\sigma$  présentant, à gauche : le cas d'une décomposition spinodale de Cr dans de la ferrite (la courbe expérimentale est au-dessus de la courbe obtenue dans le cas d'une distribution binomiale) ; à droite : le cas d'Yttrium dans un matériau ordonné YBCO (la courbe expérimentale est en-dessous de la courbe obtenue dans le cas d'une distribution binomiale) [222].

- Traitement des matériaux irradiés

Après irradiation, les alliages présentent des fluctuations de compositions chimiques se traduisant par la présence d'amas de soluté.

Afin de les caractériser, en termes de taille, composition et densité, l'algorithme dit Iso Position a été utilisé [10], [223]. Celui-ci est basé sur les mesures de concentration locale en soluté [208], [224] : les atomes localisés à des positions où la concentration en soluté localement est supérieure à un seuil de concentration fixé par l'utilisateur sont considérés comme appartenant à un même amas. Ce seuil de concentration  $C_{min}$  doit être suffisamment faible pour détecter tous les amas, quelle que soit leur taille ou leur concentration, et suffisamment élevé pour ne pas prendre en compte les simples fluctuations de composition chimique de la matrice présentes même dans le cas d'une distribution binomiale. Cette dernière est donc calculée dans le matériau dit « homogène », à l'état de réception, et le seuil est choisi, par convention, comme étant égal à la valeur de concentration correspondant à 5% de la fréquence maximale.

**Mesure de taille :** La dimension la plus grande est prise, par convention. Dans le cas d'amas sphérique, le rayon est calculé à partir du nombre d'atomes total :

$$R = \sqrt[3]{\frac{3nV_{at}}{4\pi Q}}$$

Où le volume atomique  $V_{at} = \frac{a^3}{2}$  (maille cubique centrée contenant 2 atomes) avec  $a=0.287$  nm, Q le rendement de L'APT (ici égal à 0.42) permettant de comptabiliser les ions n'ayant pas été détectés par la machine mais constituant quand même le volume à reconstruire.

**Mesure de composition chimique :** Pour cette mesure, les différents états de charges des pics ont été considérés et la déconvolution isotopique des pics a été effectuée.

Parmi les différents profils de concentration pouvant être tracés (profils d'érosion, radial, linéaire ou boîte), ce sont des profils linéaires qui ont été choisis dans cette étude car, selon les conditions d'irradiation choisies, l'interface amas/matrice est très différente. Le tracé d'un parallélépipède rectangulaire passant à travers l'amas (avec une section inférieure à la dimension de l'amas), en son centre, permet d'obtenir l'évolution de la teneur en soluté en différents points, dans des zones et orientations choisies.

**Mesure de densité :** La densité d'amas interceptés dans un volume de APT se calcule en rapportant le nombre d'amas entiers et apparaissant à moitié (sur le bord de la pointe) au volume de la pointe.

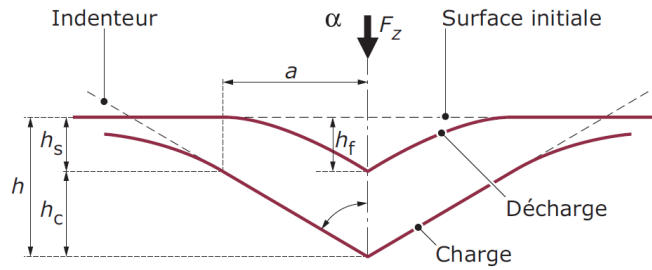
Pour conclure, le choix de L'APT a été fait, dans cette étude, dans le but de caractériser chimiquement et en 3D les amas de soluté (Mn et Ni) et d'apporter des informations complémentaires aux autres techniques présentées ci-dessus.

L'étude de l'impact de la présence de tels amas sur les propriétés mécaniques des alliages d'étude sous irradiation a été envisagée, par nano-indentation.

## 2.4 Nano-indentation

La nano-indentation est une technique permettant de mesurer les propriétés mécaniques de surface. Elle a été utilisée pour l'alliage Fe3%Ni irradié aux ions lourds ( $Fe^{9+}$  de 27 MeV) et aux ions légers  $H^+$  (protons) de 2.8 MeV dans le but d'évaluer la contribution des amas de défauts ponctuels et de solutés au durcissement sous irradiation.

Cette technique consiste à mesurer la profondeur d'enfoncement d'un indenteur de géométrie connue dans un matériau dans le but d'obtenir ses propriétés mécaniques (Fig. 74).



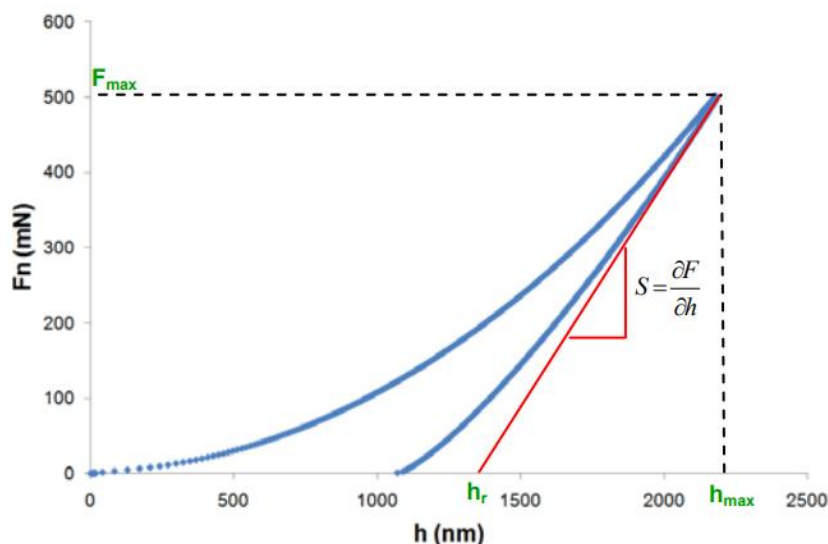
**Figure 74 :** Schéma illustrant le processus de charge-décharge, lors d'un essai de nano-indentation.

Les pointes d'indentation sont façonnées à partir de matériaux très durs, généralement du diamant dont le module d'Young et le coefficient de Poisson sont respectivement  $E_d=1\ 141\ \text{GPa}$  et  $\nu_d=0.07$ . Deux géométries de pointes existent :

- Les pointes de symétrie axiale : pointes coniques de révolution et sphériques ;
- Les pointes de type « cône pyramidal » :
  - Pyramides à trois faces : Berkovich, coin-cube ;
  - Pyramides à quatre faces : Vickers et Knoop (micro-indentation).

Les essais de nano-indentation menés au cours de cette thèse ont été réalisés à l'aide d'une pointe Berkovich d'un rayon de courbure compris entre 0.1 et 1  $\mu\text{m}$  sur une machine NanoTest NTX (MML).

Durant un essai de nano-indentation, le système d'acquisition enregistre la force appliquée en fonction de la profondeur de pénétration de la pointe dans le matériau, durant les phases de charge et de décharge. Une courbe force-pénétration est alors tracée (Fig. 75).



**Figure 75 :** Exemple de courbe de charge – déplacement.

Le processus de décharge étant purement élastique, l'analyse de la partie initiale de la courbe de décharge permet de déterminer le module élastique  $E$  du matériau via la raideur de contact  $S$ .

La dureté  $H$  est définie comme la charge maximale appliquée rapportée à l'aire projetée de la surface de contact entre l'indenteur et l'échantillon. Le modèle développé par Oliver et Pharr [225] est le plus utilisé pour déterminer la profondeur de contact  $h_c$ .

L'analyse de la courbe de décharge permet de déterminer la surface de contact projetée entre l'indenteur et le matériau sous charge maximale, afin d'en déduire la dureté  $H$  et le module élastique  $E$ . C'est le modèle développé par Olier et Pharr [225] qui est le plus utilisé.

Dans cette étude, la dureté constitue le paramètre d'intérêt. Celle-ci est donnée par la relation :

$$H = \frac{F_z \max}{A_p(h_c \max)}$$

Où  $F_z \max$  est la charge maximale appliquée et  $A_p(h_c)$  l'aire de contact projetée à la profondeur  $h_c$ .

Le paramètre  $h_c \max$  est une donnée relativement complexe à déterminer car il dépend du déplacement élastique de la surface  $h_s \max$  [226]:

$$h_c \max = h_{\max} + h_s \max$$

Avec

$$h_s \max = \varepsilon * \frac{F_z \max}{S_i}$$

Où la valeur de  $h_{\max}$  est la profondeur mesurée,  $S_i$  la rigidité du contact échantillon-pointe et  $\varepsilon$  le facteur d'interception. Ce dernier vaut 0.72 pour les pointes coniques de révolution et 0.75 pour les cônes pyramidaux (Berkovich).

L'aire de contact projetée  $A_p$  varie en fonction de la profondeur de contact  $h_c$  entre la surface et l'indenteur :

$$A_p = C_0 * h_c^2$$

Pour une pointe Berkovich réelle,  $A_p(h_c)$  est plus complexe en raison de l'arrondissement de la pointe. Cela doit être pris en compte, en particulier pour les petites indentations afin d'obtenir des résultats précis. C'est pourquoi une courbe de référence représentant l'aire projetée de la surface de contact en fonction de la profondeur de contact est établie à partir d'un échantillon de référence homogène du point de ses propriétés mécaniques, le verre de silice.

De plus, pour les petites indentations, il est nécessaire de multiplier les analyses afin de minimiser le risque d'erreurs. Ainsi, les échantillons analysés lors de cette étude concernent un nombre d'indentations croissant au fur et à mesure que l'essai se fait proche de la surface. Entre 200 nm et 1  $\mu\text{m}$  de profondeur, 20 essais ont été effectués. Entre 1 et 2  $\mu\text{m}$ , les résultats obtenus ont été moyennés sur 15 essais.

# Chapitre 3 : Caractérisation des alliages Fe-Ni avant et après irradiations aux particules lourdes et légères

Ce chapitre porte sur la caractérisation des alliages Fe3%Ni et, dans une moindre mesure, Fe1%Ni, irradiés aux particules lourdes (ions Fe) et légères (ions H<sup>+</sup> et électrons). Les amas de défauts ponctuels et de soluté sont caractérisés respectivement par TEM et APT. La corrélation de position entre ces deux types de défauts (soluté ségrégué sur les boucles de dislocation) est également mise en évidence par STEM/EDS et STEM/EELS.

La démarche entreprise durant cette thèse nécessite, en premier lieu, de vérifier l'état microstructural et chimique des matériaux d'intérêt à l'état de réception. Pour cela, des expériences de Microscopie Electronique à Balayage (SEM), de Microscopie Electronique en Transmission (MET) et de Sonde Atomique Tomographique (SAT) ont été réalisées, tel que décrit dans le chapitre 2.

Les résultats relatifs aux effets de flux sont ensuite présentés dans l'alliage Fe3%Ni après deux irradiations aux ions : à fort et faible flux, à la même température de 400°C. Une troisième partie est dédiée au lien potentiel entre différence de flux et température, où cette dernière pourrait faire office de paramètre à ajuster de manière à obtenir, d'une part une microstructure identique, d'autre part une même intensité de ségrégation du soluté sur les puits de défauts ponctuels, dans deux conditions de flux différentes.

Les résultats obtenus dans l'alliage Fe1%Ni irradié aux ions lourds, à faible flux, sont également exposés afin d'estimer l'effet de la teneur en Ni sur l'évolution des défauts d'irradiation, en prenant comme référence de comparaison l'alliage Fe3%Ni irradié dans les mêmes conditions (irradiation à faible flux).

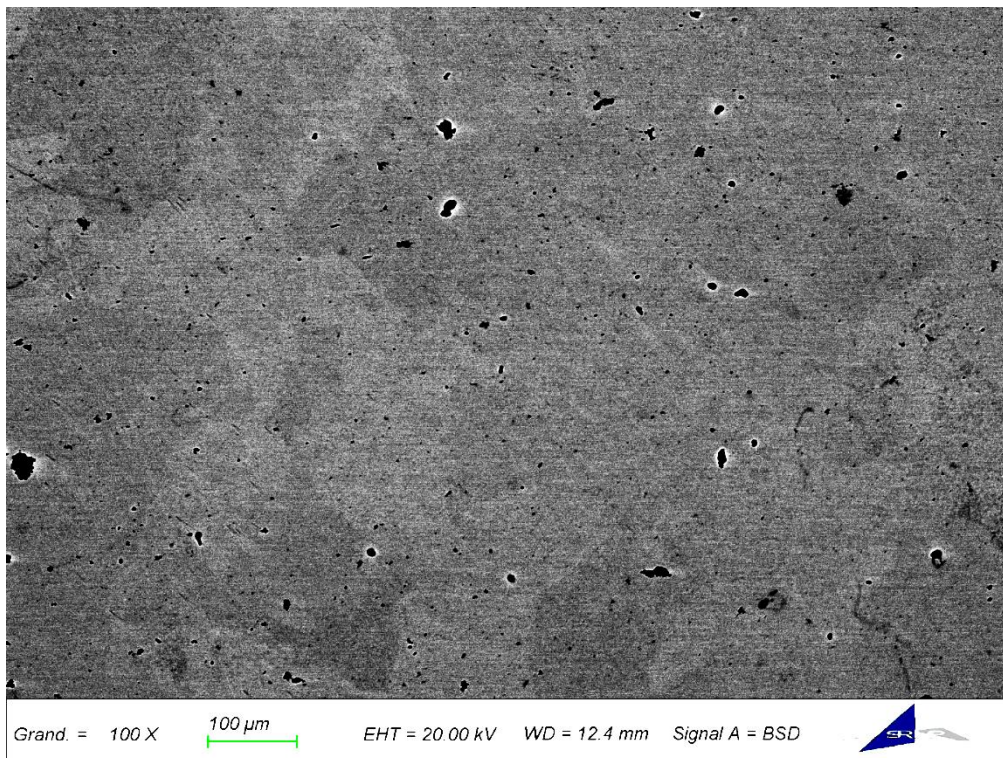
Une dernière partie est consacrée aux cascades de déplacement dont les effets sont étudiés au travers d'irradiations aux particules légères (protons et électrons).

## 3.1 Alliages Fe-Ni non irradiés

### 3.1.1 Alliage Fe3%Ni

#### 3.1.1.1 Microscopie Electronique à Balayage (SEM)

Des observations effectuées à l'aide du Microscope Electronique à Balayage (SEM, ZEISS 1525 équipé d'une colonne GEMINI), ont été effectuées en vue de vérifier la taille des grains constitutifs de l'alliage Fe3%Ni à l'état de réception. La Fig. 76 montre une image prise à l'aide d'électrons rétrodiffusés, ayant subi des interactions élastiques. Bien que le détecteur d'électrons rétrodiffusés soit généralement utilisé pour distinguer les zones selon leur composition chimique, c'est-à-dire selon le numéro atomique Z des atomes, ce détecteur a permis de discriminer les différentes zones présentes ici selon l'orientation cristallographique des grains.



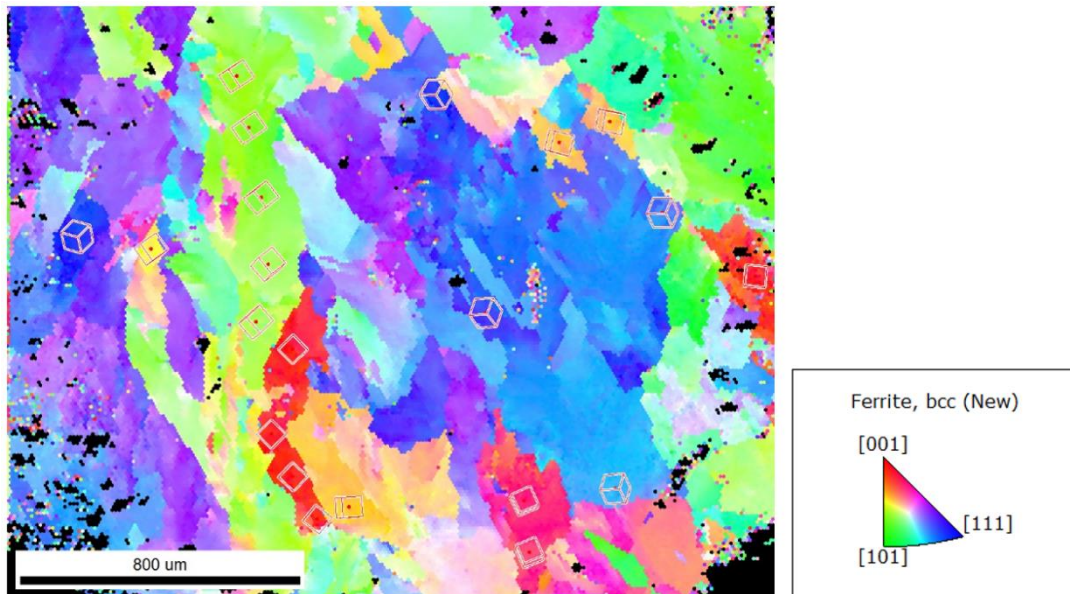
**Figure 76 :** Image SEM, en électrons rétrodiffusés, d'une pastille de diamètre 3 mm et d'épaisseur 100 μm, de l'échantillon Fe3%Ni non irradié, à l'état de réception.

Des analyses EBSD (Electron Back Scattered Diffraction) ont également été réalisées sur ce même échantillon, à l'aide du détecteur EBSD localisé dans le SEM double-faisceau : FIB (Ecole Centrale de Paris, ECP). Le logiciel utilisé pour la détermination de l'orientation des grains constitutifs de l'échantillon est EDAX OIM. Une fois la cartographie acquise, il est possible de repérer, sur chaque grain, l'orientation du cube (maille cubique centrée : Fer alpha). Ce protocole permet d'obtenir des

informations indispensables au prélèvement de lames TEM par FIB orientées selon un plan cristallographique particulier. Dans cette étude, des pointes APT ont été prélevées depuis un grain orienté selon une direction de type  $\langle 111 \rangle$  de l'échantillon Fe3%Ni irradié à faible flux. Ce point est détaillé dans le chapitre 3, section 3.2.2.4.

Par convention, les grains orientés selon la direction  $\langle 100 \rangle$  sont représentés en rouge tandis que les grains orientés selon la direction  $\langle 110 \rangle$  le sont en vert et les grains orientés selon la direction  $\langle 111 \rangle$  en bleu (selon z).

La figure ci-dessous montre l'aspect des grains dans l'échantillon Fe3%Ni.



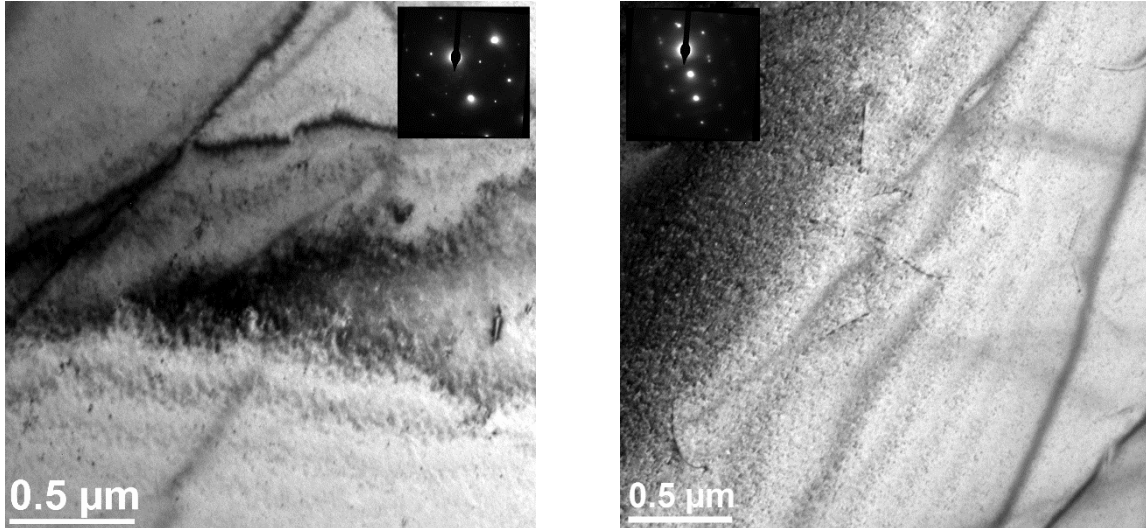
**Figure 77** : Cartographie EBSD de l'échantillon Fe3%Ni, où les cubes indiqués sur les grains représentent l'orientation de la maille cubique centrée.

En considérant les images présentées ci-dessus, la taille des grains présents dans cet échantillon est de  $420 \pm 100 \mu\text{m}$ , où l'incertitude correspond à la dispersion en taille des neuf grains dont la dimension la plus importante a été mesurée.

### 3.1.1.2 Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Les analyses TEM présentées ci-dessous ont été réalisées dans le but de quantifier la densité de lignes de dislocation.

La Fig. 78 présente l'échantillon de Fe3%Ni dont les images ont été utilisées dans la détermination de la densité de lignes de dislocation. La méthode des intercepts a été appliquée et a permis de quantifier la densité de lignes à  $3.8 \pm 0.8 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ .

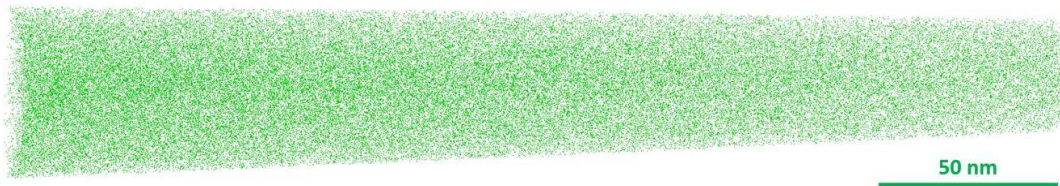


**Figure 78** : Images TEM de l'échantillon Fe3%Ni non irradié, électropoli, à un grandissement, à gauche : de 25500, près d'un axe de zone de type  $\{113\}$ , à droite : de 22000, à tilt 0.

### 3.1.1.3 Analyses chimiques par Sonde Atomique Tomographique (SAT)

La caractérisation par APT a été réalisée à l'aide d'une LEAP 4000X HR. Le traitement des données issues de ces analyses a été réalisé avec le logiciel GPM 3D Soft développé par le GPM de Rouen, après que le volume ait été reconstruit à l'aide du logiciel IVAS 3.6.8 (CAMECA).

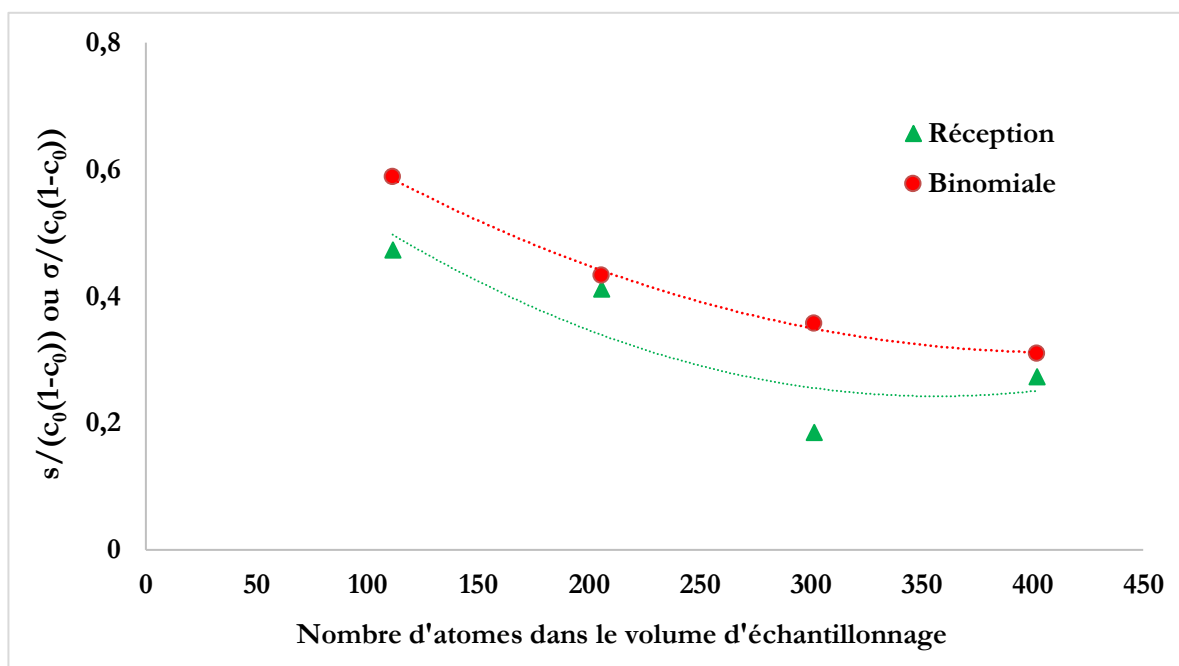
Le but de cette démarche est de s'assurer qu'à cette teneur en Ni, l'alliage est sous-saturé, c'est-à-dire que les atomes de Ni sont répartis de manière homogène dans le volume. La Fig. 79 présente l'un des volumes analysés, contenant 28.8 millions d'atomes détectés, où aucune variation de concentration n'est observée.



**Figure 79** : Reconstruction 3D d'une pointe de APT, 50 x 50 x 300 nm<sup>2</sup> (28.8 Mat), extraite de l'échantillon Fe3%Ni non irradié.

Afin de s'assurer de la répartition aléatoire des atomes de Ni dans la matrice de Fe, leur distribution est comparée à la distribution binomiale selon la procédure explicitée en chapitre 2, section 2.6.3.5 et proposée par Thuvander et al. [227].





**Figure 80** : Comparaison de la largeur de la distribution de concentration des atomes de Ni expérimentale (Réception, en vert) dans l'alliage Fe3%Ni à l'état de réception et la largeur de la distribution binomiale (Binomiale, en rouge) en fonction du volume d'échantillonnage. Les valeurs de (s) et (σ) sont normées par la concentration nominale de l'alliage C<sub>0</sub>.

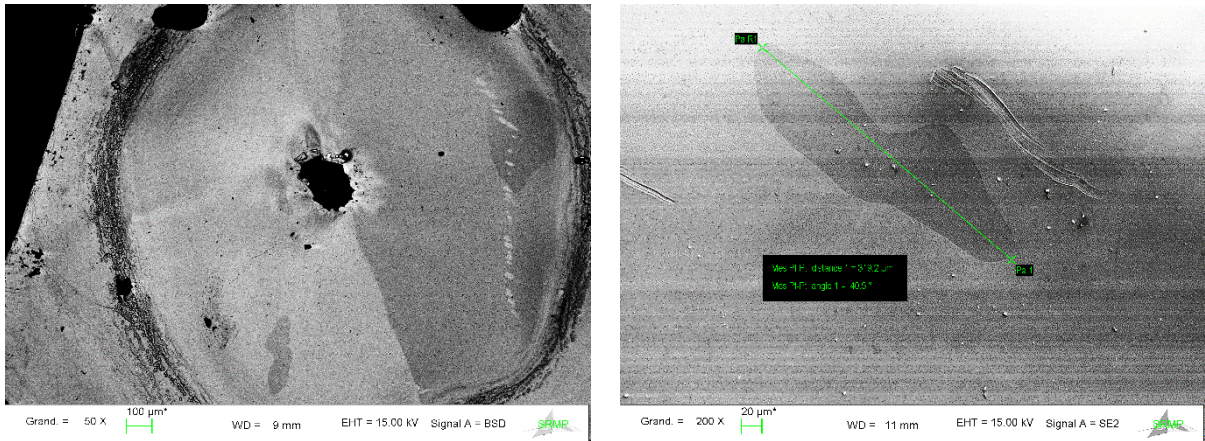
La Fig. 80 montre que la courbe correspondant à la largeur de la distribution de fréquence (Réception, en vert) déterminée par  $s/(C_0(1-C_0))$  est proche et en-dessous de la courbe binomiale (Binomiale, en rouge) déterminée en appliquant la relation  $\sigma/(C_0(1-C_0))$ . La distribution des atomes de Ni peut donc être considérée comme aléatoire. La répartition du Ni est donc homogène, et présenterait même une tendance à l'ordre dans la phase  $\alpha$ .

### 3.1.2 Alliage Fe1%Ni

Dans cet alliage, seules des analyses microstructurales par SEM et par TEM ont été menées, afin de vérifier les caractéristiques des matériaux envoyés par le fournisseur et s'assurer qu'ils présentent une microstructure typique de celles de matériaux recuits (grand taille de grains et faible densité de dislocation). En considérant les résultats obtenus par APT dans l'alliage Fe3%Ni, il a été admis qu'un même résultat serait obtenu dans le matériau allié à 1%. En effet, cet alliage a subi le même procédé d'élaboration et le caractère sous-saturé y plus marqué : le Ni est réparti de manière homogène dans la matrice de Fe.

#### 3.1.2.1 Microscopie Electronique à Balayage (SEM)

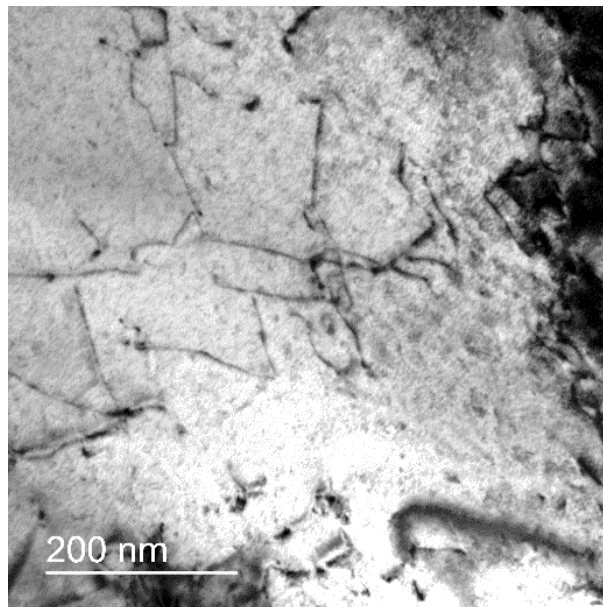
Un SEM (ZEISS 1525 équipé d'une colonne GEMINI) a été utilisé pour obtenir des images de l'échantillon de Fe1%Ni afin d'en déterminer la taille moyenne de grains (Fig. 81). Celle-ci est supérieure à 1 μm. Le plus petit grain observé rend compte d'une dimension de 319 μm.



**Figure 81** : Images SEM d'une pastille percée par polissage électrolytique de diamètre 3 mm et d'épaisseur 100 μm, de l'échantillon Fe1%Ni non irradié, à l'état de réception ; à gauche : en électrons rétrodiffusés, à droite : en électrons secondaires.

### 3.1.2.2 Microscopie Electronique en Transmission (MET)

La densité de lignes de dislocation a été estimée par TEM (Fig. 82) à l'aide de la méthode des intercepts. La densité de lignes est estimée à  $81.9 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ .



**Figure 82** : Image TEM de l'échantillon Fe1%Ni non irradié à un grandissement de 89000. Aucune condition de diffraction particulière n'a été choisie. L'image a été prise à tilt 0.

### 3.1.3 Bilan

Les matériaux d'étude présentent donc bien une microstructure typique de matériaux recuits : grands grains et faible densité de dislocations. Ils sont également bien ferritiques et sous-saturés :

aucune tendance à la démixtion n'a été mise en évidence. Ces observations sont en accord avec le diagramme de phase Fe-Ni présenté en chapitre 1, section 1.3.1.

## 3.2 Irradiations aux ions lourds de l'alliage Fe3%Ni

Cette section est consacrée à l'étude des effets de flux sur le dommage d'irradiation dans l'alliage Fe3%Ni. Ceux-ci sont évalués à l'aide de deux campagnes d'irradiation dites à fort et faible flux.

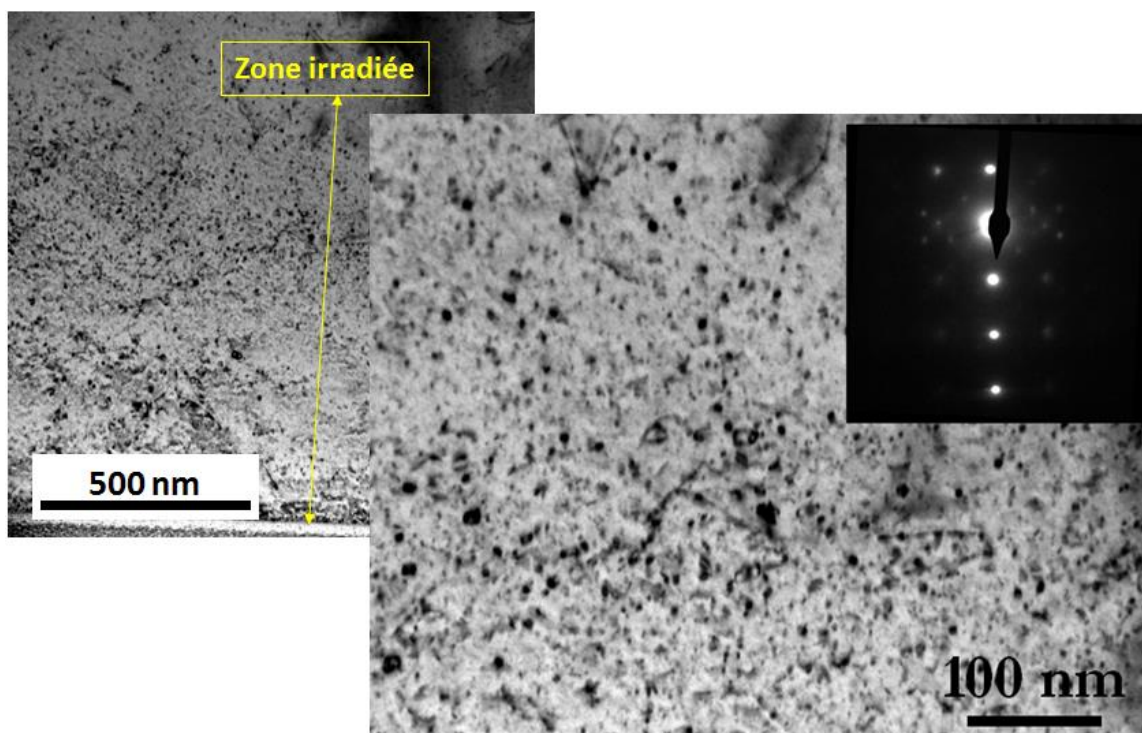
### 3.2.1 Irradiation aux ions lourds à fort flux

L'alliage **Fe3%Ni** a été irradié à fort flux, aux ions  $\text{Fe}^{3+}$  de 2 MeV à une température de 400°C. Il a été caractérisé par TEM, STEM/EDS et APT. Le dommage s'étend jusqu'à 700 nm et évolue fortement avec la profondeur. Les résultats sont présentés ci-dessous.

#### 3.2.1.1 Analyses par TEM

L'analyse microstructurale de l'échantillon de Fe3%Ni irradié à fort flux a révélé la présence de petites boucles de dislocation en forte densité.

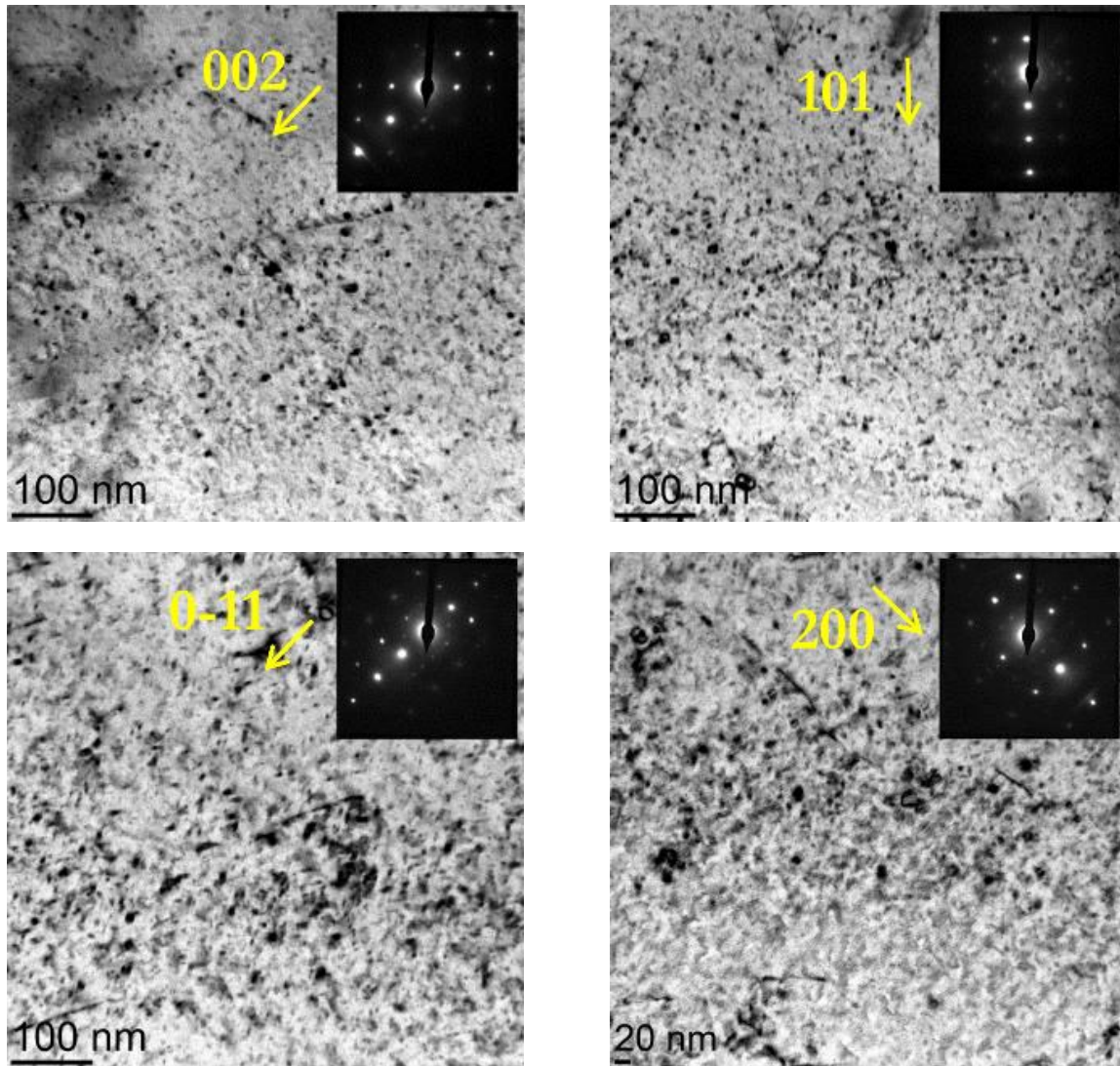
Les images prises de cet échantillon sont présentées en Figs. 83 et Fig. 84, où les différentes conditions de diffraction sont également détaillées.



**Figure 83** : Boucles de dislocation formées dans le Fe3%Ni irradié à fort flux, visibles depuis la surface de l'échantillon jusqu'au pic de dommage. La zone irradiée est indiquée en jaune.

Comme mentionné dans le chapitre 1, deux types de boucles parfaites se forment dans les matériaux ferritiques: les boucles de type  $a_0\langle 100 \rangle$  et celles de type  $\frac{1}{2}a_0\langle 111 \rangle$ .

Les analyses effectuées au TEM concernent les axes de zones (010), avec les deux vecteurs de diffraction  $\mathbf{g} = [002]$ ,  $\mathbf{g} = [101]$ ; et (011), avec  $\mathbf{g} = [0-11]$  et  $\mathbf{g} = [200]$ .



**Figure 84 :** Boucles de dislocation formées dans le Fe3%Ni irradié à fort flux, à une profondeur située entre 500 et 700 nm, correspondant à un flux moyen de  $9.3 \pm 2.3 \times 10^{-4}$  dpa.s<sup>-1</sup>, et à un dommage moyen de  $2.3 \pm 0.6$  dpa, (a) en axe de zone {010} g 002, (b) en axe de zone {010} g 101, (c) en axe de zone {011} g 0-11 et (d) en axe de zone {011} g 200. Les vecteurs de diffraction sont indiqués en jaune sur chaque image.

**Tableau 4 :** Critère d'invisibilité appliqué à l'échantillon Fe3%Ni irradié à fort flux. Les lettres I et V désignent respectivement le caractère Invisible ou Visible de la boucle de dislocation considérée.

Vecteur de Burgers b	Vecteurs de diffraction g				
	Axe de zone {010}		Axe de zone {011}		
	002	101	0-11	200	
Type <100>	100	I	V	I	V
	010	I	I	V	I
	001	V	V	V	I
Type 1/2 <111>	111	V	V	I	V
	-111	V	I	I	V
	1-11	V	V	V	V
	11-1	V	I	V	V

Cependant, en raison de leur faible taille et de leur forte densité, les boucles ont été difficilement distinguables d'une image à l'autre. La proportion des boucles selon leur vecteur de Burgers a donc été déterminée en résolvant un système d'équations basées sur le critère d'invisibilité. En effet, en considérant les données du tableau 4, et en émettant l'hypothèse que chaque famille se forme dans les mêmes proportions pour chaque type de boucles, il est possible de poser les équations ci-dessous, tel que dans le travail réalisé par A. Prokhodtseva et al. [228], où  $d_{100}$  est la densité totale de boucles de type  $\langle 100 \rangle$ ,  $d_{111}$  la densité totale de boucles de type  $\langle 111 \rangle$  et A, B, C et D représentent la densité de boucles visibles décomptées dans chaque condition de diffraction :

Si  $\mathbf{g} = [002]$  alors :

**Équation 1 :**

$$\frac{1}{3}d_{100} + d_{111} = A = 1.33 * 10^{22}m^{-3}$$

Si  $\mathbf{g} = [101]$ , alors :

**Équation 2 :**

$$\frac{2}{3}d_{100} + \frac{1}{2}d_{111} = B = 1.97 * 10^{22}m^{-3}$$

Si  $\mathbf{g} = [0-11]$  alors :

**Équation 3 :**

$$\frac{2}{3}d_{100} + \frac{1}{2}d_{111} = C = 1.38 * 10^{22}m^{-3}$$

Si  $\mathbf{g} = [200]$ , alors:

**Équation 4 :**

$$\frac{1}{3}d_{100} + d_{111} = D = 8.0 * 10^{21}m^{-3}$$

En moyennant les équations (1) et (4), ainsi que les équations (2) et (4), le système devient :

**Équation 5 :**

$$\frac{1}{3}d_{100} + d_{111} = A = 1.07 * 10^{22}m^{-3}$$

**Équation 6 :**

$$\frac{2}{3}d_{100} + \frac{1}{2}d_{111} = B = 1.68 * 10^{22}m^{-3}$$

Les densités et proportions obtenues sont présentées dans le tableau ci-dessous :

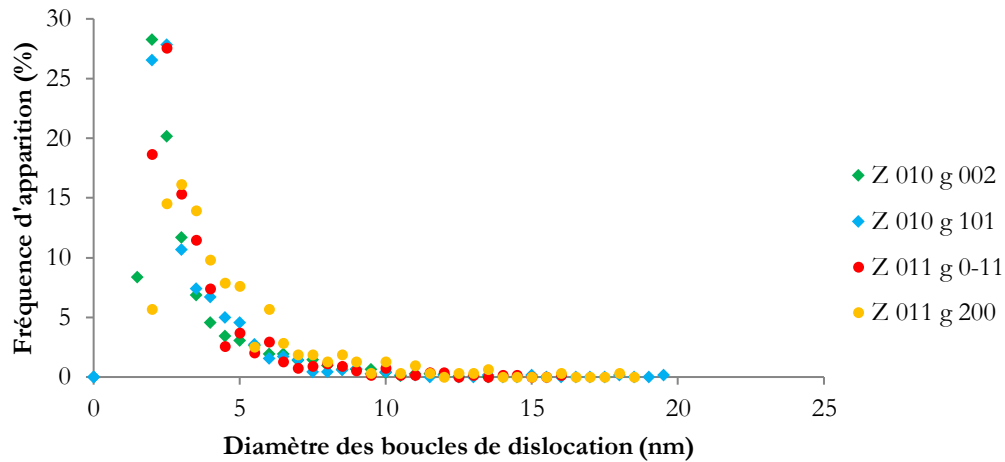
**Tableau 5 :** Densités et proportions de boucles de dislocation selon leur vecteur de Burgers, dans l'échantillon Fe3%Ni irradié à fort flux.

Densité de boucles <100> (m <sup>-3</sup> )	Densité de boucles ½ <111> (m <sup>-3</sup> )	Proportion de boucles <100> (%)	Proportion de boucles ½ <111> (%)
2.28 x 10 <sup>22</sup>	0.31 x 10 <sup>22</sup>	88	12

Il y a donc une majorité de boucles de type <100>. Le diamètre moyen est de  $2.8 \pm 1$  nm, où l'incertitude est représentative de la dispersion des mesures obtenues et non de la précision sur la mesure elle-même.

La Fig. 85 présente la distribution en taille des boucles de dislocation dans les différentes conditions d'analyse. En raison de l'impossibilité d'observer les boucles de taille inférieure à  $\sim 1.5$  nm par TEM conventionnelle, le diamètre minimal a été fixé à cette valeur. Les boucles de taille inférieure à 1.5 nm sont suspectées être bien plus nombreuses et de suivre la tendance exponentielle des courbes présentées ci-dessous :

## Fréquence d'apparition des boucles de dislocation dans différentes orientations (%)



**Figure 85 :** Distributions en taille, pour différentes conditions de diffraction, des boucles de dislocation obtenues dans l'échantillon de Fe<sub>3</sub>%Ni, à une profondeur située entre 500 et 700 nm, correspondant à un flux moyen de  $9.3 \pm 2.3 \times 10^{-4}$  dpa.s<sup>-1</sup>, et à un dommage moyen de  $2.3 \pm 0.6$  dpa. Les conditions de diffraction correspondant à chaque mesure sont détaillées à droite des graphes.

Ces boucles ont fait l'objet d'analyses élémentaires afin de déterminer un quelconque effet du champ de contrainte sur la distribution du Ni dans ce matériau après irradiation. En effet, le gradient de champ de déformation (dilatation) existant de part et d'autre de la boucle de dislocation induit non seulement un flux d'interstitiels vers l'objet, lui en compression, mais aussi un flux de soluté permettant de réduire l'énergie de formation [229]–[232]. Les résultats sont présentés ci-après.

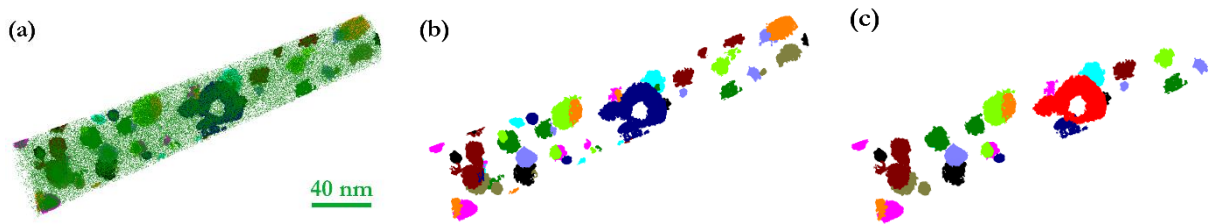
### 3.2.1.2 Analyses par APT

En analysant l'échantillon à différentes profondeurs, deux conditions de flux, et par conséquent de dose, ont été étudiées. Les résultats sont reportés ci-dessous :

- Entre 200 et 460 nm

A une profondeur de 200 nm, le taux de dommage est égal à  $5.2 \pm 1.3 \times 10^{-4}$  dpa.s<sup>-1</sup> et le dommage à  $1.2 \pm 0.3$  dpa. Cette valeur a été choisie intentionnellement de manière à être suffisamment loin de la surface et du pic de dommage. Une image de la pointe obtenue, contenant 16 millions d'atomes détectés, est présentée ci-dessous (Fig. 86).

Un grand nombre d'amas de Ni se trouvent sur le bord et n'ont pas été considérés pour les mesures de taille et de concentration. Les Figs. 86.b et 86.c montrent l'étape de sélection des amas selon leur emplacement dans la pointe.



**Figure 86 :** Reconstruction 3D d'un volume de  $50 \times 50 \times 260 \text{ nm}^3$  (16 Mat) d'une des analyses de l'échantillon Fe3%Ni après irradiation à fort flux, à une profondeur de 200 nm. L'image (c) correspond à l'image (b) après avoir supprimé les amas de Ni se trouvant sur le bord de la pointe.

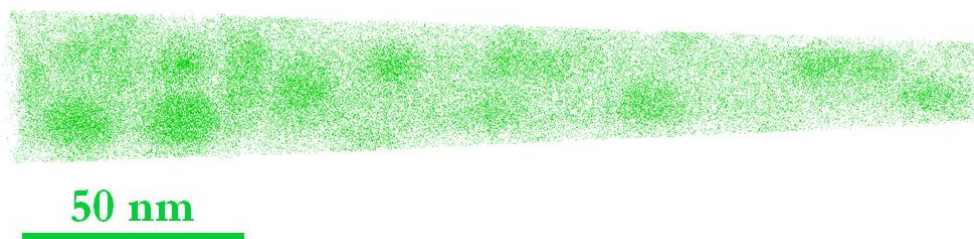
Les caractéristiques propres aux amas détectés dans ces conditions d'irradiation sont présentées dans le tableau ci-dessous :

**Tableau 6 :** Caractéristiques relatives aux amas détectés dans les pointes de APT prélevées de l'échantillon Fe3%Ni irradié à fort flux, à une profondeur de 200 nm. L'incertitude donnée sur la mesure du diamètre moyen correspond à la dispersion des valeurs.

Données	Valeurs
Diamètre moyen (nm)	$9.8 \pm 2.9$ (dispersion)
Densité moyenne ( $\text{m}^{-3}$ )	$1.4 \pm 0.2 \times 10^{23}$
Teneur moyenne en Ni (at.%)	$17.0 \pm 0.3$

- Entre 400 et 650 nm

La profondeur à laquelle correspond l'extraction de la présente pointe est associée au pic de dommage, où les cascades de déplacement sont plus compactes et la présence des interstitiels injectés susceptible de biaiser les résultats. Les conditions de taux de dommage et de dommage concernées par cette analyse de 18 millions d'atomes détectés sont les suivantes :  $8.1 \pm 2.0 \times 10^{-4} \text{ dpa.s}^{-1}$  et  $2.0 \pm 0.5 \text{ dpa}$ . Ces valeurs correspondent à la profondeur d'extraction (400 nm).



**Figure 87 :** Reconstruction 3D d'un volume de  $60 \times 60 \times 250 \text{ nm}^3$  (18 Mat) d'une des analyses de l'échantillon Fe3%Ni après irradiation à fort flux.



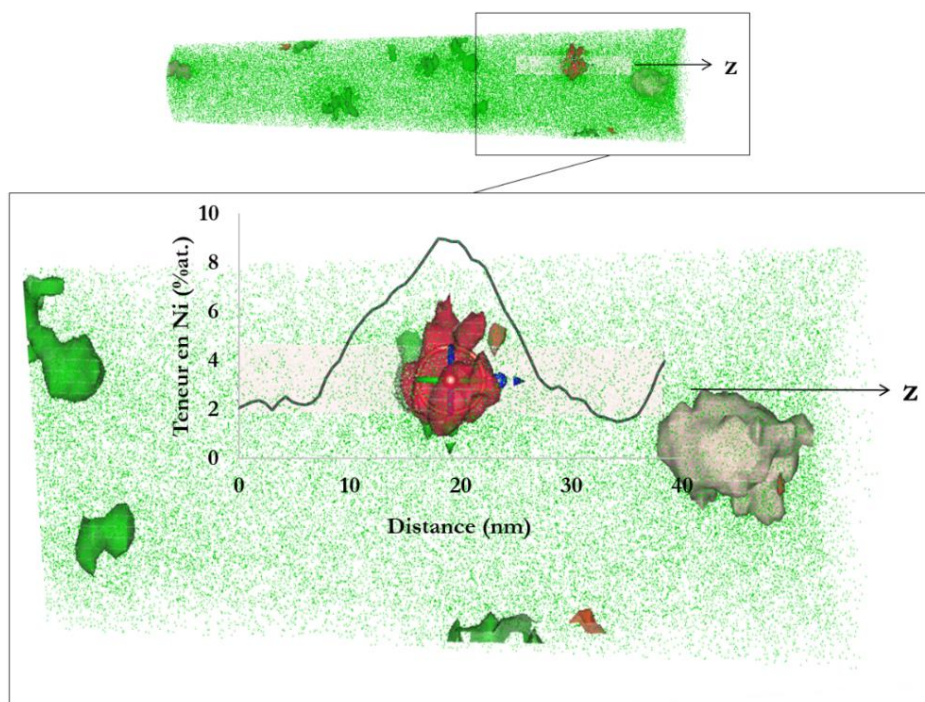
Les caractéristiques propres aux amas détectés dans ces conditions d’irradiation sont présentées dans le tableau ci-dessous :

**Tableau 7 :** Caractéristiques relatives aux amas détectés dans les pointes de APT prélevées de l’échantillon Fe3%Ni irradié à fort flux, à une profondeur de 400 nm. L’incertitude donnée sur la mesure du diamètre moyen correspond à la dispersion des valeurs.

Données	Données TEM	Valeurs
Diamètre moyen (nm)	$2.8 \pm 1$	$8.5 \pm 2.9$ (dispersion)
Densité moyenne ( $m^{-3}$ )	$2.6 \times 10^{22}$	$5.2 \pm 1.2 \times 10^{22}$
Teneur moyenne en Ni (at.%)	--	$13.2 \pm 0.3$

Les mesures de taille et de densité diffèrent légèrement des valeurs déterminées par TEM. En considérant que les amas de défauts ponctuels sont corrélés aux amas de Ni, ceci peut s’expliquer par le fait que, sur les images TEM, le champ de contraintes local associé aux boucles de dislocation est également visible : les boucles de dislocation paraissent donc plus grandes que ce qu’elles sont réellement. En termes de densité, la TEM conventionnelle ne permet pas d’observer les petites boucles de dislocation (d’un rayon inférieur à 1 nm). De plus, en fonction de la condition de diffraction choisie, au minimum 1/3 des boucles sont visibles : la densité mesurée est donc inférieure à ce qu’il en est réellement. En un mot, par TEM, la taille des amas de défauts ponctuels est surestimée par rapport à la taille des amas de soluté détectés par APT, tandis que leur densité est sous-estimée. L’APT permet d’obtenir des valeurs plus représentatives de la réalité mais ne concerne qu’un faible volume et donc, une faible statistique.

Dans le cas présent, cette tendance est respectée pour les mesures de densité mais pas de la taille : les boucles de dislocation sont plus petites que les amas de Mn. Cette observation pourrait trouver une explication dans la définition de l’interface dans l’étape de post-traitement par APT. En effet, cette manœuvre étant fortement dépendante de l’utilisateur, elle pourrait être à l’origine d’une surestimation importante de la taille de l’amas. Un exemple de profil de ségrégation est donné en Fig. 88.



**Figure 88** : Profil de ségrégation calculé dans le cas d'un amas de Ni dans l'alliage Fe3%Ni irradié à fort flux. La direction z suit la direction d'évaporation de la pointe.

La fraction atomique en Ni a été calculée de trois manières différentes. Ci-dessous sont présentées les valeurs relatives à chaque calcul.

**Tableau 8** : Fractions atomiques et volumique de Ni présent dans les amas détectés dans les volumes de APT dans l'échantillon Fe3%Ni après irradiation à fort flux, à une profondeur de 400 nm.

Fraction atomique en Ni dans les amas, rapportée aux atomes de Ni de la pointe	0.052 (5.2 %)
Fraction atomique en Ni dans les amas rapportée à tous les atomes de la pointe	0.0014 (0.1 %)
Fraction d'amas	0.011 (1.1 %)

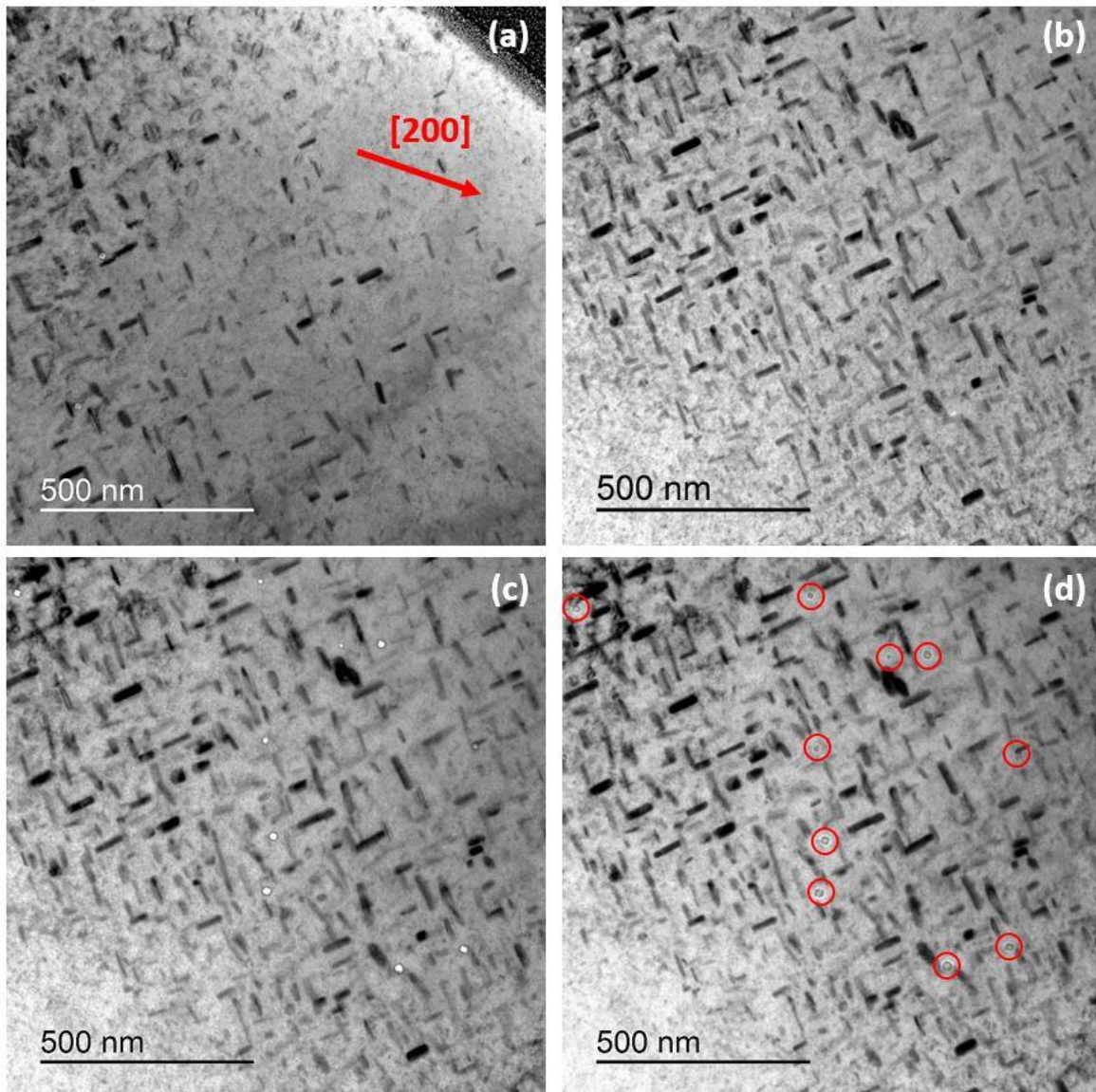
### 3.2.2 Irradiation aux ions lourds à faible flux

La seconde campagne d'irradiation aux ions lourds consiste à irradier l'alliage Fe3%Ni à **faible flux, aux ions Fe<sup>9+</sup> de 27 MeV à une température de 400°C**. Il a été caractérisé à l'aide de différentes techniques : TEM, HRTEM, STEM/EDS, STEM/EELS et APT. Les résultats sont présentés ci-dessous.

### 3.2.2.1 Analyses par TEM

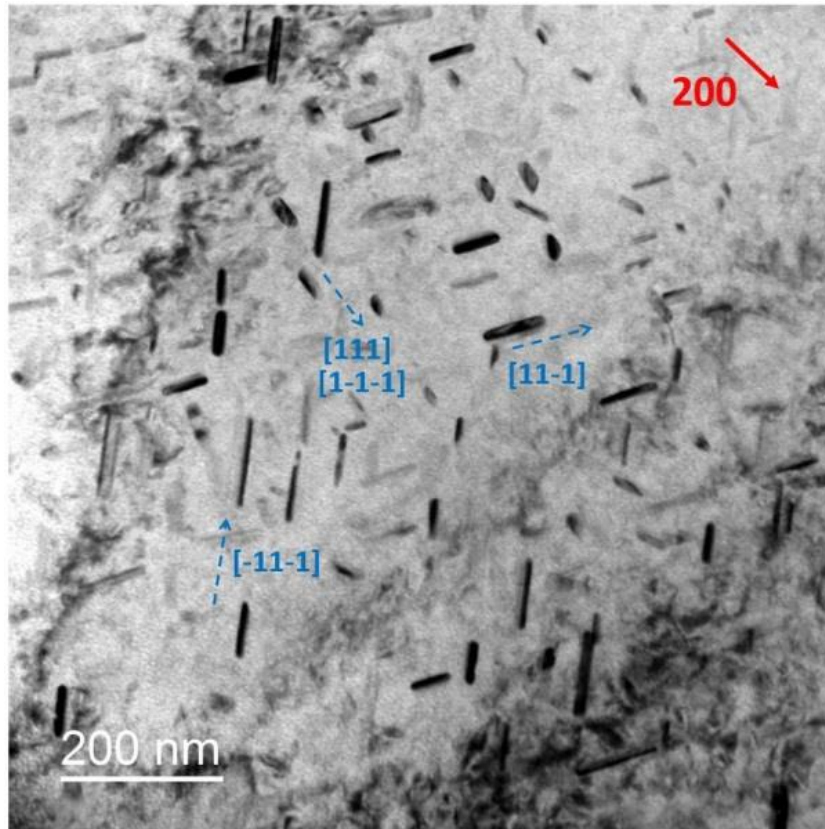
- Défauts microstructuraux présents :

L'analyse microstructurale de l'échantillon de Fe3%Ni irradié à faible flux a révélé la présence de boucles de dislocation, de cavités ainsi que d'objets présentant un contraste comparable à celui de précipités. La Fig. 89 présente des images TEM montrant ces trois types de défauts microstructuraux.



**Figure 89 :** Images TEM, en champ clair, de l'échantillon Fe3%Ni irradié à faible flux, près d'un axe de zone de type  $\{111\}$  selon  $g$  de type  $\langle 200 \rangle$  : (a) près de la surface, où des boucles de dislocation coexistent avec des précipités, la surface étant repérée par la couche de Platine visible en noir en haut à droite de l'image, (b) au pic de dommage, à  $\sim 3 \mu\text{m}$ , où des précipités en forte densité coexistent avec des cavités, (c) au pic de dommage en condition sous-focalisée ( $-9.4 \mu\text{m}$ ) montrant des cavités en blanc et (d) au pic de dommage (même zone) en condition sur-focalisée ( $+9.4 \mu\text{m}$ ) montrant des cavités en noir et entourées en rouge.

Ces précipités étant de forme allongée, leur direction dans le grain a été déterminée. Des images TEM ont été prises sur les trois axes de zone principaux, c'est-à-dire (001), (011) et (111). Elles ont ensuite été utilisées pour calculer la direction de la projection des précipités dans les trois conditions de diffraction, et ainsi déterminer leur orientation relativement à la matrice CC. Quatre directions ont ainsi été identifiées : [111], [1-1-1], [-11-1] and [11-1]. Par conséquent, ces précipités allongés sont orientés selon les quatre directions de type  $\langle 111 \rangle$  de la matrice CC (Figs. 90 et 91).



**Figure 90** : Image TEM prise en champ clair, près d'un axe de zone  $\{011\}$  suivant  $g=[200]$  (flèche rouge), à une profondeur de  $2.5 \mu\text{m}$  correspondant à un taux de dommage de  $3.0 \pm 0.8 \times 10^{-5} \text{ dpa.s}^{-1}$  et un dommage de  $4.9 \pm 1.3 \text{ dpa}$ . Chaque famille de précipité est indiquée en bleu près des précipités dont la direction correspond à leur projection dans le plan  $\{011\}$ .

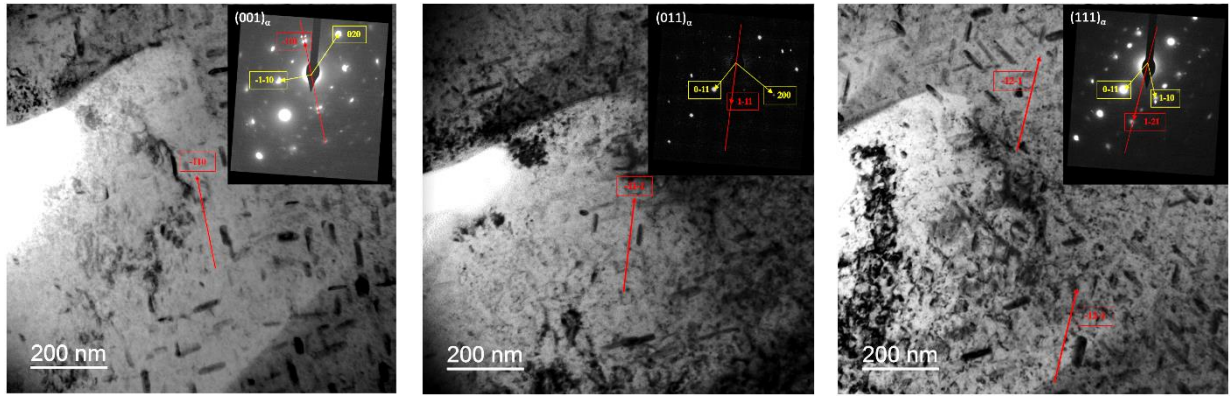
Ci-dessous est donné un exemple de la procédure appliquée, dans le cas de la famille [-11-1]. La Fig. 91 montre la démarche adoptée dans la détermination de la direction projetée de la famille d'intérêt selon les trois axes de zone.

Ainsi :

Dans le plan (001), cette famille de précipités se projette le long de la direction [-110].

Dans le plan (011), cette famille de précipités se projette le long de la direction [1-11].

Dans le plan (111), cette famille de précipités se projette le long de la direction [-12-1].



**Figure 91 :** Images TEM, en champ clair, de l'échantillon Fe3%Ni irradié à faible flux, prises en axes de zone : (gauche) : (001)<sub>α</sub> ; (milieu) : (011)<sub>α</sub> et (droite) : (111)<sub>α</sub> de la matrice α. Les projections de la famille de précipités ayant pour direction [-11-1] sont indiquées en rouge tandis que les vecteurs ayant servi à leur détermination sont indiqués en jaune sur les clichés de diffraction. Les images présentées contiennent un fort contraste dynamique étant donné qu'elles ont été prises très proches de l'axe de zone.

Afin de déterminer la direction dans le grain de cette famille de précipités, il est, dans un premier temps, nécessaire de déterminer la normale entre la projection et le pôle pour deux axes de zone différents, ici (001) et (011) :

Axe de zone (001) :

$$\begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \wedge \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

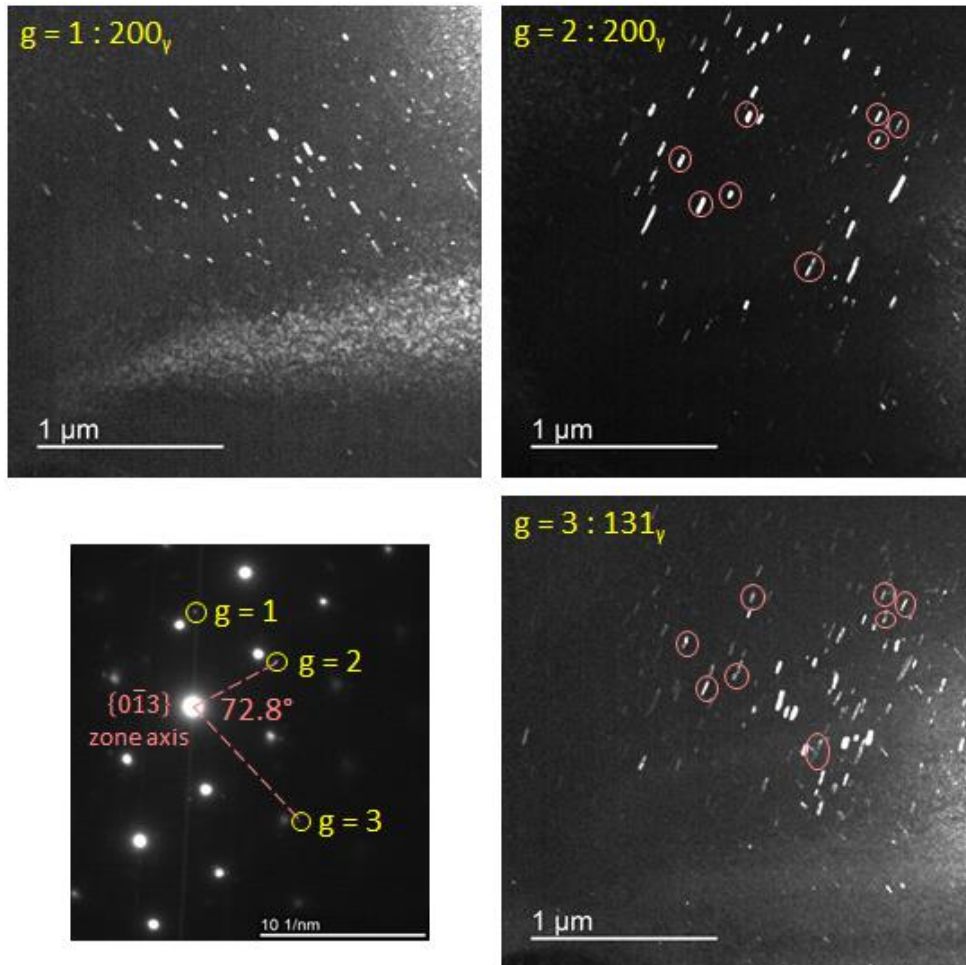
Axe de zone (011) :

$$\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} \wedge \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -2 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Par la suite, la normale du plan formé entre les deux vecteurs calculés précédemment donne instantanément la direction dans le grain du précipité, qui correspond à :

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \wedge \begin{pmatrix} -2 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Une étude plus fine de ces précipités par imagerie en champ sombre démontre qu'ils correspondent à des précipités de structure Cubique à Faces Centrées (CFC). Des images ont été prises en sélectionnant des taches de surstructure non associées à la matrice CC, en champ sombre, sont présentées sur la Fig. 92.



**Figure 92 :** Images TEM en champ sombre prises en axe de zone  $\{111\}$  et obtenues en sélectionnant trois réflexions (taches de diffraction 1, 2 et 3 indiquées et détaillées sur chaque image) et mettant en valeur différentes familles de précipités.

Il s'avère que chaque réflexion permet d'imager une famille de précipités orientés différemment selon la condition de diffraction sélectionnée. On en déduit que les précipités sont associés à ces réflexions (1, 2 et 3). Ces dernières correspondent aux vecteurs de diffraction  $\langle 200 \rangle$  et  $\langle 131 \rangle$  d'une phase  $\gamma$ , dont le paramètre de maille mesuré expérimentalement est de  $0.358 \pm 0.006$  nm, et qui pourrait être attribué à la phase  $\text{Fe}_{3\%}\text{Ni}$  (tableau 9). En effet, en émettant l'hypothèse que ces précipités ne peuvent être composés que de Fe et de Ni, le diagramme de phases binaire Fe-Ni a été pris comme référence afin de rechercher les phases pouvant s'y être formées sous irradiation. Trois composés existent : le composé  $\gamma\text{-Fe}_{3\%}\text{Ni}$  de structure  $L1_2$ , le composé  $\gamma\text{-FeNi}$  de structure  $L1_0$  et le composé  $\gamma\text{-FeNi}_3$  de structure  $L1_2$ , en plus de la phase  $\gamma$  désordonnée associée aux alliages Invar. Tous les cas envisagés correspondent à une structure cristalline cubique à faces centrées  $\gamma$ . Les distances inter-réticulaires ont été recherchées et sont exposées dans le tableau 9.

Par ailleurs, quelques précipités, encerclés en rouge sur la Fig. 92, sont visibles en conditions de diffraction 2 et 3. En d'autres termes, ils sont orientés tel que deux plans cristallographiques (correspondant aux directions 2 et 3) sont parallèles à la même direction cristallographique. Par conséquent, ils sont associés au même axe de zone. Il a ainsi été possible de mesurer l'angle entre les deux réflexions concernées (2 et 3). Celui-ci est égal à  $72.8^\circ$  et concorde avec la valeur théorique qui est de  $72.45^\circ$  en considérant un axe de zone de type  $\{0-13\}$  d'une maille CFC, confirmant ainsi leur structure cristalline  $\gamma$ .

Cependant, la matrice  $\alpha$  n'étant pas exactement en axe de zone  $\{111\}$ , il est possible que les mesures de distances inter-réticulaires et de l'angle (indiquant une relation d'orientation telle que les précipités  $\gamma$  sont en axe de zone  $\{0-13\}$ ) soient légèrement faussées. Ainsi, la détermination précise de la relation d'orientation entre les phases  $\alpha$  et  $\gamma$  présentes dans cet échantillon fait l'objet de la section 4.1.2.2, en HRTEM.

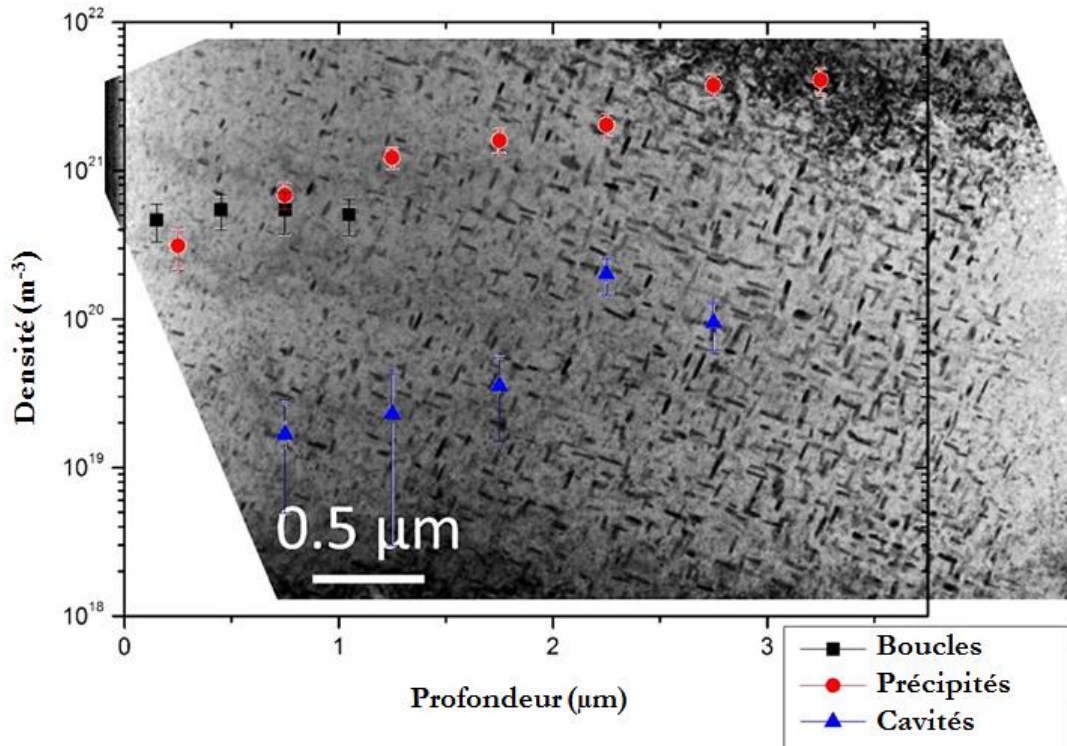
**Tableau 9 :** Données mentionnant le paramètre de maille correspondant aux phases pouvant se former dans le système binaire Fe-Ni. Les valeurs indiquées sont les valeurs données par Y. Mishin et al. [233].

Phase ordonnée ou désordonnée	Paramètre de maille (nm)
Précipités de cette étude	$0.358 \pm 0.006$ nm
$\gamma$ -Fe <sub>3</sub> Ni	0.3578
$\gamma$ -FeNi	0.3556 (c/a=1.007)
$\gamma$ -FeNi <sub>3</sub>	0.3545
Alliages Invar $\gamma$	Evolue avec la teneur en Ni

D'après le tableau 9, la valeur du paramètre de maille mesurée dans cette étude est proche de celle de la phase Fe<sub>3</sub>Ni. Compte tenu des différentes phases  $\gamma$  (de différentes teneurs en Ni) existant, seules les analyses chimiques permettraient de confirmer la nature de la phase formée sous irradiation. Ce point est détaillé dans les sections 4.1.2.3 et 4.1.2.4.

- Evolution de la microstructure d'irradiation avec la profondeur :

L'analyse par TEM de lames transverses élaborées par FIB a révélé une évolution de microstructure en fonction de la profondeur, c'est-à-dire, en fonction du taux de dommage et du dommage d'irradiation. En s'éloignant de la surface, le flux d'irradiation augmente, de la même manière que la densité de défauts induits par l'irradiation (boucles de dislocation, cavités et précipités  $\gamma$ ). Leur évolution, en termes de densité, en fonction de la profondeur, est présentée sur la Fig. 93.

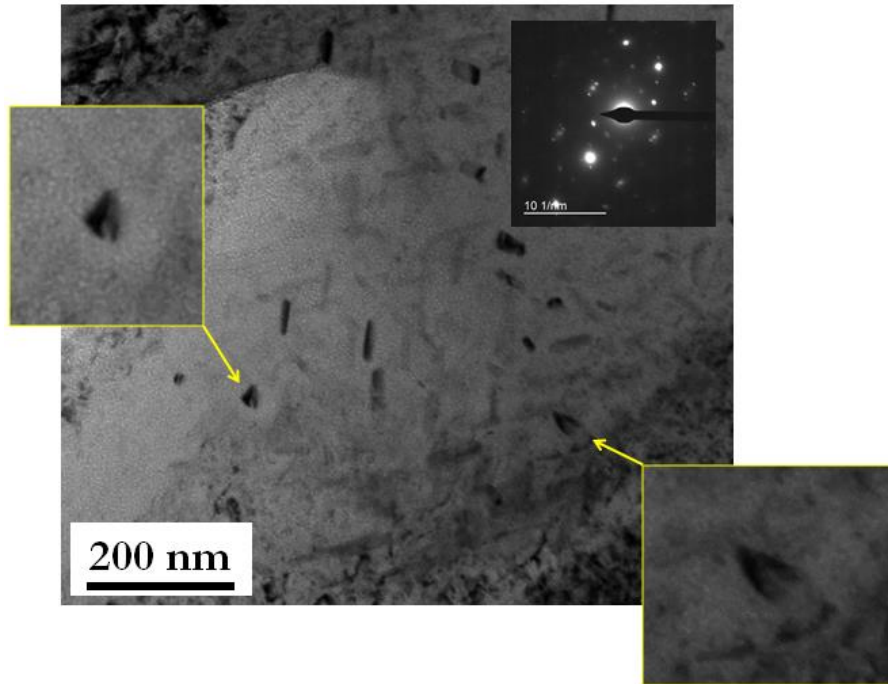


**Figure 93 :** Evolution de la microstructure (boucles de dislocation, précipités et cavités) en fonction de la profondeur irradiée, dans l'échantillon Fe3%Ni irradié à faible flux.

Près de la surface et jusqu'à  $\sim 1 \mu\text{m}$  où le dommage est de  $\sim 1.25 \text{ dpa}$ , des boucles de dislocation sont présentes et coexistent avec des précipités de petite taille ( $44 \pm 12 \text{ nm}$  de long et  $13 \pm 3 \text{ nm}$  de large, où les incertitudes représentent la dispersion des mesures et non la précision des mesures elles-mêmes) en densité  $1.2 \pm 0.2 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ . Au-delà de  $1 \mu\text{m}$ , les boucles de dislocation ne sont plus visibles tandis que la densité et la taille des précipités augmentent ( $\sim 60 \text{ nm}$  à  $1.5 \mu\text{m}$ ,  $1.2 \pm 0.3 \times 10^{-5} \text{ dpa.s}^{-1}$  et  $1.8 \pm 0.5 \text{ dpa}$ ;  $\sim 95 \text{ nm}$  à  $2.5 \mu\text{m}$ ,  $2.8 \pm 0.7 \times 10^{-5} \text{ dpa.s}^{-1}$  et  $4.6 \pm 1.2 \text{ dpa}$ ), de même que la densité de cavités. Une possible explication relative à ces observations est donnée dans le chapitre 5, en section 5.1.2.1.

Par ailleurs, des images prises en axe de zone de type  $\{111\}$ , permettant d'observer la section d'une famille (parmi les quatre) de précipités allongés montrent une forme triangulaire, telle que présenté sur la Fig. 94.





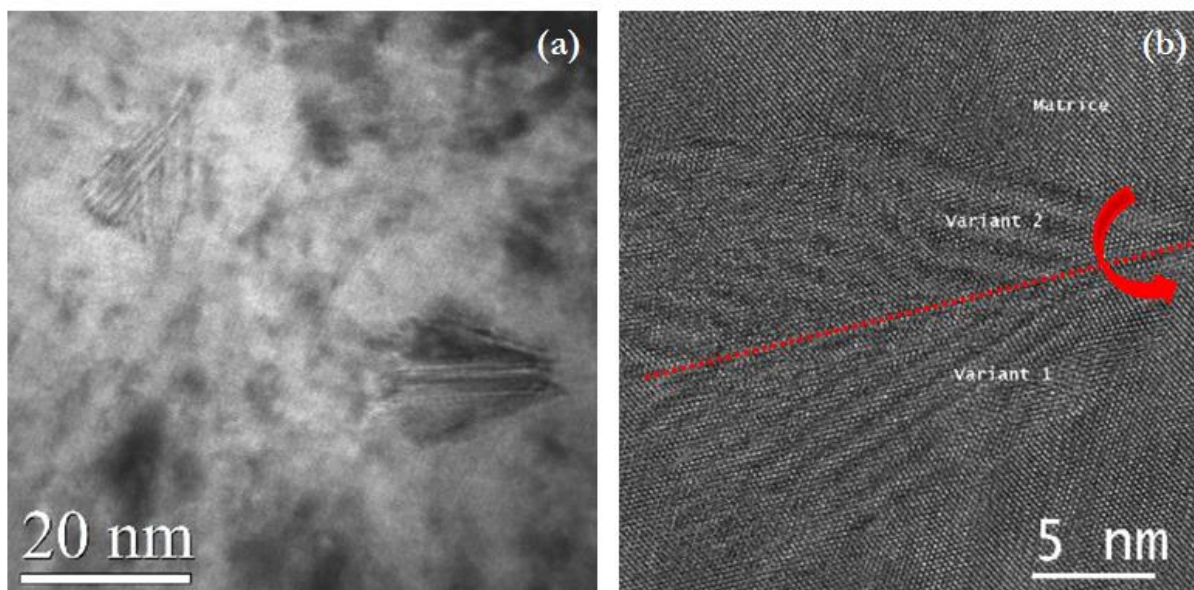
**Figure 94 :** Image TEM en champ clair prise en axe de zone  $\{111\}$  de l'échantillon Fe-3%Ni irradié à faible flux et mettant en valeur les quatre familles de précipités dont l'une parallèle au faisceau d'électrons et rendant compte de la section triangulaire des précipités.

Ces observations ont motivé les expériences de HRTEM présentées en section suivante.

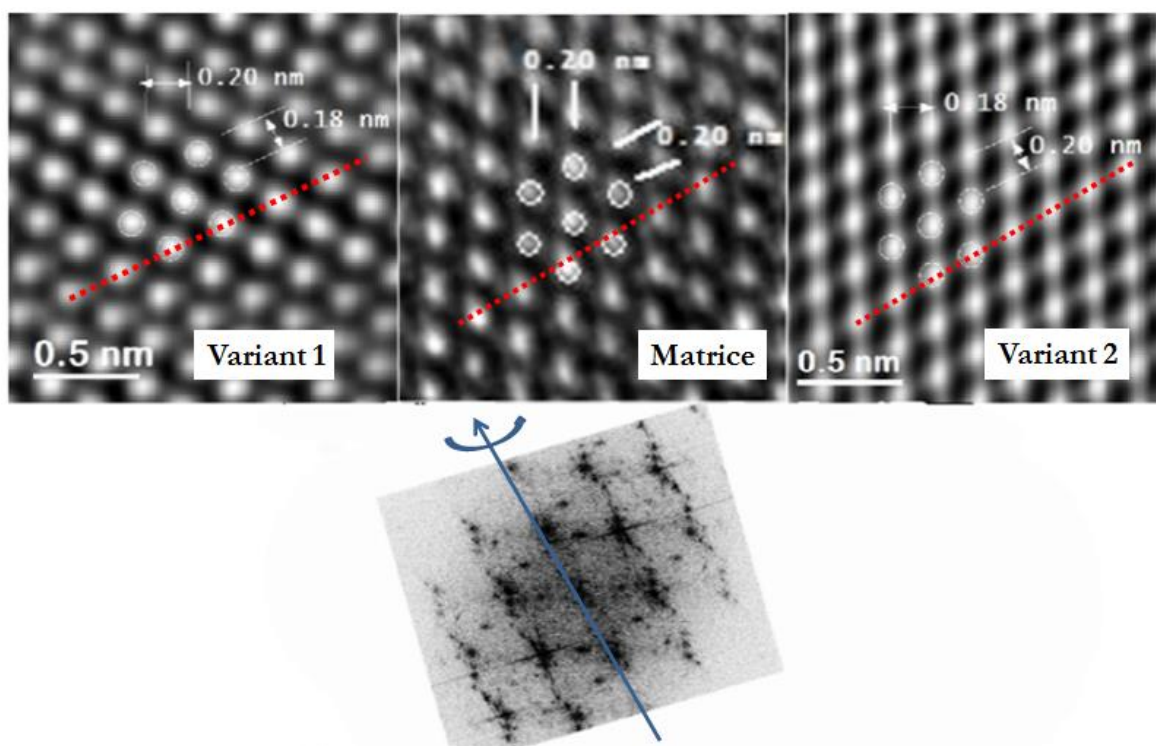
### 3.2.2.2 Analyses par HRTEM

Les précipités  $\gamma$  présentés dans la section précédente ont été étudiés par HRTEM. Comme décrit dans le chapitre 2, en section 2.2, les images ont été acquises sur un TEM Jeol ARM 200F doublement corrigé de l'Université de Nancy et sur un TEM Jeol 2010F localisé au DMN/SRMA (CEA de Saclay). Les échantillons ont été préparés sous forme de lame mince par FIB, de même que pour l'analyse par TEM conventionnelle. Toutes les images ont été acquises suivant un axe de zone de type  $\{111\}$  de la matrice  $\alpha$  de manière à ce qu'une des 4 familles de précipités allongés soit orientée parallèlement à l'axe de zone et ainsi en étudier la section, étant en forme de « papillon », tel que présenté en Fig. 94.

Deux précipités sont visibles sur la Fig. 95.a. Cette image montre également que ces précipités comportent chacun 2 variants et adoptent différentes orientations (pour une même famille). Un agrandissement est présenté sur la Fig. 95.b.



**Figure 95 :** Images prises en HRTEM en axe de zone  $\{111\}_\alpha$  de précipités  $\gamma$  de Fe-25%Ni orientés parallèlement au faisceau d'électrons et formés dans la matrice  $\alpha$  Fe3at.%Ni.



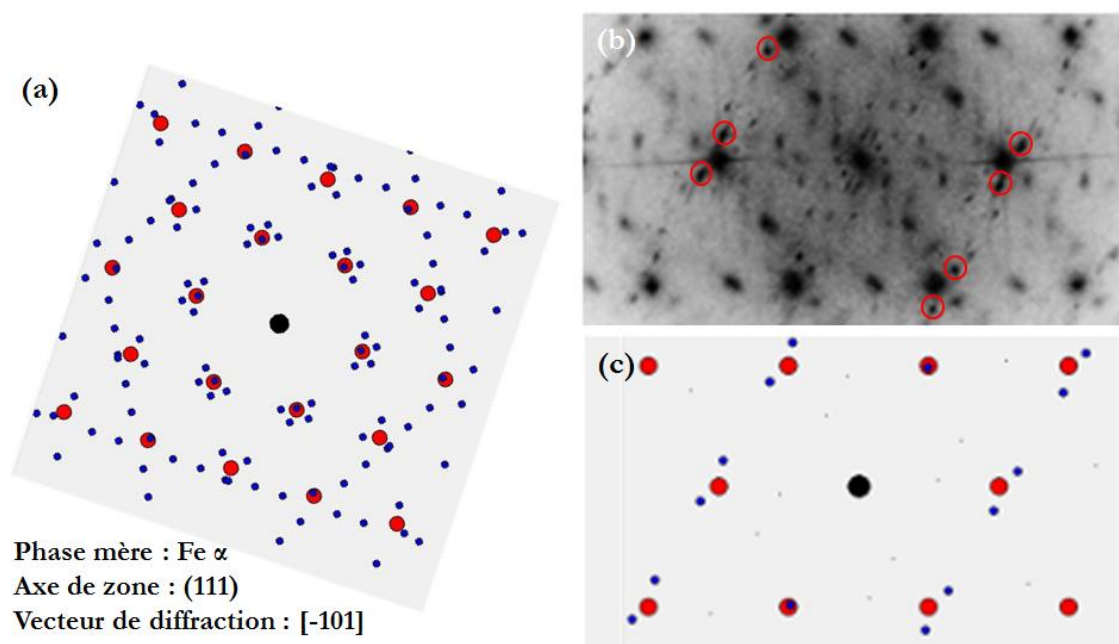
**Figure 96 :** Images situées au-dessus : Agrandissement des 2 variants et de la matrice présentés sur la figure 95.b. Image située en-dessous : Transformée de Fourier associée à l'image présentée en Fig. 95.b.

L'agrandissement présenté en Fig. 95.b démontre la présence d'une symétrie miroir le long de la direction  $\langle 111 \rangle$  indiquée en rouge. Les 2 variants sont donc en relation de maillage. Ces derniers, ainsi que la matrice, sont également imagés et agrandis sur la Fig 15.

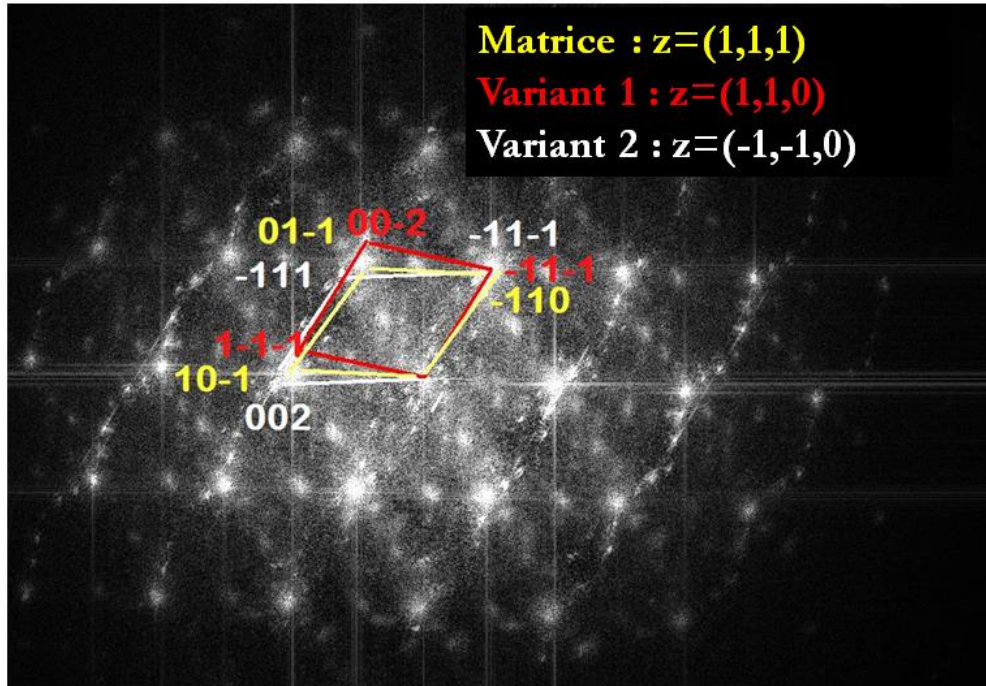
Les deux variants et la matrice ont des familles de plans parallèles telles que :  $\{101\}_\gamma // \{111\}_\alpha$ . Les deux variants sont donc orientés en respectant la relation de type Kurdjumov-Sachs (KS) [192], [234], [235] avec la matrice  $\alpha$ , c'est-à-dire :

- Les plans  $(111)_\gamma // (011)_\alpha$
- Les directions  $[10-1]_\gamma // [11-1]_\alpha$
- Les directions  $[-12-1]_\gamma // [-21-1]_\alpha$

Pour aller plus loin, le logiciel de simulation GenOVA a été utilisé [236]. Il permet de simuler l'ensemble des variants attendus lors d'une transformation de phase particulière et préalablement sélectionnée. Dans le cas de la transformation  $\alpha$ - $\gamma$  ( $Fe_\alpha$ - $Fe_\gamma$ ), la simulation du cliché de diffraction a été réalisée (Fig. 97.c) et comparée à l'image expérimentale (Fig. 97.b). Ainsi, parmi les 24 variants attendus (Fig. 97.a), deux sont compatibles avec l'expérience. Ils donnent lieu à des satellites autour des réflexions de type  $\langle 110 \rangle$  de la matrice  $\alpha$ . En se basant sur les indexations données par le logiciel GenOVA, il a été possible de conclure quant à l'orientation exacte de la matrice et des 2 variants qui sont respectivement en axe de zone  $(111)_\alpha$ ,  $(110)_\gamma$  et  $(-1-10)_\gamma$  (Fig. 98). Par ailleurs, il existe une direction commune entre les deux variants qui est  $[-11-1]_\gamma$  et qui est parallèle à la direction  $[-110]_\alpha$  de la matrice.



**Figure 97** : Image a : Simulation avec le logiciel GenOVA du cliché de diffraction attendu dans le cas de la transformation de phase  $Fe_\alpha$ - $Fe_\gamma$ , représentée avec les 24 variants possibles ; Image b : Transformée de Fourier expérimentale des précipités de l'image 95.a ; Image c : Simulation avec le logiciel GenOVA du cliché de diffraction attendu dans le cas de la transformation de phase  $Fe_\alpha$ - $Fe_\gamma$ , représentée avec les deux variants observés expérimentalement uniquement.



**Figure 98** : Cliché de diffraction expérimental associé à la Fig. 95.b et indexé à l'aide du logiciel GenOVA.

Le logiciel GenOVA permet également de simuler le cliché de diffraction associé à une phase considérée comme ordonnée ou désordonnée. Il a ainsi été possible d'obtenir le cliché de diffraction indexé en posant plusieurs hypothèses (Fig. 99). Les images 99.a et 99.b correspondent aux clichés de diffraction associés au composé intermétallique Fe<sub>3</sub>%Ni ordonné.

Des taches de surstructure existent et pourraient permettre de différencier, sur le cliché de diffraction expérimental, la nature ordonnée ou désordonnée (Figs. 99.b et 99.c) de la phase  $\gamma$  formée sous irradiation. Cependant, deux difficultés subsistent :

L'intensité des réflexions propres à la phase ordonnée est extrêmement faible. Il est donc peu probable de les observer expérimentalement.

Le phénomène de double diffraction induit la formation de taches superposées aux réflexions propres à la phase ordonnée, rendant ainsi impossible l'identification de l'origine de ces taches de surstructure.

Il n'a donc pas été possible de conclure quant au caractère ordonné ou désordonné de la phase  $\gamma$  Fe<sub>25at.%Ni</sub> formée. Elle sera donc désignée par « phase  $\gamma$  » ou « Fe<sub>25at.%Ni</sub> ».

En ce qui concerne l'intensité des taches de diffraction, il est nécessaire de déterminer le ratio entre les facteurs de structure  $F$  étant donné que :

$$I_{hkl} = A \times |F_{hkl}|^2$$

Où :

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^s f_j * \exp[2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

Où  $F_{hkl}$  est le facteur de structure pour la diffraction considérée, A est une fonction de l'angle de Bragg essentiellement.

- Dans le cas des phases cubiques centrées, les positions atomiques sont (0, 0, 0) et (1/2, 1/2, 1/2). Il y a diffraction ( $F_{hkl} \neq 0$ ) uniquement si la somme h+k+l est paire.
- Dans l'alliage de départ Fe3%Ni, le facteur de diffusion n'est pas associé à des positions spécifiques, d'où :

$$F_{hkl} = 0.03 * f_{Ni} * (1 + e^{\pi i(h+k+l)}) + 0.97 * f_{Fe} * (1 + e^{\pi i(h+k+l)})$$

$$F_{hkl} = (1 + e^{\pi i(h+k+l)}) * (0.03 * f_{Ni} + 0.97 * f_{Fe})$$

- Dans le cas des phases cubiques à faces centrées, les positions atomiques sont (0, 0, 0), (1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2) et (0, 1/2, 1/2). Il y a diffraction ( $F_{hkl} \neq 0$ ) uniquement si les indices h, k et l sont de même parité.
- En considérant la phase  $\gamma$  Fe-25%Ni désordonnée, le facteur de diffusion n'est pas associé à des positions spécifiques, d'où :

$$F_{hkl} = 0.25 * f_{Ni} * (1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(h+l)}) + 0.75 * f_{Fe} * (1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(h+l)})$$

$$F_{hkl} = (0.25 * f_{Ni} + 0.75 * f_{Fe}) * (1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(h+l)})$$

- Dans le cas de la phase  $\gamma$  Fe3%Ni ordonnée, le facteur de diffusion est associé à des positions spécifiques, où les atomes de Ni occupent les sommets de la maille tandis que les atomes de Fe occupent le centre des faces, d'où :

$$F_{hkl} = f_{Ni} * e^{2i\pi*0} + f_{Fe} * (e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(h+l)})$$

$$F_{hkl} = f_{Ni} + f_{Fe} * (e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(h+l)})$$

Dans l'hypothèse d'une phase ordonnée, les réflexions <100> et <110> sont visibles. Le tableau ci-dessous reporte les données relatives à l'intensité des taches de diffraction, cette dernière étant proportionnelle au facteur de structure  $F_{hkl}$ .

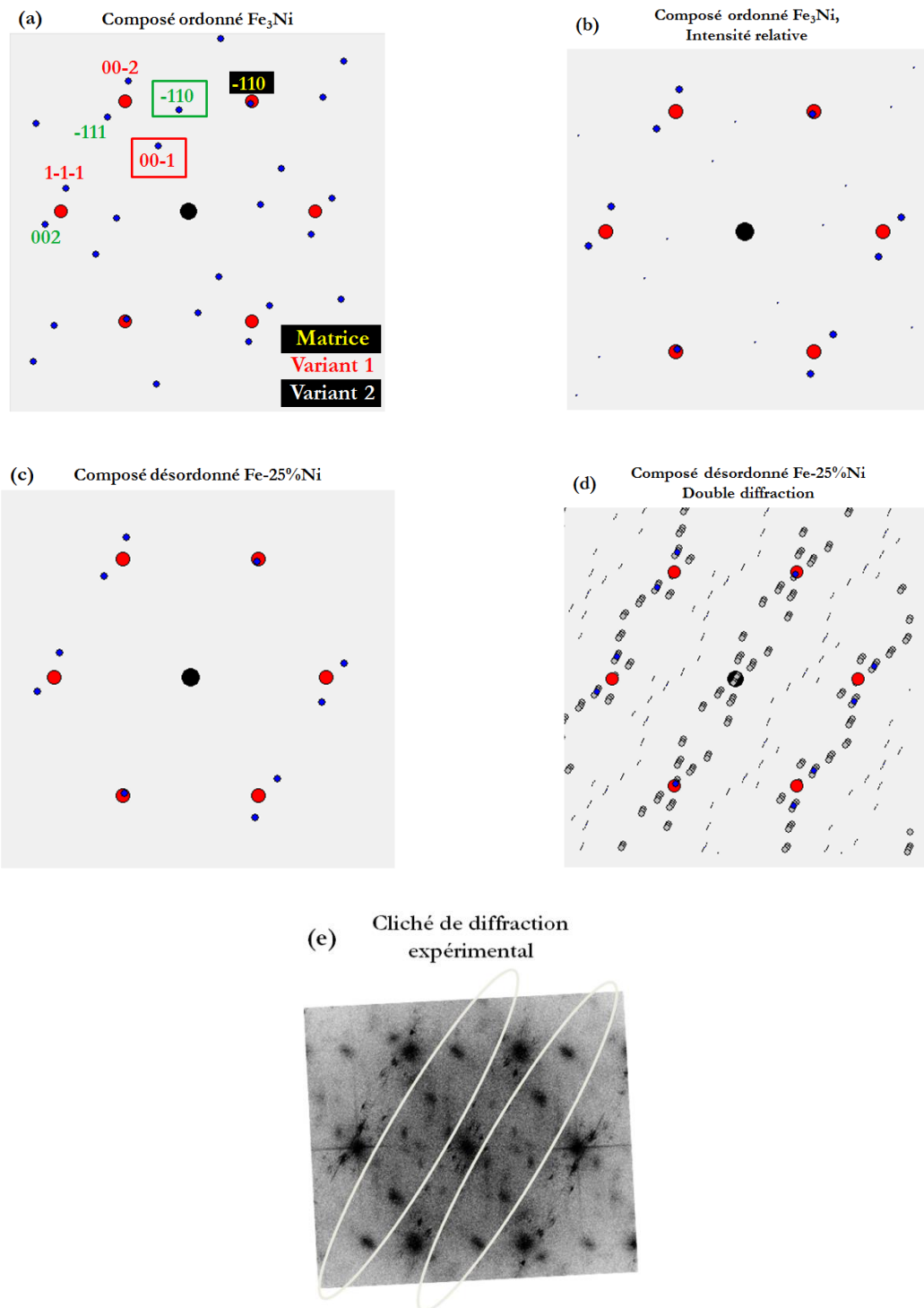
**Tableau 10 :** Détails des formules analytiques utilisées pour le calcul du facteur de structure des phases Fe- $\alpha$ ,  $\gamma$  désordonnée et Fe3%Ni de structure L1<sub>2</sub> ordonnée, pour différents indices hkl.

Phase concernée	Facteur de structure $F_{hkl}$	$d_{hkl}$	Facteur de structure
Fe- $\alpha$	$(1 + e^{\pi i(h+k+l)}) * (0.03f_{Ni} + 0.97f_{Fe})$	110	$0.06f_{Ni} + 1.94f_{Fe}$
		200	$0.06f_{Ni} + 1.94f_{Fe}$
Fe25%Ni $\gamma$ + Fe3%Ni L1 <sub>2</sub>	$(0.25f_{Ni} + 0.75f_{Fe}) * (1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(h+l)})$	111	$f_{Ni} + 3f_{Fe}$
		200	$f_{Ni} + 3f_{Fe}$
Fe3%Ni L1 <sub>2</sub>	$f_{Ni} + f_{Fe}(e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(h+l)})$	100	$f_{Ni} - f_{Fe}$
		110	$f_{Ni} - f_{Fe}$

**Tableau 11 :** Valeurs des facteurs de diffusion et de structure, utiles à l'estimation de l'intensité liée à chaque tache de diffraction, pour les différentes phases. Les indices hkl choisis pour la phase Fe3%Ni de structure L1<sub>2</sub> correspondent aux taches de surstructure propres à cette phase ordonnée. Les valeurs des facteurs de diffusion correspondent à celles déterminées par le modèle statistique Thomas-Fermi-Dirac [189].

Phase concernée	$d_{hkl}$	d (nm <sup>-1</sup> )	(sin $\theta$ )/ $\lambda$ (Å <sup>-1</sup> )	$f_{Fe}$	$f_{Ni}$	$F_{hkl}$
Fe- $\alpha$	110	4.95	0.2475	3.05	3.22	6.11
	200	7.00	0.35	2.10	2.23	4.208
Fe25%Ni $\gamma$ + Fe3%Ni L1 <sub>2</sub>	111	4.84	0.242	3.05	3.22	12.37
	200	5.59	0.2795	2.51	2.65	10.18
Fe3%Ni L1 <sub>2</sub>	100	2.79	0.1395	4.62	4.85	0.23
	110	3.95	0.1975	3.76	3.97	0.21

D'après le tableau 11, les valeurs de facteurs de structure sont bien plus faibles dans le cas de la phase ordonnée que dans le cas de la phase désordonnée. L'intensité étant proportionnelle à ce paramètre, celle-ci est donc extrêmement faible pour les taches de diffraction <100> et <110> propres à la phase Fe<sub>3</sub>Ni ordonnée. En effet, les taches associées à des indices hkl de parités différentes ont une intensité bien plus faible que les taches associées à des indices hkl de même parité. Ceci est représenté en Fig. 99.b.



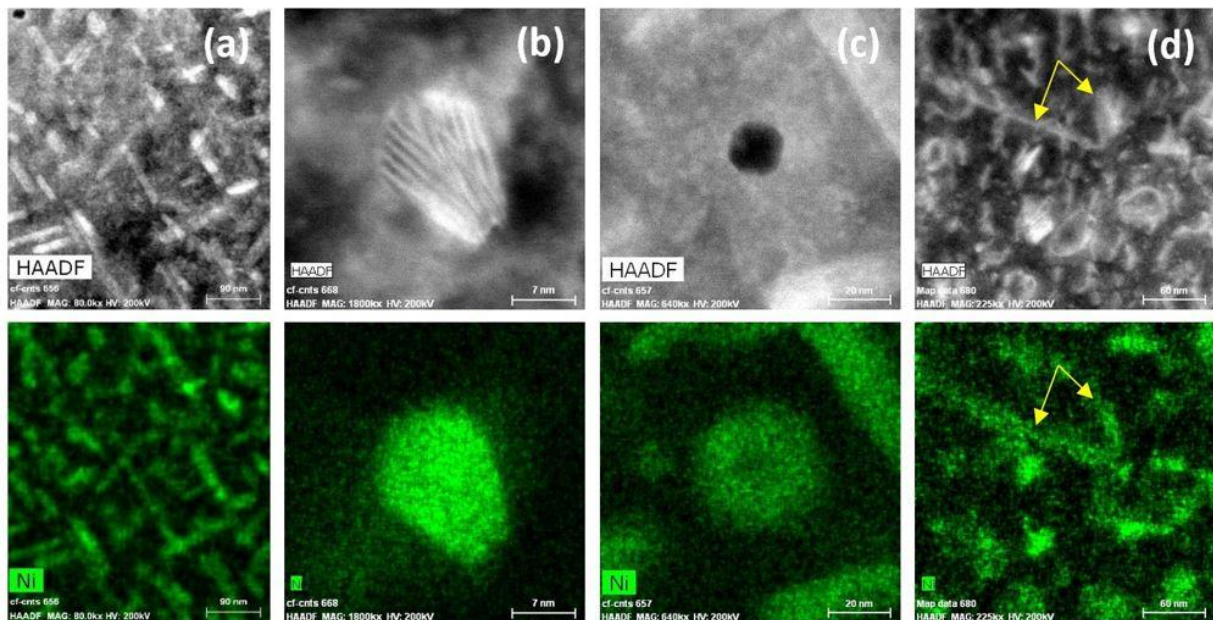
**Figure 99 :** Cliché de diffraction simulés, incluant les réflexions associées à la matrice  $\text{Fe}_3\%Ni$   $\alpha$  et aux précipités  $\gamma$  pour différents cas de figure : (a) hypothèse où les précipités correspondent à un composé intermétallique  $\text{Fe}_3\%Ni$  (phase ordonnée) ; (b) hypothèse où les précipités correspondent à un composé intermétallique  $\text{Fe}_3\%Ni$  (phase ordonnée) en tenant compte de l'intensité de diffraction des réflexions propres à la phase ordonnée ; (c) hypothèse où les précipités correspondent à une phase  $\gamma$   $\text{Fe-25\%Ni}$  désordonnée ; (d) hypothèse où les précipités correspondent à une phase  $\gamma$   $\text{Fe-25\%Ni}$  désordonnée en incluant les réflexions provenant du phénomène de double diffraction et (e) le cliché de diffraction expérimental à comparer aux clichés de diffraction simulés, où les réflexions pouvant être associées à la présence d'une phase  $\gamma$   $\text{Fe}_3\%Ni$  ordonnée ou au phénomène de double diffraction sont entourées en blanc.

### 3.2.2.3 Analyses par STEM/EDS et STEM/EELS

Comme indiqué dans la section 3.2.1.1, les analyses STEM/EDS et STEM/EELS ont permis de mesurer la composition chimique des précipités observés en TEM et HRTEM.

De la même manière que pour les analyses de HRTEM (section précédente), l'échantillon a été orienté selon un axe de zone de type  $\{111\}$  de la matrice  $\alpha$  de manière à ce qu'une des 4 familles de précipités allongés soit orientée parallèlement à l'axe de zone et ainsi minimiser, voire annuler, la contribution au signal de la matrice.

Pour réaliser les mesures EDS et EELS, la zone de l'échantillon a été choisie suffisamment mince ( $<40$  nm) et à une profondeur de  $2.5 \mu\text{m}$ , où la longueur moyenne des précipités allongés est proche de  $100$  nm. Ainsi, la probabilité d'intégrer une partie du signal provenant de la matrice est extrêmement faible. De plus, la reproductibilité, en termes de concentration en Ni dans tous les précipités analysés dans les conditions mentionnées ci-dessus, est garantie.



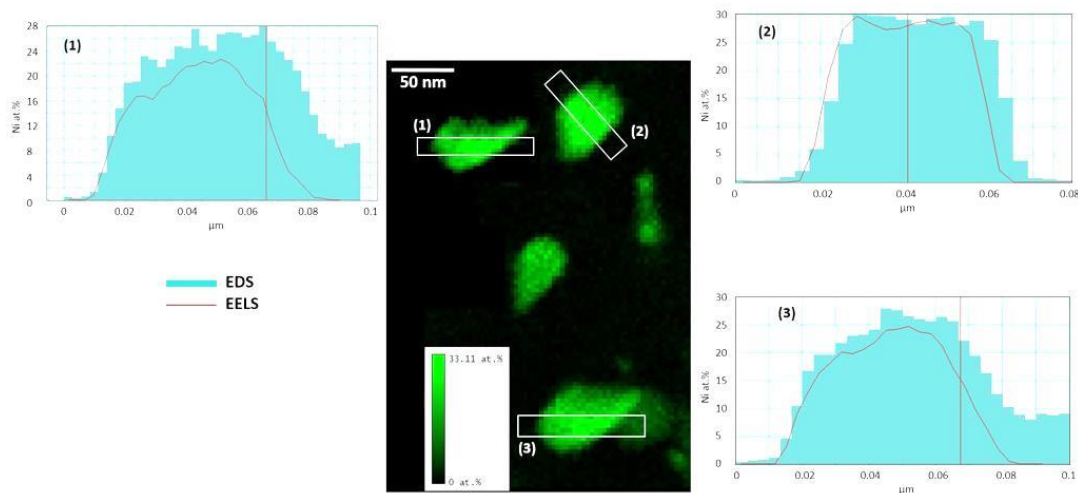
**Figure 100 :** Images prises en mode STEM/HAADF ainsi que les cartographies STEM/EDS correspondantes réalisées à une profondeur de  $\sim 2.5 \mu\text{m}$  à un taux de dommage de  $3.0 \pm 0.8 \times 10^{-5} \text{ dpa.s}^{-1}$  et un dommage de  $4.9 \pm 1.3 \text{ dpa}$ , dans l'échantillon de Fe3%Ni irradié à faible flux orienté selon un axe de zone  $\{111\}$  et montrant : (a) des précipités  $\gamma$  perpendiculaires au faisceau d'électrons, (b) un précipité  $\gamma$  orienté parallèlement au faisceau d'électrons, (c) une cavité et (d) une ligne de dislocation située, elle, à une profondeur de  $\sim 500$  nm, où le taux de dommage est de  $6.9 \pm 1.8 \times 10^{-6} \text{ dpa.s}^{-1}$  et le dommage de  $1.1 \pm 0.3 \text{ dpa}$ . Le signal relatif aux atomes de Ni est représenté en vert.

La Fig. 100 montre la corrélation de position entre défauts microstructuraux (précipités  $\gamma$  : 100.a et 100.b, cavités : 100.c et lignes de dislocation : 100.d) et zones enrichies en Ni (en vert) à l'aide d'images STEM/HAADF et de cartographies STEM/EDS. Le précipité analysé en Fig. 100.b apparaît plus enrichi que ceux présentés en Fig. 100.a car tout, du moins la majeure partie, du signal détecté provient du précipité, contrairement à la cartographie présentée en Fig. 100.a où les précipités sont perpendiculaires au faisceau d'électrons (dans le plan de l'échantillon) et ont ainsi une contribution bien inférieure à celle de la matrice en termes de signal détecté par le détecteur de rayons X.



A noter que l'image 100.b présentant la section d'un précipité orienté parallèlement au faisceau d'électrons permet de confirmer les observations effectuées en HRTEM, dans la mesure où la forme de « papillon » ainsi que la symétrie miroir sont retrouvées.

Les images 100.c et 100.d attestent, respectivement, de la présence de cavités et de lignes de dislocation enrichies en Ni, ces dernières étant indiquées à l'aide de flèches jaunes (Fig. 100.d). Ceci dénote bien de l'efficacité du mécanisme de ségrégation induite par l'irradiation sur les puits de défauts ponctuels.



**Figure 101 :** Spectres EDS et EELS obtenus en mode STEM, près d'un axe de zone {111}, sur trois précipités différents, dans l'échantillon Fe3%Ni irradié à faible flux, localisés à une profondeur de  $\sim 2.7 \mu\text{m}$ , où le taux de dommage est de  $4.3 \pm 1.1 \times 10^{-5} \text{ dpa.s}^{-1}$  et le dommage de  $6.9 \pm 1.8 \text{ dpa}$ . L'image centrale est une image TEM filtrée en énergie (EFTEM) où seul le signal du Ni est présenté (en vert). Les signaux EDS sont présentés en couleur cyan tandis que les spectres EELS sont présentés à l'aide des courbes rouges.

La Fig. 101 montre, pour trois précipités différents orientés parallèlement au faisceau d'électrons, les spectres EDS et EELS obtenus, respectivement en bleu et rouge. Les spectres EELS ont été acquis en mode « Dual EELS », c'est-à-dire à faible et forte énergies, respectivement dans des gammes d'énergie [-50, 974] et [497, 1573] eV, à 0.1 eV/canal.

Ces analyses élémentaires révèlent un bon accord entre les deux techniques et, également, une teneur en Ni proche de 25at.%. Par conséquent, l'hypothèse posée précédemment, se basant sur le paramètre de maille mesuré expérimentalement qui suggère une phase Fe-25at.%.Ni désordonnée ou Fe3%Ni ordonnée, se trouve être appuyée par ces analyses chimiques. Ainsi, les précipités  $\gamma$  correspondent bien à une phase Fe-25%Ni. Dans le cas où cette phase serait ordonnée, c'est-à-dire où le composé intermétallique associé Fe3%Ni se serait formé, un écart à la stœchiométrie pourrait tout à fait être observé étant donné la température de formation de ce composé (400°C). Le caractère ordonné ou désordonné de cette phase ne peut donc pas être déduit des analyses élémentaires.

### 3.2.2.4 Analyses par APT

L'APT a été utilisée de manière à apporter plus de précision quant à la teneur en Ni dans les amas. Contrairement au Mn, le champ d'évaporation du Ni est proche de celui du Fe. Bien que ce paramètre dépende de l'environnement chimique de chaque atome, les aberrations de trajectoires induisant une surdensité atomique dans les amas de soluté ne sont pas présentes dans l'alliage Fe-Ni.

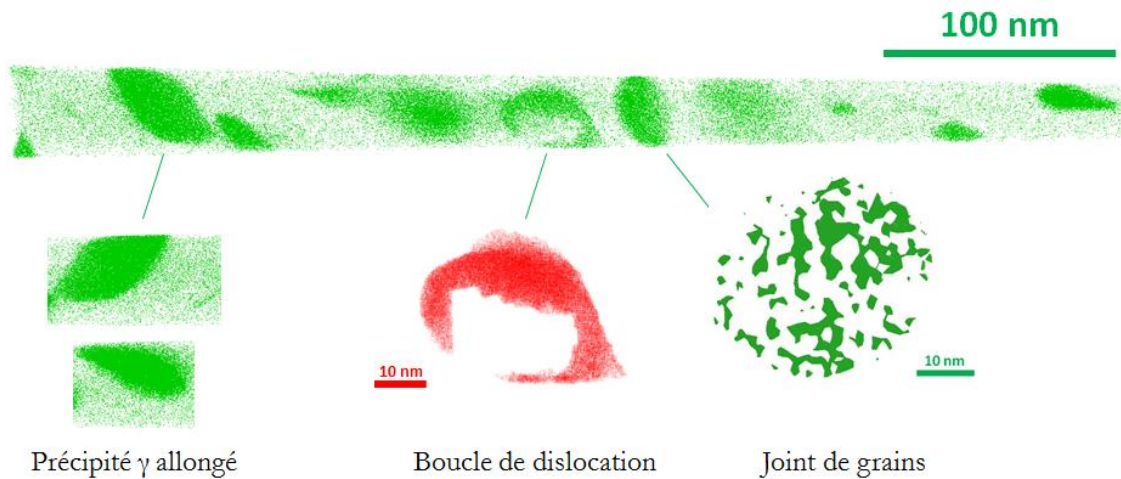
D'une part, le traitement des données de APT a mis en évidence la présence d'objets non sphériques enrichis en Ni.

La pointe APT présentée en Fig. 102, extraite à une profondeur de  $\sim 700$  nm et contenant 19 millions d'atomes détectés, révèle la présence d'atmosphères diffuses de Ni, en coexistence avec des objets bien définis décrits sur la figure. Il s'agit d'objets pouvant correspondre à un précipité allongé, une boucle de dislocation et un joint de grain (de gauche à droite), dont les agrandissements sont ajoutés en dessous de chacun.

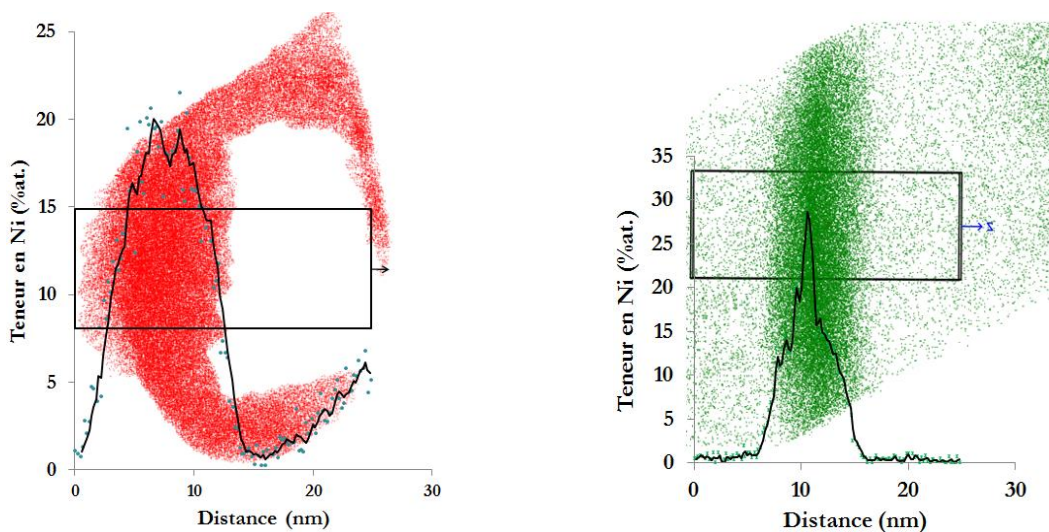
Le fait d'intercepter une boucle de dislocation à cette profondeur de l'échantillon est en accord avec les observations microstructurales (MET) développées en section 3.2.1.1 (Evolution de la microstructure d'irradiation avec la profondeur). La boucle de dislocation est enrichie en Ni à hauteur de  $16.6 \pm 0.2$  at.%. en moyenne. Une zone apparaît plus épaisse et plus enrichie localement. Un profil de concentration y a donc été calculé et obtenu en traversant la boucle de dislocation, le résultat est présenté en Fig. 103. Il s'avère que la teneur au cœur de la boucle est de  $20.7 \pm 1.5$  at.%.Ni. L'interprétation de ces observations est donnée dans le chapitre 5, section 5.1.2.1.

Le profil de concentration effectué en considérant un ROI perpendiculaire au joint de grains est également présenté en Fig. 103 (à droite). Il s'avère que ce profil se décompose en deux parties :

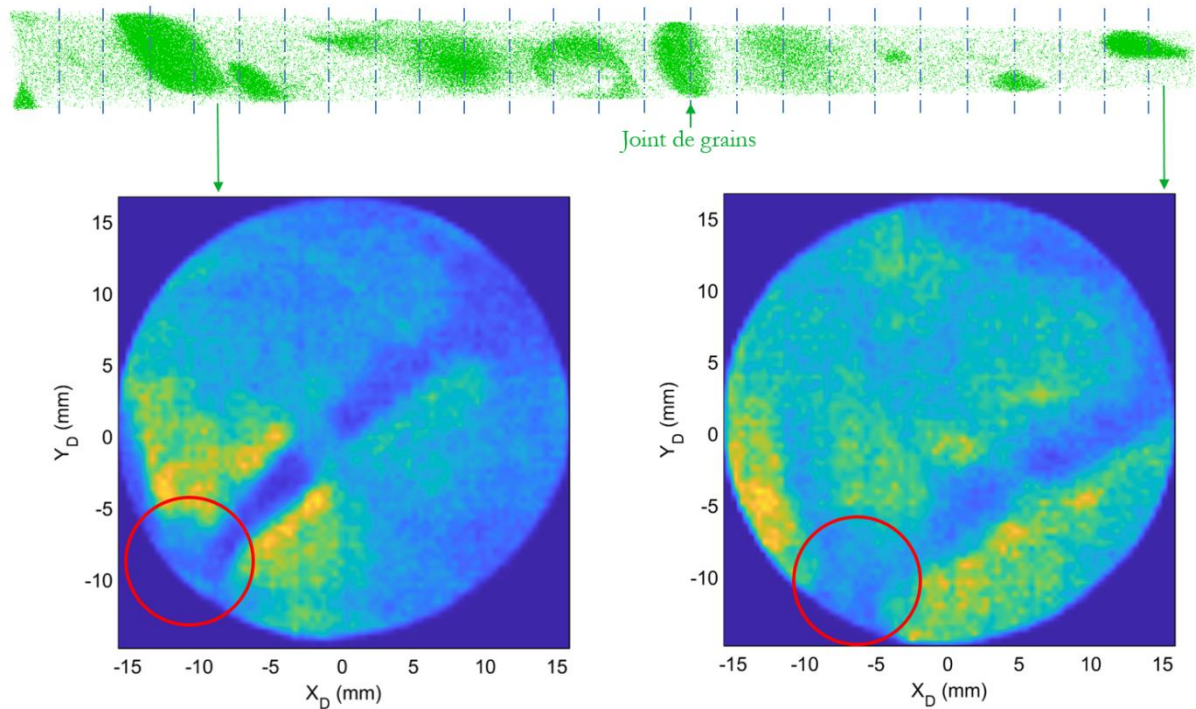
- Un enrichissement net, présentant une pente abrupte, entre  $\sim 14$  et  $\sim 29$  at.%.Ni, sur une largeur de  $\sim 2$  nm représentatif de la ségrégation d'équilibre de Ni au voisinage des joints de grains ;
- Un enrichissement latéral, plus évasé, s'étendant sur une largeur de  $\sim 10$  nm, entre  $\sim 1$  et  $\sim 14$  at.%.Ni, correspondant à une ségrégation induite du Ni vers le joint de grains.



**Figure 102 :** Reconstruction 3D d'une pointe APT extraite de l'échantillon Fe3%Ni irradié à faible flux, d'un volume de  $50 \times 50 \times 480 \text{ nm}^3$  (19 Mat), à une profondeur de  $\sim 700 \text{ nm}$  où le taux de dommage est de  $7.4 \pm 1.9 \times 10^{-6} \text{ dpa.s}^{-1}$  et le dommage de  $1.2 \pm 0.3 \text{ dpa}$ . De gauche à droite, les objets sont indiqués. Aucune remise à l'échelle n'est nécessaire pour le précipité. Le joint de grains est agrandi et montré dans le plan, en appliquant un traitement d'isosurface de 25at.‰.



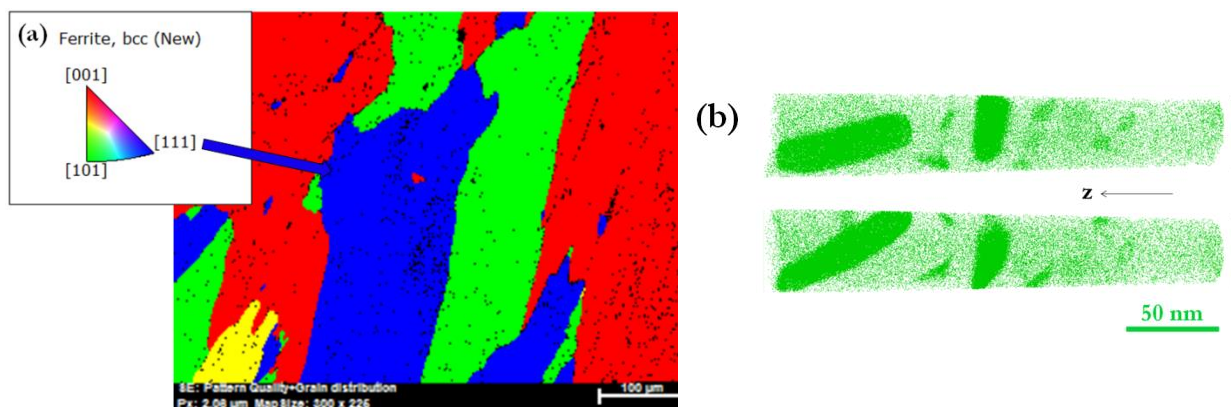
**Figure 103 :** Profils de concentration en Ni réalisés suivant la direction z (indiquée par une petite flèche) dans des parallélépipèdes (ROI) délimitant les régions d'intérêt de dimensions :  $10 \times 10 \times 25 \text{ nm}^3$ , dans la pointe de APT présentée en Fig. 102, sur : (gauche) la boucle de dislocation, (droite) le joint de grains. En ce qui concerne la boucle de dislocation, malgré ce qui apparaît sur l'image 2D, le ROI n'intercepte pas la boucle sur sa partie droite.



**Figure 104 :** Figures de pôle obtenues d'un côté et de l'autre du joint de grains présenté en Fig. 102, dans l'échantillon Fe<sub>3</sub>%Ni irradié à faible flux. Un grand remerciement à B. Gault et I. Mouton pour avoir fourni les figures de pôle.

La Fig. 104 montre la position du pôle cristallographique sur le détecteur de L'APT dans deux tranches différentes de la pointe : l'une positionnée bien en amont du joint de grains et l'autre en aval. Ceci constitue une preuve de la désorientation des deux grains l'un par rapport à l'autre, et donc, de la présence d'un joint de grains. L'angle de désorientation n'a cependant pas été déterminé.

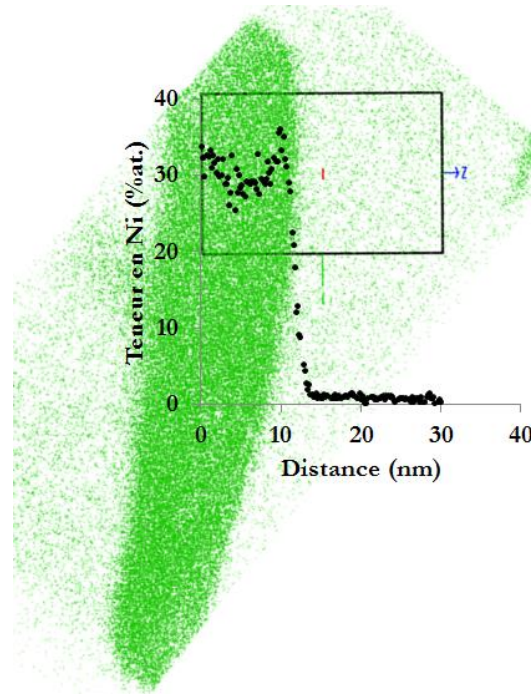
L'échantillon a été étudié par APT à des taux de dommage et de dommages plus élevés, dans une pointe extraite à une profondeur de  $\sim 1.2 \mu\text{m}$  et contenant 34 millions d'atomes détectés. Cette dernière a été extraite d'un grain orienté selon une direction de type  $\langle 111 \rangle$ , localisé par EBSD avant de procéder à l'extraction (Fig. 105.a). En effet, sachant que les précipités sont orientés selon les quatre directions  $\langle 111 \rangle$  de la matrice cubique centrée, cette démarche permettrait d'intercepter un précipité orienté parallèlement à l'axe de la pointe. La reconstruction de cette pointe est présentée en Fig. 105.b.



**Figure 105 :** (a) Cartographie EBSD de l'échantillon Fe3%Ni irradié à faible flux (SRMA, CEA Saclay) montrant le grain orienté suivant la direction  $\langle 111 \rangle$  à partir duquel a été prélevée la pointe APT présentée en (b) d'un volume de  $45 \times 45 \times 250 \text{ nm}^3$  (34 Mat), à une profondeur de  $1.2 \text{ }\mu\text{m}$  où le taux de dommage est de  $9.1 \pm 2.3 \times 10^{-6} \text{ dpa.s}^{-1}$  et le dommage de  $1.5 \pm 0.4 \text{ dpa}$ . La direction z suit la direction d'évaporation de la pointe.

Deux amas de Ni très enrichis sont visibles et adoptent une forme similaire à celles des précipités  $\gamma$  mis en évidence par TEM (allongés). L'épaisseur moyenne mesurée par APT est de  $21 \pm 1 \text{ nm}$  et est en bon accord avec les valeurs déterminées par TEM, en particulier en considérant l'évolution de la longueur et de l'épaisseur de ces précipités avec la profondeur. Tous les amas de Ni apparaissant clairement comme étant des précipités, au nombre de cinq, ont été analysés individuellement. Ils contiennent tous une teneur en Ni proche de 25at.%, plus précisément comprise entre  $22.4 \pm 0.3$  et  $26.9 \pm 0.1 \text{ at.}\%$ . La concentration moyenne, en considérant tous les précipités analysés est de  $24.0 \pm 0.3 \text{ at.}\%$ .

Ces valeurs de concentration ont été déterminées en tenant compte de l'interface qui, d'un précipité à l'autre, est plus ou moins large. Des profils de concentration ont ainsi été calculés. Un exemple est donné en Fig. 106.



**Figure 106 :** Profil de concentration en Ni réalisé dans un parallélépipède (ROI) délimitant la région d'intérêt de dimensions : 10 x 20 x 30 nm<sup>3</sup> (34 Mat), dans la pointe de APT présentée en Fig. 105 sur un objet s'agissant très probablement d'un précipité  $\gamma$ .

Ainsi, dans les volumes de APT analysés, la densité numérique moyenne d'objets interceptés (boucles de dislocation et précipités) est de  $2.0 \pm 0.7 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ .

La fraction atomique en Ni dans les amas, rapportée aux atomes de Ni de la pointe, est égale à 66.2%.

### 3.2.2.5 Détermination de la température de dissolution

Un recuit thermique in-situ a été réalisé sur une lame transverse prélevée dans l'échantillon massif de Fe3%Ni irradié à faible flux, afin de récolter plus d'informations concernant le comportement des précipités  $\gamma$  en température et en déterminer la température de dissolution.

Le Ni possède une diffusivité dans le Fe très faible. La durée nécessaire à un atome de Ni pour parcourir une distance de 20 nm, valeur correspondant à l'épaisseur moyenne des précipités  $\gamma$ , a été déterminée à l'aide de l'équation suivante [130]:

$$D_{Ni}^T = D_{Ni}^0 \exp\left(\frac{-E_i^a}{k_B T}\right)$$

Où  $D_{Ni}^T$  est le coefficient de diffusion du Ni à la température T,  $D_{Ni}^0$  est le coefficient de diffusion pré-exponentiel,  $E_i^a$  est l'énergie d'activation pour la diffusion du Ni, égale à 2.55 eV [130]. La distance parcourue est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$t = \frac{d^2}{6 * D_{Ni}^T}$$

Le tableau ci-dessous présente les valeurs de temps de recuit nécessaires à différentes températures :

**Tableau 12 :** Temps nécessaire aux atomes de Ni pour parcourir une distance de 20 nm dans le Fe, à différentes températures.

Température (°C)	Coefficient de diffusion (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Temps nécessaire
400	1.71 x 10 <sup>-23</sup>	45 j 5 h 51 min 37 s
450	3.47 x 10 <sup>-22</sup>	2 j 13 h 33 min 30 s
500	4.77 x 10 <sup>-21</sup>	3 h 52 min 50 s
550	4.78 x 10 <sup>-20</sup>	23 min 26 s
600	3.67 x 10 <sup>-19</sup>	3 min 2 s

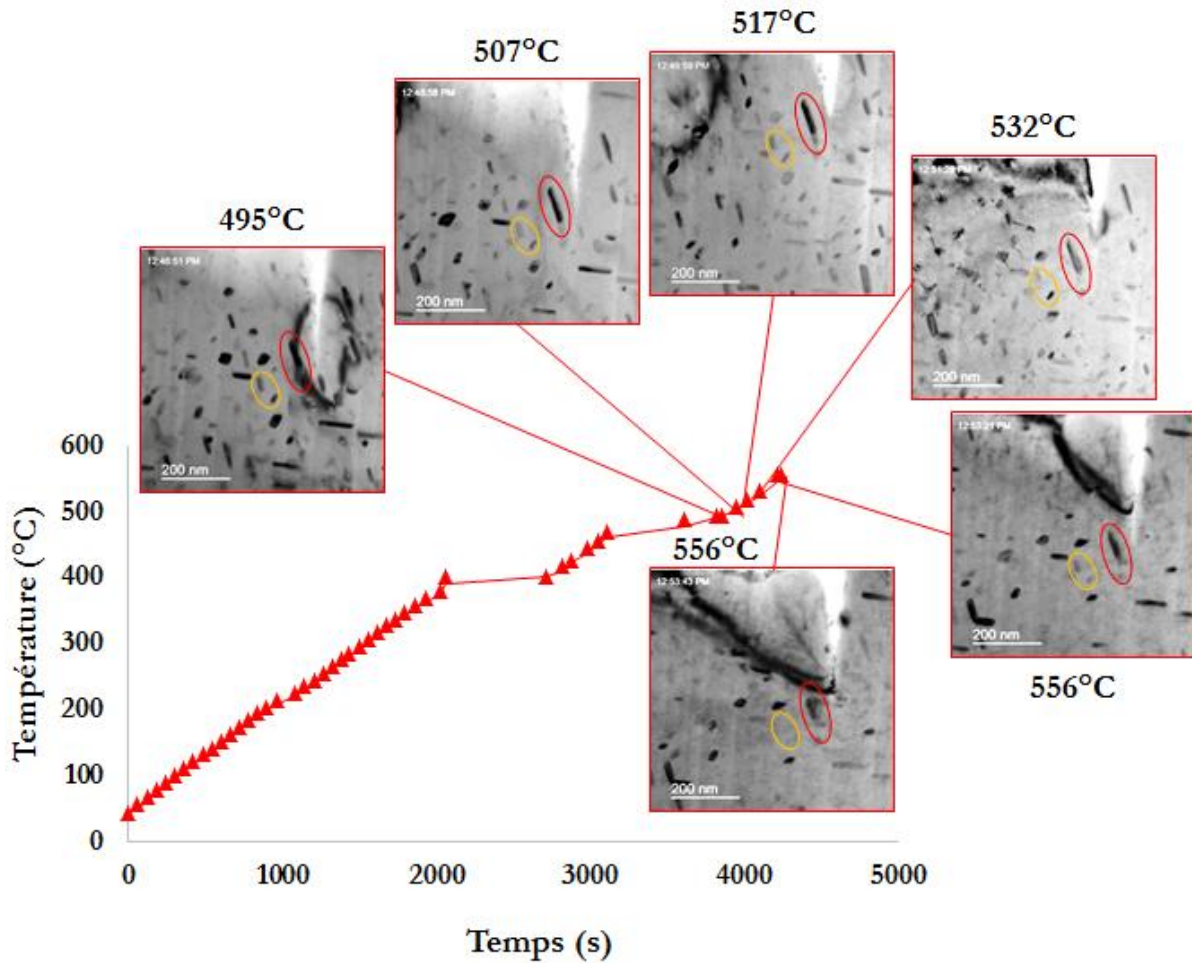
D'après les résultats présentés ci-dessus, la température convenant à une expérience de recuit à l'échelle d'une journée est 550°C, où le Ni migre sur une distance de 20 nm en ~ 23 minutes. Par conséquent, le recuit a été réalisé en appliquant un gradient de température de 10°C par minute. Deux isothermes ont été imposées : à 400°C pendant 660 secondes et à 490°C pendant 500 secondes. La distance parcourue par les atomes de Ni durant ces deux paliers de température est donnée ci-dessous :

**Tableau 13 :** Distance parcourue par les atomes de Ni durant les paliers isothermes imposés à 400°C et 490°C.

Température (°C)	Temps (s)	Coefficient de diffusion (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Distance parcourue (nm)
400	660	1.71 x 10 <sup>-23</sup>	0.26
490	500	2.90 x 10 <sup>-21</sup>	2.95

Suite au second palier isotherme, la température a été augmentée à 550°C, où quelques précipités  $\gamma$  ont commencé à se dissoudre. En quelques minutes, à cette température, presque tous avaient disparu. La température n'a donc pas été augmentée davantage.

En Fig. 107 est présentée la courbe de recuit ainsi que des images TEM témoignant de la dissolution des précipités entre 500 et 550°C. Deux d'entre eux sont entourés en orange et en rouge. La dissolution n'est pas totale, cependant, une diminution en taille des précipités sélectionnés est visible, notamment à 556°C.

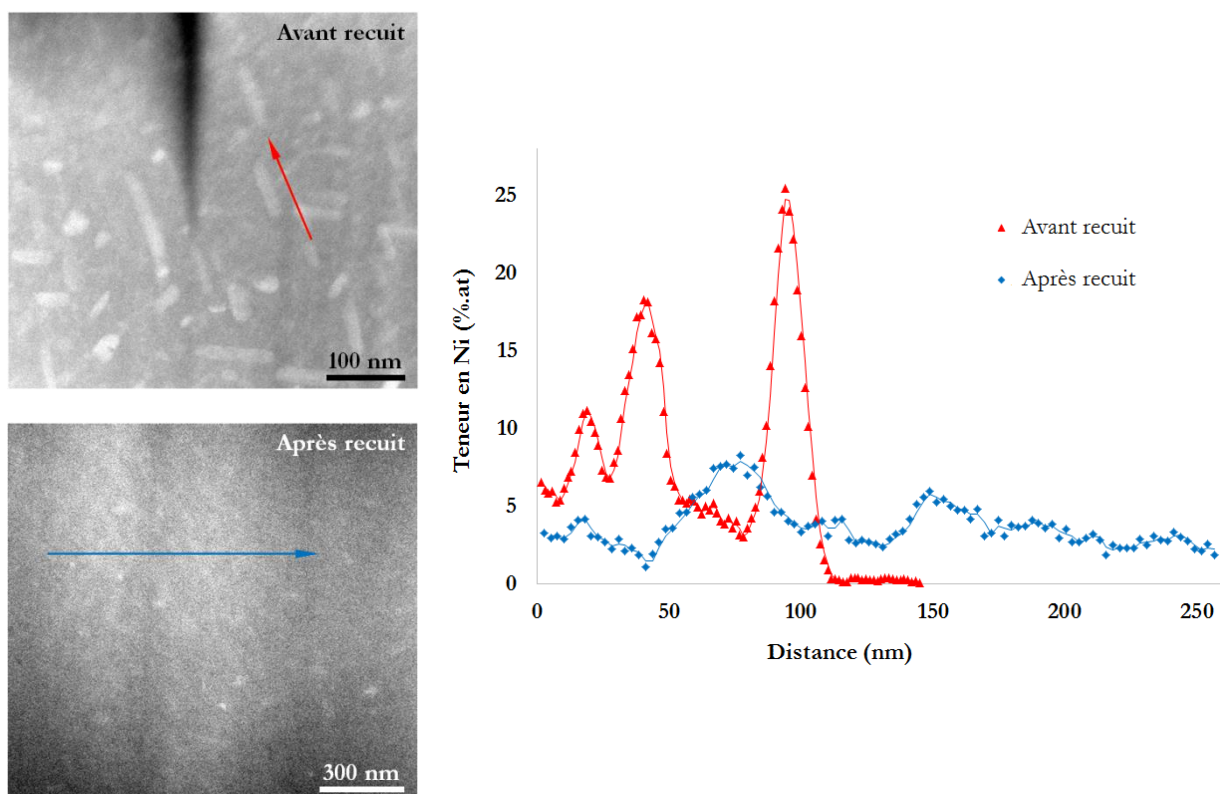


**Figure 107 :** Courbe de traitement thermique effectué sur une lame transverse (FIB) prélevée de l'échantillon de Fe3%Ni irradié à faible flux et images TEM prises à plusieurs températures et montrant la dissolution des précipités.

La lame transverse a également fait l'objet d'analyses élémentaires par STEM/EDS avant et après traitement thermique afin de comparer la distribution en Ni dans l'alliage. Les résultats sont présentés sur la Fig. 108.

Après recuit, presque tous les précipités  $\gamma$  se sont dissous. Cette dissolution reste cependant partielle d'après la courbe bleue présentée en Fig. 108. Un temps de recuit plus long aurait permis d'achever cette dissolution.





**Figure 108 :** Profils de composition chimique réalisés dans la lame transverse ayant subi le traitement thermique détaillé en Fig. 107, (en rouge) avant recuit et (en bleu) après recuit.

### 3.2.3 Bilan

Les données présentées ci-dessus sont résumées dans le tableau 14.

Les résultats de TEM présentés dans les sections précédentes relatives à l'échantillon irradié à fort flux concernent un dommage de  $\sim 2.1$  dpa et ne sont donc pas comparables en termes de dommage, avec celles déduites des études menées sur l'alliage irradié à faible flux ( $\sim 1.2$  dpa). Elles sont toutefois indiquées en plus des valeurs de diamètre et de densité obtenues par APT (à un dommage de 1.2 dpa). Il s'agit donc ici des amas de soluté (soluté ségrégué sur les boucles de dislocation à fort flux) et précipités (à faible flux).

La fraction atomique de Ni ayant ségrégué/précipité est de 5.2 et 66.2% à fort et faible flux respectivement, démontrant un état de précipitation bien plus avancé après irradiation à faible flux. En effet, une nouvelle phase  $\gamma$  contenant 25% de nickel s'est formée sous irradiation à faible flux tandis l'irradiation à fort flux a mis en jeu un mécanisme de ségrégation induite par l'irradiation sur des boucles de dislocation ( $17.0 \pm 0.3\%$ ).

**Tableau 14 :** Résultats des mesures effectuées dans l'alliage Fe3%Ni, concernant les amas de DP par TEM et les amas de solutés par APT, après irradiations à fort et faible flux. Les valeurs de dommage sont indiquées entre parenthèses.

Données APT après irradiation aux ions Fe	Fort flux ( $1.2 \pm 0.3$ dpa)	Faible flux ( $1.2 \pm 0.3$ dpa)
Diamètre moyen (nm)	$9.8 \pm 2.9$	Objets tronqués
Densité moyenne ( $m^{-3}$ )	$1.4 \pm 0.2 \times 10^{23}$	$2.0 \pm 0.7 \times 10^{22}$
Teneur en soluté (at.%)	17.0	~ 25
Fraction atomique ségréguée/précipitée	5.2	66.2
Données TEM après irradiation aux ions Fe	Fort flux ( $2.1 \pm 0.5$ dpa)	Faible flux ( $2.1 \pm 0.5$ dpa)
Diamètre moyen (nm)	$2.8 \pm 1$	47.9
Densité moyenne ( $m^{-3}$ )	$2.6 \times 10^{22}$	$1.6 \pm 0.3 \times 10^{21}$

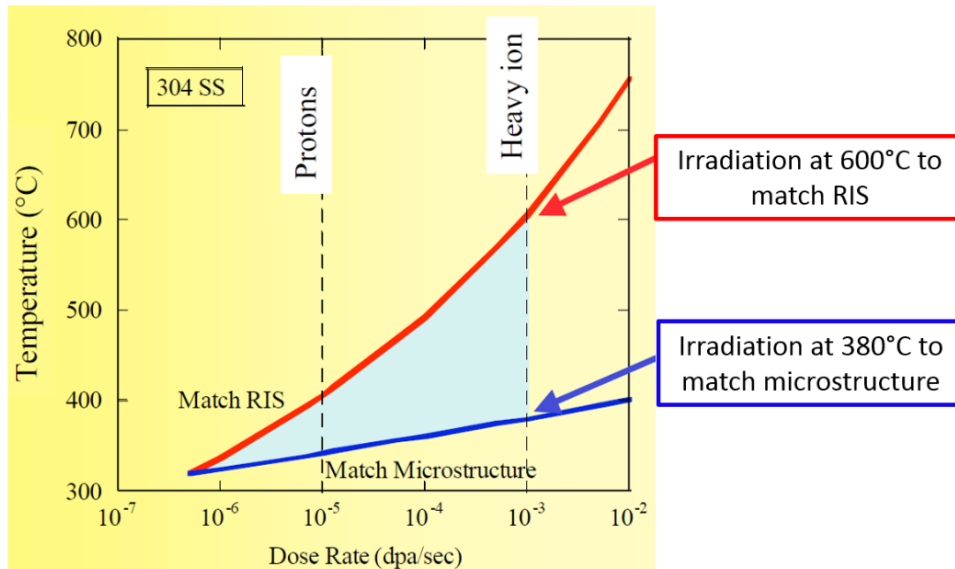
Il est possible, dans les alliages austénitiques, de modifier la température afin d'obtenir un dommage d'irradiation (microstructural ou relatif à la ségrégation des éléments de soluté) similaire avec des flux différents en modifiant la température (voire chapitre 1, section 1.4.3). Cette démarche a été entreprise dans l'alliage Fe3%Ni et est exposée dans le sous-chapitre suivant.

### 3.3 Décalage en température appliqué aux conditions d'irradiation par des particules lourdes

#### 3.3.1 Choix des conditions

Suite à l'étude des échantillons irradiés à faible et fort flux, à 400°C, la démarche entreprise consiste, en premier lieu, à tester si le décalage en température  $\Delta T$  (voir chapitre 1, section 1.4.3) appliqué aux aciers austénitiques est valable pour les aciers ferritiques. Ce travail a uniquement été fait dans le Fe3%Ni étant donné que plus d'informations sont disponibles concernant la ségrégation du Ni.

Pour ce faire, les courbes d'évolution de  $\Delta T$  en fonction du flux de particules incidentes pour reproduire la même intensité de ségrégation des éléments de soluté dans les aciers austénitiques ont été prises comme référence. Il s'agit de la courbe rouge sur la Fig. 109.



**Figure 109 :** Courbe décrivant l'évolution de la température à appliquer aux matériaux austénitiques en fonction du flux d'irradiation permettant de compenser les effets de flux. La courbe bleue se réfère à la microstructure d'irradiation tandis que la courbe rouge se réfère à l'intensité de ségrégation des éléments de soluté.

Ainsi, deux campagnes d'irradiation ont été envisagées. Elles sont détaillées ci-dessous :

- Irradiation à faible flux :

Cette première campagne d'irradiation consiste à effectuer une irradiation à faible flux et à plus basse température afin de reproduire une même intensité de ségrégation que celle qui a été mesurée après irradiation à fort flux. La référence est donc l'échantillon Fe3%Ni irradié à fort flux où la teneur moyenne en Ni dans les petits amas associés aux boucles de dislocation est de  $17.0 \pm 0.3$  at.%, à une profondeur de 200 nm ( $5.2 \pm 1.3 \times 10^4$  dpa.s<sup>-1</sup> et  $1.2 \pm 0.3$  dpa).

Ainsi, une irradiation aux ions Fe<sup>9+</sup> de 27 MeV a été planifiée, à 300°C, à un flux de  $1.0 \pm 0.3 \times 10^{11}$  ions.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> jusqu'à une fluence de  $1.6 \pm 0.4 \times 10^{16}$  ions.cm<sup>-2</sup>, équivalant à un taux de dommage  $7.4 \pm 1.9 \times 10^{-6}$  dpa.s<sup>-1</sup> et un dommage de  $1.2 \pm 0.3$  dpa à une profondeur de ~ 700 nm.

Le rapport en termes de flux est donc de 70, à même dose (1.2 dpa).

Une telle irradiation nécessite un fonctionnement optimal de manière continu de l'accélérateur d'ions durant 45 heures. Ceci a été tenté mais n'a techniquement pas été possible. Une seconde campagne d'irradiation a donc été proposée et constitue une des perspectives de ce travail.

- Irradiation à fort flux :

Afin d'éviter de solliciter l'accélérateur d'ions durant une période trop longue, cette seconde campagne d'irradiation consiste à effectuer une irradiation à fort flux et à plus haute température afin de reproduire une même intensité de ségrégation que celle qui a été mesurée après irradiation à faible flux ( $24.0 \pm 0.3$ at.%, à  $9.5 \pm 2.4 \times 10^{-6}$  dpa.s<sup>-1</sup> et  $1.5 \pm 0.4$  dpa). La référence est donc l'échantillon

Fe<sub>3</sub>%Ni irradié à faible flux où une transformation de phase  $\alpha \rightarrow \gamma$  s'est produite. La profondeur de référence a été prise ici comme étant à  $\sim 1 \mu\text{m}$  ( $8.0 \pm 2.0 \times 10^{-6} \text{ dpa.s}^{-1}$  et  $1.3 \pm 0.4 \text{ dpa}$ ).

Ainsi, une irradiation aux ions Fe<sup>3+</sup> de 2 MeV a été réalisée à 550°C, à un flux de  $8.6 \pm 2.2 \times 10^{11} \text{ ions.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  jusqu'à une fluence de  $2.1 \pm 0.6 \times 10^{15} \text{ ions.cm}^{-2}$ , équivalant à un taux de dommage de  $5.3 \pm 1.4 \times 10^{-4} \text{ dpa.s}^{-1}$  et un dommage de  $1.3 \pm 0.4 \text{ dpa}$  à une profondeur de  $\sim 200 \text{ nm}$ .

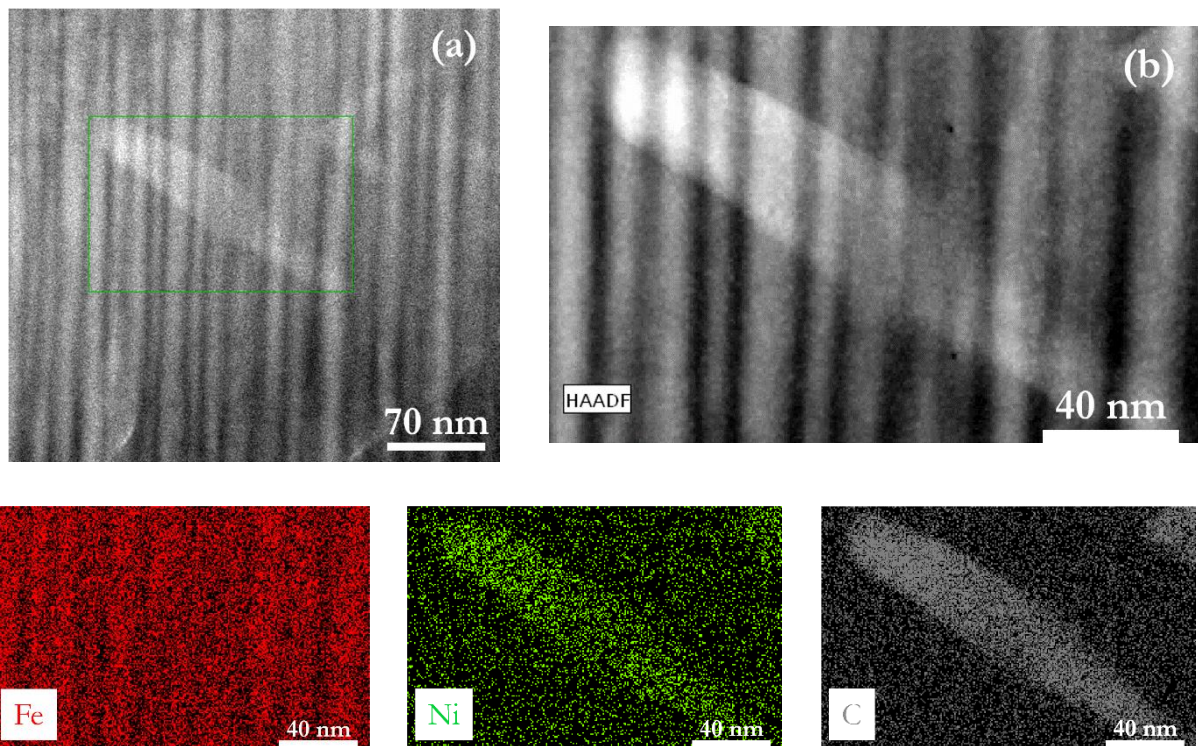
Le rapport en termes de flux est donc de 66, à même dose ( $1.3 \pm 0.4 \text{ dpa}$ ).

Les résultats des analyses STEM/EDS sont présentés dans la section suivante.

### 3.3.2 Analyses par STEM/EDS

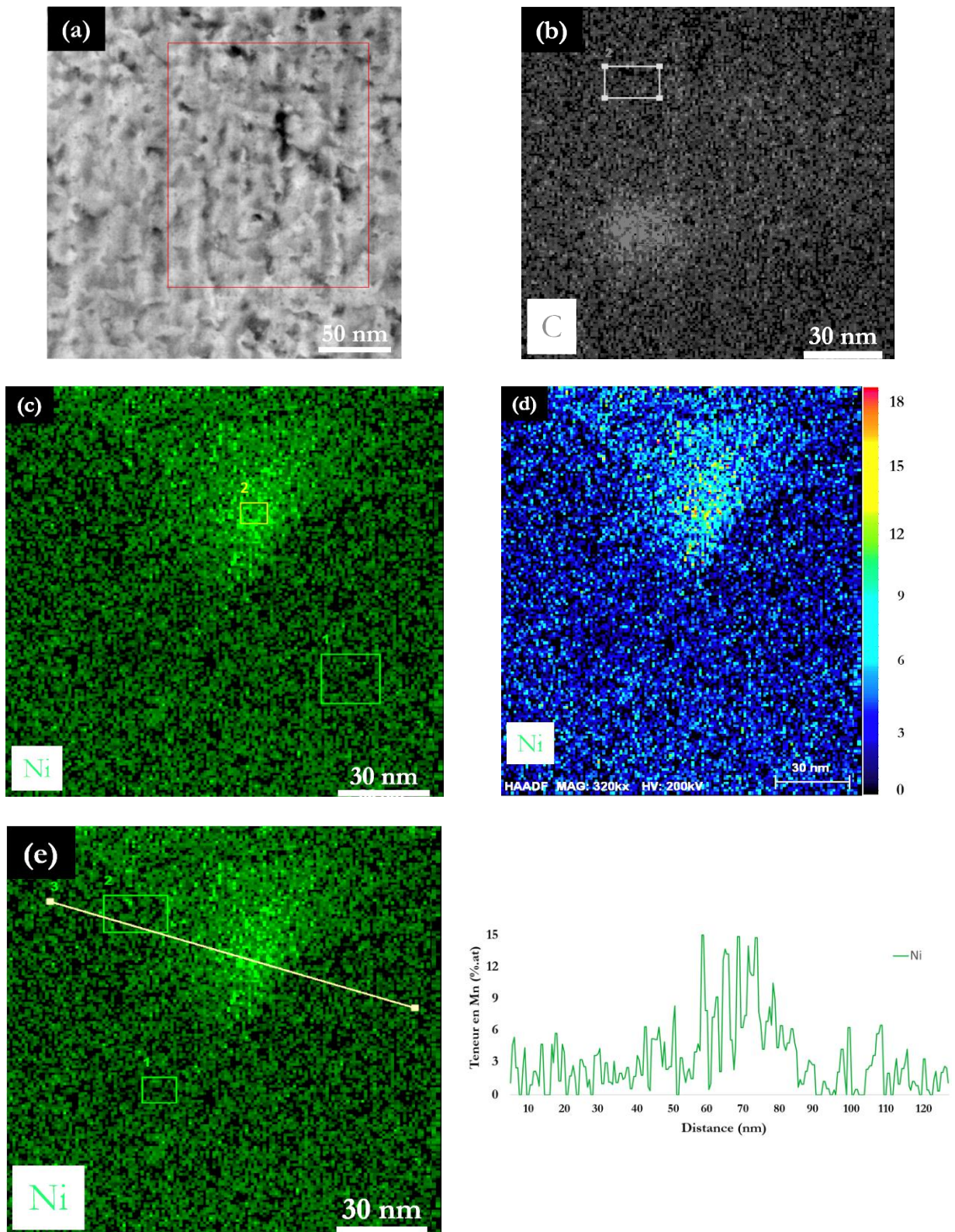
En premier lieu, une lame transverse a été élaborée par FIB à partir de l'échantillon massif irradié selon les conditions décrites ci-dessus. L'analyse par STEM/EDS a révélé la présence de carbures dans cet échantillon. Ceux-ci pourraient être dus à l'introduction de carbone situé en surface par le faisceau d'ions. Un dégazage du porte-objet à cette température pourrait également avoir été une raison de pollution de la chambre.

Des images STEM en champ clair, en mode HAADF ainsi que des cartographies sont présentées en Fig. 110. Elles montrent la présence de carbures de grande taille, associés à un enrichissement en nickel. Les traces verticales visibles sur l'échantillon ont été générées lors de l'étape d'amincissement de la lame par FIB.



**Figure 110 :** Haut : Images STEM/HAADF d'un objet enrichi en Ni dans l'échantillon de Fe3%Ni irradié à fort flux, à 550°C. Bas : De gauche à droite : Cartographies STEM/EDS correspondant à l'objet présenté en (b) et relatives à la concentration en Fe, Ni et C.

La Fig. 111 montre, contrairement à la figure précédente, une zone enrichie en Ni complètement dissociée de la zone enrichie en C.



**Figure 111 :** (a) Image STEM/HAADF, en champ clair, d'une zone de l'échantillon de Fe3%Ni irradié à fort flux, à 550°C. Cartographies STEM/EDS relatives à la concentration en : (b) C et (c) Ni. En (d) est présentée une cartographie en mode hypermap, où la couleur est liée à la teneur en Ni. Profil linéaire effectué sur la zone exposée en (c) et (d) dont le tracé est défini en (e).

### 3.3.3 Bilan

La démarche expérimentale entreprise dans le but d'évaluer le décalage en température reporté comme valable pour les austénitiques dans le cas des matériaux ferritiques n'a donc pas été fructueuse étant donné que la présence de carbures induit un grand nombre de questions relatives à l'effet des atomes de C sur la mobilité des atomes de Ni, et notamment des complexes Ni-V<sub>n</sub>. En effet, la diffusion de ces derniers est principalement responsable de la ségrégation de cet élément de soluté au voisinage des puits de défauts ponctuels. Néanmoins, un enrichissement en Ni dans une zone exempte de carbone a été observé. Il y a donc eu ségrégation du Ni au voisinage des puits de défauts ponctuels dans ces conditions d'irradiation également. Cet enrichissement ne semble pas être aussi important qu'après irradiation à faible flux à 400°C.

Outre les effets de température sur la précipitation de composés intermétalliques Fe-Ni, les effets d'alliage sont également à prendre en compte dans la prédiction des mécanismes de ségrégation/précipitation. La force motrice associée y est en effet différente. L'alliage Fe1%Ni a donc été choisi afin de confirmer ou d'infirmer la présence d'une phase  $\gamma$  Fe<sub>3</sub>Ni à des teneurs en Ni moins élevées et plus proches des normes industrielles (0.7at.%).

## 3.4 Alliage Fe1%Ni : Analyses par STEM/EDS

L'alliage Fe1%Ni a été irradié à faible flux, aux ions Fe<sup>9+</sup> de 27 MeV à une température de 400°C, en même temps que le Fe3%Ni irradié à faible flux (où la précipitation de la phase  $\gamma$  a été démontrée). Le but étant d'évaluer l'effet de la teneur en Ni, seul le STEM/EDS a été utilisé pour caractériser cet échantillon. Les résultats présentés ci-dessous sont à comparer avec les résultats obtenus dans le Fe3%Ni irradié dans les mêmes conditions (section 4.1.2).

Les mesures élémentaires par STEM/EDS ont été effectuées à un courant de 151 pA sur une lame mince prélevée par FIB, afin d'identifier la présence de zones enrichies en Ni qui seraient détectables en sachant que la matrice ne contient que ~1% de nickel.

Deux exemples de profil linéaire effectués dans cet échantillon sont présentés en Figs. 112 et 113. Malgré la présence d'une zone apparaissant plus claire en imagerie STEM/HAADF en Fig. 112, et qui dénote d'un enrichissement en Ni à cet endroit, aucune augmentation de la teneur en Ni n'est observée.

Dans le cas de la boucle de dislocation ayant fait l'objet d'une analyse chimique, aucun enrichissement en Ni associé n'a été mesuré (Fig. 113).

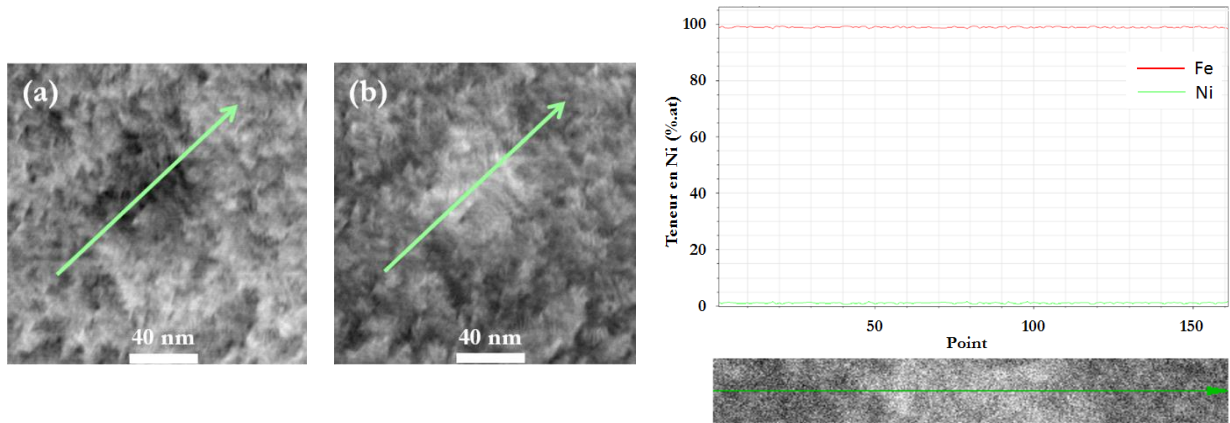


Figure 112 : Images STEM de l'échantillon Fe1%Ni irradié à faible flux, présentant un objet enrichi en Ni en (a) champ clair et (b) STEM/HAADF. A droite, l'évolution de la teneur en Ni le long de l'objet paraissant comme enrichi est présentée en vert.

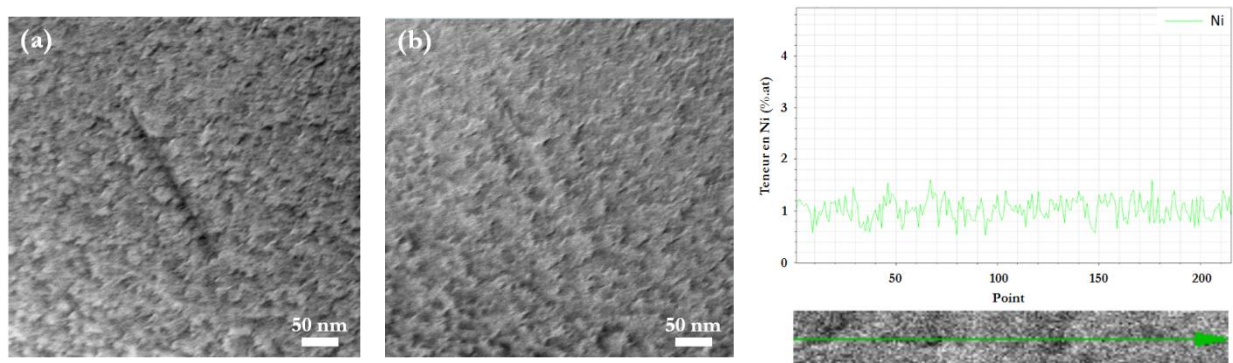


Figure 113 : Images STEM de l'échantillon Fe1%Ni irradié à faible flux, présentant une ligne de dislocation en (a) champ clair et (b) STEM/HAADF. A droite, l'évolution de la teneur en Ni le long de la direction perpendiculaire à la ligne est présentée en vert.

Une teneur initiale de 1% en soluté pourrait donc induire un enrichissement trop faible pour être quantifiable à l'aide de cette technique. Cependant, il est possible d'affirmer qu'aucun précipité de seconde phase ne s'est formé dans ce matériau, contrairement au Fe3%Ni irradié dans les mêmes conditions. La limite de solubilité sous irradiation du Ni dans le Fe, à ce flux et à cette température d'irradiation, est donc comprise entre 1 et 3%.

La formation et l'évolution de cascades de déplacement atomique, lors d'irradiations aux particules lourdes, a également un effet sur les défauts d'irradiation et la distribution des atomes de solutés. Les irradiations aux protons sont, par ailleurs, reportées dans la littérature, comme étant un bon moyen de reproduire le gonflement généré par l'irradiation aux neutrons dans les aciers austénitiques [237]. Dans ce contexte, des irradiations aux particules légères (protons  $H^+$  et électrons) ont été menées afin d'identifier le rôle des amas de défauts ponctuels résiduels dans les cascades sur la ségrégation du soluté. Les résultats sont présentés dans le sous-chapitre suivant.



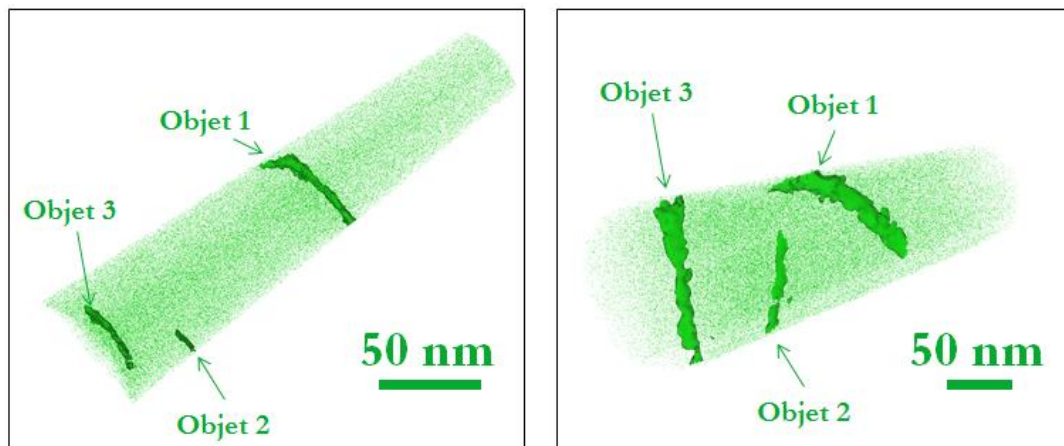
## 3.5 Irradiations aux ions légers de l'alliage Fe3%Ni : Analyses par APT

L'alliage Fe3%Ni a été irradié avec des **particules légères (électrons et protons)** afin de s'affranchir des cascades de déplacement générées dans le cas des irradiations aux ions lourds. Les résultats sont présentés dans ce chapitre.

### 3.5.1 Echantillon irradié aux ions légers de 3 MeV

Un échantillon de section carrée de côté 0.5 cm et 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur a été irradié, sur la plateforme CEMHTI, à 400°C, aux protons de 2.8 MeV, à un flux de  $1.5 \times 10^{14} \text{ at.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , jusqu'à une fluence de  $4.0 \times 10^{18} \text{ at.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , correspondant à un taux de dommage de  $3.7 \times 10^{-6} \text{ dpa.s}^{-1}$  et à un dommage de 0.1 dpa.

Après irradiation, des pointes ont été prélevées dans l'échantillon massif et ont été analysées par APT. Sur trois pointes étudiées contenant 30.8, 33 et 36.5 millions d'atomes détectés, seule une pointe présente des hétérogénéités de composition chimique. Aucun amas de soluté ne s'est formé dans ces conditions d'irradiations : seuls des objets linéaires sont présents (Fig. 114). Aucun objet de ce type n'a été intercepté dans l'échantillon non irradié. Ceux-ci pourraient donc être associés à des lignes de dislocation préexistantes qui constituent des germes pour la ségrégation des atomes de Ni. Le mécanisme en jeu est donc celui d'une ségrégation induite par l'irradiation et faisant intervenir le couplage de flux entre atomes de Ni et lacunes ( $\text{Ni-V}_n$ ), de telle sorte que le Ni est entraîné par les lacunes vers les puits de défauts ponctuels que sont les lignes de dislocation.



**Figure 114 :** Reconstruction 3D de la pointe APT extraite de l'échantillon massif de Fe3%Ni irradié aux protons, d'un volume de  $60 \times 60 \times 250 \text{ nm}^3$ , et montrant la présence de trois amas de nickel linéaires correspondant très probablement à des lignes de dislocation préexistantes.

Les trois amas de Ni sont numérotés sur la Fig. 114. Leur teneur en Ni est reportée dans le tableau ci-dessous :

**Tableau 15 :** Teneur en Ni dans les amas détectés par APT dans l'échantillon de Fe3%Ni irradié aux protons et correspondant très probablement à des lignes de dislocation préexistantes.

Amas	Teneur en Ni (%at.)
1	26.1 ± 0.6
2	14.7 ± 0.4
3	14.5 ± 0.5

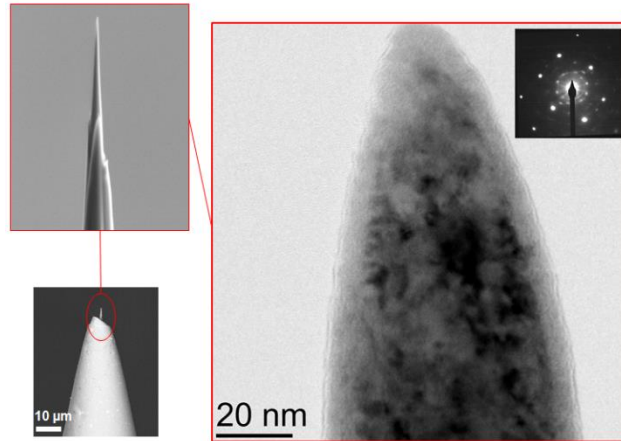
En considérant que ces objets correspondent effectivement à des lignes de dislocation préexistantes et non à des amas formés sous irradiation, la densité d'amas est donc inférieure à un amas sur le volume considéré, c'est-à-dire à  $9.7 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ .

### 3.5.2 Echantillon irradié aux électrons

L'alliage Fe3%Ni a été irradié **aux électrons, à 320°C, à un taux de dommage de  $3.9 \times 10^{-5} \text{ dpa.s}^{-1}$ , jusqu'à un dommage de 0.14 dpa**, sous la forme de pré-pointe dont le rayon de courbure est de  $\sim 1 \mu\text{m}$ , à l'aide d'électrons de 1 MeV générés dans le Microscope Electronique en Transmission à Très Haute Tension (MET-THT ou HVEM : High Voltage Electron Microscope) du CEA de Saclay. Comme explicité dans le chapitre 2, section 2.1.3.3, le choix d'irradier une pré-pointe se justifie par la nécessité d'éviter les effets de surface qui pourraient induire un biais vis-à-vis de la sursaturation de défauts ponctuels et donc de la diffusion des atomes de Ni, la surface étant elle-même un puits de défauts ponctuels.

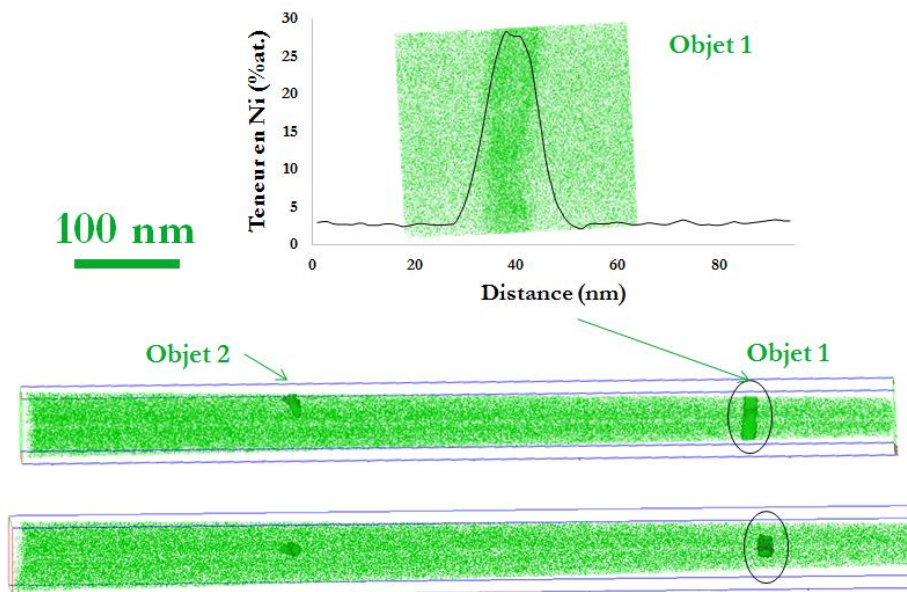
La pré-pointe irradiée a ensuite été affinée par FIB et son rayon de courbure a été contrôlé par TEM conventionnelle. Une image en est donnée en Fig. 115.

Une bonne statistique a été obtenue de cette analyse étant donné que 85 millions d'ions ont été détectés. Le volume analysé est de  $50 \times 50 \times 850 \text{ nm}^3$ . Deux objets enrichis en Ni ont été détectés. Ceux-ci correspondent très probablement à des lignes de dislocation préexistantes (Fig. 116). En effet, l'absence d'amas dans le volume de la pointe, excepté les deux objets linéaires interceptés, indique que des défauts microstructuraux, c'est-à-dire des germes, sont nécessaires à la ségrégation du Ni dans ces conditions d'irradiation. Le mécanisme mis en jeu est donc celui d'une ségrégation induite par l'irradiation faisant intervenir le couplage de flux entre atomes de Ni et lacunes (complexes Ni-V<sub>n</sub>), où le Ni est entraîné par la lacune vers les puits de défauts ponctuels que sont les lignes de dislocation.



**Figure 115 :** Images TEM de la pointe irradiée aux électrons de 1 MeV, après affinage par FIB.

L'amas indiqué par le numéro 1, sur la Fig. 116, est enrichi à hauteur de  $28.4 \pm 0.3$  %at. tandis que l'amas numéroté 2 l'est à hauteur de  $25.3 \pm 0.2$  %at. En considérant que ces objets correspondent effectivement à des lignes de dislocation préexistantes et non à des amas formés sous irradiation, la densité d'amas calculée est donc inférieure à  $4.5 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ .



**Figure 116 :** Reconstruction 3D de la pointe APT irradiée aux électrons, d'un volume de  $50 \times 50 \times 850 \text{ nm}^3$  (85 Mat), et montrant la présence de deux amas de nickel correspondant très probablement à des lignes de dislocation préexistantes. Le profil de concentration calculé le long d'un ROI perpendiculaire à l'objet est également reporté sur la figure.

Les deux amas présentent une composition chimique en Ni proche de 25%at., ce qui suggère qu'une possible phase Fe-25%Ni désordonnée ou qu'un composé intermétallique Fe<sub>3</sub>Ni ordonné se soit formé(e). Cependant, L'APT étant une technique destructive, il n'a pas été possible de vérifier la présence d'une seconde phase par TEM après avoir traité les données. Même en considérant le

cliché de diffraction présenté en Fig. 115, la faible proportion de phase  $\gamma$  potentiellement formée sous irradiation ne permet pas son identification en raison de l'intensité trop faible du signal.

### 3.5.3 Bilan

L'irradiation d'un échantillon de l'alliage Fe3%Ni aux particules légères (protons  $H^+$  et électrons), n'engendrant pas de cascades de déplacement atomique, met en évidence le rôle de ces dernières, qui consistent à produire les germes (boucles de dislocation et cavités) sur lesquels le soluté ségrège. Sans ces cascades de déplacement, seule la diffusion et la ségrégation du Ni vers les défauts microstructuraux (lignes de dislocation) préexistant est permise, conduisant à l'enrichissement de ces lignes de dislocation.

# Chapitre 4 : Caractérisation de l'alliage Fe-Mn avant et après irradiations aux particules lourdes

Ce chapitre porte sur la caractérisation, d'une part, des amas de défauts ponctuels par TEM, d'autre part, des amas de soluté par APT, formés dans l'alliage Fe3%Mn irradié aux particules lourdes (ions Fe).

Il s'agit, tout comme dans l'alliage Fe3%Ni, de mettre en avant les effets de flux observés dans l'alliage Fe3%Mn après deux irradiations aux ions, à fort et faible flux, à la même température de 400°C.

Les résultats obtenus avant irradiation sont d'abord présentés. Ils sont suivis des résultats obtenus par TEM, STEM/EDS et APT après irradiation à fort puis faible flux.

Une brève synthèse des résultats est exposée en fin de chapitre.

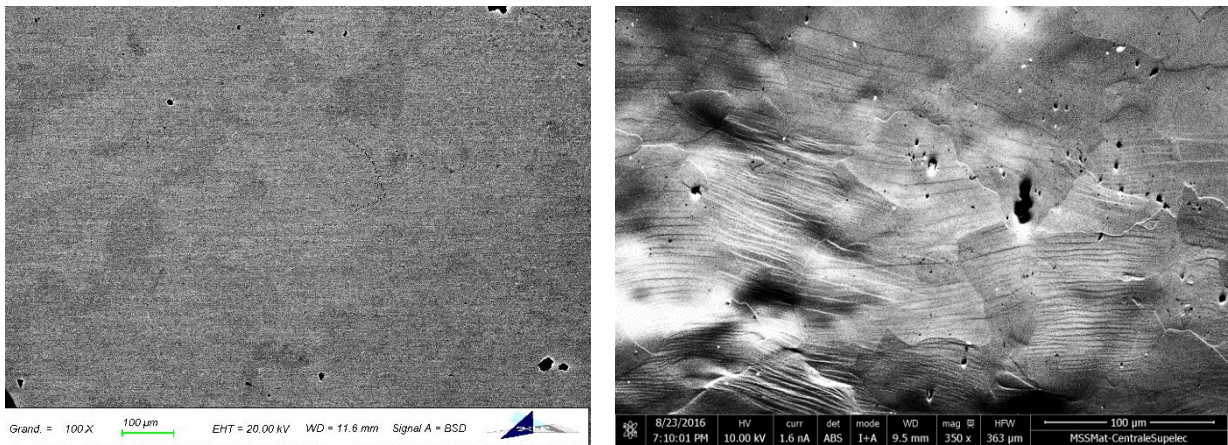
## 4.1 Alliage Fe3%Mn non irradié

### 4.1.1 Analyses microstructurales

De la même manière que pour l'alliage Fe3%Ni, les analyses microstructurales visent à vérifier les caractéristiques des matériaux envoyés par le fournisseur et s'assurer qu'ils présentent une microstructure typique de celles de matériaux recuits (grand taille de grains et faible densité de dislocation).

#### 4.1.1.1 Microscopie Electronique à Balayage (SEM)

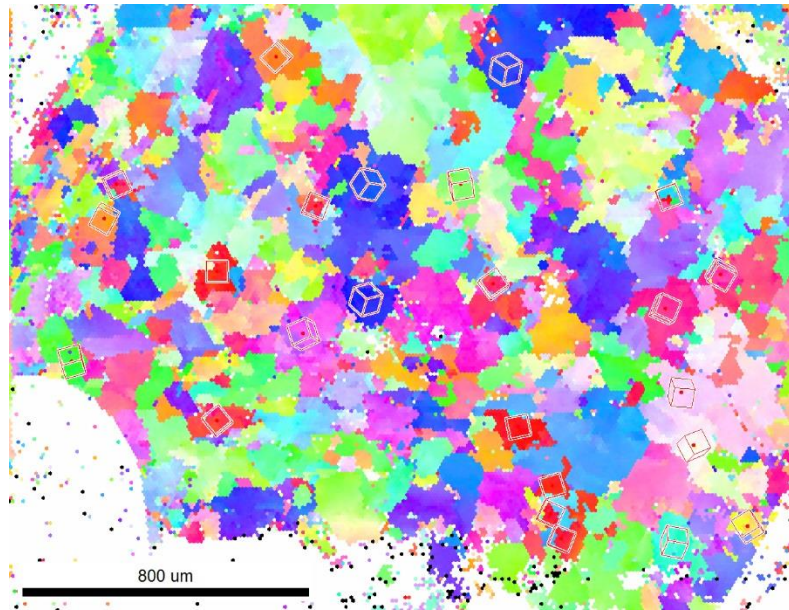
Un SEM (ZEISS 1525 équipé d'une colonne GEMINI) a été utilisé pour obtenir des images de l'échantillon de Fe3%Mn afin d'en déterminer la taille moyenne de grains (Fig. 117).



**Figure 117** : Image SEM, en électrons rétrodiffusés, d'une pastille de diamètre 3 mm et d'épaisseur 100 µm, de l'échantillon Fe3%Mn non irradié, à l'état de réception.

La figure ci-dessous montre l'aspect des grains dans l'échantillon Fe3%Mn analysé par SEM/EBSD au FIB localisé à l'ECP. La même convention a été appliquée : les grains orientés selon la direction  $\langle 100 \rangle$  sont représentés en rouge tandis que les grains orientés selon la direction  $\langle 110 \rangle$  le sont en vert et les grains orientés selon la direction  $\langle 111 \rangle$  en bleu (selon z).

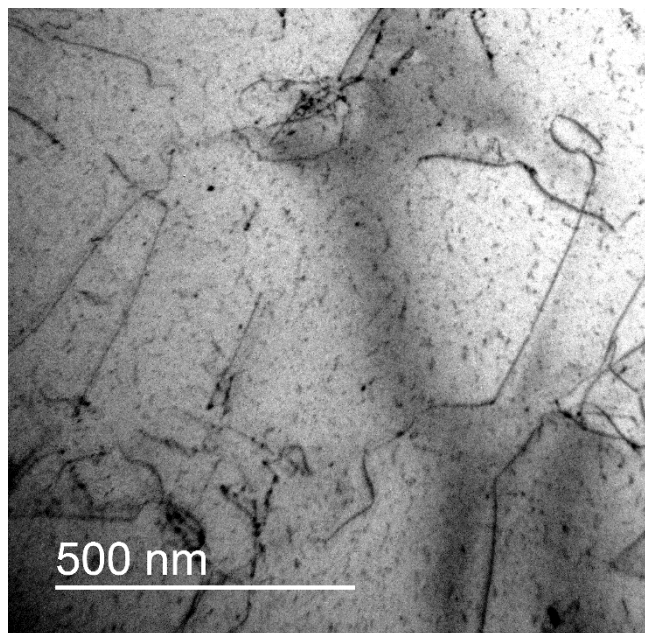
La taille des grains présents dans cet échantillon est de  $259 \pm 78 \mu\text{m}$ , où l'incertitude correspond à la dispersion en taille des neuf grains dont la dimension la plus importante a été mesurée.



**Figure 118 :** Cartographie EBSD de l'échantillon Fe3%Mn, où les cubes indiqués sur les grains représentent l'orientation de la maille cubique centrée.

#### 4.1.1.2 Microscopie Electronique en Transmission (MET)

La densité de lignes de dislocation a été estimée à partir des images TEM présentées en Fig. 119. La méthode des intercepts a aussi été appliquée dans ce matériau et a permis de quantifier la densité de lignes à  $31.3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ .

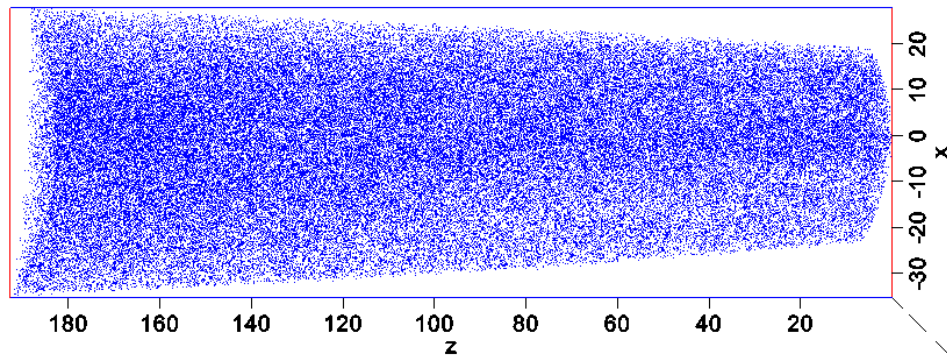


**Figure 119 :** Image TEM de l'échantillon Fe3%Mn non irradié, élaboré par FIB, à un grossissement de 44000. Aucune condition de diffraction particulière n'a été choisie. L'image a été prise à tilt 0.

## 4.1.2 Analyses chimiques par Sonde Atomique Tomographique (SAT)

Le protocole de caractérisation par APT est similaire à celui décrit en section 3.1.2.

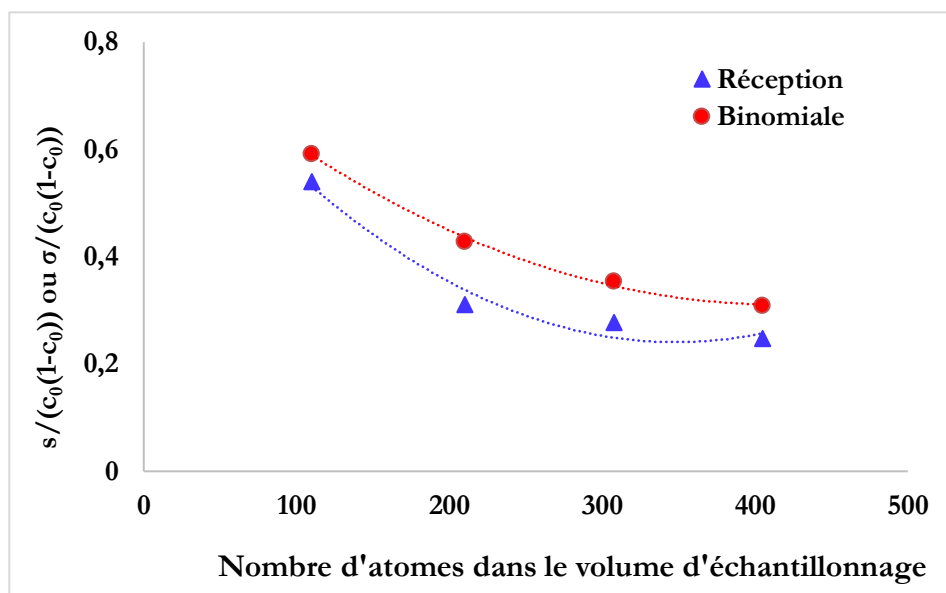
Le but de cette démarche est également de s'assurer qu'à cette teneur en Mn, l'alliage est sous-saturé, c'est-à-dire que les atomes de Mn sont répartis de manière homogène dans le volume. La Fig. 120 présente l'un des volumes analysés, contenant 15 millions d'atomes détectés, où aucune variation de concentration n'est observée.



**Figure 120 :** Reconstruction 3D d'une pointe de APT, 55 x 55 x 180 nm<sup>2</sup> (15 Mat), extraite de l'échantillon Fe3%Mn non irradié, à l'état de réception.

Afin de s'assurer de la répartition aléatoire des atomes de Mn dans la matrice de Fe, leur distribution est comparée à la distribution binomiale. La Fig. 121 montre que la courbe correspondant à la largeur de la distribution de fréquence (Réception, en bleu) est proche et en-dessous de la courbe binomiale (Binomiale, en rouge). La distribution des atomes de Mn peut donc être considérée comme aléatoire. La répartition du Mn est donc homogène, et présenterait, de la même manière que les atomes de Ni dans l'alliage Fe3%Ni, une tendance à l'ordre dans la phase  $\alpha$ .





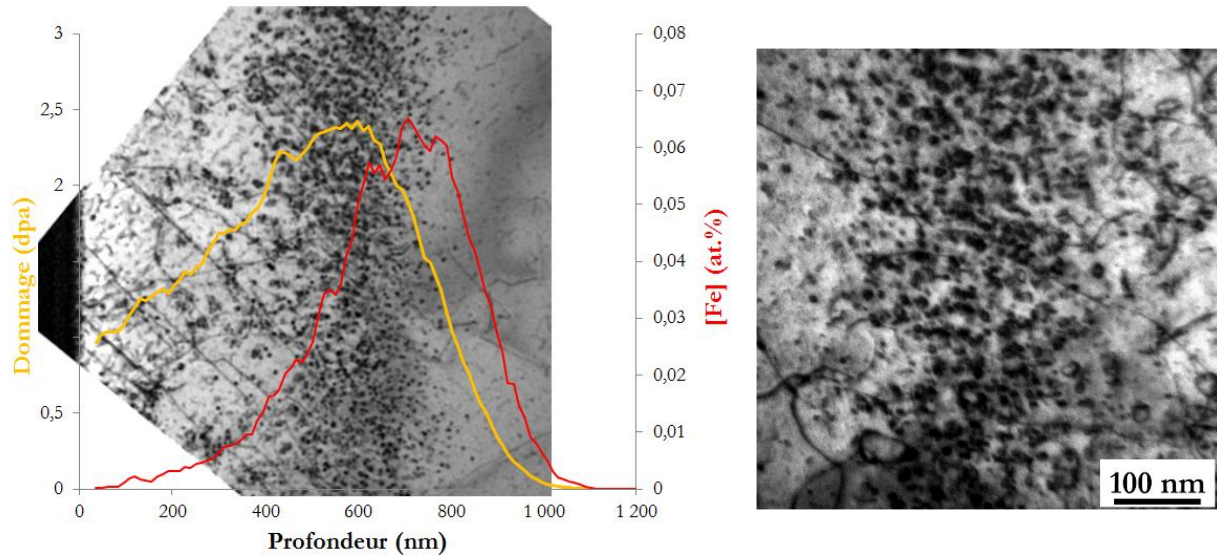
**Figure 121 :** Comparaison de la largeur de la distribution de concentration des atomes de Mn expérimentale (Réception, en bleu) dans l'alliage Fe3%Mn à l'état de réception et la largeur de la distribution binomiale (Binomiale, en rouge) en fonction du volume d'échantillonnage. Les valeurs de ( $s$ ) et ( $\sigma$ ) sont normées par la concentration nominale de l'alliage  $C_0$ .

## 4.2 Irradiations aux ions lourds à fort flux de l'alliage Fe3%Mn

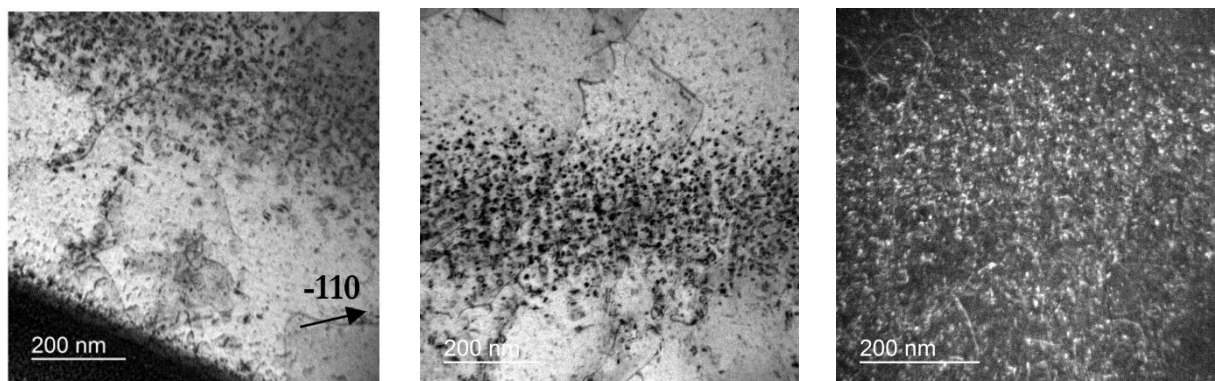
L'alliage Fe3%Mn a été irradié à fort flux, aux ions Fe<sup>3+</sup> de 2 MeV à une température de 400°C. Il a été caractérisé par TEM, STEM/EDS et APT. Le dommage s'étend jusqu'à 700 nm et évolue fortement avec la profondeur. Les résultats sont présentés ci-dessous.

### 4.2.1 Analyse par TEM

De la même manière que pour le Fe3%Ni irradié dans les mêmes conditions et présenté en section 4.1.1.1, l'analyse microstructurale a permis de mettre en évidence la présence d'un grand nombre de petites boucles de dislocations. L'évolution de la microstructure en fonction du dommage d'irradiation ainsi que du nombre d'interstitiels injectés est présentée en Fig. 122.



**Figure 122 :** A gauche : évolution de la microstructure, en fonction de la profondeur, dans l'échantillon Fe3%Mn irradié à fort flux. A droite : agrandissement d'une zone correspondant à la profondeur du pic de dommage, où les boucles de dislocation sont en forte densité.



**Figure 123 :** Boucles de dislocation formées dans le Fe3%Mn irradié à fort flux, près d'un pôle {100} selon  $g=-110$ , visibles en (a) depuis la surface repérée par le dépôt de platine en bas à gauche de l'image (en champ clair), en (b) à une profondeur un peu plus importante où la zone non irradiée est également visible (en champ clair) et (c) à une même profondeur (en faisceau faible).

Il apparaît clairement que, dans ces conditions d'irradiations, en plus de leur faible taille, les boucles de dislocation se recouvrent sur leurs images projetées. La détermination de leur vecteur de Burgers ainsi que de leur densité n'a pas été possible.

Le diamètre des boucles, moyenné sur toute la profondeur implantée, est de  $9.7 \pm 2.9$  nm. A une profondeur comprise entre  $\sim 600$  et  $\sim 720$  nm, où le taux de dommage est de  $8.5 \pm 2.2 \times 10^{-4}$  dpa.s<sup>-1</sup> et le dommage de  $2.1 \pm 0.6$  dpa, cette valeur est de  $10.9 \pm 2.9$  nm. Ces valeurs ont été déterminées à l'aide d'images prises à fort grandissement, en considérant uniquement les boucles de dislocation qui ne se recouvrent pas. La densité n'a pas été déterminée étant donnée l'importante barre d'erreur associée.

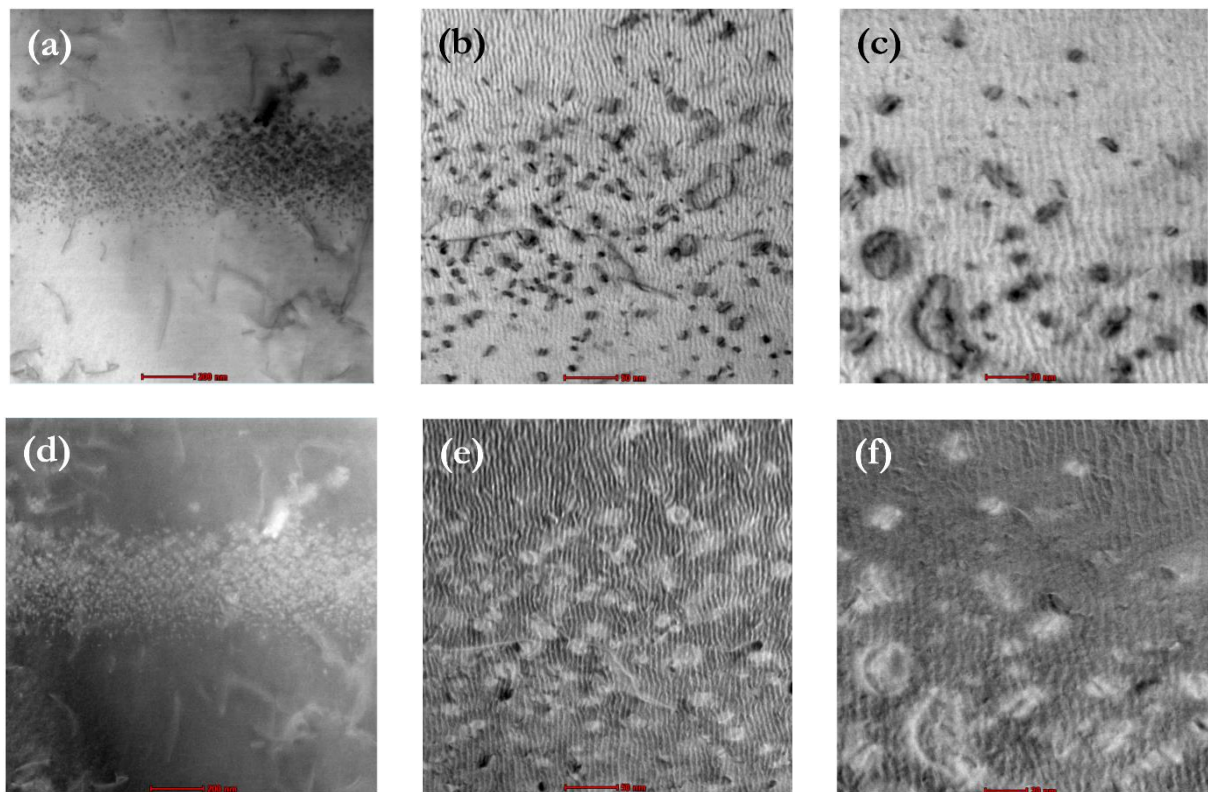
De la même manière qu'avec le matériau précédent, les boucles ont fait l'objet d'analyses élémentaires dont les résultats sont présentés ci-après.

#### 4.2.2 Analyse par STEM/EDS

L'alliage Fe3%Mn irradié à fort flux a été étudié et caractérisé en imagerie HAADF et EDS en mode STEM. L'échantillon, orienté selon un axe de zone de type  $\{001\}$ , rend compte de la présence de boucles de dislocation sur champ. Celles-ci sont donc de type  $\langle 100 \rangle$ . Leur plan d'habitat étant perpendiculaire au plan du faisceau d'électrons, la contribution chimique, lors de l'analyse élémentaire, des boucles de dislocation considérées est donc plus importante étant donné que le faisceau d'électrons traverse les boucles de dislocation dans leur plan d'habitat propre.

La figure 3 présente les images obtenues à différents grossissements.

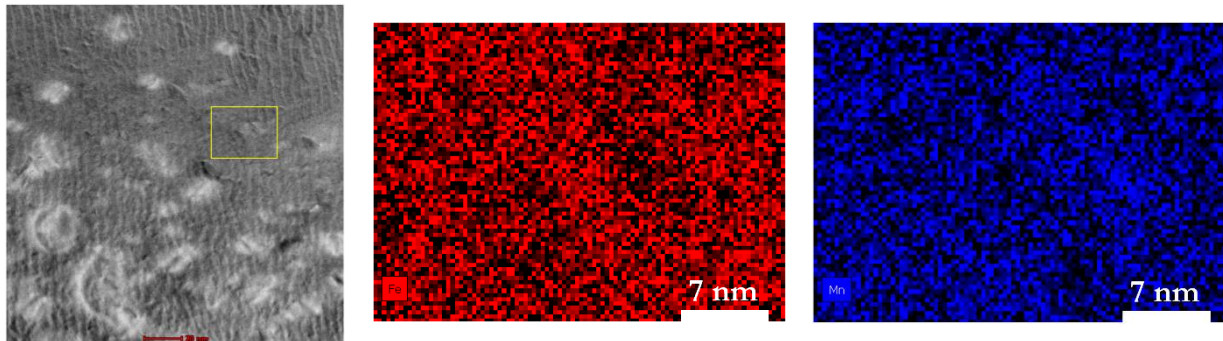
Il est à noter que les images présentées en Fig. 124 donnent la possibilité de distinguer et dénombrer les boucles de dislocation, contrairement aux images exposées en Fig. 123 (TEM conventionnel en champ clair, FEI Tecnai 20). Cependant, la détermination du vecteur de Burgers en imagerie STEM sur le microscope FEI Titan n'a pas été possible étant donné que les angles de tilt accessibles sont limités : il est impossible d'atteindre plusieurs vecteurs de diffraction liés à des axes de zone différents.



**Figure 124 :** Boucles de dislocation dans l'échantillon Fe3%Mn irradié à fort flux, visibles en champ clair et en imagerie HAADF respectivement, à des grossissements de : (a) et (d) 57 kx, (b) et (e) 225 kx, (c) et (f) 450 kx. Ces images ont été prises sur le microscope corrigé des aberrations sphériques (corrigé en sonde Cs, FEI Titan, Ecole Centrale de Paris).

Les analyses de composition chimique menées dans cet échantillon n'ont pas révélé d'enrichissement significatif en Mn sur les boucles de dislocation. Les cartographies présentées sur la Fig. 125 montrent de légères hétérogénéités. Il est ainsi difficile de conclure quant à la teneur en Mn au voisinage de ces boucles.

Au regard de ces résultats, L'APT est perçue comme une technique plus adaptée à la quantification chimique des zones où le Mn serait ségrégué.

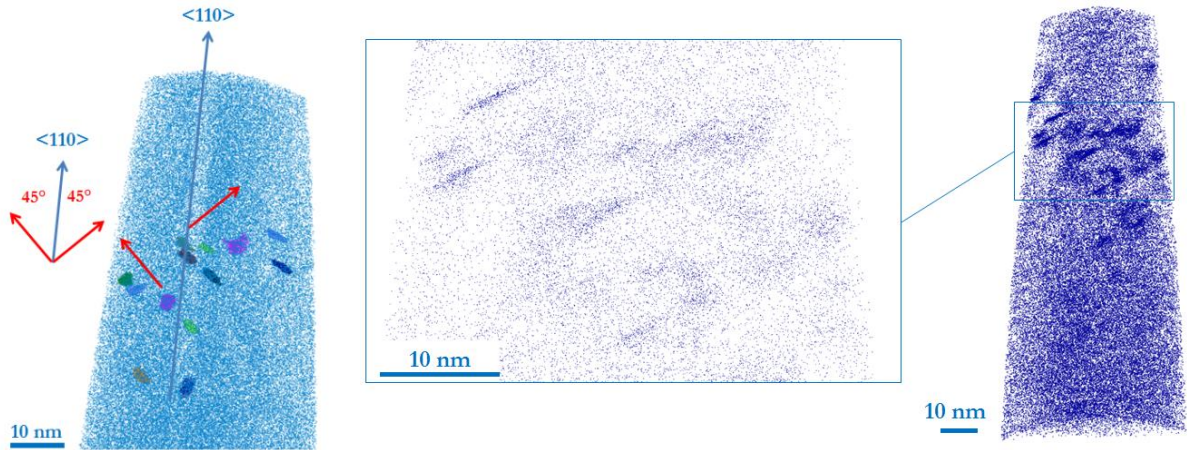


**Figure 125 :** Echantillon Fe3%Mn irradié à fort flux en mode STEM, à 450 kx : (gauche) image HAADF ; (milieu) cartographie EDS de l'élément Fe ; (droite) cartographie EDS de l'élément Mn. La zone analysée par EDS correspond à la zone encadrée en jaune sur l'image de gauche.

### 4.2.3 Analyse par APT

Les analyses APT effectuées sur le Fe3%Mn irradié à fort flux concernent une profondeur comprise entre  $\sim 600$  et  $\sim 720$  nm. Le taux de dommage et le dommage, moyennés sur toute la pointe, sont respectivement de  $8.5 \pm 2.2 \times 10^{-4}$  dpa.s<sup>-1</sup> et  $2.1 \pm 0.6$  dpa. Les amas détectés sont de forme planaire, contrairement au Fe3%Ni où ils sont sphériques. Ils sont orientés selon 3 directions de l'espace perpendiculaires les unes aux autres, et forment également un angle de 45° avec le pôle cristallographique de type  $\langle 110 \rangle$  ayant servi à la reconstruction 3D de cette même pointe. Leur diamètre moyen est de  $4.9 \pm 0.7$  nm (dimension maximale, dans le plan) et leur densité de  $2.9 \pm 0.4 \times 10^{23}$  m<sup>-3</sup>. Ces données divergent légèrement des mesures de densité et de taille obtenues par TEM. Comme explicité dans le chapitre 2, section 2.6.3.4, la taille des amas de solutés détectés par APT peut être faussée par les effets de grandissement local, elle est donc différente de la taille des amas de défauts ponctuels observés par TEM. Cette dernière peut, par ailleurs, être surestimée ou sous-estimée selon le vecteur de Burgers et le signe du vecteur de diffraction choisi, tandis que leur densité est sous-estimée par TEM. Il n'est donc pas déraisonnable de considérer que les objets enrichis en Mn pourraient s'être formés sur les petites boucles de dislocation observées par TEM et y soient associés (section 3.1.2.1).

Par ailleurs, étant donné l'angle de 45° formé entre la direction de type  $\langle 110 \rangle$  et le plan d'habitat de ces objets, les boucles de dislocation sur lesquelles le Mn serait ségrégué seraient des boucles de type  $\langle 100 \rangle$  localisées dans les plans de type  $\{100\}$ . La Fig. 126 indique l'orientation de ces objets dans le grain.



**Figure 126 :** Reconstruction 3D d'un volume de  $50 \times 50 \times 120 \text{ nm}^3$  (6.5 Mat) d'une pointe APT prélevée depuis l'échantillon Fe3%Mn après irradiation à fort flux, à une profondeur de  $\sim 600 \text{ nm}$ , correspondant à un taux de dommage de  $8.5 \pm 2.2 \times 10^{-4} \text{ dpa.s}^{-1}$  et un dommage de  $2.1 \pm 0.6 \text{ dpa}$ . A gauche sont indiqués la direction  $\langle 110 \rangle$  ayant servi à la reconstruction de la pointe ainsi que les directions normales aux plaquettes (c'est-à-dire leur plan d'habitat), au milieu est présenté un agrandissement d'une famille de plaquettes.

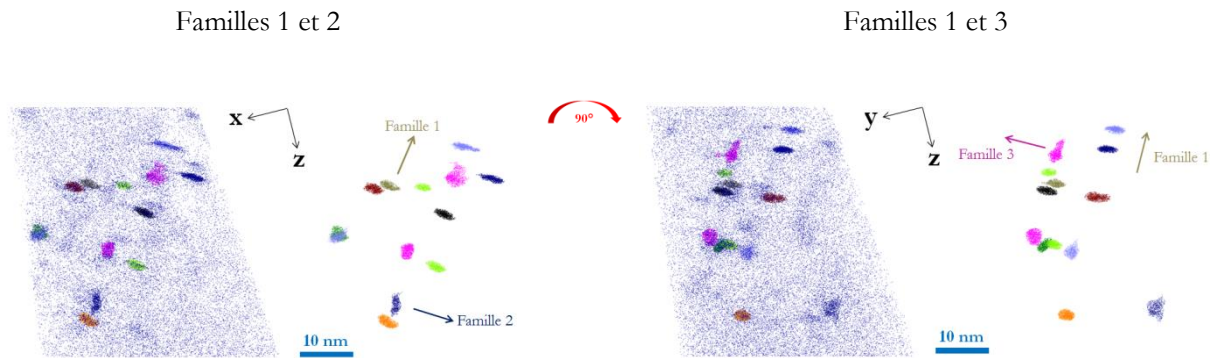
En ce qui concerne la teneur en Mn au voisinage des boucles de dislocation dans cet échantillon, deux aspects sont à prendre en compte :

- Comme précisé dans le chapitre 2, section 2.6.3.4, le champ d'évaporation du Fe et du Mn étant différents, la projection vers le détecteur de ces derniers ne se fera pas de manière simultanée lors de l'impulsion laser. Ceci induit une modification de la trajectoire des ions, menant, dans le cas présent, à une surdensité atomique à l'endroit où se projettent les atomes constitutifs de l'amas de Mn : les atomes de Fe environnants percutent le détecteur à des positions correspondant aux positions de l'amas et non de son interface avec la matrice, comme dans le cas du système Fe-Cu [217]. Les valeurs de concentration brutes en Mn sont donc sous-estimées et il convient de les corriger en retirant les atomes additionnels de Fe de la matrice s'étant nichés dans l'amas de Mn. Le calcul est détaillé ci-dessous.
- Le second point concerne l'effet des différences de champ d'évaporation en fonction de l'orientation des plaquettes. Relativement à la morphologie de ces amas de Mn, ainsi qu'à leur orientation, la préservation de la structure de ces plaquettes n'est pas garantie lors de la reconstruction de la pointe en raison d'effets d'un grandissement local différent. Ce phénomène est décrit par A. Bigot et al. dans un alliage Al-1.7%Cu [238], où des zones de Guinier-Preston sont présentes sous la forme de plaquettes mono-atomiques de Cu dont les plans d'habitat sont les plans de type  $\{200\}$  de la matrice. La reconstruction des plaquettes orientées parallèlement à la direction d'analyse (dont le plan d'habitat est perpendiculaire à la direction d'analyse) résulte en des couches poly-atomiques de Cu. D'autre part, les plaquettes orientées perpendiculairement à la direction d'analyse de la pointe se présentent sous la forme d'atmosphères diffuses de Cu dans la reconstruction 3D de la pointe. Dans notre cas, les plaquettes sont orientées à  $45^\circ$  de la direction d'analyse. Des effets de grandissement local sont donc attendus, bien qu'ils soient probablement moins importants que dans le cas des plaquettes orientées perpendiculairement à la direction d'analyse.

En prenant en compte les deux points explicités ci-dessus, il convient de donner la teneur en Mn dans les plaquettes en fonction de leur orientation. La Fig. 127 présente des amas de différentes orientations et le tableau 16 indique les données relatives aux corrections apportées en termes de teneur en Mn dans les amas selon leur orientation. Seuls quelques exemples y sont reportés. Ils ont été choisis en raison de leur grande taille et bonne visibilité, afin d'illustrer au mieux les différentes orientations ainsi que l'effet de ces orientations sur la trajectoire des ions évaporés à l'interface entre la plaquette et la matrice, résultant en une densité atomique au sein de l'amas non représentative de la réalité. La teneur en Mn est corrigée en appliquant la relation présentée en chapitre 2, section 2.3.3.4 :

$$C_{Mn} = \left( C_{Mn}^* * \frac{\rho}{\rho_0} \right) - \left( \frac{C_{Mn}^{matrice} * (\rho - \rho_0)}{\rho_0} \right)$$

Où  $C_{Mn}^*$  est la teneur apparente en Mn mesurée dans l'amas considéré,  $C_{Mn}^{matrice}$  la teneur en Mn dans la matrice,  $\rho$  la densité volumique de l'amas considéré et  $\rho_0$  la valeur théorique de densité volumique du Fe- $\alpha$ , égale à  $0.085 \text{ \AA}^3$ .



**Figure 127 :** Reconstruction 3D d'un volume de  $50 \times 50 \times 120 \text{ nm}^3$  d'une pointe APT prélevée depuis l'échantillon Fe3%Mn après irradiation à fort flux, à une profondeur de  $\sim 600 \text{ nm}$ , correspondant à un taux de dommage de  $8.5 \pm 2.2 \times 10^{-4} \text{ dpa.s}^{-1}$  et un dommage de  $2.1 \pm 0.6 \text{ dpa}$ . Pour chaque orientation de la pointe, deux images sont présentes : une avec et l'autre sans les atomes de la matrice, de manière à mieux voir les amas distinguables de par leurs couleurs. Les 3 familles de boucles  $\langle 100 \rangle$  sont indiquées avec des flèches. La direction z suit la direction d'évaporation de la pointe.

D'après la Fig. 127, les trois familles de plaquettes détectées forment un angle de  $45^\circ$  avec l'axe de la pointe. Pourtant, dans ce volume de APT, la majorité d'entre elles concerne une orientation suivant la direction correspondant à la famille 1 des boucles de type  $\langle 100 \rangle$ . Aucune explication n'a été trouvée concernant cette observation. Seule une plaquette de la famille 2 a été jugée pertinente, la seconde se trouvant sur le bord de la pointe a été écartée en raison des effets de bord susceptibles de modifier la courbure de la trajectoire des ions. Il en est de même pour la famille 3. La statistique est donc faible concernant ces deux familles.

**Tableau 16 :** Corrections apportées aux amas de Mn en fonction de leur orientation, dans l'échantillon irradié à fort flux. La dénomination des familles est faite suivant les indications portées sur la Fig. 127.

Amas	Famille	Teneur en Mn mesurée (at.%)	Ratio $\rho/\rho_0$	Teneur en Mn corrigée (at.%)
1	1	24.3	0.96	23.5
2	1	21.5	1.25	26.2
3	1	23.3	1	23.3
4	1	23.9	1.45	33.2
5	1	26.1	1.39	35.1
6	1	22.6	1.56	33.7
7	1	23.5	1.73	38.5
8	1	23.3	1.91	42.0
9	2	22.1	2.40	48.9
10	3	19.7	1.10	21.4

D'après le tableau 16, le ratio obtenu pour les dix amas donnés en exemple varie entre  $\sim 1$  et  $\sim 2$ . Le Mn ayant un champ d'évaporation inférieur à celui du Fe, une surdensité est attendue dans les amas. Pour cette raison, seuls les amas présentant une surdensité atomique ( $\frac{\rho}{\rho_0} > 1$ ) ont été considérés dans le calcul de la teneur moyenne en Mn. Cette dernière est de  $38.5 \pm 2.4$  at.% et concerne 35 objets enrichis.

Toutefois, comme précisé en section 2.3.3.4, la relation utilisée ne prend en compte que le recouvrement des trajectoires. La valeur obtenue après correction est donc surestimée : la teneur moyenne en Mn se situe donc entre la valeur mesurée (26.7 at.%) et la valeur corrigée (38.5 at.%).

La fraction atomique en Mn a également été calculée. Sont présentées dans le tableau 17 les valeurs relatives à chaque calcul.

**Tableau 17 :** Fractions atomiques et volumique de Mn présent dans les amas détectés dans les volumes de APT dans l'échantillon Fe3%Mn après irradiation à fort flux, à une profondeur de 600 nm.

Fraction atomique en Mn dans les amas, rapportée aux atomes de Mn de la pointe	0.095 (9.5 %)
Fraction atomique en Mn dans les amas rapportée à tous les atomes de la pointe	0.0028 (0.3 %)
Fraction d'amas	0.018 (1.8 %)

### 4.3 Irradiations aux ions lourds à faible flux de l'alliage Fe3%Mn

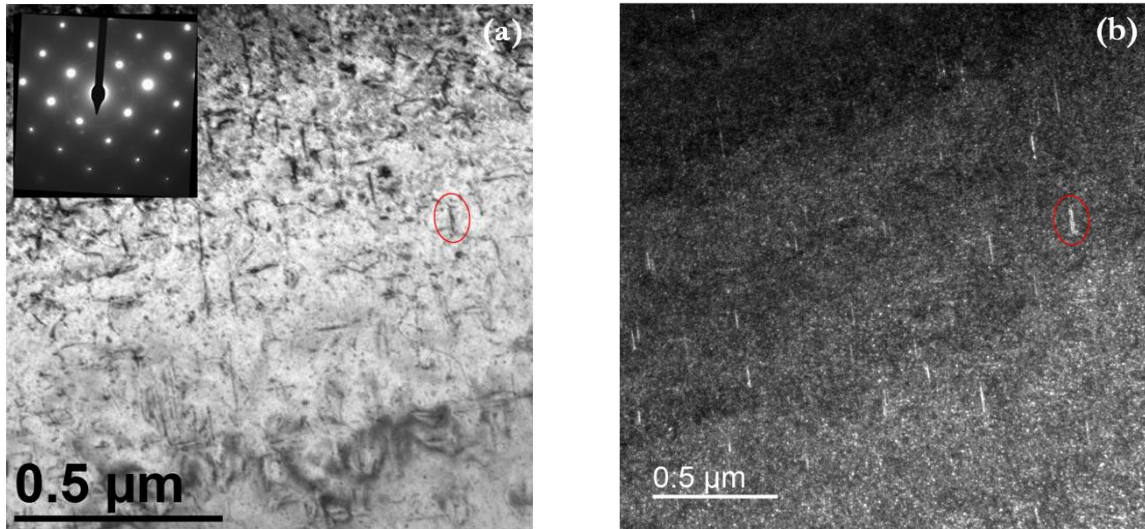
L'alliage Fe3%Mn a été irradié dans les mêmes conditions que l'alliage Fe3%Ni, à **faible flux, aux ions Fe<sup>9+</sup> de 27 MeV à une température de 400°C**. Il a été caractérisé par TEM, STEM/EDS et APT. Les résultats sont présentés ci-dessous.

#### 4.3.1 Analyses par TEM

L'analyse microstructurale de l'échantillon de Fe3%Mn irradié à faible flux a révélé la présence d'un réseau de dislocation, de boucles de dislocation résiduelles et de cavités.

La Fig. 128 présente des images TEM en champ clair et faisceau faible de boucles de dislocation de type <100>. En effet, celles-ci apparaissent sur champ et perpendiculaires aux directions de type <200>. Leur diamètre moyen est de  $81 \pm 26$  nm, où l'incertitude décrit la dispersion en taille et non la précision sur la mesure. La densité numérique vaut  $5.2 \pm 0.7 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ .

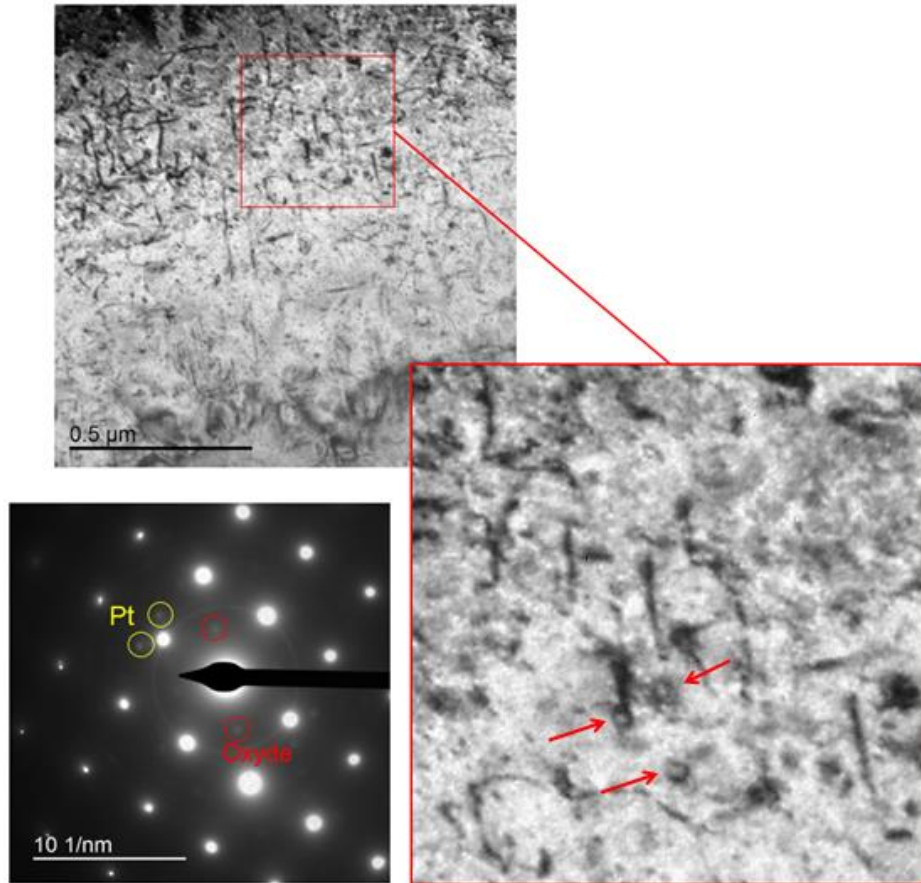




**Figure 128 :** Images TEM de l'échantillon de Fe3%Mn irradié à faible flux, prises en axe de zone  $\{001\}$  le long de  $g=\langle 110 \rangle$ , à une profondeur de  $\sim 2 \mu\text{m}$  correspondant à un taux de dommage de  $1.8 \pm 0.5 \times 10^{-5}$  dpa.s $^{-1}$  et un dommage de  $3 \pm 0.8$  dpa en (a) champ clair, et (b) faisceau faible où les boucles de dislocation de type  $\langle 100 \rangle$  sur champ sont visibles.

Des boucles de dislocation de petite taille ont également été observées. Une image est présentée en Fig. 129, montrant la coexistence de ces dernières avec les grandes boucles de type  $\langle 100 \rangle$ . Leur diamètre moyen est de  $41 \pm 6$  nm et leur densité de  $6.5 \pm 0.8 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ . Elles pourraient correspondre à la troisième famille de boucles de type  $\langle 100 \rangle$ . Cependant, le vecteur de diffraction sélectionné étant de type  $\langle 110 \rangle$ , cette troisième famille devrait être invisible<sup>4</sup>. En conclusion, ces petites boucles correspondent très probablement à des boucles de type  $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle$ . Les proportions de chaque type de boucles sont données dans le tableau 18.

<sup>4</sup> De plus, le diamètre des boucles étant accessible que les boucles soient sur champ ou ouvertes, s'il s'agissait de boucles de type  $\langle 100 \rangle$ , celui-ci devrait être comparable à celui des boucles sur champ, ce qui n'est pas le cas.



**Figure 129 :** Images TEM de l'échantillon de Fe3%Mn irradié à faible flux prises en axe de zone {001} le long de  $g=\langle 110 \rangle$ , à une profondeur de  $\sim 2 \mu\text{m}$  correspondant à un taux de dommage de  $1.8 \pm 0.5 \times 10^{-5} \text{ dpa}\cdot\text{s}^{-1}$  et un dommage de  $3 \pm 0.8 \text{ dpa}$  en champ clair. Un agrandissement est présenté afin de démontrer la présence de boucles de dislocation de petite taille, par comparaison aux boucles apparaissant sur champ et de grande taille. Le cliché de diffraction est également reporté et contient des indications quant à l'origine des taches de surstructure.

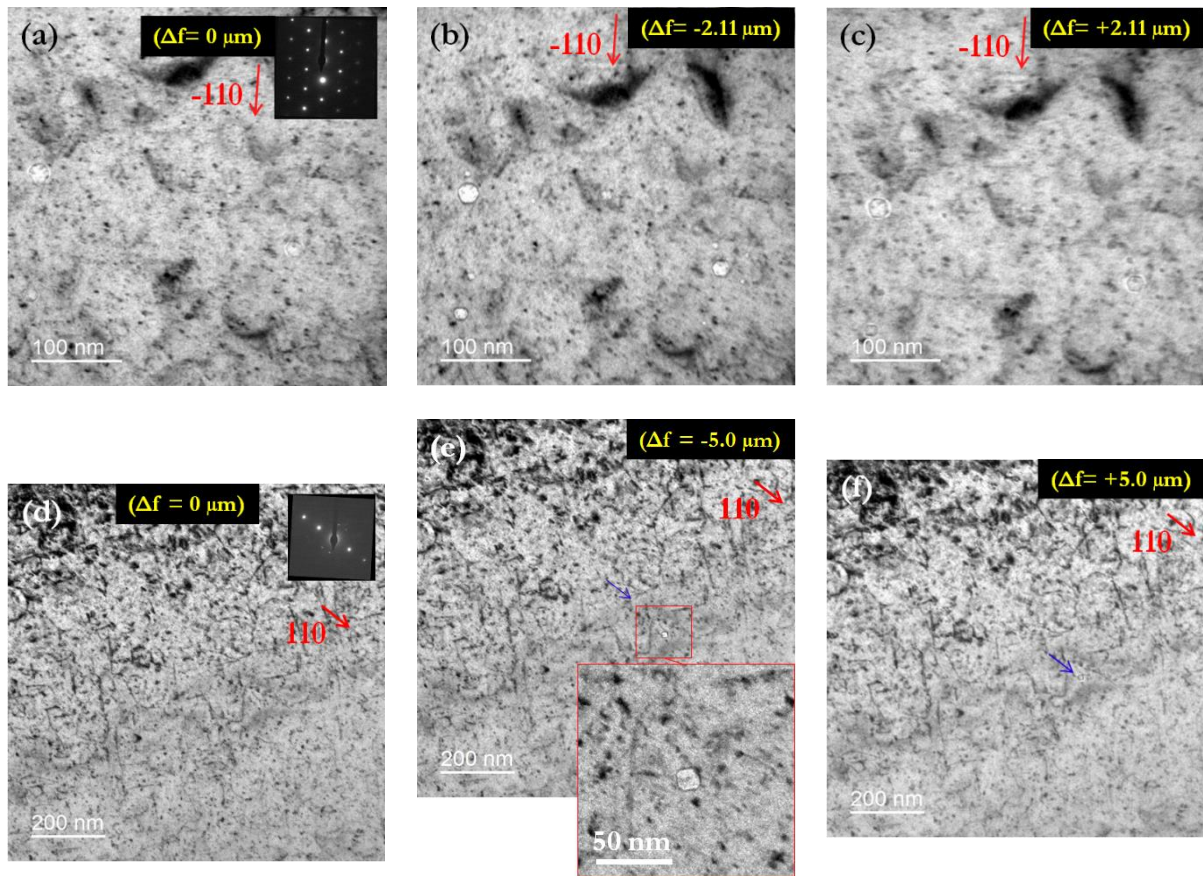
**Tableau 18 :** Densités et proportions de boucles de dislocation selon leur vecteur de Burgers, dans l'échantillon Fe3%Mn irradié à faible flux.

Densité de boucles $\langle 100 \rangle$ ( $\text{m}^{-3}$ )	Densité de boucles $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle$ ( $\text{m}^{-3}$ )	Proportion de boucles $\langle 100 \rangle$ (%)	Proportion de boucles $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle$ (%)
$5.2 \times 10^{20}$	$0.65 \times 10^{20}$	89	11

L'évolution de la densité de boucles de dislocation en fonction de la profondeur n'a pas été déterminée dans cet échantillon en raison du réseau de dislocation s'étant formé et devenant de plus en plus dense avec la dose d'irradiation (profondeur).

Des taches de surstructure ont été observées (cliché de diffraction sur Fig. 129, entourées en jaune et rouge). Elles ont été sélectionnées pour l'obtention d'images en champ sombre de manière à ne faire diffracter que les objets y étant associés. Il s'avère que certaines correspondent à des oxydes de surface tandis que d'autres sont révélatrices de la présence de nanoparticules de platine (structure cubique à faces centrées). Etant donné qu'une couche protectrice de Pt est déposée sur la surface de l'échantillon

massif avant de procéder à l'extraction de la lame transverse (FIB), cet élément s'y est déposé durant les étapes d'affinage.



**Figure 130 :** Images TEM de l'échantillon de Fe<sub>3</sub>%Mn irradié à faible flux prises à une profondeur de  $\sim 3.5$   $\mu\text{m}$  correspondant à un taux de dommage de  $7.5 \pm 1.9 \times 10^{-5}$  dpa.s<sup>-1</sup> et un dommage de  $12.1 \pm 3.1$  dpa en champ clair : au-dessus : en axe de zone {111} le long de  $g = \langle -110 \rangle$  en (a) condition de focalisation, (b) condition sous-focalisée  $-2.11$   $\mu\text{m}$  et (c) condition sur-focalisée  $+2.1$   $\mu\text{m}$  ; et en-dessous : en axe de zone {100} selon  $g = \langle 110 \rangle$  en (d) condition de focalisation, (e) condition sous-focalisée  $-5.3$   $\mu\text{m}$  et (f) condition sur-focalisée  $+5.3$   $\mu\text{m}$ .

Les cavités présentes ont également été caractérisées. Celles-ci sont facettées. Des images sont présentées en Fig. 130 selon deux axes de zone différents.

A une profondeur de  $1$   $\mu\text{m}$ , où le taux de dommage est de  $8.0 \pm 2.0 \times 10^{-6}$  dpa.s<sup>-1</sup> et le dommage de  $1.3 \pm 0.4$  dpa, le diamètre moyen des boucles observées est de  $74.5 \pm 26.5$  nm où l'incertitude correspond à la dispersion en taille des boucles et non à l'erreur sur la mesure. La densité de boucles, à cette profondeur, est de  $3.6 \pm 0.6 \times 10^{20}$  m<sup>-3</sup>.

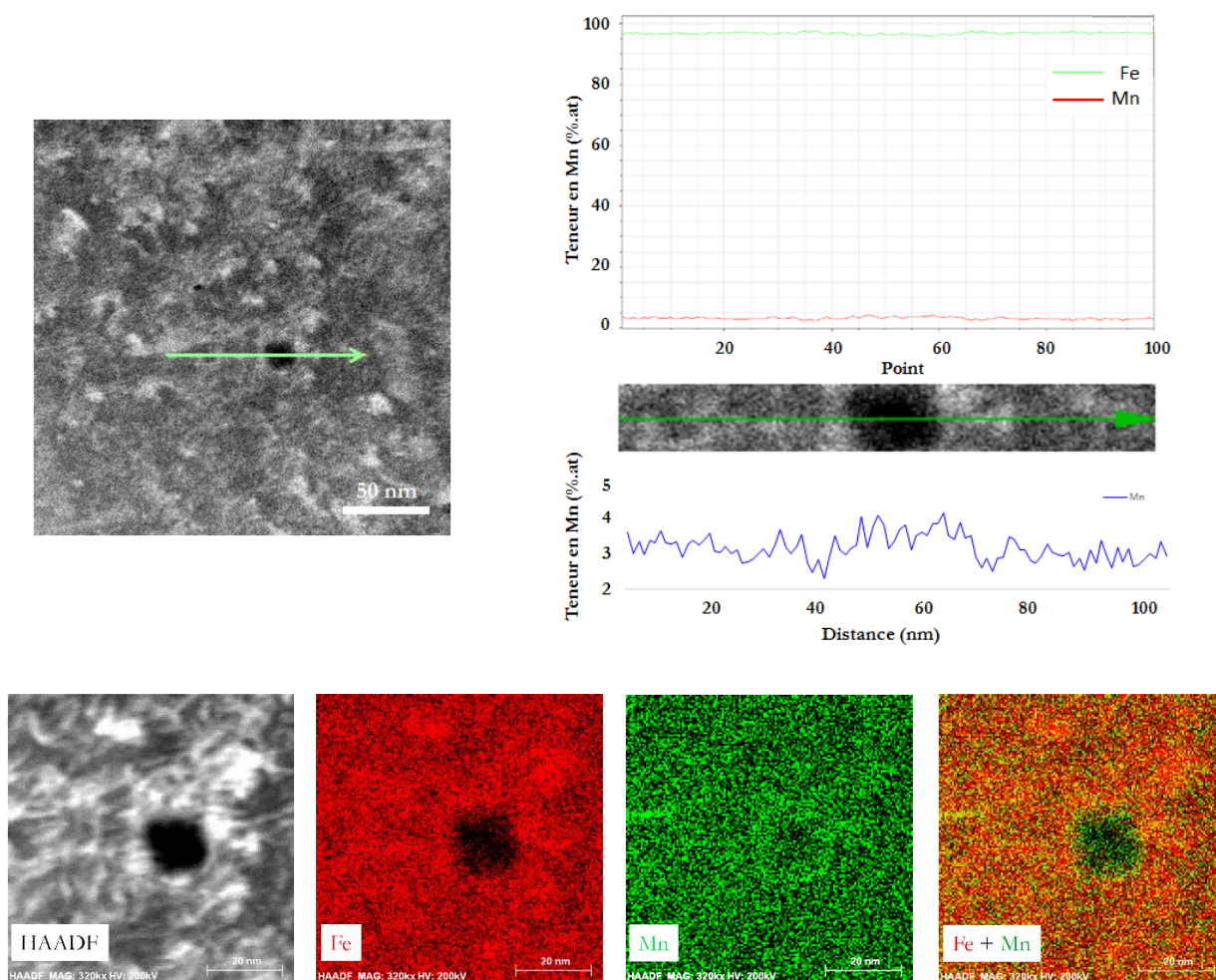
Les résultats des analyses élémentaires effectuées sur les boucles et cavités sont présentés ci-après.

### 4.3.2 Analyses par STEM/EDS

De la même manière que dans le Fe<sub>3</sub>%Ni irradié à faible flux, l'enrichissement en Mn au voisinage des boucles de dislocation et cavités a été mesuré par STEM/EDS.

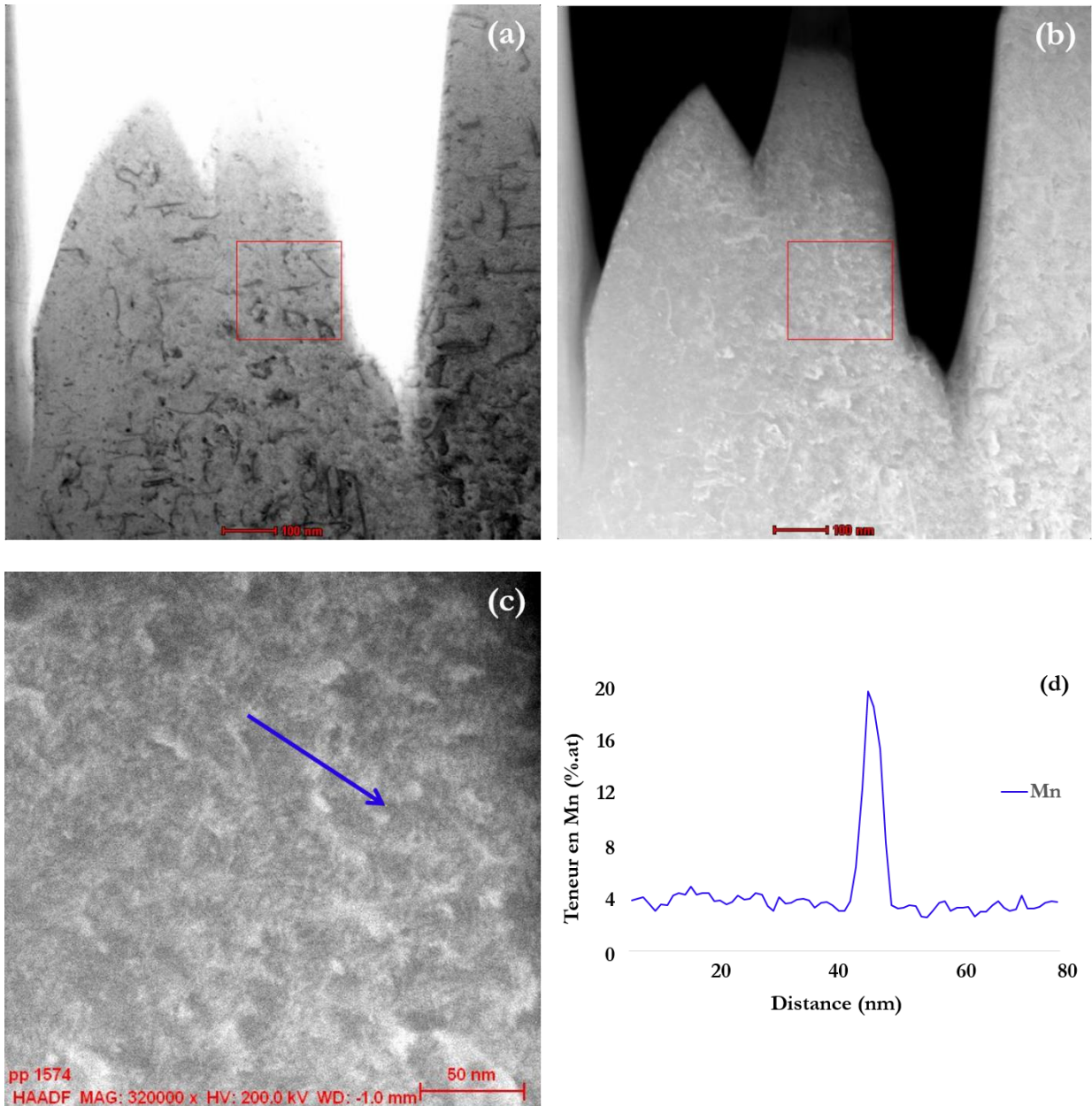
La Fig. 131 présente les résultats obtenus en ce qui concerne une cavité. Le temps de comptage est de 30 minutes à 4.2 kcps/s. Un enrichissement est bien présent mais n'est cependant pas significatif.

Le même travail a été réalisé sur des boucles de dislocation. Des exemples en sont donnés ci-dessous (Figs. 132, 133 et 134). Dans ce cas-ci, l'enrichissement apparaît de manière nette, après 5 minutes de temps de comptage à 4.2 kcps/s, après 11 minutes à 4.4 kcps/s et 12 minutes à 4.2 kcps/s respectivement pour les objets présentés en Figs. 132, 133 et 134.

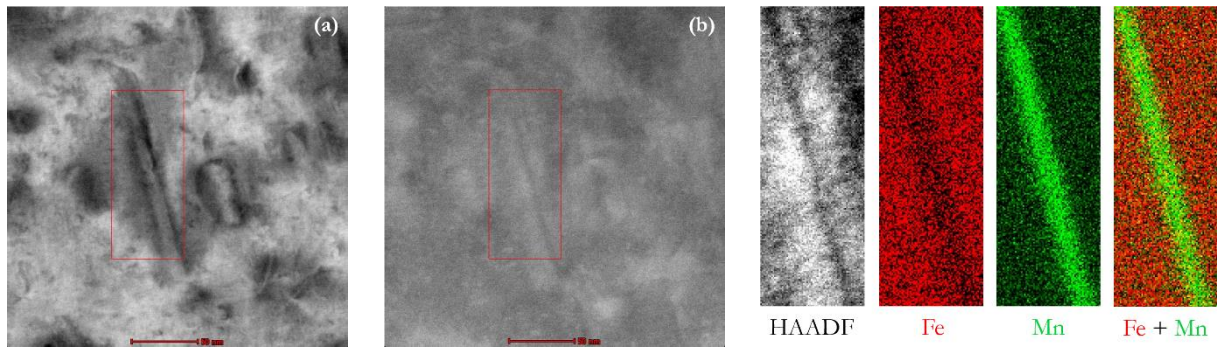


**Figure 131 :** Haut : A gauche : Image STEM/HAADF de l'échantillon de Fe3%Mn irradié à faible flux, à un grandissement de 320 kx, présentant une cavité. La flèche indique le sens du profil de composition effectué en STEM/EDS et présenté à droite.

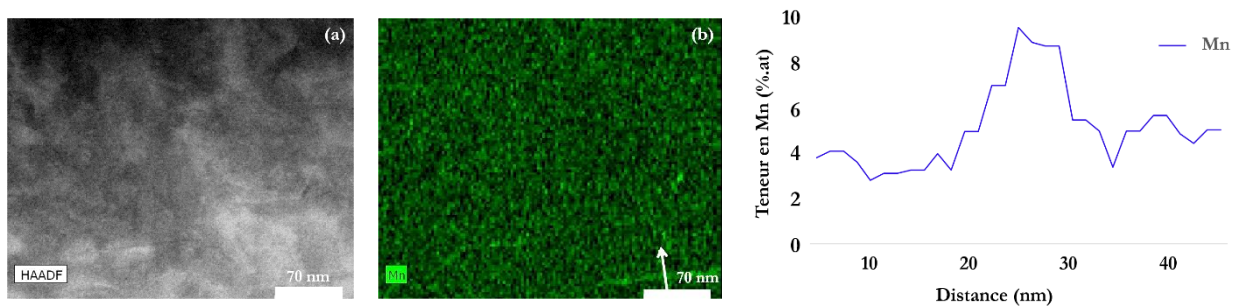
Bas : De gauche à droite : Image prise en mode STEM/HAADF, puis cartographies STEM/EDS correspondantes relatives à la concentration en Fe, Mn puis Fe et Mn, réalisées dans le même échantillon.



**Figure 132 :** Images STEM de l'échantillon Fe3%Mn irradié à faible flux, présentant une ligne de dislocation enrichie en Mn, en (a) champ clair ; (b) en STEM/HAADF ; (c) en STEM/HAADF sur la zone d'intérêt seulement (délimitée en rouge en (a)). L'évolution de la teneur en Mn perpendiculairement à la ligne de dislocation est présentée en (d).



**Figure 133 :** Images STEM de l'échantillon Fe3%Mn irradié à faible flux, présentant une boucle de dislocation enrichie en Mn, en (a) champ clair ; (b) en STEM/HAADF. A droite sont présentées les cartographies STEM/EDS effectuées sur la région encadrée en rouge sur les images (a) et (b), avec indication des éléments sélectionnés.



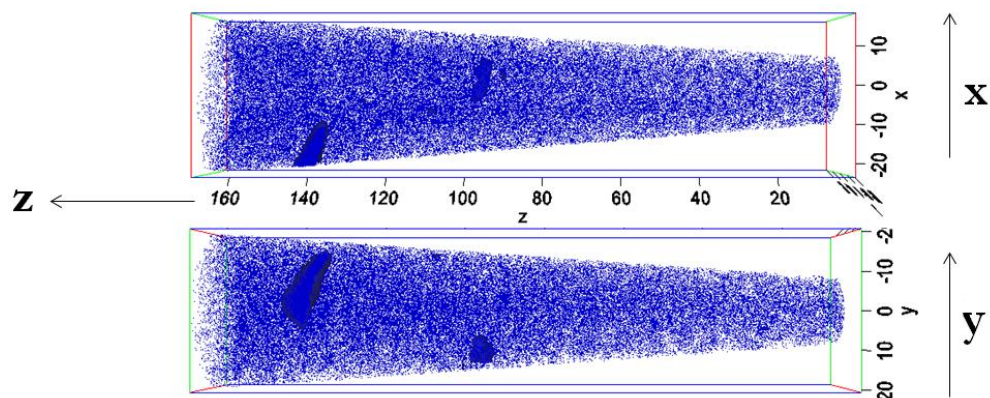
**Figure 134 :** (a) Image STEM/HAADF de l'échantillon Fe3%Mn irradié à faible flux, présentant une boucle de dislocation enrichie en Mn ; (b) cartographie STEM/EDS où figure une flèche (en bas à droite) indiquant le profil de concentration effectué et présenté en (c).

L'enrichissement en Mn est donc bien présent et des résultats plus précis peuvent être obtenus par APT, dans des pointes prélevées de l'échantillon massif. Ils sont présentés dans le sous-chapitre suivant.

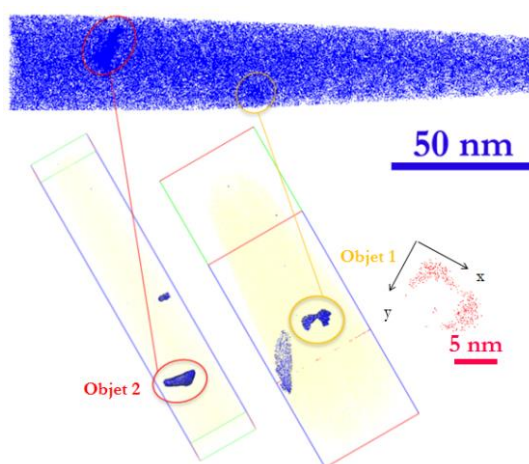
### 4.3.3 Analyses par APT

Les analyses APT effectuées dans ce matériau ont permis de mesurer la teneur en Mn dans les objets enrichis. Une pointe APT, d'un volume contenant 6.7 millions d'atomes détectés, prélevée à une profondeur de  $\sim 1 \mu\text{m}$ , où le taux de dommage est de  $8.0 \pm 2.0 \times 10^{-6} \text{ dpa}\cdot\text{s}^{-1}$  et le dommage de  $1.3 \pm 0.4 \text{ dpa}$ , est présentée en Fig. 135.

Deux amas de Mn y ont été détectés et apparaissent en bleu dans la matrice  $\alpha$  jaune, sur la Fig. 136.



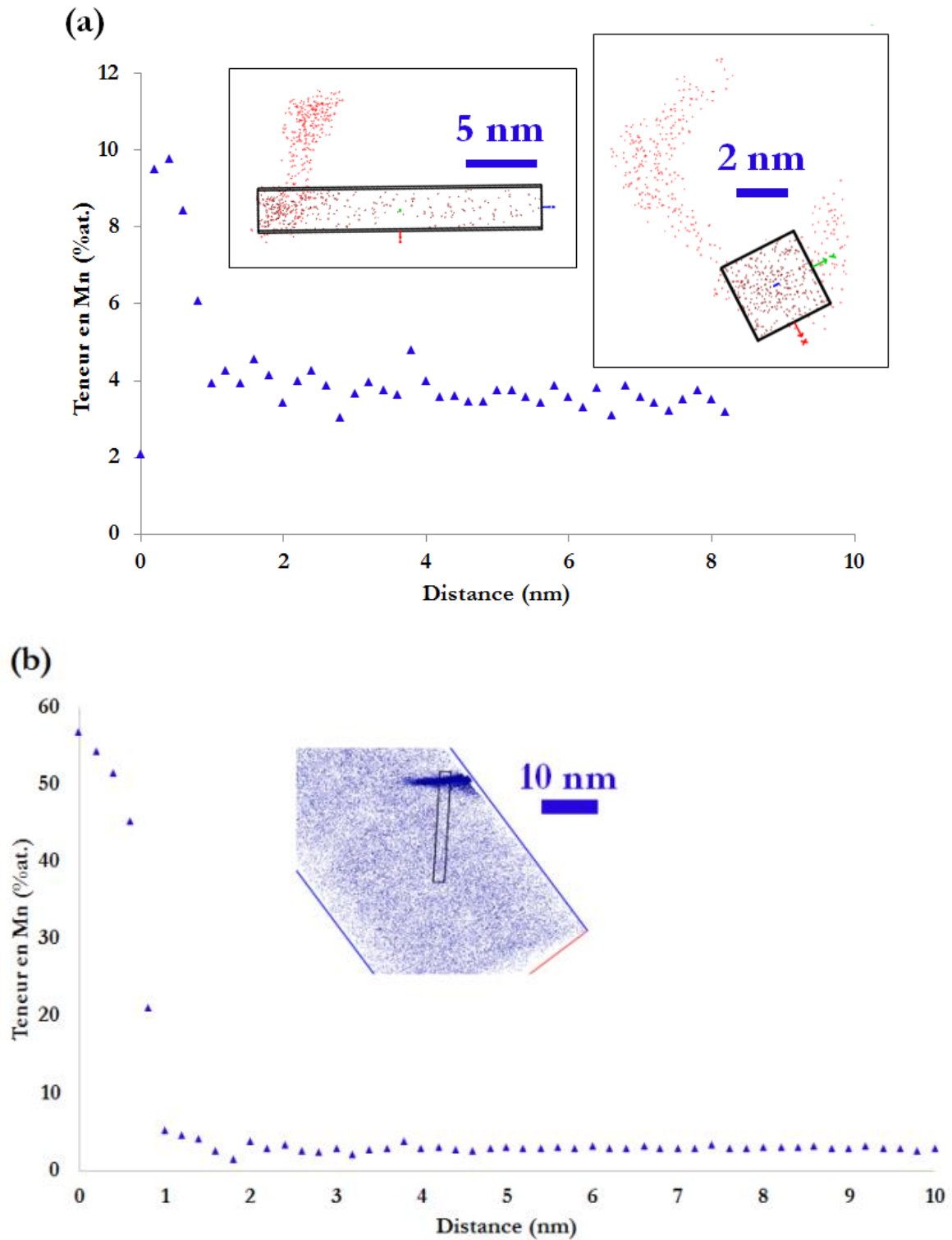
**Figure 135 :** Reconstruction 3D d'une pointe APT extraite de l'échantillon Fe3%Mn irradié à faible flux, d'un volume de  $40 \times 40 \times 180 \text{ nm}^3$  (6.7 Mat), à une profondeur de  $\sim 1 \mu\text{m}$  où le taux de dommage est de  $8.0 \pm 2.0 \times 10^{-6} \text{ dpa.s}^{-1}$  et le dommage de  $1.3 \pm 0.4 \text{ dpa}$ . La direction z suit la direction d'évaporation de la pointe.



**Figure 136 :** Pointe APT présentée en figure précédente où deux objets enrichis en Mn (bleu) sont mis en évidence dans la matrice de Fe (jaune).

La forme de l'objet numéroté 1 suggère fortement que cet amas est associé à une boucle de dislocation de petite taille ( $\sim 9 \text{ nm}$ ) tronquée. La concentration en Mn à cœur est de  $9.8 \pm 0.1 \text{ at.}\%$ . Le profil de ségrégation est présenté sur la Fig. 137.a.

L'objet n°2 pourrait, de par sa forme, être associé à une ligne de dislocation ou à une boucle de dislocation de grande taille et de type  $\langle 100 \rangle$  tronquée. Il est enrichi à hauteur de  $56.8 \pm 0.2 \text{ at.}\%$ . Le profil de ségrégation est présenté sur la Fig. 137.b.



**Figure 137 :** Profils de ségrégation effectués sur les deux objets présentés en Fig. 136. Le profil (a) correspond à l'objet n°1 tandis que le profil (b) correspond à l'objet n°2.

En considérant l'ensemble des objets interceptés dans le volume total analysé par APT, il s'avère que la densité numérique d'amas de Mn est de  $1.7 \pm 1.2 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ .

La fraction atomique en Mn dans les amas, rapportée au nombre d'atomes de Mn de la pointe est égale à 6.5 %.



## 4.4 Bilan

Les données présentées ci-dessus sont résumées dans le tableau 19.

Les résultats obtenus après irradiation à fort flux concernent une profondeur telle que le dommage auquel les défauts sont observés ( $2.1 \pm 0.6$  dpa) est différent de celui concernant l'échantillon irradié à faible flux (1.3 dpa). Cependant, les boucles de dislocation présentes dans l'échantillon irradié à fort flux présentent un diamètre qui n'évolue pas, ou très peu, avec la profondeur d'implantation. La densité étant cependant très différente, il n'est pas pertinent que celle-ci soit mentionnée.

**Tableau 19** : Résultats des mesures effectuées dans l'alliage Fe3%Mn, concernant les amas de DP par TEM et les amas de solutés par APT, après irradiations à fort et faible flux. Les valeurs de taux de dommage sont indiquées entre parenthèses.

Données APT après irradiation aux ions Fe	Fort flux ( $1.2 \pm 0.3$ dpa)	Faible flux ( $1.2 \pm 0.3$ dpa)
Diamètre moyen (nm)	$4.9 \pm 0.7$	Objets tronqués (--)
Densité moyenne ( $m^{-3}$ )	--	$1.7 \pm 1.2 \times 10^{22}$
Teneur en soluté (at.%)	$26.7 < x < 38.5$	$> 56.8$
Fraction atomique ségréguée/précipitée	9.5	--
Données TEM après irradiation aux ions Fe	Fort flux ( $2.1 \pm 0.5$ dpa) <sup>5</sup>	Faible flux ( $2.1 \pm 0.5$ dpa)
Diamètre moyen (nm)	$10.9 \pm 3$	$\langle 111 \rangle : 41 \pm 6$ $\langle 100 \rangle : 81 \pm 26$
Densité moyenne ( $m^{-3}$ )	$> 10^{23}$	$5.9 \times 10^{20}$

Dans l'alliage Fe3%Mn, dans les deux conditions d'irradiation, ont été observées des boucles de dislocation enrichies en Mn. Aucune transformation de phase ne s'est produite, contrairement au cas de l'alliage Fe3%Ni irradié à faible flux. Le mécanisme mis en jeu, dans le Fe3%Mn, est celui d'une ségrégation du soluté induite par l'irradiation.

Cependant, contrairement au Fe3%Ni, la fraction atomique calculée de Mn ségrégué sur les boucles de dislocation est plus importante après irradiation à fort flux (9.5% et 6.5% à fort et faible flux respectivement). Malgré que l'enrichissement en Mn est plus important au niveau des boucles de

<sup>5</sup> Malgré un dommage différent ( $2.1 \pm 0.6$  dpa,  $8.5 \pm 2.2 \times 10^{-4}$  dpa.s<sup>-1</sup>) de celui à faible flux ( $1.3 \pm 0.4$  dpa,  $8.0 \pm 2.0 \times 10^{-6}$  dpa.s<sup>-1</sup>), les valeurs de taille de boucles sont visiblement comparables à celles des boucles de dislocation observées à une dose plus proche de celle étudiée à faible flux (plus proche de la surface).

dislocation (SAT) après irradiation à faible flux, la densité de ces puits de défauts ponctuels est probablement trop faible. Cependant, aucune conclusion ne peut être tirée ici étant donné la faible statistique de l'analyse.

# **Chapitre 5 : Discussion sur les mécanismes de formation d'amas de Mn et Ni sous irradiation dans les alliages modèles étudiés**

Les alliages binaires ferritiques modèles sous-saturés FeNi et FeMn ont été irradiés à l'aide de particules lourdes (ions Fe) et légères (électrons et protons). Après irradiation, des hétérogénéités de composition chimique ont été mises en évidence dans toutes les conditions d'irradiation et dans chacun des matériaux d'intérêt.

Ce chapitre donne de potentielles explications aux observations faites dans cette étude, selon le cas considéré, en tentant de faire le lien entre propriétés thermodynamiques et effets cinétiques intervenant sous irradiation. Les différents objets caractérisés (lignes et boucles de dislocation, cavités, précipités), selon l'échantillon, donnent des éléments de compréhension quant au mécanisme de ségrégation/précipitation des éléments de soluté sous irradiation.

## 5.1 Effets de flux sur le mécanisme de ségrégation/précipitation dans les alliages Fe-3%Ni et Fe-3%Mn irradiés aux ions lourds

### 5.1.1 Effets du flux d'irradiation

Les analyses TEM et APT de ces deux échantillons ont révélé la présence d'amas de soluté de taille plus grande, en densité moindre et plus enrichis à faible flux. Dans le Fe3%Ni, la cinétique de précipitation est plus avancée : la fraction atomique de Ni ségrégué/précipité passe de 5.2% à fort flux à 66.2% à faible flux. Le contraire s'est produit dans le Fe3%Mn, où la fraction atomique de Mn ségrégué sur les boucles de dislocation passe de 9.2% à fort flux à 5.2% à faible flux.

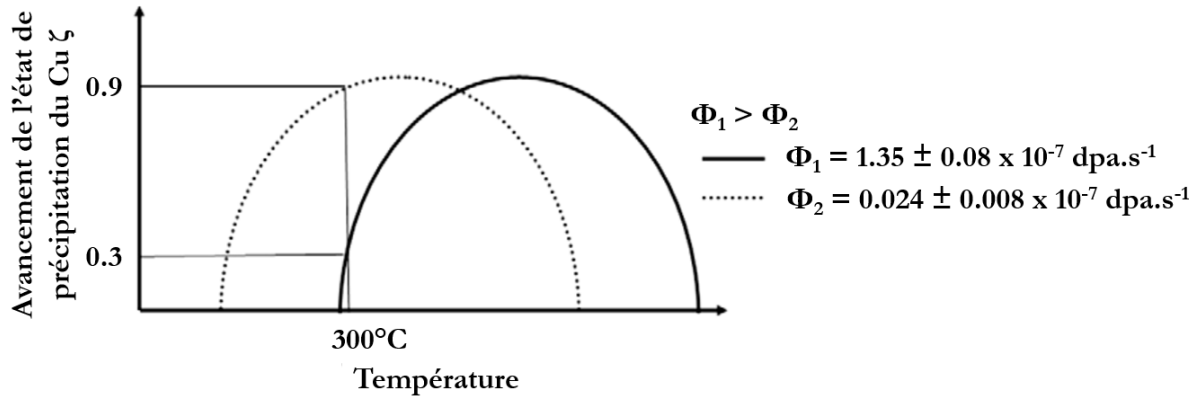
Dans cette étude, la ségrégation du soluté (Mn et Ni) est considérée comme étant pilotée par les flux de défauts ponctuels (DP) vers les puits de DP. Il a été démontré qu'un tel mécanisme ne suivait pas une tendance linéaire en fonction du flux : la Fig. 138 montre l'intensité de ségrégation du Cu dans l'alliage binaire FeCu en fonction de la température d'irradiation. A haute température, la sursaturation de DP est faible étant donné que la concentration à l'équilibre de ces derniers est plus élevée. En effet, cette dernière donnée suit une loi d'Arrhénius :

$$X_i^{eq} = X_i^0 \exp\left(-\frac{H_i}{kT}\right)$$

Où  $i$  est l'espèce considérée (lacune ou auto-interstitiel),  $X_i^0$  le facteur pré-exponentiel et  $H_i$  l'enthalpie de formation de l'espèce.

La sursaturation de DP est donnée par la relation  $X_i - X_i^{eq}$  où  $X_i$  est la concentration en DP sous irradiation.

A haute température, les DP sont donc en concentration trop faible pour contribuer de manière significative à l'enrichissement en soluté sur les puits de DP. A l'inverse, à basse température, la sursaturation est très élevée. Cependant, les DP créés sont peu mobiles et tendent donc à se recombinaison, soit au sein d'une même sous-cascade, soit avec leurs homologues créés dans des sous-cascades voisines. De la même manière qu'à haute température, peu d'entre eux contribuent au couplage de flux avec les solutés. Il existe une gamme de température intermédiaire pour laquelle les DP sont en sursaturation suffisante et assez mobiles pour entraîner les solutés vers les puits de manière optimale.



**Figure 138** : Courbes illustrant l'intensité de ségrégation du Cu dans un alliage binaire FeCu irradié aux neutrons, à 300°C, jusqu'à un même dommage de 0.03 dpa, aux deux flux présentés sur la figure [122].

A même température, une diminution du flux se traduit par une intensité de ségrégation plus ou moins forte selon que la température considérée se situe respectivement sur le côté gauche ou droit de la courbe en cloche. Il convient donc de diminuer la température afin de retrouver une intensité de ségrégation similaire à celle obtenue à flux plus élevé. Sur la Fig. 138, à la même température de 300°C, une diminution du flux d'un facteur 56 se traduit par une intensité de ségrégation du Cu dans le Fe allant de 0.3 à 0.9.

Ainsi, selon les conditions d'irradiation, c'est-à-dire de la position de la courbe en cloche et du taux de dommage, le soluté considéré peut faire l'objet d'un entraînement par les DP plus ou moins important. De plus, la position de cette courbe en cloche dépend de la nature du soluté, justifiant ainsi la nécessité d'utiliser des alliages binaires.

D'après les travaux de L. Messina et al. [113], [121], le couplage entre les atomes de Ni et les lacunes est positif et engendre un enrichissement en Ni sur les puits de DP, jusqu'à une température de 814°C. Dans le cas du Mn, le couplage avec les auto-interstitiels (formation de dumbbells mixtes Fe-Mn) d'une part, et les lacunes d'autre part, engendre un enrichissement en Mn sur les puits de DP, jusqu'à une température de 738°C.

Les résultats présentés dans le chapitre 3 montrent que l'irradiation aux ions Fe<sup>3+</sup> de 2 MeV a induit la formation d'atmosphères diffuses enrichies en Mn et Ni respectivement dans les alliages Fe-Mn et Fe-Ni. Ces amas de soluté sont très probablement corrélés aux boucles de dislocation observées par TEM, au regard de la bonne concordance en termes de densité et de taille des deux types d'objets, en intégrant au raisonnement les spécificités de chaque technique de caractérisation (surestimation de la taille et sous-estimation de la densité par TEM). Le mécanisme en jeu est celui d'une ségrégation hétérogène induite par l'irradiation.

Dans le cas de l'irradiation aux ions Fe<sup>9+</sup> de 27 MeV, la ségrégation du soluté au voisinage des puits de DP est plus importante qu'à fort flux. Dans l'alliage Fe-Ni, ceci se vérifie, si bien qu'une transformation de phase  $\alpha \rightarrow \gamma$  s'est produite à faible flux. Les précipités  $\gamma$ , de forme allongée, sont orientés de manière à satisfaire la relation de Kurdjumov-Sachs avec la matrice  $\alpha$ . Le mécanisme précis de formation de cette phase est une précipitation induite par l'irradiation et fait l'objet du paragraphe suivant. Aucun précipité de seconde phase n'a cependant été observé dans l'alliage Fe-3%Mn irradié dans les mêmes conditions, suggérant un mécanisme de ségrégation induite par l'irradiation, tel que déduit dans le cas de ce même alliage irradié à fort flux. Le tableau suivant répertorie les valeurs de

composition chimique mesurée au voisinage des défauts microstructuraux et les valeurs de fraction atomique ségréguée ou précipitée dans les deux alliages et dans les deux conditions d'irradiation.

**Tableau 20** : Valeurs de teneur en soluté et de fraction atomique ségréguée/précipitée au voisinage des puits de DP dans les deux alliages d'intérêt Fe3%Ni et Fe3%Mn dans les deux conditions d'irradiation.

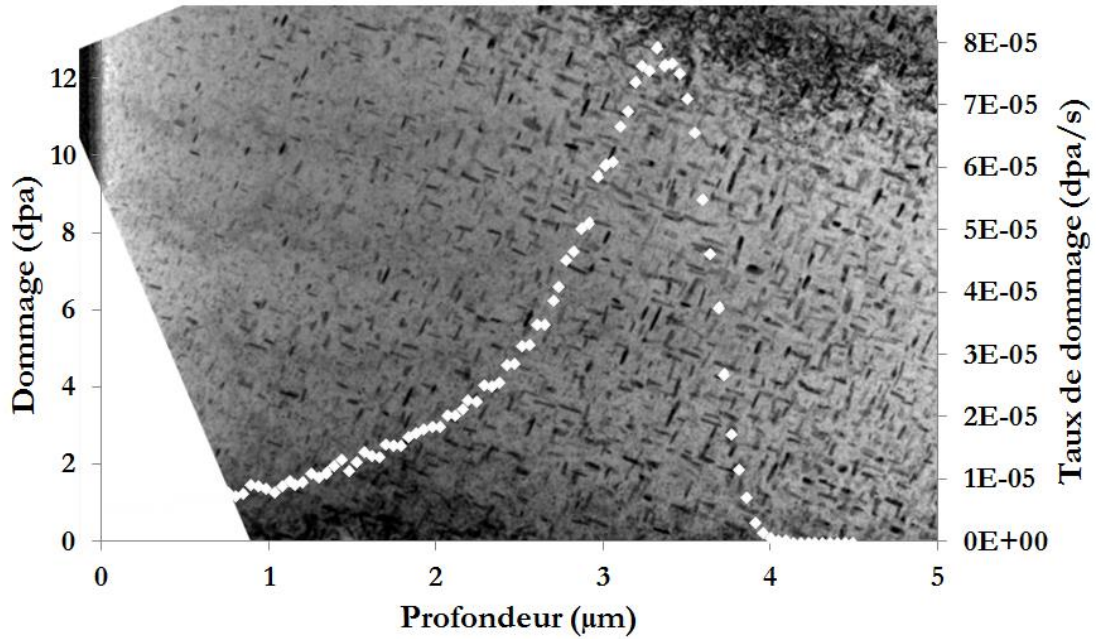
Données APT après irradiation aux ions Fe		Fort flux	Faible flux
Fe3%Ni	Teneur en soluté (%at.)	17.0	~ 25
	Fraction atomique ségréguée (%)	5.2	x
	Fraction atomique précipitée (%)	x	66.2
Fe3%Mn	Teneur en soluté (%at.)	26.7 < Mn < 38.5	> 56.8
	Fraction atomique ség/précip (%)	9.5	-- <sup>6</sup>

Finalement, dans les deux alliages considérés dans cette étude, une diminution du flux, à même température, se traduit par une intensité de ségrégation plus élevée, voire la précipitation de phases hors de leur domaine de stabilité, comme observé dans l'alliage Fe-3%Ni, en raison de la modification des courbes définissant les diagrammes de phases sous irradiation [239], [240]. La raison est qu'à dose équivalente, les DP et atomes de soluté ont plus de temps pour diffuser dans la matrice à faible flux étant donné que le temps alloué est plus important.

### 5.1.2 Précipitation dans le Fe-3%Ni irradié aux ions lourds à faible flux

Dans cet alliage soumis à l'implantation d'ions Fe<sup>9+</sup> de 27 MeV, les analyses microstructurales et élémentaires ont révélé la présence de lignes de dislocation, boucles de dislocation et cavités enrichies en Ni. Plus spécifiquement, l'évolution de la microstructure avec la profondeur (flux et donc, dose), reportée sur la Fig. 139 et dans le chapitre 3.2.2.1, pose un certain nombre de questions : Pourquoi n'y a-t-il pas de boucles à partir d'une certaine profondeur (~1 µm), c'est-à-dire à partir d'un certain flux et d'une certaine dose ? Etant donné que l'alliage Fe-3%Ni est sous-saturé, d'après les données CALPHAD, pour quelle(s) raison(s) et comment les précipités γ se sont-ils formés ? Pour quelle(s) raison(s) adoptent-ils une forme allongée ? Correspondent-ils à une phase thermodynamiquement stable ? Si tel est le cas, quelle phase est-ce ? De possibles explications sont fournies ci-dessous, au regard des observations expérimentales faites dans cette étude et des informations accessibles dans la littérature.

<sup>6</sup> Aucune valeur n'est donnée ici en raison de la faible statistique obtenue par APT dans cet échantillon.



**Figure 139** : Evolution du taux de dommage ( $\text{dpa}\cdot\text{s}^{-1}$ ) et du dommage (dpa) en fonction de la profondeur dans l'alliage Fe-3%Ni irradié à faible flux, à  $400^\circ\text{C}$ .

### 5.1.2.1 Mécanisme de précipitation induite par l'irradiation

Dans les alliages sous-saturés, où seuls les mécanismes de ségrégation ou précipitation induites par l'irradiation peuvent se produire, les amas ou précipités enrichis en soluté peuvent se former de manière homogène ou hétérogène. Dans le premier cas, le phénomène de ségrégation est associé aux sites préférentiels de recombinaison entre lacunes et interstitiels et est réversible [241], [242]. Dans cette présente étude, les zones enrichies en Ni sont réparties de manière inhomogène et sont associées à des hétérogénéités telles que les cavités, lignes de dislocation (démonstré par imagerie STEM/HAADF et des cartographies STEM/EDS) et boucles de dislocation (en référence à la forme des amas de Ni détectés par APT et adoptant une forme toroïdale).

Près de la surface et jusqu'à  $\sim 1 \mu\text{m}$  de profondeur, à faible flux et faible dose, le phénomène de RIS est observé sur des boucles de dislocation. Des précipités sub-nanométriques de petite taille ( $\sim 40 \text{ nm}$ ) sont également présents en faible densité. En s'éloignant de la surface, à des profondeurs supérieures à  $1 \mu\text{m}$ , c'est-à-dire à plus fort flux et plus forte dose, les boucles de dislocation ne sont plus visibles tandis que les précipités deviennent plus volumineux et plus nombreux avec la profondeur, et coexistent avec des amas lacunaires. Ces observations suggèrent fortement que les boucles de dislocation agissent, aux premiers stades de l'irradiation, comme des puits de DP et de complexes Ni-V, à l'origine de la ségrégation en Ni sur ces mêmes objets. En d'autres termes, les boucles de dislocation sont des objets sur lesquels les atomes de Ni s'accumulent, très vraisemblablement après avoir été entraînés par des mono-lacunes, comme ce qui a été montré par de récents calculs basés sur la DFT [113]. Une fois que la teneur en Ni excède la limite de solubilité dans le Fe à  $400^\circ\text{C}$ , qui avoisine  $6\% \text{at.}$  d'après le diagramme de phases [242]–[245] mais qui peut être modifiée sous irradiation, la formation de la phase austénitique  $\gamma$ , ordonnée ou désordonnée, devient favorable. Le fait que les boucles de dislocation disparaissent simultanément ne peut être interprété que comme une conséquence de la formation de la phase  $\gamma$  autour d'elles, les faisant ainsi disparaître.

La germination et croissance de cette nouvelle phase sont favorisées, et probablement déclenchées, par la présence des boucles de dislocation. Pourtant, les précipités de phase  $\gamma$  ne se dissolvent pas dans la matrice une fois que la boucle de dislocation associée disparaît.

Ce dernier point, tout comme le fait qu'aucune nouvelle boucle de dislocation ne se forme, se doit d'être expliqué. En considérant le cliché de diffraction obtenu expérimentalement, l'interface orientée le long des directions  $\langle 111 \rangle$  est semi-cohérente. En effet, les précipités  $\gamma$  ne peuvent être ni cohérents, étant donné qu'ils n'ont pas la même structure cristallographique que la matrice  $\alpha$ , ni incohérents, étant donné qu'ils respectent bien une relation d'orientation avec la matrice (ils sont orientés selon les directions  $\langle 111 \rangle$  de la matrice) [189], [246]. Dans ce cas de figure, l'existence d'un champ de contraintes lié à la différence de paramètre de maille entre les deux structures cristallographiques pourrait induire un biais vis-à-vis des complexes Ni-V qui préféreraient être absorbés au niveau de l'interface, de la même manière qu'ils l'étaient par les boucles de dislocation lorsque ces dernières étaient présentes [247], [248].

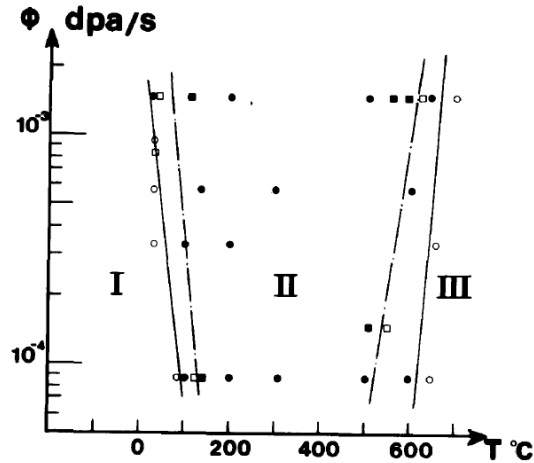
L'absorption préférentielle des DP par ces précipités induit deux effets : d'une part, les atomes de Ni continuent d'être transportés par les lacunes vers ces puits de DP, et d'autre part, les auto-interstitiels qui, eux, ne sont pas associés aux atomes de Ni disparaissent à l'interface  $\alpha$ - $\gamma$  en se recombinaison avec les lacunes et amenant des atomes de Fe qui contribuent, eux aussi, à faire croître la phase  $\gamma$ , et qui, par conséquent, ne sont pas disponibles pour former de nouvelles boucles de dislocation.

Ainsi, cette étude constitue un exemple clair d'un cas où les effets d'irradiation (formation de boucles de dislocation et couplages de flux entre atomes de soluté et DP), tendent à favoriser la formation d'une phase qui n'est, selon des arguments thermodynamiques, pas attendue dans les alliages FeNi sous-saturés. Ceci est rendu possible à travers une série de mécanismes qui sont, en majeure partie, une combinaison d'effets cinétiques (DP) et d'amas de DP agissant comme catalyseurs vis-à-vis de la formation de nouvelles phases.

Étant donné que l'accumulation de Ni au voisinage des puits de DP s'est traduite par la formation d'une seconde phase  $\gamma$  en dehors de son domaine de stabilité, le mécanisme à l'origine de la transformation de phase qui s'est produite dans le matériau d'intérêt, sous-saturé, est entièrement induit par l'irradiation.

Une étude similaire a été menée dans des alliages Ni-Si sous-saturés contenant 2, 4, 6 et 8% de Si, par A. Barbu et al. [249]. Après irradiation aux ions Ni<sup>+</sup> de 500 keV, des précipités  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Si ont été observés et subsistent en dehors de leur domaine de stabilité. Leur dissolution dans la matrice de Ni lors d'un recuit post-irradiation montrent leur caractère métastable (hors équilibre). La limite de solubilité sous irradiation a été déterminée expérimentalement comme étant dépendante de la température d'irradiation ainsi que du taux de dommage. Un diagramme de phase dynamique (sous irradiation) a ainsi été proposé conformément aux conditions d'irradiation utilisées (Fig. 140).





**Figure 140 :** Diagramme de phases Ni-Si dynamique (taux de dommage en fonction de la température) relatif à la précipitation de la phase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Si, sous irradiation aux électrons. Les marqueurs carrés et les cercles font référence respectivement aux alliages Ni-2%at.Si et Ni-6%at.Si. Le caractère plein ou vide des marqueurs signifie que la phase  $\gamma'$  est présente ou absente respectivement. Le domaine désigné par I est un domaine où une forte densité de boucles de dislocation se développe. A plus haute température (domaine II), les précipités  $\gamma'$  apparaissent et sont bien présents quel que soit le flux, tandis que dans le domaine (III), les boucles de dislocation sont très peu nombreuses et les précipités inexistantes.

### 5.1.2.2 Structure cristallographique et forme des précipités $\gamma$

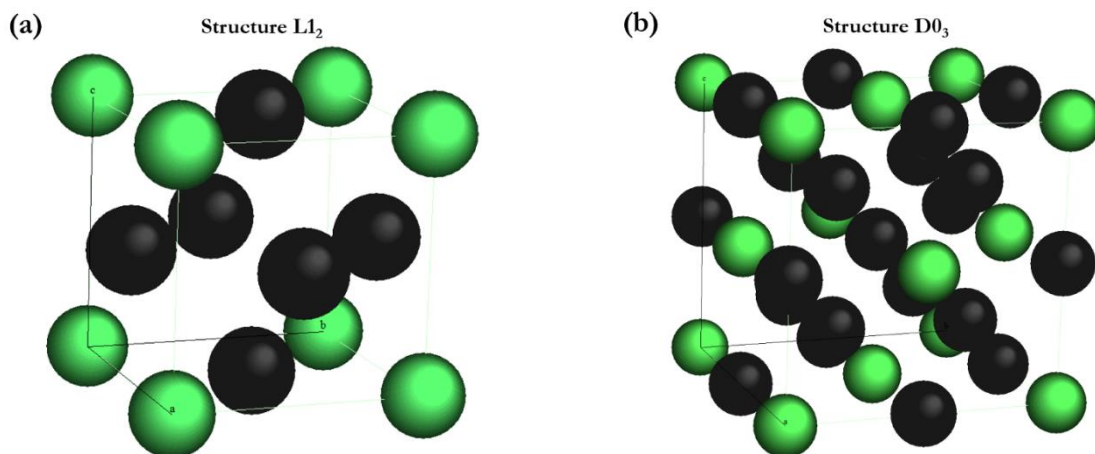
La phase Fe-25%Ni, observée après le lent refroidissement de météorites ferreuses, et dans les alliages Invar (alliages austénitiques à base Fe contenant 20 à 50%at.Ni) irradiés ou recuits, fait l'objet d'une controverse quant à son caractère ordonné (composé intermétallique Fe<sub>3</sub>Ni) ou désordonné (phase  $\gamma$ -Fe25%Ni), et à sa structure. Des traitements thermiques et irradiations ont été réalisés sur des alliages Invar afin d'étudier la stabilité et la structure des phases présentes. D'abord suggéré par des mesures de capacité thermique en 1962 [143], l'existence d'une phase Fe<sub>3</sub>Ni ordonnée a par la suite été démontrée par des mesures de constantes élastiques [145] et par TEM [144], [146]. Plus tard, des analyses TEM et EDS effectuées sur la météorite Santa Catharina [147] ont révélé la présence d'une phase  $\gamma$  Fe-Ni contenant  $\sim 30\%$ at. de Ni, de structure L1<sub>2</sub> dont le paramètre de maille est égal à  $0.362 \pm 0.004$  nm, où les atomes de Ni sont situés aux sommets de la maille tandis que les atomes de Fe occupent le centre des faces, pointant fortement vers l'existence d'une telle phase. G. Hausch et H. Warlimont ont estimé la température de transition ordre-désordre : celle-ci est proche de 600°C. Les réflexions associées aux précipités Fe<sub>3</sub>Ni cohérents ont disparu à 650°C [144]. L'écart de température mesuré par rapport aux données de la littérature s'explique probablement par le fait que ces dernières se rapportent à la dissolution d'une phase Fe<sub>3</sub>Ni dans une matrice  $\gamma$  riche en Ni, tandis que cette étude se base sur un matériau ne contenant que 3% de nickel dans la solution solide. La force motrice de dissolution  $\gamma$  est donc plus importante.

Y. Mishin et al. ont déterminé à l'aide de calculs DFT, avec approximation GGA, l'énergie de différentes structures relatives à différents composés Fe-Ni [233] (Tab. 21).

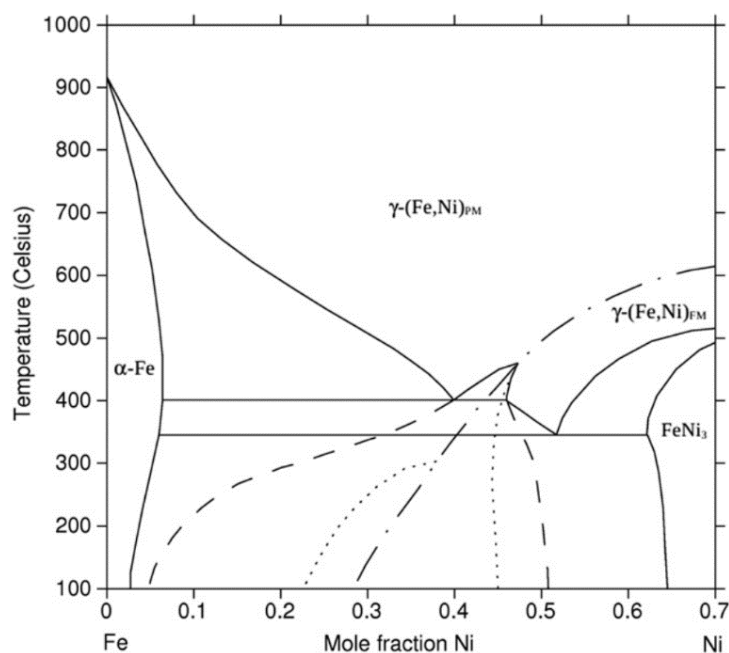
**Tableau 21 :** Energie de formation (par atome, relativement au Fe- $\alpha$  et au Ni- $\gamma$ ) de différents composés FeNi obtenue par des calculs LAPW/GGA [233].

Formule	Structure	Maille cristalline	Energie (eV)
Fe	A2	$\alpha$	0.000
Fe <sub>3</sub> Ni	L1 <sub>2</sub>	$\gamma$	0.048
Fe <sub>3</sub> Ni	D0 <sub>3</sub>	$\alpha$	0.034
Fe <sub>2</sub> Ni	C11f	$\gamma$	-0.015
FeNi	L10	$\gamma$	-0.067
FeNi	L11	$\gamma$	0.002
FeNi	B2	$\alpha$	0.084
FeNi	B1	SC	0.560

G. Cacciamani et al. ont adopté une approche similaire en utilisant le code VASP afin de modéliser les phases Fe<sub>3</sub>Ni ordonnées et métastables en les considérant ferritiques ou austénitiques [250]. Théoriquement, si elle est bel et bien ordonnée, cette phase peut être considérée de structure L1<sub>2</sub> (de type Cu<sub>3</sub>Au, Fig. 141.a) ou de structure D0<sub>3</sub> (de type Fe<sub>3</sub>Al, Fig. 141.b). Cependant, les études numériques sont loin d'être évidentes à mener et aucune conclusion n'a pu être établie concernant la structure véritable du composé intermétallique Fe<sub>3</sub>Ni. Ceci est dû au fait que cette phase se situe dans le domaine des alliages Invar, où une transition et un ordre magnétique extrêmement complexes prennent place, à l'origine d'une lacune de miscibilité liée à un point tricritique [148], [251] (Fig. 142).



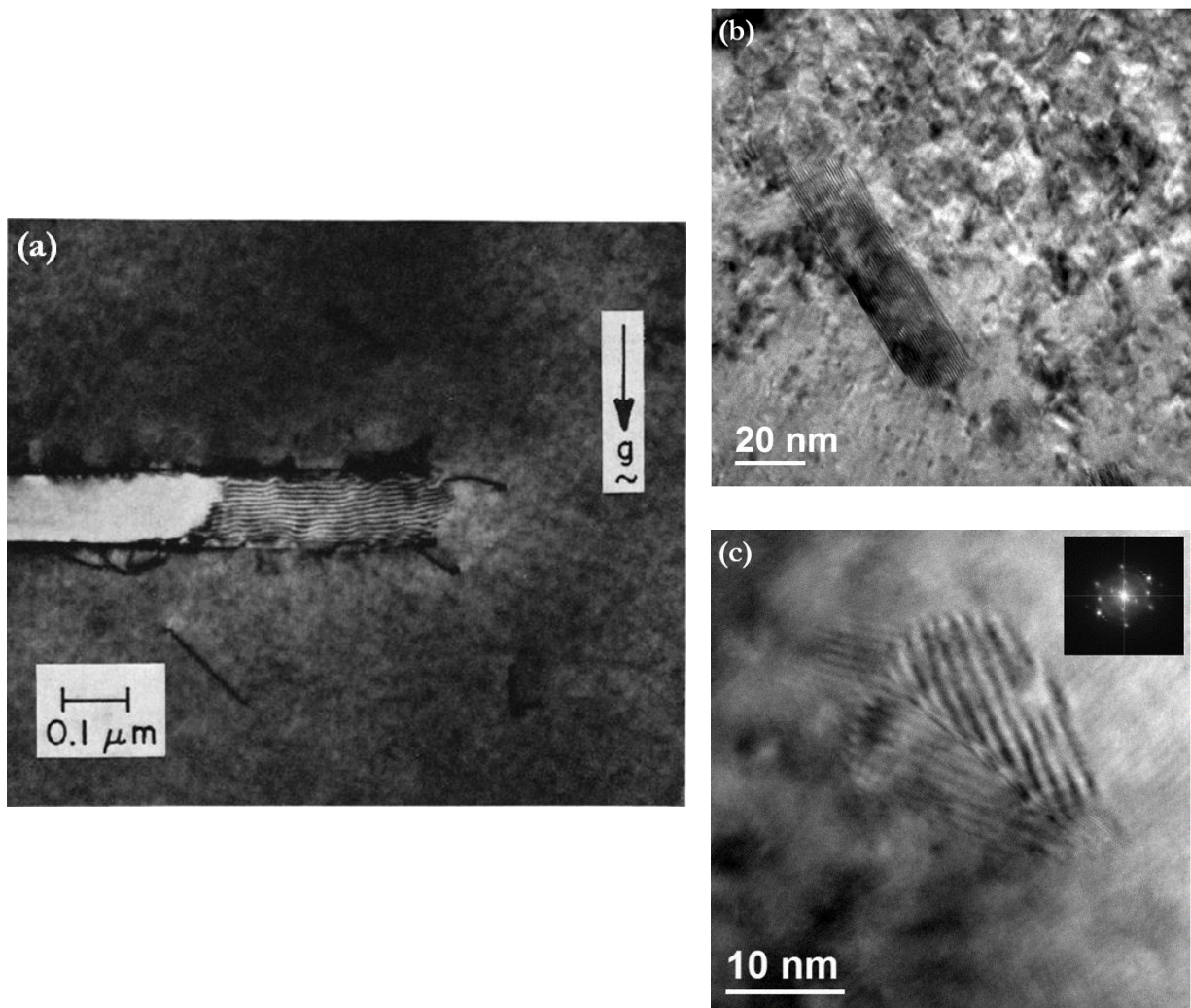
**Figure 141 :** Maille cristalline de la phase Fe<sub>3</sub>Ni ordonnée de structure : (a) L1<sub>2</sub> (de type Cu<sub>3</sub>Au) et (b) D0<sub>3</sub> (de type Fe<sub>3</sub>Al). Les atomes de Ni sont représentés en vert tandis que les atomes de Fe le sont en noir.



**Figure 142 :** Diagramme de phases Fe-Ni comprenant la lacune de miscibilité (en traitillé) [251].

Finalement, malgré le fait que l'état ordonné de cette phase reste une question ouverte [244], [252]–[256], il a été admis que la phase  $\gamma$  de structure  $L1_2$  est la seule à se former étant donné qu'aucune autre configuration n'a été observée expérimentalement. Cette hypothèse est également en accord avec les observations expérimentales rapportées dans la présente étude, notamment en termes de distance inter-réticulaires et d'angle mesuré entre différentes réflexions présentes sur le cliché de diffraction (chapitre 3, section 3.2.2.1). Cependant, dans toutes les analyses expérimentales reportées dans la littérature jusqu'à présent, le composé intermétallique  $Fe_3Ni$  s'est formé à partir d'une phase austénitique déjà existante et dénotant d'une teneur en Ni telle que l'alliage est sursaturé (Fe-20%Ni à Fe-50%Ni). Les précipités  $\gamma$  sont présents sous la forme d'objets sphériques finement dispersés, contrairement au cas présent, où le matériau de départ est un alliage ferritique sous-saturé en Ni (Fe-3%Ni) et les précipités allongés.

Cette forme allongée est liée, dans certains cas, à la présence de franges de Moiré (Fig. 143). Celles-ci révèlent l'existence d'un parallélisme des plans denses de chaque phase le long de l'interface  $\alpha$ - $\gamma$  planaire, tel que démontré par M. G. Hall et al. [248]. Ces auteurs expliquent que, dans une matrice  $\gamma$  vieillie thermiquement et constituée de Cu et de Cr, la croissance de cristaux  $\alpha$  allongés riches en Cu dans la matrice de  $\alpha$  de Cr, orientés selon les directions  $\langle 111 \rangle$  (de la phase  $\alpha$ ), s'explique par un arrangement des plans  $\{110\}_{Cr}$  et  $\{111\}_{Cu}$ . Les auteurs le justifient par la présence de dislocations d'interface accommodant la déformation. T. Fujii et al. [247] ont également étudié la formation de précipités de Fe- $\alpha$  allongés dans une matrice de Cu- $\gamma$ . Ils interprètent leurs observations en faisant intervenir le principe de minimisation de l'énergie élastique et la direction préférentielle de croissance qui correspond à la direction de déformation invariante. Ainsi, une possible explication concernant la forme allongée des précipités  $\gamma$  étudiés durant cette thèse serait que leur croissance est assurée par leurs deux extrémités. Ces dernières constituent une interface semi-cohérente et le puits de DP préférentiel. Le maintien d'une orientation préférentielle est dû à la nécessité d'accommoder au mieux la déformation liée à la formation de la phase  $\gamma$ .



**Figure 143 :** Images TEM de précipités (a) :  $\alpha$  riches en Cu dans une matrice de Cr [248], (b) et (c) :  $\gamma$  riches en Ni dans une matrice de Fe respectivement perpendiculaire et parallèle au faisceau d'électrons (présente étude, TEM Jeol 2010, SRMA, CEA Saclay).

Par ailleurs, le plan de macle de ces précipités est suivant les directions de type  $\langle 111 \rangle$ . Les plans de type  $\{111\}$  correspondent également aux plans denses de la phase cubique à faces centrées  $\gamma$  où des boucles de Frank se forment. Les plans d'habitat de ces dernières sont les plans de type  $\{111\}_\gamma$ . Il serait donc probable que pendant la formation de la phase  $\gamma$  sur les boucles de dislocation, des boucles de Frank se forment dans les plans denses de type  $\{111\}$  de cette même phase  $\gamma$ , induisant l'apparition du joint de macle. Ce dernier étant un puits relativement efficace vis-à-vis des DP, il attirera donc des complexes V-Ni sur ses extrémités en faisant croître les précipités suivant les directions de type  $\langle 111 \rangle$  de la matrice  $\alpha$ .

### 5.1.2.3 Stabilité de la phase $\gamma$ : diagramme de phases binaire Fe-Ni

De nombreuses versions du diagramme de phases binaire Fe-Ni existent dans la littérature [145], [146], [148], [250], [257]–[260], incluant également une grande quantité de données relatives aux effets magnétiques induits dans les alliages Invar [141], [142]. Comme mentionné précédemment, la cinétique de séparation de phases est si lente que les limites des diagrammes de phases à basses températures ( $T < 400^\circ\text{C}$ ) ne sont pas déterminées expérimentalement mais sont fréquemment

calculées à partir d'outils de modélisation tels que Calphad et ThermoCalc, en extrapolant à partir des données connues à hautes températures.

Dans le système Fe-Ni, les effets magnétiques complexifient davantage la détermination de ces données. En conséquence, nombre d'auteurs se sont inspirés d'analyses menées sur des météorites ferreuses, riches en Ni, pour établir leurs conclusions concernant la stabilité des phases dans ce système binaire. En effet, la vitesse de refroidissement des météorites est si faible ( $\sim 1^\circ\text{C}/10^6$  années) qu'elle ne peut être reproduite en laboratoire [259], surtout lorsque l'on considère la diffusion extrêmement lente du Ni dans le Fe à des températures inférieures à  $400^\circ\text{C}$ .

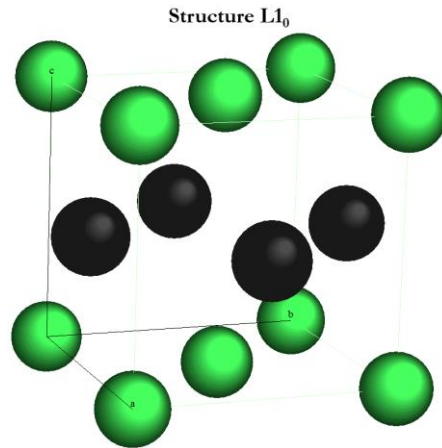
A titre d'exemple, la distance parcourue en un mois par les atomes de Ni, à  $300^\circ\text{C}$ , est égale à 2.88 Å. Cette valeur a été déterminée à l'aide des équations ci-dessous :

$$d = \sqrt{6 * t * D_{Ni}^T}$$

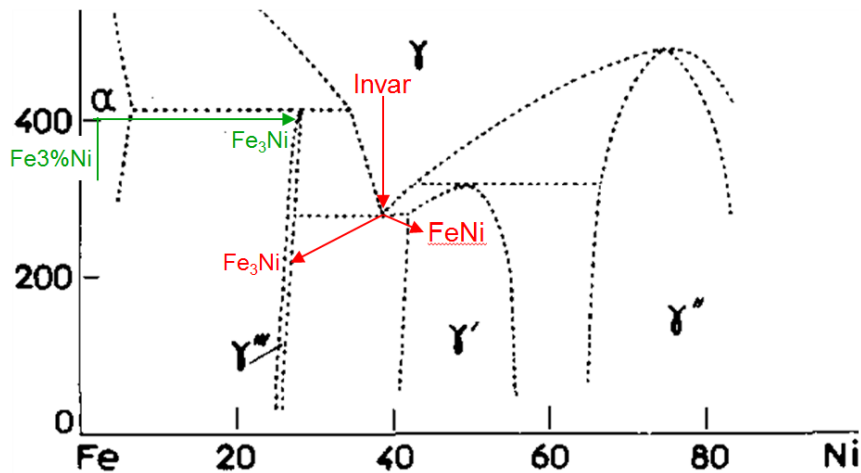
$$D_{Ni}^T = D_{Ni}^0 \exp(-E_i^a / (k_B T))$$

Où  $D_{Ni}^T$  est le coefficient de diffusion du Ni à la température choisie ( $300^\circ\text{C}$ ),  $D_{Ni}^0$  le coefficient de diffusion pré-exponentiel et  $E_i^a$  l'énergie d'activation pour la diffusion du Ni, estimés par Hirano et al. respectivement à  $1.4 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $2.55 \text{ eV}$  [130].

En considérant la valeur de  $10^8$  années pour une météorite pour se refroidir, ce matériau constitue la référence la plus fiable en termes de limites et stabilité de phases dans le diagramme de phases Fe-Ni. Les météorites Santa-Catharina et Tazewell, très riches en Ni (Fe $\sim$ 35%Ni), ont fait l'objet d'un grand nombre d'études étant donné que leur composition chimique est proche de celle des alliages Invar, et donc, du composé intermétallique Fe<sub>3</sub>Ni. L'aspect principal mis en avant lors d'études comparatives entre les alliages Fe-35%Ni formés naturellement (météorites) ou manufacturés (Invar) est celui de la décomposition spinodale lorsque la température décroît. D'après ces analyses, le composé intermétallique FeNi de structure L1<sub>0</sub> (Fig. 144) coexiste avec une phase dont la composition chimique est Fe-25%Ni, toutes deux se formant durant le refroidissement du matériau d'origine (Fe-35%Ni) [138], [139], [259], [261], [262], tel qu'indiqué en rouge sur la Fig. 145.



**Figure 144 :** Maille cristalline de la phase FeNi ordonnée de structure  $L1_0$  (de type CuAu). Les atomes de Ni sont représentés en vert tandis que les atomes de Fe en noir.



**Figure 145 :** Diagramme de phases Fe-Ni proposé par Chamberod et al. [146], où les transformations de phases ont été indiquées : en rouge les phases formées lors du refroidissement des météorites ferreuses (Fe~30%Ni), en vert : la formation d'une phase Fe-25%Ni ou  $Fe_3Ni$  à une température de 400°C, sous irradiation, à partir d'un alliage Fe-3%Ni.

Le présent travail démontre la possibilité de former, sous irradiation, une phase austénitique  $\gamma$  contenant approximativement 25% de nickel, à partir d'une matrice sous-saturée et ferritique  $\alpha$  n'en contenant que 3% à l'origine, malgré que le caractère ordonné ou désordonné n'a pas pu être déterminé. Quoiqu'il en soit, la phase Fe-25%Ni (ordonnée ou pas), tout comme le composé intermétallique FeNi, n'est pas automatiquement indiquée sur les diagrammes de phase binaires Fe-Ni. Son existence, ainsi que sa stabilité, font encore l'objet d'une controverse et sont ainsi à considérer avec précaution.

### 5.1.3 Absence de précipitation dans l'alliage Fe-3%Mn irradié aux ions lourds

Les analyses microstructurales et élémentaires de l'alliage Fe-3%Mn irradié à fort et faible flux ont révélé la présence d'amas de Mn très probablement corrélés aux boucles de dislocation.

Après irradiation à fort flux, l'enrichissement en Mn se situe entre 26.7 et 38.5 at.% (chapitre 4, section 4.2.3). D'après les diagrammes de phases disponibles dans la littérature et présentés en section 1 et ci-dessous (Fig. 146), une telle teneur en Mn, à la température d'irradiation qui est de 400°C, se rapporte à un domaine biphasé comprenant une phase ferritique  $\alpha$  et une phase austénitique  $\gamma$ . Cependant, dans notre cas, aucune tache de diffraction relative à une potentielle phase  $\gamma$  n'a été observée. Le matériau n'a subi aucune transformation de phase. Tel a été le cas dans le Fe-3%Ni irradié dans les mêmes conditions, où l'enrichissement s'élevait à  $17.0 \pm 0.3$  %at. (200 nm,  $5.2 \pm 2.6 \times 10^{-4}$  dpa.s<sup>-1</sup> et le dommage à  $1.2 \pm 0.6$  dpa) et à  $13.2 \pm 0.3$  %at. (400 nm,  $8.1 \pm 4.1 \times 10^{-4}$  dpa.s<sup>-1</sup> et  $2.0 \pm 1.0$  dpa).

La teneur en Mn dans les amas formés sous irradiation dans l'alliage Fe-3%Mn, qui est plus importante que celle en Ni dans les amas de Ni formés dans l'alliage Fe-3%Ni, pourrait être expliquée par le fait que le Mn peut diffuser par l'intermédiaire des lacunes et des auto-interstitiels, contrairement au Ni qui ne s'associe qu'aux lacunes.

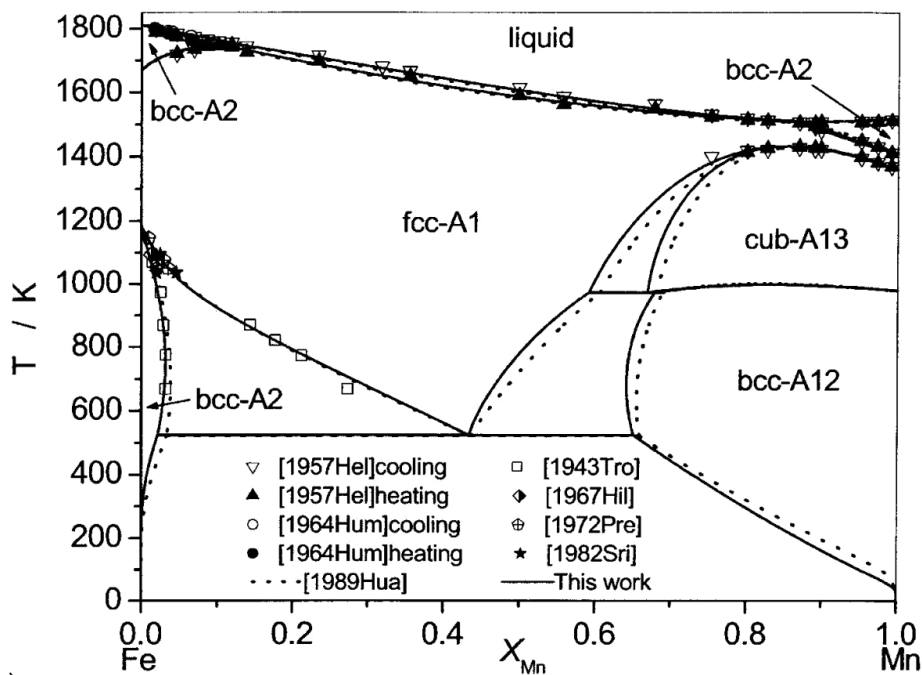
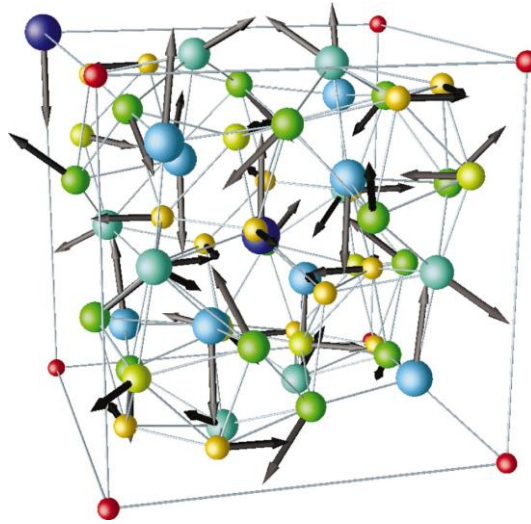


Figure 146 : Diagramme de phases du système binaire Fe-Mn [137].

Dans l'échantillon de Fe-3%Mn irradié à faible flux, et contrairement à l'alliage Fe-3%Ni irradié dans les mêmes conditions, aucune transformation de phase ne s'est produite d'après les observations effectuées par TEM, et ce, malgré le fait que l'enrichissement atteint  $56.8 \pm 0.2$  %at. ( $1 \mu\text{m}$ ,  $8.0 \pm 4.0 \times 10^{-6}$  dpa.s<sup>-1</sup> et  $1.3 \pm 0.7$  dpa). Finalement, peu importe la condition de flux utilisée dans cet alliage, aucune transformation de phase n'a été mise en évidence.

Ce point peut s'expliquer par le fait que, contrairement au système Fe-Ni, aucun composé intermétallique n'existe dans le système Fe-Mn (Fig. 146). Aucune force motrice tendant vers la formation d'une telle phase n'existe. De plus, la phase reportée pour des teneurs en Mn supérieures à 70%at. correspond à une phase complexe, bien qu'elle soit dénommée BCC-A12. En effet, il s'agit d'une maille de 56 atomes (Fig. 147) dont le paramètre de maille est égal à 8.877 Å ( $c=8.873$  Å) [263]. Le coût de création de l'interface entre la matrice  $\alpha$  et cette nouvelle phase serait donc trop élevé. Néanmoins, si cette phase s'est bel et bien formée au voisinage des boucles de dislocation dans le Fe-3%Mn irradié (à faible et/ou fort flux), elle ne serait pas aisément observable par TEM en raison d'une fraction volumique trop faible. Les taches de diffraction seraient donc d'intensité insuffisante pour être visibles.

En conclusion, si cette phase s'est formée, il n'a pas été possible de la mettre en évidence à l'aide des techniques appliquées à ce matériau. Il pourrait être considéré comme une perspective d'étudier une lame transverse prélevée de cet échantillon par HRTEM ou par Diffraction des Rayons X (DRX) haute résolution sur la plateforme Soleil de rayonnement synchrotron (Saclay).



**Figure 147 :** Structures cristalline et magnétique du Mn- $\alpha$ . Les sommets de la maille tétragonale sont représentés par des points rouges [263].

Un point additionnel à cette possible explication se rapporte au fait que les diagrammes de phases, et donc, les limites de solubilité, changent sous irradiation, rendant ainsi difficile tout raisonnement se basant sur la stabilité des phases présentes et leur formation à partir des données connues de la littérature.

## 5.2 Comparaison des systèmes FeNi et FeMn

### 5.2.1. Effet du soluté sur le dommage matriciel

Dans les deux alliages, sous irradiation à fort flux, les boucles de dislocation observées sont de nature  $\langle 100 \rangle$  en majorité. Les données récoltées par TEM sont répertoriées dans le tableau ci-dessous, pour les deux alliages :



**Tableau 22** : Données obtenues par TEM sur les amas de DP dans les deux alliages et dans les deux conditions d'irradiation.

Données TEM après irradiation aux ions Fe		Fort flux	Faible flux
Fe3%Ni	Diamètre (nm)	$2.8 \pm 1$	47.9
	Densité ( $m^{-3}$ )	$2.6 \times 10^{22}$	$1.6 \pm 0.3 \times 10^{21}$
Fe3%Mn	Diamètre (nm)	$10.9 \pm 3$	<111> : $41 \pm 6$ <100> : $81 \pm 26$
	Densité ( $m^{-3}$ )	$> 10^{23}$	$5.9 \times 10^{20}$

Le tableau montre qu'à fort flux, les boucles de dislocation formées dans le FeMn sont plus grandes et plus denses que dans le FeNi.

A faible flux, la comparaison est plus complexe étant donné que l'évolution du dommage est différente d'un alliage à l'autre. En effet, dans le FeNi, il y a eu précipitation de la phase  $\gamma$ -Fe25%Ni sur les boucles de dislocation tandis que dans le FeMn, aucune transformation de phase n'a été mise en évidence. La densité d'objets enrichis est cependant bien moindre. Les boucles de dislocation ont crû jusqu'à former un réseau de dislocation.

Finalement, le comportement en termes de dommage microstructural est drastiquement différent dans ces deux alliages.

Le tableau ci-dessous présente les données mesurées par APT sur les amas de solutés.

**Tableau 23** : Données obtenues par APT sur les amas de solutés dans les deux alliages et dans les deux conditions d'irradiation.

Données APT après irradiation aux ions Fe		Fort flux	Faible flux
Fe3%Ni	Teneur en soluté (%at.)	17.0	~ 25
	Fraction atomique ségréguée (%)	5.2	x
	Fraction atomique précipitée (%)	x	66.2
Fe3%Mn	Teneur en soluté (%at.)	$26.7 < Mn < 38.5$	$> 56.8$
	Fraction atomique ség/précip (%)	9.5	-- <sup>7</sup>

Tel que relaté en section 5.1, la ségrégation du Mn et du Ni se fait, dans les deux cas, par ségrégation/précipitation induite par l'irradiation.

Les valeurs d'enrichissement et de fraction atomique précipitée exposées dans le tableau 23 montrent que, pour ces deux grandeurs, le Mn rend compte de valeurs supérieures à celles du Ni.

Le Mn a donc une tendance plus marquée à la ségrégation que le Ni. Ceci a été évoqué en section 5.1.1. Une explication plus quantitative est donnée dans la section suivante, à travers des calculs de

<sup>7</sup> La valeur manquante de fraction atomique ségréguée/précipitée dans le cas du Fe3%Mn irradié à faible flux n'est pas à prendre en compte en raison de la faible statistique obtenue par APT dans cet échantillon.

transport de matière appliqués aux deux systèmes d'intérêt.

## 5.2.2. Couplage de flux et transport de matière

Le code KineCluE (Kinetic Cluster Expansion) a été appliqué au système FeNi contenant 3at.% de Ni.

Ce code, développé récemment par T. Schuler, L. Messina et M. Nastar, est un code de calcul de coefficient de transport de matière en volume (grandeur macroscopique) et des amas DP-soluté (grandeur mésoscopique). Il se base sur les fréquences de saut à l'échelle atomique obtenues en *ab initio* ou par dynamique d'amas et prend en compte des mécanismes de saut complexes. Il constitue une approche par Champ Moyen Auto-Cohérent (SCMF) et permet de déterminer les propriétés de diffusion et de quantifier l'intensité de ségrégation induite sous irradiation. Il est également possible de coupler cette méthode avec la dynamique d'amas (CRESCENDO) ou le Monte Carlo sur Objets (OKMC) pour évaluer l'effet de la composition chimique sur la microstructure des défauts.

Dans le cas présent, les calculs ont été effectués à 400°C, en indiquant une teneur en Ni et en Mn de 0.03. Pour le couplage du soluté avec chaque type de DP : lacune ou interstitiel, seul le gradient de potentiel chimique du DP considéré est maintenu non nul. A titre d'exemple, pour quantifier le couplage des lacunes avec le Ni, tous les gradients de potentiels chimiques  $\mu$  ont été considérés nuls excepté celui des lacunes  $\mu_V$ . Les flux de lacunes et de soluté sont ainsi déterminés en identifiant les circuits de diffusion qui impliquent différents types de saut entre configurations. Enfin, le rapport des deux flux, en l'occurrence ici :  $J_S/J_V$  donne le nombre d'atomes de Ni entraînés par chaque lacune. Le même calcul a été fait avec les interstitiels en ne considérant que le potentiel chimique d'interstitiels non nul.

Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous :

**Tableau 24 :** Coefficients de transport de matière par les lacunes et les interstitiels, obtenus dans les systèmes binaires Fe3%Ni et Fe3%Mn à l'aide du code de calcul KineCluE. Le terme  $J_S$  fait référence au flux de soluté,  $J_V$  à celui de lacunes et  $J_D$  à celui des interstitiels (Dumbbells).

Système	Fe3%Ni	Fe3%Mn
$J_S/J_V$	0.015	0.0024
$J_S/J_D$	0	0.023

Comme mentionné précédemment, le Ni n'est entraîné que par les lacunes, d'où le rapport  $J_{Ni}/J_D$  nul : aucun interstitiel (ou dumbbell) n'entraîne d'atome de Ni.

Par ailleurs, ces calculs révèlent une tendance à la ségrégation plus marquée dans le système FeMn. Le Mn ségrège donc de manière plus prononcée que le Ni dans le Fe au voisinage des puits de DP. Ce résultat est en excellent accord avec les résultats expérimentaux montrant une teneur en Mn sur les défauts microstructuraux plus importante que la teneur en Ni sur ces mêmes défauts dans l'alliage Fe3%Ni (Tab. 23).

## 5.3 Effets d'alliage

### 5.3.1 Effet de la teneur en Ni dans les alliages Fe-1%Ni et Fe-3%Ni

Dans la littérature, le Ni est connu comme étant le second élément le plus fragilisant des aciers de cuve, après le Cu. En effet, suite aux mesures de résilience effectuées à différentes températures sur des aciers de cuve irradiés, la formule de prévision de l'évolution du décalage de la température de transition ductile-fragile décrite ci-dessous intègre l'effet du Ni de manière couplée avec le Cu [17].

$$\Delta RT_{NDT}(FIM) = (13.7 + 1537(P - 0.008) + 238(Cu - 0.08) + 192Ni^2Cu)\varphi^{0.35}$$

Ainsi, une hausse de la fragilisation avec la teneur en Ni semble donc immédiate. L'aspect durcissant lié au Ni est détaillé et discuté dans la section 1.

Dans cette étude, les alliages Fe-3%at.Ni et Fe-1%at.Ni ont été soumis à l'implantation d'ions Fe<sup>9+</sup> de 27 MeV, à 400°C. Les analyses par STEM/EDS de l'échantillon allié à 1% ont permis de mettre en évidence la présence de zones diffuses où la teneur en Ni atteint ~15%at. Cependant, aucun précipité  $\gamma$ -Fe25%Ni tel que ceux observés dans le matériau allié à 3%at. n'a été observé. Aucune transformation de phase ne s'y est produite. A une teneur de 1%at en Ni, les zones enrichies en soluté le sont donc moins que dans un matériau plus fortement allié (Fe-3%at.Ni). L'absence de précipités dans ce matériau suggère donc que la limite de solubilité sous irradiation du Ni dans le Fe, à 400°C, et dans ces conditions d'irradiation, est comprise entre 1 et 3%at. En effet, les deux alliages (Fe-1%at.Ni et Fe-3%at.Ni) ont été irradiés simultanément. La sursaturation de DP devrait donc être sensiblement égale. Seule la fraction d'atomes de Ni disponibles pour participer à l'enrichissement au voisinage des puits de DP change.

Les résultats obtenus dans l'échantillon Fe-3%Ni également irradié aux ions Fe<sup>9+</sup> de 27 MeV, mais à une température de 550°C démontrent la présence de carbures de grande taille très probablement dus à une contamination en carbone durant le processus d'irradiation. Malgré un enrichissement en Ni avoisinant la composition chimique des amas de Ni après irradiation à fort flux à 400°C (~15%at.), l'effet du carbone ne doit toutefois pas être négligé et est discuté dans la section suivante.

### 5.3.2 Effets de synergie entre carbone et soluté dans les alliages Fe-3%Ni et Fe-3%Mn

Dans la littérature, aucune étude relative à la formation, stabilité et/ou diffusion de complexes Ni-C ou Mn-C n'est reportée, le Ni et le Mn ne présentant pas d'affinité particulière avec le C (aucun carbure de nickel ou carbure de manganèse n'existe). En revanche, il est connu qu'une grande affinité existe entre le carbone et les lacunes [264]–[266]. Le fait que le Ni et le Mn présentent également une tendance marquée à la formation de complexes Ni-V et Mn-V pose la question de l'intégration d'atomes de C dans ces complexes. En d'autres termes, existerait-il des complexes Ni-V-C et Mn-V-C ?

Pour tenter d'apporter des éléments de réponse, un parallèle peut être fait avec l'élément Cu. En effet, sa faible limite de solubilité dans le Fe est à l'origine de la précipitation de particules de Cu ou de cavités enveloppées de Cu, étant donné que les complexes Cu-V sont énergétiquement favorables. De plus, tout comme le Ni et le Mn, le Cu ne présente pas d'affinité particulière avec le C : aucun carbure de cuivre n'existe. En 2009, les travaux de M. J. Konstantinovic et al. [267] ont montré que la redistribution en carbone se faisait en concomitance avec la précipitation du Cu sous irradiation aux neutrons dans des alliages Fe-0.1%pds.Cu et Fe-0.3%pds.Cu contenant 30 ppm de C. Plus tard, B. Minov et al. [268] ont observé, par des mesures de friction internes, dans un échantillon de Fe-0.3%pds.Cu-C (30-50 ppm de C) irradié aux neutrons à 300°C puis recuit, la présence d'un pic relatif à la relaxation du C, ce pic étant corrélé au pic du premier stade à 450°C relatif à la dissolution des lacunes dans la matrice de Fe. Pour expliquer ces résultats, les auteurs suggèrent que des complexes Cu-V-C se soient formés sous irradiation et aient permis la formation d'amas contenant du Cu, du C et des lacunes. Sous traitement thermique, la redissolution simultanée du C et des lacunes entre 450 et 650°C permettraient au Cu résiduel de cristalliser. La structure cristalline obtenue serait proche de celle se formant dans les alliages Fe-Cu (~0.3%pds. Cu) sur-saturés recuits. Ces conclusions et notamment la stabilité de complexes Cu-V-C sont soutenues par des calculs *ab initio*, démontrant une réaction énergétiquement favorable à la formation de ces petits amas de Cu-V-C. La redistribution du C causée par la précipitation du Cu sous irradiation aux neutrons a également été démontrée en confrontant les résultats d'essais mécaniques (limite élastique) à ceux obtenus par friction interne [269].

La même démarche a été adoptée et appliquée à d'autres éléments de soluté (Mn, Ni, Si, Cr et P) par A. Bakaev et al. [270] à travers des calculs DFT (VASP) utilisant les potentiels PAW et l'approximation GGA. Pour tous les solutés considérés, la formation de triplets S-V-C, où S désigne le soluté, est favorable. L'énergie de dissociation entre C et V dans le triplet S-V-C est supérieure de 0.2 à 0.3 eV à celle du complexe C-V, en faveur d'une stabilisation thermique par le soluté de ce dernier complexe. Les résultats obtenus relativement aux éléments Ni et Mn sont discutés ci-dessous.

### 5.3.2.1 Alliage Fe-3%Ni :

Tel que reporté dans le chapitre 3, section 3.3.2, les analyses STEM/EDS de l'échantillon irradié aux ions Fe<sup>3+</sup> de 2 MeV à 550°C ont montré la présence de carbures associés à un enrichissement en Ni, sans que toutes les zones enrichies en Ni ne contiennent de carbone : des atmosphères diffuses enrichies en Ni seulement ont également été observées.

A. Bakaev et al. [270] ont montré, à l'aide de calculs *ab initio*, que l'association des complexes C-V était favorable avec le Cu, comme démontré par [268], [269], le P et le Ni. Il a également été démontré que l'énergie de liaison du triplet S-V-C (avec S le soluté) est plus élevée que celle des complexes S-V et S-C, pour tous les solutés considérés. Plus spécifiquement dans le cas du Ni, cette énergie passe de ~0.4 eV pour le triplet à 0.2 eV et -0.25 eV respectivement pour les complexes Ni-V et Ni-C. Ainsi, lors de l'émission de la lacune contenue dans le triplet Ni-V-C, l'interaction entre les deux parties de la paire Ni-C devient répulsive. La croissance des complexes Ni-V-C est également favorable jusqu'à un nombre de solutés égalant 3 (Ni<sub>3</sub>-V-C), ce qui explique l'enrichissement important en C et en Ni dans les précipités analysés.

### 5.3.2.2 Alliage Fe-3%Mn :

Bien qu'aucune contamination en C n'ait eu lieu et qu'aucun carbure n'ait été observé par APT et STEM/EDS dans l'échantillon de Fe-3%Mn irradié aux ions Fe<sup>9+</sup> de 27 MeV à 400°C, les travaux de

A. Bakaev et al. [270] peuvent fournir des informations intéressantes quant au comportement du Mn, en tant que soluté dans le Fe, en présence de C. Tel que mentionné dans le cas du Ni, l'énergie de liaison du triplet Mn-V-C est plus élevée que celle des complexes Mn-V et Mn-C. Celle-ci passe de  $\sim 0.75$  eV pour le triplet à  $\sim 0.15$  eV pour les complexes Mn-V et Mn-C. Cependant, les complexes  $Mn_n$ -V-C où  $n > 1$  sont énergétiquement défavorables étant donné que l'interaction Mn-Mn est répulsive en considérant les 2<sup>ème</sup> voisins (attractive entre atomes de Mn premiers voisins). Dans les aciers contenant du carbone et du manganèse, il serait donc possible de former des zones enrichies en ces deux éléments.

En définitive, en présence de carbone, la formation de précipités contenant du Ni et du C se fait par l'intermédiaire des lacunes, jouant le rôle de liant entre ces deux solutés et leur permettant de former des complexes pouvant contenir jusqu'à trois atomes de Ni ( $Ni_3$ -V-C) et constituant des puits vis-à-vis des solutés. Dans le cas du Mn, ceci est limité à un seul atome de soluté (Mn-V-C). Pour ces deux éléments de soluté, la dissociation du complexe se fait d'abord par l'émission d'une lacune.

## 5.4 Extension aux conditions réelles de fonctionnement :

### 5.4.1 Mécanismes et effets couplés

Les mécanismes de formation du dommage d'irradiation aux neutrons dans les aciers industriels sont comparables à ceux qui interviennent lors d'irradiations aux ions. En effet, l'évolution microstructurale des aciers ferritiques en service est pilotée par l'interaction des neutrons incidents avec les atomes du cristal. Si le neutron incident transfère une énergie supérieure à  $\sim 40$  eV à un atome, celui-ci est délogé de sa position de manière définitive, créant ainsi une paire de Frenkel : un auto-interstitiel et une lacune. Des atomes peuvent être percutés et se voir acquérir une énergie de plusieurs keV : c'est ainsi qu'ils percutent d'autres atomes qui, à leur tour seront délogés de leur site cristallin avec une énergie importante et ainsi de suite : la cascade de déplacement est créée. Une partie des auto-interstitiels et lacunes peuvent diffuser dans la matrice et être en sursaturation dans cette dernière, comme dans le cas des irradiations aux ions. Les paramètres influençant le comportement de ces DP sont la température, le taux de dommage et les atomes de soluté. Seul ce dernier point sera traité dans cette section.

Il est connu que le durcissement des aciers ferritiques est dû aux défauts microstructuraux matriciels, eux-mêmes générés par le regroupement de DP formant ainsi des cavités ou des amas d'interstitiels. Une troisième source constitue les complexes soluté-défaut ponctuel [271], induisant la ségrégation d'éléments d'alliage au voisinage des amas de DP et constituant des obstacles au mouvement des dislocations. Le comportement du Cu sous irradiation a longtemps été étudié étant donné qu'il constitue l'élément le plus fragilisant. Il a été montré que le mécanisme de ségrégation de cet élément dépend fortement de sa sursaturation dans l'alliage à base Fe. Pour des teneurs en Cu supérieures à 0.2%<sub>pds</sub>, cet élément précipite de manière homogène dans la matrice de Fe [272], [273], tandis que pour des valeurs inférieures à 0.1%<sub>pds</sub>, le Cu précipite de manière hétérogène sur les puits de DP [9]. Plus récemment, le comportement sous irradiation d'autres éléments de soluté tels que le Mn, Ni et Si a été étudié. Sous irradiation neutronique, le Mn diminuerait la cinétique de précipitation du Cu [274], de la même manière que le Ni [275], [276]. J. Kocik et al. [277] ont reporté, par TEM, la présence d'amas d'interstitiels et de précipités au voisinage des lignes de dislocation dans des aciers de surveillance de type VVER irradiés aux neutrons à 275°C, suggérant ainsi l'existence d'une interaction

entre DP et éléments de soluté. Comme présenté dans le chapitre 1, ce dernier point a été étudié numériquement par Luca Messina et al. pour un grand nombre de solutés [113], [121].

Dans la présente étude, les taux de dommage à faible et fort flux sont respectivement 10 000 et 1 000 000 fois plus élevés que celui auquel est soumise la cuve des réacteurs nucléaires à eau pressurisée français. Cependant, le mécanisme de cascades de déplacement et les interactions entre DP et éléments d'alliage existent également. Il est donc raisonnable de supposer que les mêmes effets peuvent se produire dans les aciers de cuve, à savoir :

- Le couplage de flux entre éléments de soluté et DP induisant la formation d'amas de soluté au voisinage des puits de DP ;
- Stabilisation possible par les défauts d'irradiation, de composés intermétalliques en dehors de leur domaine de stabilité : il s'agit ici du mécanisme de précipitation induite par l'irradiation [278].

#### 5.4.2 Transférabilité ions/neutrons

Comme développé dans le chapitre 1.4, un décalage en température peut être utilisé dans les aciers austénitiques pour compenser la différence de flux d'irradiation [279]. Ce décalage diffère selon le phénomène considéré (microstructure, gonflement, ségrégation) [280].

Dans les aciers ferritiques, la diffusion des éléments de soluté est couplée à celle des DP. Il a été montré en section 5.3.1 qu'un facteur 65 sur le taux de dommage induit un grand nombre de questions, encore ouvertes aujourd'hui, sur les phénomènes physiques à considérer :

Dans le Fe3%Mn, aucun précipité n'a été mis en évidence. Pourtant, les amas de Mn sont extrêmement enrichis. Leur teneur dépasse largement la limite de solubilité du Mn dans le Fe à 400°C : pourquoi n'ont-ils pas précipité ? Est-ce dû au coût énergétique de l'interface entre la matrice  $\alpha$  et la phase complexe  $\alpha$  constituée de 56 atomes ? Pourquoi les amas de Mn formés à fort flux adoptent-ils une forme de plaquettes ? Pourquoi leur morphologie n'est pas identique à celle des amas formés faible flux (boucles de dislocation enrichies) ?

Dans le Fe3%Ni, la précipitation de la phase  $\gamma$  dans la condition de faible flux a été favorisée sous irradiation par la présence de DP. Les amas formés contiennent 25at.% en moyenne de Ni et sont des précipités. A fort flux, la teneur en Ni dans les amas est moindre (~17at.%) mais reste supérieure à la limite de solubilité du Ni dans le Fe à 400°C. Pourquoi y a-t-il eu précipitation à 25at.% et non à 17at.% ?

Le Mn montre une tendance à la ségrégation plus importante que le Ni. Pourtant, c'est dans le Fe3%Ni qu'il y a eu précipitation.

Afin de répondre à ces questions, une première étape serait de calculer les diagrammes de phases sous irradiation, dans ces conditions de flux et de température. Il est cependant important de rappeler que les diagrammes d'équilibre ne sont, eux-mêmes, pas connus aux températures inférieures à 400°C.

Finalement, même dans les systèmes binaires simples, la chimie joue un rôle complexe sous irradiation. Imposer un simple décalage en température pour compenser ces effets physiques et chimiques paraît donc trop simpliste.

# Conclusions et perspectives

Les alliages ferritiques modèles sous-saturés Fe-Ni et Fe-Mn ont été irradiés aux particules chargées (ions et électrons) à différents flux. La microstructure d'irradiation a été caractérisée expérimentalement à l'échelle nanométrique. L'influence des défauts d'irradiation sur les propriétés mécaniques  $\alpha$ , par ailleurs, été étudiée par nano-indentation.

## Evolution microstructurale

### Conclusions

Dans toutes les conditions d'irradiation utilisées (ions lourds, protons, électrons), le Ni ségrège sur les puits de DP par le mécanisme de ségrégation/précipitation induite par l'irradiation (RIS/RIP).

Dans le Fe3%Ni, l'irradiation par des particules légères n'a pas induit d'amas de soluté. Seules des lignes de dislocation préexistantes enrichies en Ni ont été détectées par APT. Après irradiation aux protons de 2.8 MeV, à  $3.7 \times 10^{-6}$  dpa.s<sup>-1</sup> jusqu'à un dommage de 0.1 dpa, la teneur en Ni atteint  $26.1 \pm 0.6$ at.%. Après irradiation aux électrons de 1 MeV, à un taux de dommage de  $3.9 \times 10^{-5}$  dpa.s<sup>-1</sup> et jusqu'à un dommage de 0.14 dpa, celle-ci atteint  $28.4 \pm 0.3$ at.%.

Après irradiations aux ions lourds, divers types d'objets sont présents dans le matériau. A fort flux, des boucles de dislocation et des amas de Ni ont été observés respectivement par TEM et par APT. La corrélation de position entre ces deux types de défauts a été révélée par STEM-EDS.

Une diminution de deux ordres de grandeur du flux d'irradiation s'est traduite par la formation de boucles de dislocation, d'amas de soluté, de cavités et de particules de seconde phase contenant approximativement 25% de nickel. Il s'agit de la phase Fe25at.%Ni désordonnée ou du composé intermétallique (phase ordonnée) Fe<sub>3</sub>Ni dont l'existence fait, à ce jour, encore débat. La microstructure évolue fortement avec la profondeur implantée : près de la surface et jusqu'à  $\sim 1 \mu\text{m}$  ( $\sim 1.25$  dpa), des boucles de dislocation sont présentes et coexistent avec des précipités de petite taille. Au-delà de  $1 \mu\text{m}$ , les boucles de dislocation ne sont plus visibles tandis que la densité et la taille des précipités augmentent, de même que la densité de cavités. Un mécanisme est ainsi proposé : les boucles de dislocation agissent, aux premiers stades de l'irradiation, comme des puits de DP et de complexes Ni-V. Une fois que la teneur en Ni excède la limite de solubilité dans le Fe à 400°C dans ces conditions de flux, la formation de la phase austénitique  $\gamma$ , ordonnée ou désordonnée, devient favorable et les boucles de dislocation ne sont plus visibles. Les analyses de HRTEM ont montré que les précipités  $\gamma$ , de forme allongée, présentent une interface semi-cohérente avec la matrice  $\alpha$  à leurs extrémités. Celle-ci devient le puits préférentiel vis-à-vis des complexes Ni-V, conduisant à la croissance des précipités. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication [281].

A une même dose de 1.2 dpa, en passant d'un taux de dommage de  $5.2 \pm 1.3 \times 10^{-4}$  à  $8.0 \pm 2.0 \times 10^{-6}$  dpa.s<sup>-1</sup>, la fraction atomique de Ni augmente fortement et passe de 5.2 à 66.2%. Par ailleurs, les

amas sont plus denses, moins nombreux et plus gros : le Ni tend à ségréger de manière plus prononcée, jusqu'à précipiter. Il y a donc un fort effet de flux sur la cinétique de précipitation du Ni.

L'alliage Fe1%Ni, de teneur équivalente à celle des aciers de cuve de REP (0.4 – 0.8%), a également été irradié à  $8.0 \pm 2.0 \times 10^{-6}$  dpa.s<sup>-1</sup> (faible flux). Aucun précipité de seconde phase n'y a été détecté par STEM-EDS, contrairement au Fe3%Ni irradié dans les mêmes conditions. La limite de solubilité sous irradiation du Ni dans le Fe, à ce flux et à cette température d'irradiation, est donc comprise entre 1 et 3%.

Dans l'alliage Fe3%Mn, dans les deux conditions d'irradiation aux ions lourds, des boucles de dislocation de type <100> ont été observées par TEM. Les analyses APT révèlent la présence de zones enrichies en Mn. Aucune transformation de phase ne s'est produite, contrairement au cas de l'alliage Fe3%Ni irradié à faible flux.

En particulier, l'irradiation aux ions lourds Fe<sup>3+</sup> de 2 MeV, à  $8.5 \pm 2.2 \times 10^{-4}$  dpa.s<sup>-1</sup>, jusqu'à 2.1 dpa, a induit la formation d'amas de Mn, détectés par APT, se présentant sous la forme de plaquettes dont le plan d'habitat est de type {100}. Il pourrait s'agir de ségrégation sur des boucles de dislocation de type <100> ou de précipités de Mn- $\alpha$  qui ne donnent aucun contraste en TEM conventionnelle. En effet, sa structure est complexe et son paramètre de maille est trop grand pour permettre une identification par TEM conventionnelle.

La comparaison entre les deux alliages d'intérêt Fe3%Ni et Fe3%Mn, dans chaque condition d'irradiation, a révélé une tendance à la ségrégation plus marquée du Mn par rapport au Ni. Cette observation a été confirmée par des calculs effectués à l'aide du code KineCluE.

Les résultats obtenus au cours de cette thèse constituent la preuve expérimentale des prédictions numériques obtenues par DFT sur l'efficacité du couplage de flux entre DP et solutés [113], [121].

## Perspectives

Dans l'alliage Fe3%Ni irradié aux ions lourds à faible flux, une campagne d'expériences de Diffraction des Rayons-X à Haute Résolution (DRX-HR) est prévue sur la ligne MARS du Synchrotron SOLEIL afin de rechercher les pics de diffraction propres à la phase ordonnée Fe<sub>3</sub>Ni. Des observations à l'échelle atomique de STEM-EDS sont également envisagées. Dans l'hypothèse d'une phase ordonnée, les atomes de Ni seraient localisés sur les sommets de la maille CFC tandis que les atomes de Fe occuperaient le centre de chaque face. L'orientation des précipités en un axe de zone {111}<sub>γ</sub> permettrait la visualisation des colonnes atomiques propres au Ni et au Fe.

Des analyses par DRX-HR seront également effectuées sur l'alliage Fe3%Mn irradié aux ions lourds à faible flux afin de déceler la présence d'une potentielle phase en présence, autre que la phase cubique centrée (CC).

L'utilisation du code de dynamique d'amas CRESCENDO constitue un outil de calcul du décalage en température  $\Delta T$  permettant de reproduire à des flux plus faibles le phénomène considéré



(dommage microstructural ou intensité de ségrégation du Ni sur les puits de DP : boucles de dislocation et cavités). Ce modèle repose sur des paramètres énergétiques calculés par des modèles à l'échelle atomique (DFT, DM) ou obtenus expérimentalement. Les expériences d'irradiation aux électrons de 1 MeV, présentées en annexe, ont permis de déterminer expérimentalement l'énergie de migration des lacunes et des interstitiels dans le Fe3%Ni. Certains paramètres doivent être ajustés sur des données expérimentales (fraction d'amas de DP restant à l'issue des cascades de déplacement par exemple). La calibration du modèle ainsi que son application à des taux de dommage variés (allant de  $10^{-4}$  à  $10^{-10}$  dpa.s<sup>-1</sup>) constituent une perspective à court terme. Les calculs numériques effectués dans des conditions expérimentalement réalisables (taux de dommage de  $10^{-4}$  –  $10^{-6}$  dpa.s<sup>-1</sup>) et ayant permis de déterminer une valeur de  $\Delta T$  serviront de base pour de futures campagnes d'irradiation aux ions qui seront soumises prochainement.

A plus long terme, un échantillon Fe3%Ni pourrait être soumis à des irradiations en réacteur expérimental ( $\sim 10^{-9}$  dpa.s<sup>-1</sup>) afin de tester la validité du modèle à des taux de dommage extrêmement faibles, proches ceux auxquels est soumise la cuve du réacteur de puissance ( $\sim 10^{-10}$  dpa.s<sup>-1</sup>).

Les résultats obtenus après irradiation à 400°C posent la question de la limite de solubilité du Ni dans le Fe. La construction des diagrammes de phases sous irradiation implique de connaître le coefficient de diffusion de l'espèce chimique considérée dans le Fe à basse température. Cette donnée peut être déterminée sur des multicouches de période nanométrique irradiées à l'aide de techniques de nanocaractérisation analytique (SAT et STEM/EDS), aujourd'hui accessibles.

# Références

- [1] P. Auger, P. Pareige, S. Welzel, and J.-C. V. Duysen, “Synthesis of atom probe experiments on irradiation-induced solute segregation in French ferritic pressure vessel steels,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 280, no. 3, pp. 331–344, 2000.
- [2] R. G. Carter, N. Soneda, K. Dohi, J. M. Hyde, C. A. English, and W. L. Server, “Microstructural characterization of irradiation-induced Cu-enriched clusters in reactor pressure vessel steels,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 298, no. 3, pp. 211–224, 2001.
- [3] M. K. Miller, P. Pareige, and M. G. Burke, “Understanding Pressure Vessel Steels: An Atom Probe Perspective,” *Mater. Charact.*, vol. 44, no. 1, pp. 235–254, 2000.
- [4] M. K. Miller *et al.*, “Evolution of the nanostructure of VVER-1000 {RPV} materials under neutron irradiation and post irradiation annealing,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 385, no. 3, pp. 615–622, 2009.
- [5] B. Radiguet, P. Pareige, and A. Barbu, “Irradiation induced clustering in low copper or copper free ferritic model alloys,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 267, no. 8, pp. 1496–1499, 2009.
- [6] E. Meslin *et al.*, “Cluster-dynamics modelling of defects in  $\alpha$ -iron under cascade damage conditions,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 382, no. 2, pp. 190–196, 2008.
- [7] C. L. Liu, G. R. Odette, B. D. Wirth, and G. E. Lucas, “A lattice Monte Carlo simulation of nanophase compositions and structures in irradiated pressure vessel Fe-Cu-Ni-Mn-Si steels,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 238, no. 1, pp. 202–209, 1997.
- [8] F. Bergner, A. Ulbricht, and H.-W. Viehrig, “Acceleration of irradiation hardening of low-copper reactor pressure vessel steel observed by means of SANS and tensile testing,” *Philos. Mag. Lett.*, vol. 89, no. 12, pp. 795–805, Dec. 2009.
- [9] B. Radiguet, “Etude de la formation d’amas diffus de solutés sous irradiation dans des alliages modèles ferritiques,” Theses, Université de Rouen, 2004.
- [10] E. Meslin, B. Radiguet, and M. Loyer-Prost, “Radiation-induced precipitation in a ferritic model alloy: An experimental and theoretical study,” *Acta Mater.*, vol. 61, no. 16, pp. 6246–6254, 2013.
- [11] G. Odette and G. Lucas, “Irradiation Embrittlement of Reactor Pressure Vessel Steels: Mechanisms, Models, and Data Correlations,” in *Radiation Embrittlement of Nuclear Reactor Pressure Vessel Steels: An International Review (Second Volume)*, L. Steele, Ed. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, 1986, pp. 206-206–36.
- [12] G. Odette, “Microstructural evolution during irradiation,” in *MRS Symposium Proceedings, Materials Research Society*, 1995, vol. 373, p. 137.
- [13] H. Watanabe, S. Arase, T. Yamamoto, P. Wells, T. Onishi, and G. R. Odette, “Hardening and microstructural evolution of A533b steels irradiated with Fe ions and electrons,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 471, pp. 243–250, 2016.
- [14] G. R. Odette, E. V. Mader, G. E. Lucas, W. J. Phythian, and C. A. English, “The Effect of Flux on the Irradiation Hardening of Pressure Vessel Steels,” *Eff. Radiat. Mater. Sixt. Int. Symp.*, Jan. 1994.
- [15] G. R. Odette, “High Fluency Low Flux Embrittlement Models of LWR Reactor Pressure Vessel Embrittlement and a Supporting Database from the UCSB ATR-2 Irradiation Experiment,” Battelle Energy Alliance, LLC, Idaho Falls, ID (United States), 11–3176, Jan. 2017.
- [16] E. Vincent, “Simulations numériques à l’échelle atomique de l’évolution microstructurale sous irradiation d’alliages ferritiques,” PhD Thesis, 2006.

- [17] P. Todeschini, Y. Lefebvre, H. Churier-Bossennec, N. Rupa, G. Chas, and C. Benhamou, "Revision of the irradiation embrittlement correlation used for the EDF RPV fleet," *Rev. Générale Nucl.*, no. 1, pp. 29–42, Jan. 2011.
- [18] R. A. Johnson, "Interstitials and Vacancies in  $\alpha$  Iron," *Phys Rev*, vol. 134, no. 5A, pp. A1329–A1336, Jun. 1964.
- [19] C.-C. Fu, F. Willaime, and P. Ordejón, "Stability and Mobility of Mono- and Di-Interstitials in  $\alpha$ -Fe," *Phys Rev Lett*, vol. 92, no. 17, p. 175503, Apr. 2004.
- [20] C. Fu, "C.-C. Fu, J. Dalla Torre, F. Willaime, J.-L. Bocquet, and A. Barbu, Nat. Mater. 4, 68 (2005).," *Nat Mater*, vol. 4, p. 68, 2005.
- [21] F. Willaime, C. C. Fu, M. C. Marinica, and J. D. Torre, "Stability and mobility of self-interstitials and small interstitial clusters in  $\alpha$ -iron: ab initio and empirical potential calculations," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 228, no. 1, pp. 92–99, 2005.
- [22] P. Ehrhart, K. Robrock, H. Schober, R. Johnson, and A. Orlov, "Physics of Radiation Effects in Crystals," *Amst. Elsevier*, 1986.
- [23] H. Schultz, *Atomic Defects in Metals, Landolt-Börnstein New Series, Group III, vol. 25*. Springer-Verlag Berlin, 1991.
- [24] D. M. Maher and B. L. Eyre, "The identification of vacancy and interstitial loops in neutron irradiated molybdenum," *Philos. Mag. J. Theor. Exp. Appl. Phys.*, vol. 17, no. 145, pp. 1–6, 1968.
- [25] B. L. Eyre, D. M. Maher, and A. F. Bartlett, "Neutron irradiation damage in molybdenum," *Philos. Mag. J. Theor. Exp. Appl. Phys.*, vol. 23, no. 182, pp. 439–465, 1971.
- [26] J. Narayan and S. M. Ohr, "The characteristics of 15 MeV and fission neutron damage in niobium," *J. Nucl. Mater.*, vol. 63, pp. 454–459, 1976.
- [27] K. Shiraiishi, K. Fukaya, and Y. Katano, "Radiation and anneal hardening in neutron-irradiated vanadium," *J. Nucl. Mater.*, vol. 54, no. 2, pp. 275–285, 1974.
- [28] V. K. Sikka and J. Moteff, "'Rafting' in neutron irradiated tungsten," *J. Nucl. Mater.*, vol. 46, no. 2, pp. 217–219, 1973.
- [29] D. J. Bacon, F. Gao, and Y. N. Osetsky, "The primary damage state in fcc, bcc and hcp metals as seen in molecular dynamics simulations," *J. Nucl. Mater.*, vol. 276, no. 1, pp. 1–12, 2000.
- [30] B. D. Wirth, G. R. Odette, D. Maroudas, and G. E. Lucas, "Dislocation loop structure, energy and mobility of self-interstitial atom clusters in bcc iron," *J. Nucl. Mater.*, vol. 276, no. 1, pp. 33–40, 2000.
- [31] N. Soneda and T. D. de L. Rubia, "Migration kinetics of the self-interstitial atom and its clusters in bcc Fe," *Philos. Mag. A*, vol. 81, no. 2, pp. 331–343, 2001.
- [32] S. L. Dudarev, "The non-Arrhenius migration of interstitial defects in bcc transition metals," *Comptes Rendus Phys.*, vol. 9, no. 34, pp. 409–417, 2008.
- [33] M. L. Jenkins, C. A. English, and B. L. Eyre, "Heavy-ion irradiation of  $\alpha$ -iron," *Philos. Mag. A*, vol. 38, no. 1, pp. 97–114, 1978.
- [34] C. A. English, "Low-dose neutron irradiation damage in FCC and BCC metals," *J. Nucl. Mater.*, vol. 108–109, pp. 104–123, 1982.
- [35] I. M. Robertson, M. L. Jenkins, and C. A. English, "Low-dose neutron-irradiation damage in  $\alpha$ -iron," *J. Nucl. Mater.*, vol. 108–109, pp. 209–221, 1982.
- [36] A. E. Ward and S. B. Fisher, "Dislocation loop growth in pure iron under electron irradiation," *J. Nucl. Mater.*, vol. 166, no. 3, pp. 227–234, 1989.
- [37] A. C. Nicol, M. L. Jenkins, and M. A. Kirk, "Matrix Damage in Iron," *MRS Online Proc. Libr. Arch.*, vol. 650, ed 2000.
- [38] K. Arakawa, H. Mori, and K. Ono, "Formation process of dislocation loops in iron under irradiations with low-energy helium, hydrogen ions or high-energy electrons," *J. Nucl. Mater.*, vol. 307–311, Part 1, pp. 272–277, 2002.
- [39] K. Fujii and K. Fukuya, "Characterization of defect clusters in ion-irradiated A533B steel," *J. Nucl. Mater.*, vol. 336, no. 2, pp. 323–330, 2005.
- [40] B. C. MASTERS, "Dislocation Loops in Irradiated Iron," *Nature*, vol. 200, p. 254, Oct. 1963.

- [41] D. A. Terentyev, L. Malerba, and M. Hou, “Dimensionality of interstitial cluster motion in bcc-Fe,” *Phys Rev B*, vol. 75, no. 10, p. 104108, Mar. 2007.
- [42] B. L. Eyre and R. Bullough, “On the formation of interstitial loops in b.c.c. metals,” *Philos. Mag. J. Theor. Exp. Appl. Phys.*, vol. 12, no. 115, pp. 31–39, 1965.
- [43] Institute of Metals (London ; 1985-1991) and Metal Science Committee, *Dislocations and properties of real materials: proceedings of the conference to celebrate the fiftieth anniversary of the concept of dislocation in crystals ; London, 11-12 December 1984*. London: Institute of metals, 1985.
- [44] S. L. Dudarev, R. Bullough, and P. M. Derlet, “Effect of the alpha - gamma Phase Transition on the Stability of Dislocation Loops in bcc Iron,” *Phys Rev Lett*, vol. 100, no. 13, p. 135503, Apr. 2008.
- [45] Z. Yao, M. L. Jenkins, M. Hernández-Mayoral, and M. A. Kirk, “The temperature dependence of heavy-ion damage in iron: A microstructural transition at elevated temperatures,” *Philos. Mag.*, vol. 90, no. 35–36, pp. 4623–4634, 2010.
- [46] S. L. Dudarev, R. Bullough, and P. M. Derlet, “Effect of the alpha-gamma Phase Transition on the Stability of Dislocation Loops in bcc Iron,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, no. 13, p. 135503, Apr. 2008.
- [47] K. Arakawa, M. Hatanaka, E. Kuramoto, K. Ono, and H. Mori, “Changes in the Burgers Vector of Perfect Dislocation Loops without Contact with the External Dislocations,” *Phys Rev Lett*, vol. 96, no. 12, p. 125506, Mar. 2006.
- [48] K. Yabuuchi, R. Kasada, and A. Kimura, “Effect of alloying elements on irradiation hardening behavior and microstructure evolution in {BCC} Fe,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 442, no. 1–3, Supplement 1, pp. S790–S795, 2013.
- [49] K. Yabuuchi, M. Saito, R. Kasada, and A. Kimura, “Neutron irradiation hardening and microstructure changes in Fe–Mn binary alloys,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 414, no. 3, pp. 498–502, 2011.
- [50] Z. Yao, M. Hernández-Mayoral, M. Jenkins, and M. Kirk, “Heavy-ion irradiations of Fe and Fe–Cr model alloys Part 1: Damage evolution in thin-foils at lower doses,” *Philos. Mag.*, vol. 88, no. 21, pp. 2851–2880, 2008.
- [51] M. Hernández-Mayoral, Z. Yao, M. Jenkins, and M. Kirk, “Heavy-ion irradiations of Fe and Fe–Cr model alloys Part 2: Damage evolution in thin-foils at higher doses,” *Philos. Mag.*, vol. 88, no. 21, pp. 2881–2897, 2008.
- [52] A. Prokhodtseva, B. Décamps, A. Ramar, and R. Schäublin, “Impact of He and Cr on defect accumulation in ion-irradiated ultrahigh-purity Fe(Cr) alloys,” *Acta Mater.*, vol. 61, no. 18, pp. 6958–6971, 2013.
- [53] A. Prokhodtseva, B. Décamps, and R. Schäublin, “Comparison between bulk and thin foil ion irradiation of ultra high purity Fe,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 442, no. 1–3, Supplement 1, pp. S786–S789, 2013.
- [54] R. Schäublin, B. Décamps, A. Prokhodtseva, and J. F. Löffler, “On the origin of primary  $\frac{1}{2} a_0 \langle 111 \rangle$  and  $a_0 \langle 100 \rangle$  loops in irradiated Fe(Cr) alloys,” *Acta Mater.*, vol. 133, pp. 427–439, 2017.
- [55] M.-C. Marinica, F. Willaime, and J.-P. Crocombette, “Irradiation-Induced Formation of Nanocrystallites with  $\text{C}_{15}$  Laves Phase Structure in bcc Iron,” *Phys Rev Lett*, vol. 108, no. 2, p. 025501, Jan. 2012.
- [56] F. Frank, “FC Frank and JS Kasper, *Acta Crystallogr.* 11, 184 (1958).,” *Acta Crystallogr.*, vol. 11, p. 184, 1958.
- [57] R. Alexander, “Energy landscape of defects in body-centered cubic metals.,” Theses, Université Paris-Saclay, 2016.
- [58] F. Laves and H. Witte, “Crystal structure of  $\text{MgNi}_2$  and its relation to the types  $\text{MgCu}_2$  and  $\text{MgZn}_2$ ,” *Metallwirtschaft*, vol. 14, pp. 645–649, 1935.
- [59] Y. Zhang, X.-M. Bai, M. R. Tonks, and S. B. Biner, “Formation of prismatic loops from  $\text{C}_{15}$  Laves phase interstitial clusters in body-centered cubic iron,” *Scr. Mater.*, vol. 98, pp. 5–8, 2015.

- [60] “K. Arakawa, ‘Direct HRTEM observation of the clustering process of self-interstitial atoms in iron,’ presented at the 8th International Conference on Multiscale Materials Modeling (MMM), Dijon, France, 2016.
- [61] C. S. Becquart, R. N. Happy, P. Olsson, and C. Domain, “A DFT study of the stability of SIAs and small SIA clusters in the vicinity of solute atoms in Fe,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 500, pp. 92–109, 2018.
- [62] L. L. Horton, J. Bentley, and K. Farrell, “A TEM study of neutron-irradiated iron,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 108–109, pp. 222–233, 1982.
- [63] I. M. Robertson, W. E. King, and M. A. Kirk, “Formation of dislocation loops in iron by self-ion irradiations at 40K,” *Scr. Metall.*, vol. 18, no. 4, pp. 317–320, 1984.
- [64] Z. Yao, M. L. Jenkins, M. Hernández-Mayoral, and M. A. Kirk, “The temperature dependence of heavy-ion damage in iron: A microstructural transition at elevated temperatures,” *Philos. Mag.*, vol. 90, no. 35–36, pp. 4623–4634, Dec. 2010.
- [65] S. L. Dudarev, R. Bullough, and P. M. Derlet, “Effect of the Phase Transition on the Stability of Dislocation Loops in bcc Iron,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, no. 13, p. 135503, Apr. 2008.
- [66] S. . Fitzgerald and S. . Dudarev, “Dislocation pile-ups in Fe at high temperature,” *Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 464, no. 2098, pp. 2549–2559, 2008.
- [67] S. Xu, Z. Yao, and M. L. Jenkins, “{TEM} characterisation of heavy-ion irradiation damage in FeCr alloys,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 386–388, pp. 161–164, 2009.
- [68] B. C. Masters, “Dislocation loops in irradiated iron,” *Philos. Mag. J. Theor. Exp. Appl. Phys.*, vol. 11, no. 113, pp. 881–893, 1965.
- [69] C. Erginsoy, G. H. Vineyard, and A. Englert, “Dynamics of Radiation Damage in a Body-Centered Cubic Lattice,” *Phys Rev*, vol. 133, no. 2A, pp. A595–A606, Jan. 1964.
- [70] J. Marian, B. D. Wirth, and J. M. Perlado, “Mechanism of Formation and Growth of  $\alpha$ -Fe Interstitial Loops in Ferritic Materials,” *Phys Rev Lett*, vol. 88, no. 25, p. 255507, Jun. 2002.
- [71] Y. N. Osetsky, A. Serra, and V. Priego, “Interactions between mobile dislocation loops in Cu and  $\alpha$ -Fe,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 276, no. 1, pp. 202–212, 2000.
- [72] D. Terentyev, L. Malerba, P. Klaver, and P. Olsson, “Formation of stable sessile interstitial complexes in reactions between glissile dislocation loops in bcc Fe,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 382, no. 2–3, pp. 126–133, 2008.
- [73] K. Arakawa, T. Amino, and H. Mori, “Direct observation of the coalescence process between nanoscale dislocation loops with different Burgers vectors,” *Acta Mater.*, vol. 59, no. 1, pp. 141–145, 2011.
- [74] J. Chen, N. Gao, P. Jung, and T. Sauvage, “A new mechanism of loop formation and transformation in bcc iron without dislocation reaction,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 441, no. 1, pp. 216–221, 2013.
- [75] D. J. Bacon and T. Diaz de la Rubia, “Molecular dynamics computer simulations of displacement cascades in metals,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 216, no. C, pp. 275–290, 1994.
- [76] Y. N. Osetsky, A. Serra, B. N. Singh, and S. I. Golubov, “Structure and properties of clusters of self-interstitial atoms in fee copper and bcc iron,” *Philos. Mag. Phys. Condens. Matter Struct. Defects Mech. Prop.*, vol. 80, no. 9, pp. 2131–2157, 2000.
- [77] D. A. Terentyev *et al.*, “Self-Trapped Interstitial-Type Defects in Iron,” *Phys Rev Lett*, vol. 100, no. 14, p. 145503, Apr. 2008.
- [78] M.-C. Marinica, F. Willaime, and J.-P. Crocombette, “Irradiation-Induced Formation of Nanocrystallites with  $\text{C}_{15}$  Laves Phase Structure in bcc Iron,” *Phys Rev Lett*, vol. 108, no. 2, p. 025501, Jan. 2012.
- [79] J. E. Westmoreland, J. A. Sprague, F. A. S. Jr, and P. R. Malmberg, “Dose rate effects in nickel-ion-irradiated nickel,” *Radiat. Eff.*, vol. 26, no. 1–2, pp. 1–16, 1975.
- [80] “Prediction of Irradiation Damage Effects on Reactor Components (PERFECT) | Projects | FP6,” *CORDIS | European Commission*. [Online]. Available: [https://cordis.europa.eu/project/rcn/74106\\_en.html](https://cordis.europa.eu/project/rcn/74106_en.html).

- [81] A. Wagner *et al.*, “Effect of neutron flux on the characteristics of irradiation-induced nanostructures and hardening in pressure vessel steels,” *Acta Mater.*, vol. 104, pp. 131–142, 2016.
- [82] K. Dohi, K. Nishida, A. Nomoto, N. Soneda, H. Matsuzawa, and M. Tomimatsu, “Effect of Additional Irradiation at Different Fluxes on RPV Embrittlement,” no. 43642, pp. 403–409, 2009.
- [83] N. Soneda *et al.*, “Flux effect on neutron irradiation embrittlement of reactor pressure vessel steels irradiated to high fluences,” presented at the Fontevraud 7 - Contribution of materials investigations to improve the safety and performance of LWRs, 2011.
- [84] M. Lambrecht *et al.*, “On the correlation between irradiation-induced microstructural features and the hardening of reactor pressure vessel steels,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 406, no. 1, pp. 84–89, 2010.
- [85] E. Meslin *et al.*, “Characterization of neutron-irradiated ferritic model alloys and a {RPV} steel from combined APT, SANS, {TEM} and {PAS} analyses,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 406, no. 1, pp. 73–83, 2010.
- [86] F. Bergner *et al.*, “Contributions of Cu-rich clusters, dislocation loops and nanovoids to the irradiation-induced hardening of Cu-bearing low-Ni reactor pressure vessel steels,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 461, pp. 37–44, 2015.
- [87] R. E. Stoller, G. R. Odette, and B. D. Wirth, “Primary damage formation in bcc iron,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 251, pp. 49–60, 1997.
- [88] D. J. Bacon, A. F. Calder, and F. Gao, “Defect production due to displacement cascades in metals as revealed by computer simulation,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 251, pp. 1–12, 1997.
- [89] M. K. Miller and M. G. Burke, “An atom probe field ion microscopy study of neutron-irradiated pressure vessel steels,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 195, no. 1, pp. 68–82, 1992.
- [90] M. Lambrecht, L. Malerba, and A. Almazouzi, “Influence of different chemical elements on irradiation-induced hardening embrittlement of RPV steels,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 378, no. 3, pp. 282–290, 2008.
- [91] G. Lucas, G. Odette, P. Lombrozo, and J. Shekherd, “Effects of Radiation on Materials: 12th International Symposium,” *ASTM STP*, vol. 870, p. 900, 1985.
- [92] G. R. Odette, “On the dominant mechanism of irradiation embrittlement of reactor pressure vessel steels,” *Scr. Metall.*, vol. 17, no. 10, pp. 1183–1188, 1983.
- [93] G. E. Lucas, P. M. Lombrozo, G. R. Odette, and J. W. Shekherd, “Effects of composition, microstructure, and temperature on irradiation hardening of pressure vessel steels,” 1984.
- [94] J. R. Hawthorne, “Significance of Nickel and Copper Content to Radiation Sensitivity and Postirradiation Heat Treatment Recovery of Reactor Vessel Steels,” *Eff. Radiat. Mater.*, Jan. 1982.
- [95] M. K. Miller, P. Pareige, and M. G. Burke, “Understanding Pressure Vessel Steels: An Atom Probe Perspective,” *Mater. Charact.*, vol. 44, no. 1, pp. 235–254, 2000.
- [96] P. Pareige, R. E. Stoller, K. F. Russell, and M. K. Miller, “Atom probe characterization of the microstructure of nuclear pressure vessel surveillance materials after neutron irradiation and after annealing treatments,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 249, no. 2, pp. 165–174, 1997.
- [97] P. Auger, P. Pareige, M. Akamatsu, and J.-C. V. Duysen, “Microstructural characterization of atom clusters in irradiated pressure vessel steels and model alloys,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 211, no. 3, pp. 194–201, 1994.
- [98] P. Pareige, J. C. V. Duysen, and P. Auger, “An APFIM study of the microstructure of a ferrite alloy after high fluence neutron irradiation,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 67, no. 1, pp. 342–347, 1993.
- [99] G. R. Odette and G. E. Lucas, “Recent progress in understanding reactor pressure vessel steel embrittlement,” *Radiat. Eff. Defects Solids*, vol. 144, no. 1–4, pp. 189–231, 1998.
- [100] G. R. Odette and B. D. Wirth, “A computational microscopy study of nanostructural evolution in irradiated pressure vessel steels,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 251, pp. 157–171, 1997.
- [101] G. R. Odette, “Radiation Induced Microstructural Evolution in Reactor Pressure Vessel Steels,” *MRS Online Proc. Libr. Arch.*, vol. 373, Jan. 1994.

- [102] M. K. Miller and K. F. Russell, “Embrittlement of {RPV} steels: An atom probe tomography perspective,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 371, no. 13, pp. 145–160, 2007.
- [103] G. R. Odette and R. K. Nanstad, “Predictive reactor pressure vessel steel irradiation embrittlement models: Issues and opportunities,” *JOM*, vol. 61, no. 7, pp. 17–23, Jul. 2009.
- [104] M. K. Miller, K. A. Powers, R. K. Nanstad, and P. Efsing, “Atom probe tomography characterizations of high nickel, low copper surveillance RPV welds irradiated to high fluences,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 437, no. 1, pp. 107–115, 2013.
- [105] G. R. Odette \*, T. Yamamoto, and D. Klingensmith, “On the effect of dose rate on irradiation hardening of RPV steels,” *Philos. Mag.*, vol. 85, no. 4–7, pp. 779–797, 2005.
- [106] H. Ke *et al.*, “Thermodynamic and kinetic modeling of Mn-Ni-Si precipitates in low-Cu reactor pressure vessel steels,” *Acta Mater.*, vol. 138, pp. 10–26, 2017.
- [107] P. D. Styman, J. M. Hyde, K. Wilford, A. Morley, and G. D. W. Smith, “Precipitation in long term thermally aged high copper, high nickel model RPV steel welds,” *Prog. Nucl. Energy*, vol. 57, no. Supplement C, pp. 86–92, 2012.
- [108] P. D. Styman *et al.*, “Post-irradiation annealing of Ni–Mn–Si-enriched clusters in a neutron-irradiated RPV steel weld using Atom Probe Tomography,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 459, no. Supplement C, pp. 127–134, 2015.
- [109] D. J. Sprouster *et al.*, “Structural characterization of nanoscale intermetallic precipitates in highly neutron irradiated reactor pressure vessel steels,” *Scr. Mater.*, vol. 113, pp. 18–22, 2016.
- [110] P. B. Wells *et al.*, “Evolution of manganese–nickel–silicon-dominated phases in highly irradiated reactor pressure vessel steels,” *Acta Mater.*, vol. 80, pp. 205–219, Nov. 2014.
- [111] P. D. Edmondson, C. M. Parish, and R. K. Nanstad, “Using complimentary microscopy methods to examine Ni-Mn-Si-precipitates in highly-irradiated reactor pressure vessel steels,” *Acta Mater.*, vol. 134, pp. 31–39, Aug. 2017.
- [112] M. Kiritani, “Microstructure evolution during irradiation,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 216, pp. 220–264, 1994.
- [113] L. Messina, M. Nastar, N. Sandberg, and P. Olsson, “Systematic electronic-structure investigation of substitutional impurity diffusion and flux coupling in bcc iron,” *Phys. Rev. B*, vol. 93, no. 18, May 2016.
- [114] L. Messina, M. Nastar, T. Garnier, C. Domain, and P. Olsson, “Exact *ab initio* transport coefficients in bcc dilute alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 90, no. 10, p. 104203, Sep. 2014.
- [115] E. Meslin, B. Radiguet, P. Pareige, C. Toffolon, and A. Barbu, “Irradiation-Induced Solute Clustering in a Low Nickel FeMnNi Ferritic Alloy,” *Exp. Mech.*, vol. 51, no. 9, pp. 1453–1458, Nov. 2011.
- [116] H. Lukas, S. G. Fries, and B. Sundman, *Computational Thermodynamics: The Calphad Method*, 1st ed. New York, NY, USA: Cambridge University Press, 2007.
- [117] R. Ngayam-Happy, C. S. Becquart, C. Domain, and L. Malerba, “Formation and evolution of MnNi clusters in neutron irradiated dilute Fe alloys modelled by a first principle-based {AKMC} method,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 426, no. 13, pp. 198–207, 2012.
- [118] Y. Nagai *et al.*, “Positron annihilation study of vacancy-solute complex evolution in Fe-based alloys,” *Phys Rev B*, vol. 67, no. 22, p. 224202, Jun. 2003.
- [119] E. Vincent, C. S. Becquart, and C. Domain, “Solute interaction with point defects in  $\alpha$  Fe during thermal ageing: A combined *ab initio* and atomic kinetic Monte Carlo approach,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 351, no. 1, pp. 88–99, 2006.
- [120] “Symposium | 2015 MRS Spring Meeting.” [Online]. Available: <https://www.mrs.org/spring-2015/program-session/?code=XX>. [Accessed: 10-Aug-2018].
- [121] L. Messina, M. Nastar, T. Garnier, C. Domain, and P. Olsson, “Exact *ab initio* transport coefficients in bcc Fe – X (X = Cr , Cu , Mn , Ni , P , Si ) dilute alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 90, no. 10, Sep. 2014.
- [122] E. Meslin, B. Radiguet, P. Pareige, and A. Barbu, “Kinetic of solute clustering in neutron irradiated ferritic model alloys and a French pressure vessel steel investigated by atom probe tomography,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 399, no. 2–3, pp. 137–145, 2010.

- [123] M. AKAMATSU JOUSSET, “Evolution structurale d’alliages ferritiques sous irradiation,” PhD Thesis, 1994.
- [124] C. D. Hardie, C. A. Williams, S. Xu, and S. G. Roberts, “Effects of irradiation temperature and dose rate on the mechanical properties of self-ion implanted Fe and FeCr alloys,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 439, no. 13, pp. 33–40, 2013.
- [125] T. Nishi, N. Hashimoto, S. Ohnuki, T. Yamamoto, and G. R. Odette, “Effects of alloying elements on radiation hardening based on loop formation of electron-irradiated light water reactor pressure vessel model steels,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 417, no. 1–3, pp. 936–939, 2011.
- [126] W. J. Phythian and C. A. English, “Microstructural evolution in reactor pressure vessel steels,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 205, pp. 162–177, Oct. 1993.
- [127] K. Yabuuchi, H. Yano, R. Kasada, H. Kishimoto, and A. Kimura, “Dose dependence of irradiation hardening of binary ferritic alloys irradiated with Fe<sup>3+</sup> ions,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 417, no. 13, pp. 988–991, 2011.
- [128] H. Watanabe, S. Masaki, S. Masubuchi, N. Yoshida, and K. Dohi, “Effects of Mn addition on dislocation loop formation in {A533B} and model alloys,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 439, no. 1–3, pp. 268–275, 2013.
- [129] K. Fujii, T. Ohkubo, and K. Fukuya, “Effects of solute elements on irradiation hardening and microstructural evolution in low alloy steels,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 417, no. 1–3, pp. 949–952, 2011.
- [130] K. Hirano, M. Cohen, and B. L. Averbach, “Diffusion of nickel into iron,” *Acta Metall.*, vol. 9, no. 5, pp. 440–445, 1961.
- [131] K. Nohara and K. Hirano, “Diffusion of manganese into iron,” in *Proc. int. conf. sci. tech. Iron Steel*, 1970, vol. 7.
- [132] M. Hillert, T. Wada, and H. Wada, “The Alpha-Gamma Equilibrium in Fe-Mn, Fe-Mo, Fe-Ni, Fe-Sb, Fe-Sn and Fe-W Systems,” *IRON STEEL INST J*, vol. 205, no. 5, pp. 539–546, 1967.
- [133] G. Kirchner, T. Nishizawa, and B. Uhrenius, “The distribution of chromium between ferrite and austenite and the thermodynamics of the  $\alpha/\gamma$  equilibrium in the Fe-Cr and Fe-Mn Systems,” *Metall. Trans.*, vol. 4, no. 1, pp. 167–174, Jan. 1973.
- [134] M. Hillert and M. Jarl, “A model for alloying in ferromagnetic metals,” *Calphad*, vol. 2, no. 3, pp. 227–238, 1978.
- [135] L. Kaufman, “Coupled phase diagrams and thermochemical data for transition metal binary systems-III,” *Calphad*, vol. 2, no. 2, pp. 117–146, 1978.
- [136] O. Kubaschewski, *Iron—Binary phase diagrams*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [137] V. T. Witusiewicz, F. Sommer, and E. J. Mittemeijer, “Reevaluation of the Fe-Mn phase diagram,” *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 25, no. 4, pp. 346–354, Oct. 2004.
- [138] J. F. Petersen, M. Aydin, and J. M. Knudsen, “Mössbauer spectroscopy of an ordered phase (superstructure) of FeNi in an iron meteorite,” *Phys. Lett. A*, vol. 62, no. 3, pp. 192–194, 1977.
- [139] J. Zhang, D. B. Williams, J. I. Goldstein, and R. S. Clarke, “Electron microscopy study of the iron meteorite Santa Catharina,” *Meteoritics*, vol. 25, no. 3, pp. 167–175, 1990.
- [140] G. Bonny, R. C. Pasianot, and L. Malerba, “Fe–Ni many-body potential for metallurgical applications,” *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 17, no. 2, p. 025010, 2009.
- [141] I. V. Vernyhora, D. Ledue, R. Patte, and H. Zapolsky, “Monte Carlo investigation of the correlation between magnetic and chemical ordering in NiFe alloys,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 322, no. 17, pp. 2465–2470, 2010.
- [142] I. A. Abrikosov *et al.*, “Competition between magnetic structures in the Fe rich fcc FeNi alloys,” *Phys Rev B*, vol. 76, no. 1, p. 014434, Jul. 2007.
- [143] S. Kachi, Y. Bando, and S. Higuchi, “The Phase Transformation of Iron Rich Iron-Nickel Alloy in Fine Particles,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 1, no. 6, pp. 307–313, Jun. 1962.
- [144] G. Hausch and H. Warlimont, “Structural inhomogeneity in Fe-Ni invar alloys studied by electron diffraction,” *Phys. Lett. A*, vol. 36, no. 5, pp. 415–416, 1971.
- [145] G. Hausch and H. Warlimont, “Single crystalline elastic constants of ferromagnetic face centered cubic Fe-Ni invar alloys,” *Acta Metall.*, vol. 21, no. 4, pp. 401–414, 1973.



- [146] A. Chamberod, J. Laugier, and J. M. Penisson, "Electron irradiation effects on iron-nickel invar alloys," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 10, no. 2, pp. 139–144, 1979.
- [147] P. Munroe and M. Hatherly, "Observation of a L1 2 superlattice in Fe<sub>3</sub>Ni," *Scr. Metall. Mater.*, vol. 32, no. 1, pp. 93–97, 1995.
- [148] L. Swartzendruber, V. Itkin, and C. Alcock, "The Fe-Ni (iron-nickel) system," *J. Phase Equilibria*, vol. 12, no. 3, pp. 288–312, 1991.
- [149] P. Pareige, B. Radiguet, and A. Barbu, "Heterogeneous irradiation-induced copper precipitation in ferritic iron–copper model alloys," *J. Nucl. Mater.*, vol. 352, no. 1, pp. 75–79, 2006.
- [150] B. Radiguet, A. Barbu, and P. Pareige, "Understanding of copper precipitation under electron or ion irradiations in FeCu0.1 wt% ferritic alloy by combination of experiments and modelling," *J. Nucl. Mater.*, vol. 360, no. 2, pp. 104–117, 2007.
- [151] C. A. Williams, J. M. Hyde, G. D. W. Smith, and E. A. Marquis, "Effects of heavy-ion irradiation on solute segregation to dislocations in oxide-dispersion-strengthened Eurofer 97 steel," *J. Nucl. Mater.*, vol. 412, no. 1, pp. 100–105, 2011.
- [152] D. T. Hoelzer and F. Ebrahimi, "Effect of Copper and Nickel on the Neutron Irradiation Damage in Iron Alloys," *MRS Proc.*, vol. 373, p. 57, 1994.
- [153] M. Eldrup and B. N. Singh, "Study of defect annealing behaviour in neutron irradiated Cu and Fe using positron annihilation and electrical conductivity," *J. Nucl. Mater.*, vol. 276, no. 1, pp. 269–277, 2000.
- [154] F. Bergner, A. Ulbricht, M. Hernandez-Mayoral, and P. K. Pranzas, "Small-angle neutron scattering study of neutron-irradiated iron and an iron–nickel alloy," *J. Nucl. Mater.*, vol. 374, no. 1–2, pp. 334–337, 2008.
- [155] Y. Osetsky, N. Anento, A. Serra, and D. Terentyev, "The role of nickel in radiation damage of ferritic alloys," *Acta Mater.*, vol. 84, pp. 368–374, 2015.
- [156] G. R. Odette and T. Yamamoto, "Advanced Models of LWR Pressure Vessel Embrittlement for Low Flux-High Fluence Conditions," Battelle Energy Alliance, LLC, ID14517/09-834, Jun. 2013.
- [157] S. J. Zinkle and G. S. Was, "Materials challenges in nuclear energy," *Acta Mater.*, vol. 61, no. 3, pp. 735–758, 2013.
- [158] N. Soneda *et al.*, "Flux effect on neutron irradiation embrittlement of reactor pressure vessel steels irradiated to high fluences."
- [159] R. Chaouadi and R. Gérard, "Copper precipitate hardening of irradiated RPV materials and implications on the superposition law and re-irradiation kinetics," *J. Nucl. Mater.*, vol. 345, no. 1, pp. 65–74, 2005.
- [160] R. Chaouadi and R. Gérard, "Neutron flux and annealing effects on irradiation hardening of RPV materials," *J. Nucl. Mater.*, vol. 418, no. 1, pp. 137–142, 2011.
- [161] R. Chaouadi and R. Gérard, "Confirmatory investigations on the flux effect and associated unstable matrix damage in RPV materials exposed to high neutron fluence," *J. Nucl. Mater.*, vol. 437, no. 1, pp. 267–274, 2013.
- [162] G. R. Odette and G. E. Lucas, "Embrittlement of nuclear reactor pressure vessels," *JOM*, vol. 53, no. 7, pp. 18–22, Jul. 2001.
- [163] R. S. Nelson, D. J. Mazey, and J. A. Hudson, "The use of ion accelerators to simulate fast neutron-induced voidage in metals," *J. Nucl. Mater.*, vol. 37, no. 1, pp. 1–12, 1970.
- [164] D. I. R. Norris, "The use of the high voltage electron microscope to simulate fast neutron-induced void swelling in metals," *J. Nucl. Mater.*, vol. 40, no. 1, pp. 66–76, 1971.
- [165] J. Stiegler, "Proceedings of the workshop on correlation of neutron and charged particle damage," Oak Ridge National Lab., Tenn.(USA), 1976.
- [166] G. S. Was, *Fundamentals of radiation materials science: metals and alloys*. Springer, 2016.
- [167] G. S. Was, "Challenges to the use of ion irradiation for emulating reactor irradiation," *J. Mater. Res.*, vol. 30, no. 9, pp. 1158–1182, 2015.
- [168] E. Wakai *et al.*, "Swelling behavior of F82H steel irradiated by triple/dual ion beams," *J. Nucl. Mater.*, vol. 318, pp. 267–273, 2003.

- [169] J. Sterbentz, “Neutronic evaluation of a supercritical water reactor fuel assembly design with water rods and SiC clad/duct materials,” INEEL/EXT-04-02096, Idaho National Engineering and Environmental Laboratory. Bechtel BWXT Idaho, LLC, Idaho Fall, ID Google Scholar, 2004.
- [170] C. J. Ulmer and A. T. Motta, “Characterization of faulted dislocation loops and cavities in ion irradiated alloy 800H,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 498, pp. 458–467, 2018.
- [171] G. Was *et al.*, “High Fidelity Ion Beam Simulation of High Dose Neutron Irradiation,” 2018.
- [172] L. K. Mansur, “Void Swelling in Metals and Alloys Under Irradiation: An Assessment of the Theory,” *Nucl. Technol.*, vol. 40, no. 1, pp. 5–34, 1978.
- [173] “Workshop on Ion Implantation as a Neutron Irradiation Analogue | Materials for Fusion & Fission Power.” [Online]. Available: <https://mffp.materials.ox.ac.uk/content/workshop-ion-implantation-neutron-irradiation-analogue>. [Accessed: 28-Aug-2018].
- [174] Z. Jiao, S. Taller, K. Field, G. Yeli, M. P. Moody, and G. S. Was, “Microstructure evolution of T91 irradiated in the BOR60 fast reactor,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 504, pp. 122–134, 2018.
- [175] P. B. Kruger and R. M. Mayer, “Calculation of the nucleation and growth of defect clusters,” *Comput. Phys. Commun.*, vol. 18, no. 3, pp. 385–399, 1979.
- [176] R. M. Mayer, “Nucleation and growth of voids by radiation: VII. Correlation of charged particle and neutron irradiations,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 95, no. 1, pp. 100–107, 1980.
- [177] S. J. Zinkle and L. L. Snead, “Opportunities and limitations for ion beams in radiation effects studies: Bridging critical gaps between charged particle and neutron irradiations,” *Scr. Mater.*, vol. 143, pp. 154–160, 2018.
- [178] J. F. Ziegler, “SRIM-2003,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 219–220, pp. 1027–1036, 2004.
- [179] R. E. Stoller, M. B. Toloczko, G. S. Was, A. G. Certain, S. Dwaraknath, and F. A. Garner, “On the use of SRIM for computing radiation damage exposure,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 310, pp. 75–80, 2013.
- [180] G. H. Kinchin and R. S. Pease, “The Displacement of Atoms in Solids by Radiation,” *Rep. Prog. Phys.*, vol. 18, no. 1, p. 1, 1955.
- [181] C. Borschel and C. Ronning, “Ion beam irradiation of nanostructures – A 3D Monte Carlo simulation code,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 269, no. 19, pp. 2133–2138, 2011.
- [182] J.-P. Crocombette, L. V. Brutzel, D. Simeone, and L. Luneville, “Molecular dynamics simulations of high energy cascade in ordered alloys: Defect production and subcascade division,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 474, pp. 134–142, 2016.
- [183] S. Kikuchi, *Japan J. Phys.*, p. 83, 1928.
- [184] “(1) Introduction à la microscopie électronique à transmission | Request PDF,” *ResearchGate*. [Online]. Available: [https://www.researchgate.net/publication/290445482\\_Introduction\\_a\\_la\\_microscopie\\_electronique\\_a\\_transmission](https://www.researchgate.net/publication/290445482_Introduction_a_la_microscopie_electronique_a_transmission).
- [185] “La Microscopie Electronique en Transmission - Recherche Google.” [Online]. Available: <https://www.google.fr/search?q=La+Microscopie+Electronique+en+Transmission>. [Accessed: 13-Sep-2018].
- [186] B. Michaut, “Caractérisation et modélisation de l’évolution de la microstructure et du gonflement d’aciers austénitiques représentatifs des internes inférieurs de Réacteur à Eau Pressurisée sous irradiations aux ions,” PhD Thesis, 2017.
- [187] M. L. Jenkins and M. A. Kirk, *Characterisation of Radiation Damage by Transmission Electron Microscopy*. CRC Press, 2000.
- [188] E. Stach, “MSE 582 Lecture 10: Diffraction Contrast Imaging,” Feb. 2008.
- [189] P. B. Hirsch, A. Howie, R. Nicholson, D. Pashley, and M. J. Whelan, “Electron microscopy of thin crystals,” *1965 549 P BUTTERWORTH INC 7300 PEARL Str. Wash. C 20014*, 1966.
- [190] M. L. Jenkins, Z. Yao, M. Hernández-Mayoral, and M. A. Kirk, “Dynamic observations of heavy-ion damage in Fe and Fe–Cr alloys,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 389, no. 2, pp. 197–202, 2009.

- [191] M. Sennour, “Apport de la microscopie électronique en transmission et de la spectroscopie EELS à la caractérisation de nitrures (AlN, CrN) dans le fer et l’alliage Fe-Cr,” PhD Thesis, 2002.
- [192] D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, 2nd ed. Springer US, 2009.
- [193] H. Friedrich, M. R. McCartney, and P. R. Buseck, “Comparison of intensity distributions in tomograms from BF TEM, ADF STEM, HAADF STEM, and calculated tilt series,” *Ultramicroscopy*, vol. 106, no. 1, pp. 18–27, Dec. 2005.
- [194] P. A. Midgley, M. Weyland, J. Meurig Thomas, and B. F. G. Johnson, “Z-Contrast tomography: a technique in three-dimensional nanostructural analysis based on Rutherford scattering,” Electronic supplementary information (ESI) available: 3D animations of a Pd–Ru bimetallic catalyst generated from a tomographic reconstruction of HAADF STEM images. See <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b1/b101819c/>,” *Chem. Commun.*, vol. 0, no. 10, pp. 907–908, 2001.
- [195] “La microscopie électronique en transmission : techniques et applications - PDF.” [Online]. Available: <https://docplayer.fr/55941602-La-microscopie-electronique-en-transmission-techniques-et-applications.html>.
- [196] M. Watanabe and D. B. Williams, “The quantitative analysis of thin specimens: a review of progress from the Cliff-Lorimer to the new  $\zeta$ -factor methods,” *J. Microsc.*, vol. 221, no. 2, pp. 89–109, Feb. 2006.
- [197] R. F. Egerton, “Electron energy-loss spectroscopy in the TEM,” *Rep. Prog. Phys.*, vol. 72, no. 1, p. 016502, 2009.
- [198] J. Scott *et al.*, “Near-simultaneous dual energy range EELS spectrum imaging,” *Ultramicroscopy*, vol. 108, no. 12, pp. 1586–1594, 2008.
- [199] F. Vurpillot, B. Gault, B. P. Geiser, and D. J. Larson, “Reconstructing atom probe data: A review,” *Ultramicroscopy*, vol. 132, pp. 19–30, 2013.
- [200] E. W. Müller, “Das Feldionenmikroskop,” *Z. Für Phys.*, vol. 131, no. 1, pp. 136–142, 1951.
- [201] E. W. Müller, “Field Ion Microscopy,” *Science*, vol. 149, no. 3684, pp. 591–601, 1965.
- [202] E. W. Müller, “Study of Atomic Structure of Metal Surfaces in the Field Ion Microscope,” *J. Appl. Phys.*, vol. 28, no. 1, pp. 1–6, Jan. 1957.
- [203] T. T. Tsong, “Field ion image formation,” *Surf. Sci.*, vol. 70, no. 1, pp. 211–233, 1978.
- [204] “Research Center for Magnetic and Spintronic Materials.” [Online]. Available: <http://www.nims.go.jp/mmu/tutorials/fim.html>. [Accessed: 11-Sep-2018].
- [205] B. Gault *et al.*, “Advances in the calibration of atom probe tomographic reconstruction,” *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 3, p. 034913, Feb. 2009.
- [206] B. Gault, M. P. Moody, J. M. Cairney, and S. P. Ringer, *Atom Probe Microscopy*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [207] D. Blavette, B. Déconihout, S. Chambrelaud, and A. Bostel, “Three-dimensional imaging of chemical order with the tomographic atom-probe,” *Ultramicroscopy*, vol. 70, no. 3, pp. 115–124, 1998.
- [208] W. Lefebvre, F. Vurpillot, and X. Sauvage, *Atom Probe Tomography: Put Theory Into Practice*. Academic Press, 2016.
- [209] M. K. Miller and R. G. Forbes, “Atom probe tomography,” *Mater. Charact.*, vol. 60, no. 6, pp. 461–469, Jun. 2009.
- [210] F. Vurpillot and C. Oberdorfer, “Modeling Atom Probe Tomography: A review,” *Ultramicroscopy*, vol. 159, pp. 202–216, 2015.
- [211] M. K. Miller, “17 - Atom probe tomography for studying phase transformations in steels,” in *Phase Transformations in Steels*, vol. 2, E. Pereloma and D. V. Edmonds, Eds. Woodhead Publishing, 2012, pp. 532–556.
- [212] O. Tissot, “Effets de l’irradiation sur la démixtion du Cr dans les alliages FeCr,” PhD Thesis, 2016.

- [213] B. Deconihout *et al.*, “Toward a laser assisted wide-angle tomographic atom-probe,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 39, no. 2-3, pp. 278–282.
- [214] D. Blavette, B. Deconihout, A. Bostel, J. M. Sarrau, M. Bouet, and A. Menand, “The tomographic atom probe: A quantitative three-dimensional nanoanalytical instrument on an atomic scale,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 64, no. 10, pp. 2911–2919, Oct. 1993.
- [215] P. Bas, A. Bostel, B. Deconihout, and D. Blavette, “A general protocol for the reconstruction of 3D atom probe data,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 87–88, pp. 298–304, 1995.
- [216] S. V. Krishnaswamy, M. Martinka, and E. W. Müller, “Multilayer field evaporation patterns,” *Surf. Sci.*, vol. 64, no. 1, pp. 23–42, 1977.
- [217] F. Vurpillot, A. Bostel, and D. Blavette, “Trajectory overlaps and local magnification in three-dimensional atom probe,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 21, pp. 3127–3129, May 2000.
- [218] E. W. Müller, “Field Desorption,” *Phys Rev*, vol. 102, no. 3, pp. 618–624, May 1956.
- [219] I. Mouton, “Study and modelling of self-organized nanostructure in Ge-Mn thin film,” Theses, Université de Rouen, 2014.
- [220] A. Bigot, F. Danoix, P. Auger, D. Blavette, and A. Menand, “3D reconstruction and analysis of GP zones in Al□1.7Cu (at%): a tomographic atom probe investigation,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 94–95, pp. 261–266, 1996.
- [221] D. R. Kingham, “The post-ionization of field evaporated ions: A theoretical explanation of multiple charge states,” *Surf. Sci.*, vol. 116, no. 2, pp. 273–301, 1982.
- [222] M. Thuvander, H.-O. André, K. Stiller, and Q.-H. Hu, “A statistical method to detect ordering and phase separation by APFIM,” *Ultramicroscopy*, vol. 73, no. 1, pp. 279–285, Jun. 1998.
- [223] C. Pareige, V. Kuksenko, and P. Pareige, “Behaviour of P, Si, Ni impurities and Cr in self ion irradiated Fe–Cr alloys – Comparison to neutron irradiation,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 456, pp. 471–476, 2015.
- [224] J. M. Hyde *et al.*, “Analysis of Radiation Damage in Light Water Reactors: Comparison of Cluster Analysis Methods for the Analysis of Atom Probe Data,” *Microsc. Microanal.*, vol. 23, no. 2, pp. 366–375, Apr. 2017.
- [225] G. M. Pharr, E. G. Herbert, and Y. Gao, “The Indentation Size Effect: A Critical Examination of Experimental Observations and Mechanistic Interpretations,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 40, no. 1, pp. 271–292, 2010.
- [226] I. N. Sneddon, “The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile,” *Int. J. Eng. Sci.*, vol. 3, no. 1, pp. 47–57, 1965.
- [227] M. Thuvander, H.-O. André, K. Stiller, and Q.-H. Hu, “A statistical method to detect ordering and phase separation by APFIM,” *Ultramicroscopy*, vol. 73, no. 1, pp. 279–285, Jun. 1998.
- [228] A. Prokhotseva, B. Décamps, A. Ramar, and R. Schäublin, “Impact of He and Cr on defect accumulation in ion-irradiated ultrahigh-purity Fe(Cr) alloys,” *Acta Mater.*, vol. 61, no. 18, pp. 6958–6971, Oct. 2013.
- [229] M. Kiritani, Y. Maehara, and H. Takata, “Electron Radiation Damage and Properties of Point Defects in Molybdenum,” *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 41, no. 5, pp. 1575–1583, 1976.
- [230] R. Kirchheim, “Reducing grain boundary, dislocation line and vacancy formation energies by solute segregation: II. Experimental evidence and consequences,” *Acta Mater.*, vol. 55, no. 15, pp. 5139–5148, Sep. 2007.
- [231] J. P. Hirth and J. Lothe, *Theory of Dislocations*, 2. New York: John Wiley & Sons, 1982.
- [232] M. Kiritani, “Microstructure evolution during irradiation,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 216, pp. 220–264, 1994.
- [233] Y. Mishin, M. J. Mehl, and D. A. Papaconstantopoulos, “Phase stability in the Fe–Ni system: Investigation by first-principles calculations and atomistic simulations,” *Acta Mater.*, vol. 53, no. 15, pp. 4029–4041, 2005.
- [234] J. H. van der Merwe and G. J. Shiflet, “The role of structural ledges at phase boundaries—III. F.C.C.-B.C.C. interfaces in Kurdjumov-Sachs orientation,” *Acta Metall. Mater.*, vol. 42, no. 4, pp. 1199–1205, 1994.

- [235] K. Wakasa and C. M. Wayman, "The morphology and crystallography of Ferrous lath martensite. Studies of Fe-20%Ni-5%Mn—II. Transmission electron microscopy," *Acta Metall.*, vol. 29, no. 6, pp. 991–1011, 1981.
- [236] C. Cayron, "it GenOVA: a computer program to generate orientational variants," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 40, no. 6, pp. 1179–1182, Dec. 2007.
- [237] G. Was and R. Averback, "Radiation damage using ion beams," 2012.
- [238] A. Bigot, F. Danoix, P. Auger, D. Blavette, and A. Menand, "3D reconstruction and analysis of GP zones in Al□1.7Cu (at%): a tomographic atom probe investigation," *Proc. 42nd Int. Field Emiss. Symp.*, vol. 94–95, pp. 261–266, Mar. 1996.
- [239] P. Wilkes, "Phase stability under irradiation — a review of theory and experiment," *J. Nucl. Mater.*, vol. 83, no. 1, pp. 166–175, 1979.
- [240] P. Wilkes, K. Y. Liou, and R. G. Lott, "Comments on radiation induced phase instability," *Radiat. Eff.*, vol. 29, no. 4, pp. 249–251, 1976.
- [241] R. Cauvin and G. Martin, "Radiation induced homogeneous precipitation in undersaturated solid-solutions," *J. Nucl. Mater.*, vol. 83, no. 1, pp. 67–78, 1979.
- [242] G. Martin, "Contribution of dissipative processes to radiation-induced solid-solution instability," *Phys Rev B*, vol. 21, no. 6, pp. 2122–2130, Mar. 1980.
- [243] S. M. Murphy, "Instabilities in concentrated alloys under irradiation," *Philos. Mag. A*, vol. 58, no. 2, pp. 417–433, 1988.
- [244] F. A. Garner, H. R. Brager, R. A. Dodd, and T. Lauritzen, "Ion-induced spinodal-like decomposition of Fe-Ni-Cr invar alloys," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 16, no. 2, pp. 244–250, 1986.
- [245] E. A. Kenik, "Elemental inhomogeneities developed in stainless steels by radiation-induced segregation," *J. Nucl. Mater.*, vol. 205, pp. 317–323, 1993.
- [246] K. T. Moore, W. C. Johnson, J. M. Howe, H. I. Aaronson, and D. R. Veblen, "On the interaction between Ag-depleted zones surrounding  $\gamma$  plates and spinodal decomposition in an Al-22 at.% Ag alloy," *Acta Mater.*, vol. 50, no. 5, pp. 943–956, 2002.
- [247] T. Fujii, T. Mori, and M. Kato, "Crystallography and morphology of needle-like  $\alpha$ -Fe precipitate particles in a Cu matrix," *Acta Metall. Mater.*, vol. 40, no. 12, pp. 3413–3420, 1992.
- [248] M. G. Hall, H. I. Aaronson, and K. R. Kinsma, "The structure of nearly coherent fcc: bcc boundaries in a Cu□Cr alloy," *Surf. Sci.*, vol. 31, pp. 257–274, 1972.
- [249] A. Barbu and G. Martin, "Radiation induced precipitation in nickel silicon solid solutions: Dose rate effects," *Scr. Metall.*, vol. 11, no. 9, pp. 771–775, 1977.
- [250] G. Cacciamani, A. Dinsdale, M. Palumbo, and A. Pasturel, "The Fe–Ni system: Thermodynamic modelling assisted by atomistic calculations," *Intermetallics*, vol. 18, no. 6, pp. 1148–1162, 2010.
- [251] C.-W. Yang, D. B. Williams, and J. I. Goldstein, "A revision of the Fe-Ni phase diagram at low temperatures (<400 °C)," *J. Phase Equilibria*, vol. 17, no. 6, pp. 522–531, Dec. 1996.
- [252] K. Hoselitz, W. Sucksmith, and F. R. S., "A magnetic study of the two-phase iron-nickel alloys. II," *Proc R Soc Lond A*, vol. 181, no. 986, pp. 303–313, May 1943.
- [253] A. Men'shikov, S. Sidorov, and V. Arkipov, "Magnetic structure of face-centered cubic nickel-iron alloys," *Sov Phys JETP*, vol. 34, pp. 163–167, 1972.
- [254] R. A. Jago and P. L. Rossiter, "A Re-Examination of Long-Range Ordering at Fe–25 at% Ni," *Phys. Status Solidi A*, vol. 73, no. 2, pp. 497–502, Oct. 1982.
- [255] R. A. Jago, P. E. Clark, and P. L. Rossiter, "The Santa Catharina Meteorite and the Equilibrium State of Fe□Ni Alloys," *Phys. Status Solidi A*, vol. 74, no. 1, pp. 247–254, Nov. 1982.
- [256] A. Wiedenmann, W. Wagner, and H. Wollenberger, "Metastability of Fe-34at.%Ni invar alloys above 600 °C," *J. Common Met.*, vol. 145, pp. 47–53, 1988.
- [257] F. A. Garner, J. M. McCarthy, K. C. Russell, and J. J. Hoyt, "Spinodal-like decomposition of Fe-35Ni and Fe-Cr-35Ni alloys during irradiation or thermal aging," *J. Nucl. Mater.*, vol. 205, pp. 411–425, 1993.

- [258] G. Cacciamani, J. D. Keyzer, R. Ferro, U. E. Klotz, J. Lacaze, and P. Wollants, “Critical evaluation of the Fe–Ni, Fe–Ti and Fe–Ni–Ti alloy systems,” *Intermetallics*, vol. 14, no. 10, pp. 1312–1325, 2006.
- [259] K. B. Reuter, D. B. Williams, and J. I. Goldstein, “Determination of the Fe–Ni phase diagram below 400°C,” *Metall. Trans. A*, vol. 20, no. 4, pp. 719–725, Apr. 1989.
- [260] *IRON—Binary Phase Diagrams*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [261] A. Wiedenmann, W. Wagner, and H. Wollenberger, “Thermal decomposition of Fe-34at.% Ni between 625°C and 725°C,” *Scr. Metall.*, vol. 23, no. 4, pp. 603–605, 1989.
- [262] R. A. JAGO, “Santa Catharina and the origin of cloudy taenite in meteorites,” *Nature*, vol. 279, no. 5712, pp. 413–415, May 1979.
- [263] D. Hobbs, J. Hafner, and D. Spieß, “Understanding the complex metallic element Mn. I. Crystalline and noncollinear magnetic structure of  $\alpha$ -Mn,” *Phys Rev B*, vol. 68, no. 1, p. 014407, Jul. 2003.
- [264] C. J. Först, J. Slycke, K. J. Van Vliet, and S. Yip, “Point Defect Concentrations in Metastable Fe-C Alloys,” *Phys Rev Lett*, vol. 96, no. 17, p. 175501, May 2006.
- [265] A. Vehanen, P. Hautojärvi, J. Johansson, J. Yli-Kauppila, and P. Moser, “Vacancies and carbon impurities in  $\alpha$ -iron: Electron irradiation,” *Phys Rev B*, vol. 25, no. 2, pp. 762–780, Jan. 1982.
- [266] C. Domain, C. S. Becquart, and J. Foct, “Ab initio study of foreign interstitial atom (C, N) interactions with intrinsic point defects in  $\alpha$ -Fe,” *Phys Rev B*, vol. 69, no. 14, p. 144112, Apr. 2004.
- [267] M. J. Konstantinović, “Internal friction study of dislocation dynamics in neutron irradiated iron, and iron–copper alloys,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 395, no. 1, pp. 75–78, 2009.
- [268] B. Minov, M. Lambrecht, D. Terentyev, C. Domain, and M. J. Konstantinović, “Structure of nanoscale copper precipitates in neutron-irradiated Fe-Cu-C alloys,” *Phys Rev B*, vol. 85, no. 2, p. 024202, Jan. 2012.
- [269] M. J. Konstantinović and B. Minov, “The role of carbon in copper precipitation process in neutron irradiated Fe–Cu binary alloys,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 425, no. 1, pp. 112–116, 2012.
- [270] A. Bakaev, D. Terentyev, X. He, E. E. Zhurkin, and D. V. Neck, “Interaction of carbon–vacancy complex with minor alloying elements of ferritic steels,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 451, no. 1, pp. 82–87, 2014.
- [271] G. R. Odette and G. E. Lucas, “Recent progress in understanding reactor pressure vessel steel embrittlement,” *Radiat. Eff. Defects Solids*, vol. 144, no. 1–4, pp. 189–231, 1998.
- [272] M. H. Mathon, A. Barbu, F. Dunstetter, F. Maury, N. Lorenzelli, and C. H. de Novion, “Experimental study and modelling of copper precipitation under electron irradiation in dilute FeCu binary alloys,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 245, no. 2–3, pp. 224–237, 1997.
- [273] M.-H. Mathon, “Etude de la precipitation et des mecanismes microscopiques de durcissement sous irradiation dans des alliages ferritiques dilues,” PhD Thesis, 1995.
- [274] S. C. Glade \*, B. D. Wirth, G. R. Odette, P. Asoka-Kumar, P. A. Sterne, and R. H. Howell, “Positron annihilation spectroscopy and small-angle neutron scattering characterization of the effect of Mn on the nanostructural features formed in irradiated Fe–Cu–Mn alloys,” *Philos. Mag.*, vol. 85, no. 4–7, pp. 629–639, 2005.
- [275] V. Krishnamoorthy and F. Ebrahimi, “Effect of Alloying Elements and Annealing on Irradiation-Induced Defects in Iron Alloys,” *MRS Proc.*, vol. 138, p. 99, 1988.
- [276] S. MILOUDI, “Etude du dommage d’irradiation dans les aciers de cuve des reacteurs a eau pressurisee,” PhD Thesis, 1997.
- [277] J. Kočík, E. Keilová, J. Čížek, and I. Procházka, “TEM and PAS study of neutron irradiated VVER-type RPV steels,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 303, no. 1, pp. 52–64, 2002.
- [278] G. Bonny *et al.*, “On the thermal stability of late blooming phases in reactor pressure vessel steels: An atomistic study,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 442, no. 1–3, pp. 282–291, 2013.
- [279] L. Mansur, “Theory of Transitions in Dose Dependence of Radiation Effects in Structural Alloys,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 206, no. 2–3, pp. 306–323, Nov. 1993.

- [280] G. S. Was, “Using Ions as Analogues for Neutrons- Successes and Challenges,” presented at the Workshop on Ion implantation as a Neutron Irradiation Analogue, University of Oxford, UK, 2011.
- [281] L. T. Belkacemi, E. Meslin, B. Décamps, B. Radiguet, and J. Henry, “Radiation-induced bcc-fcc phase transformation in a Fe3%Ni alloy,” *Acta Mater.*, vol. 161, pp. 61–72, 2018.
- [282] and and, “Radiation hardening in magnox pressure-vessel steels,” *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 315, no. 1532, pp. 301–332, 1985.
- [283] C. Heintze, C. Recknagel, F. Bergner, M. Hernández-Mayoral, and A. Kolitsch, “Ion-irradiation-induced damage of steels characterized by means of nanoindentation,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 267, no. 8–9, pp. 1505–1508, 2009.
- [284] H.-H. Jin, C. Shin, D. H. Kim, K. H. Oh, and J. H. Kwon, “Irradiation induced dislocation loop and its influence on the hardening behavior of Fe–Cr alloys by an Fe ion irradiation,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 266, no. 21, pp. 4845–4848, 2008.
- [285] C. Liu *et al.*, “Micro-structure and micro-hardness of ODS steels after ion irradiation,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 417, no. 1, pp. 270–273, 2011.
- [286] B. W. Mott, *Micro-indentation hardness testing*. Butterworths Scientific Publications, 1956.
- [287] H. Bückle, “PROGRESS IN MICRO-INDENTATION HARDNESS TESTING,” *Metall. Rev.*, vol. 4, no. 1, pp. 49–100, 1959.
- [288] J. H. Westbrook and H. Conrad, *The science of hardness testing and its research applications*. American society for metals, 1973.
- [289] D. Tabor, “Indentation hardness and its measurement: some cautionary comments,” in *Microindentation techniques in materials science and engineering*, ASTM International, 1985.
- [290] K. W. McElhane, J. J. Vlassak, and W. D. Nix, “Determination of indenter tip geometry and indentation contact area for depth-sensing indentation experiments,” *J. Mater. Res.*, vol. 13, no. 5, pp. 1300–1306, 1998.
- [291] W. D. Nix and H. Gao, “Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity,” *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 46, no. 3, pp. 411–425, 1998.
- [292] L. Messina, L. Malerba, and P. Olsson, “Stability and mobility of small vacancy–solute complexes in Fe–MnNi and dilute Fe–X alloys: A kinetic Monte Carlo study,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 352, pp. 61–66, 2015.
- [293] L. Messina, Z. Chang, and P. Olsson, “Ab initio modelling of vacancy–solute dragging in dilute irradiated iron-based alloys,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 303, pp. 28–32, 2013.
- [294] F. Bergner, A. Ulbricht, M. Hernandez-Mayoral, and P. K. Pranzas, “Small-angle neutron scattering study of neutron-irradiated iron and an iron-nickel alloy,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 374, no. 1–2, pp. 334 – 337, 2008.
- [295] M. Kiritani, N. Yoshida, H. Takata, and Y. Maehara, “Growth of Interstitial Type Dislocation Loops and Vacancy Mobility in Electron Irradiated Metals,” *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 38, no. 6, pp. 1677–1686, 1975.
- [296] C. Barouh, T. Schuler, C.-C. Fu, and M. Nastar, “Interaction between vacancies and interstitial solutes (C, N, and O) in  $\alpha$ -Fe: From electronic structure to thermodynamics,” *Phys Rev B*, vol. 90, no. 5, p. 054112, Aug. 2014.
- [297] F. Soisson and C.-C. Fu, “Cu-precipitation kinetics in  $\alpha$ -Fe from atomistic simulations: Vacancy-trapping effects and Cu-cluster mobility,” *Phys Rev B*, vol. 76, no. 21, p. 214102, Dec. 2007.
- [298] L. M. Brown, A. Kelly, and R. M. Mayer, “The influence of boron on the clustering of radiation damage in graphite,” *Philos. Mag. J. Theor. Exp. Appl. Phys.*, vol. 19, no. 160, pp. 721–741, 1969.
- [299] W. Schilling and others, *Proc. of the Int. Conf. on Vacancies and Interstitials in Metals*. Zurich, 1968.
- [300] T. R. Waite, “Theoretical Treatment of the Kinetics of Diffusion-Limited Reactions,” *Phys Rev*, vol. 107, no. 2, pp. 463–470, Jul. 1957.

# Annexe 1 : Evolution des propriétés mécaniques dans l'alliage Fe3%Ni

L'alliage Fe3%Ni a été soumis à des irradiations séquentielles. Cette démarche a pour but de discriminer la contribution au durcissement des amas de défauts ponctuels de celle liée à la présence de soluté. Après chaque irradiation, l'échantillon a été soumis à des essais de nano-indentation. Cette technique est décrite dans le chapitre 2 et les résultats présentés ci-dessous.

Ceux-ci abordent, en premier lieu, la contribution au durcissement des amas de défauts ponctuels, puis, celle des zones enrichies en soluté. Ils sont, par la suite, discutés au regard des éléments connus de la littérature et des artefacts de la technique expérimentale utilisée (nano-indentation).

## 1. Protocole expérimental

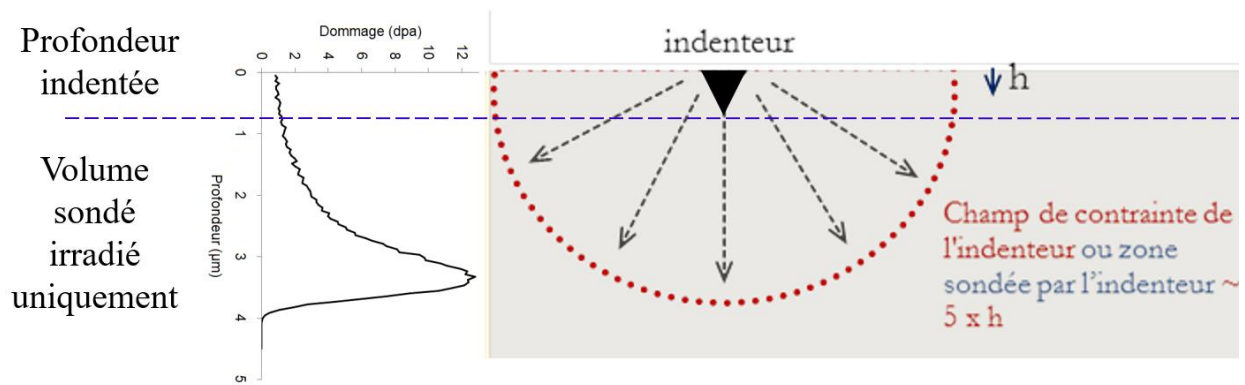
Les essais de nano-indentation ont été réalisés à différentes profondeurs, entre 200 nm et 2 µm. Les courbes de nano-indentation peuvent être tracées en représentant la dureté  $H$  en fonction de la profondeur ou en traçant le carré de la dureté en fonction de l'inverse de la profondeur d'indentation :

$$H^2 = H_0^2 * \left(1 + \frac{h^*}{h}\right)$$

Où  $H_0$  est généralement appelé la macro-dureté (la dureté intrinsèque du matériau) et la distance  $h^*$  la longueur caractéristique représentative de la dépendance de la dureté avec la charge (elle représente l'effet de taille).

Dans cette étude, la profondeur irradiée concerne les 2 premiers micromètres. Il est donc nécessaire de mesurer la dureté propre à cette zone. En sachant que la profondeur réelle sondée par l'indenteur lors de l'essai est égale à 5 fois la profondeur ciblée, le signal propre de la zone irradiée sera mesuré en ciblant une profondeur égale à  $2/5$  µm, c'est-à-dire 800 nm (Fig. 148).





**Figure 148** : Illustration de l'essai de nano-indentation.

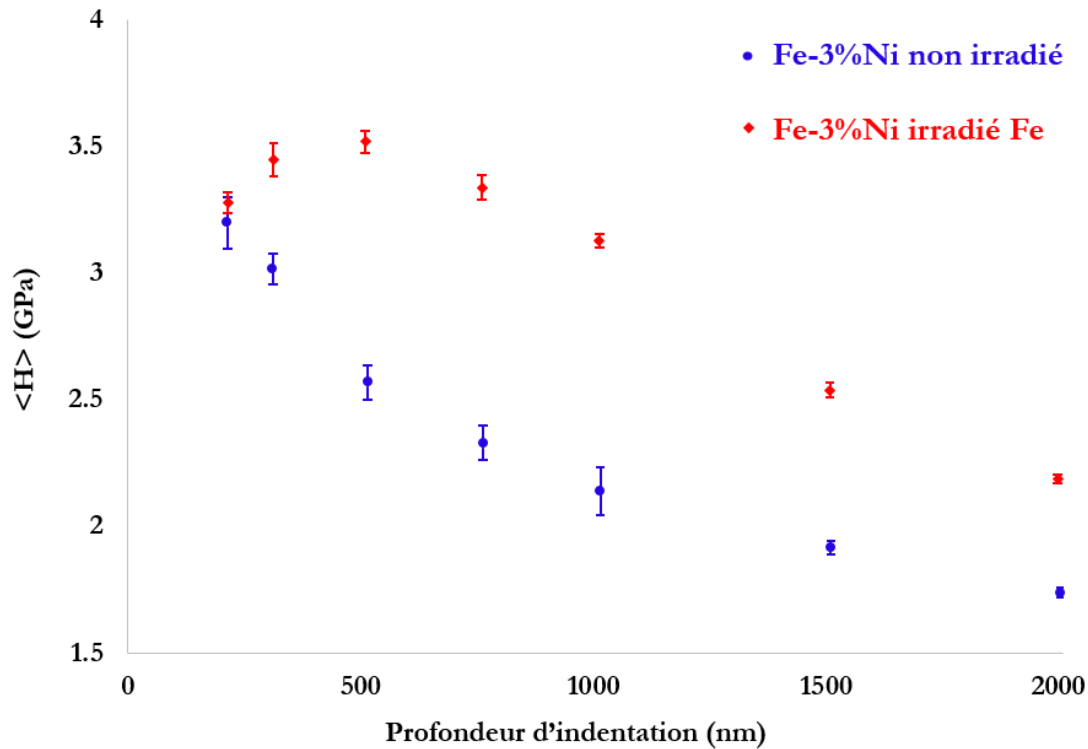
## 2. Contribution au durcissement des amas de défauts ponctuels

Des pastilles de 3 mm de diamètre et 100 µm d'épaisseur de Fe<sup>3%</sup>Ni ont tout d'abord été irradiées aux ions lourds Fe<sup>9+</sup> de 27 MeV, à température ambiante, à un flux de  $9.74 \pm 2.4 \times 10^{10}$  Fe.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>, jusqu'à une fluence de  $2.47 \pm 0.6 \times 10^{15}$  Fe.cm<sup>-2</sup>. L'évolution du dommage et de la concentration en interstitiels injectés est donné dans le chapitre 2, section 2.1.3.1.

A cette température, la mobilité des défauts ponctuels, entraînant les éléments de soluté, est très faible (voire chapitre 2, section 2.1.3.1). Par conséquent, seules des boucles de dislocation de petite taille, résultant de l'agglomération d'auto-interstitiels dans les cascades, se forment. Il est donc admis que ces boucles de dislocation ne présentent pas d'enrichissement en Ni et que le soluté est réparti de manière homogène dans la solution solide même après irradiation. La contribution au durcissement, après irradiation, ne sera donc attribuée qu'aux défauts microstructuraux que sont les boucles de dislocation.

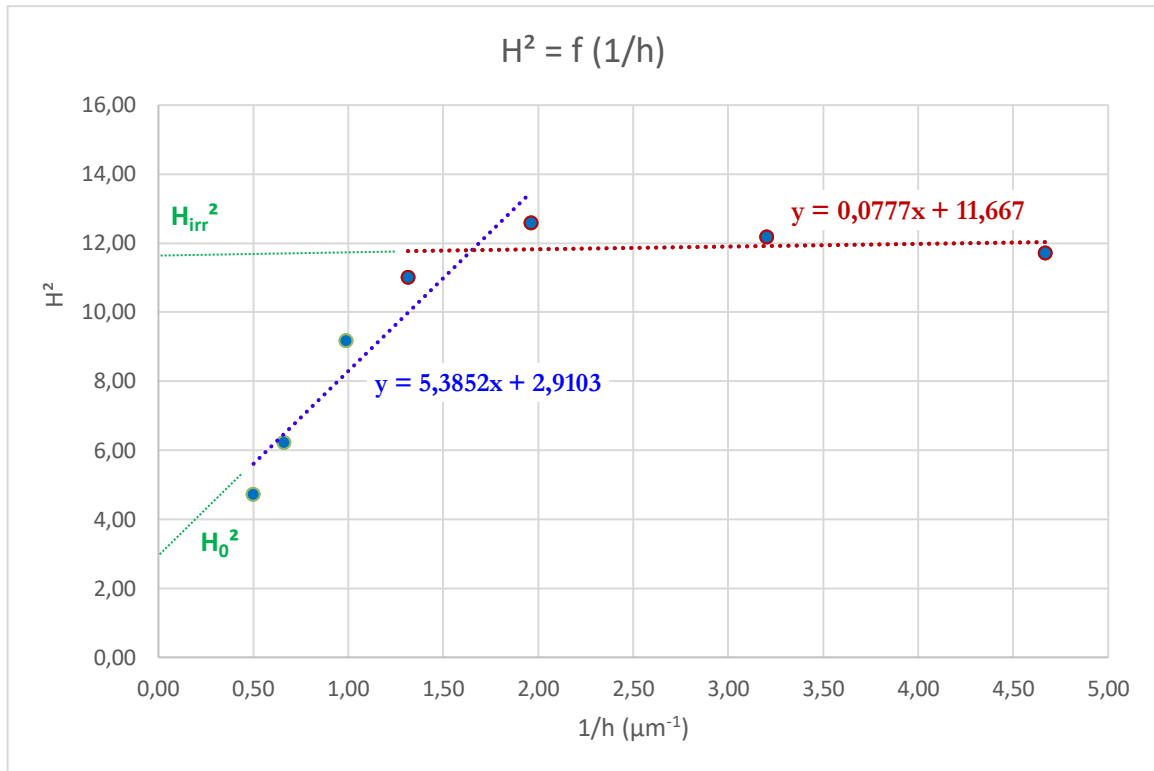
Des essais de nano-indentation ont été réalisés, jusqu'à une profondeur de 2 µm, sur un échantillon de référence, non irradié, afin de déterminer la dureté intrinsèque du matériau d'intérêt. Des essais similaires et effectués dans les mêmes conditions ont également été réalisés sur l'échantillon irradié. Les résultats sont reportés sur la Fig. 149.

Il est à rappeler que tous les échantillons ont été polis mécaniquement, poinçonnés puis électropolis en surface à l'aide d'une électropolisseuse à double-jet Tenupol-5 de manière à retirer la zone écrouie s'étant formée lors des deux étapes précédentes. Les courbes de nano-indentation ne devraient donc pas rendre compte d'une hausse de la dureté liée à un écrouissage de surface (pouvant aller jusqu'à 300 nm). Néanmoins, ce durcissement de surface est observé dans ces expériences et fait l'objet de la section 6.5.2.



**Figure 149 :** Courbes présentant les résultats des essais de nano-indentation dans les échantillons Fe3%Ni de référence (non irradié), en bleu, et irradié aux ions Fe à température ambiante, en rouge.

Les courbes représentées en Fig. 149 donnent une information qualitative concernant la contribution au durcissement des boucles de dislocation formées sous irradiation, qui est non négligeable. Afin de mieux apprécier ce durcissement, le carré de la dureté en fonction de l'inverse de la profondeur a été tracé. La Fig. 150 montre une dureté effectivement plus importante sur les 800 premiers nanomètres et une décroissance aux profondeurs plus élevées d'indentation en raison du signal provenant de la zone non irradiée (au-delà des deux premiers micromètres). En extrapolant les deux parties de la courbe, il est possible d'obtenir la dureté de la zone irradiée qui est ici de  $(11.667^{1/2})$  soit de 3.4 GPa.

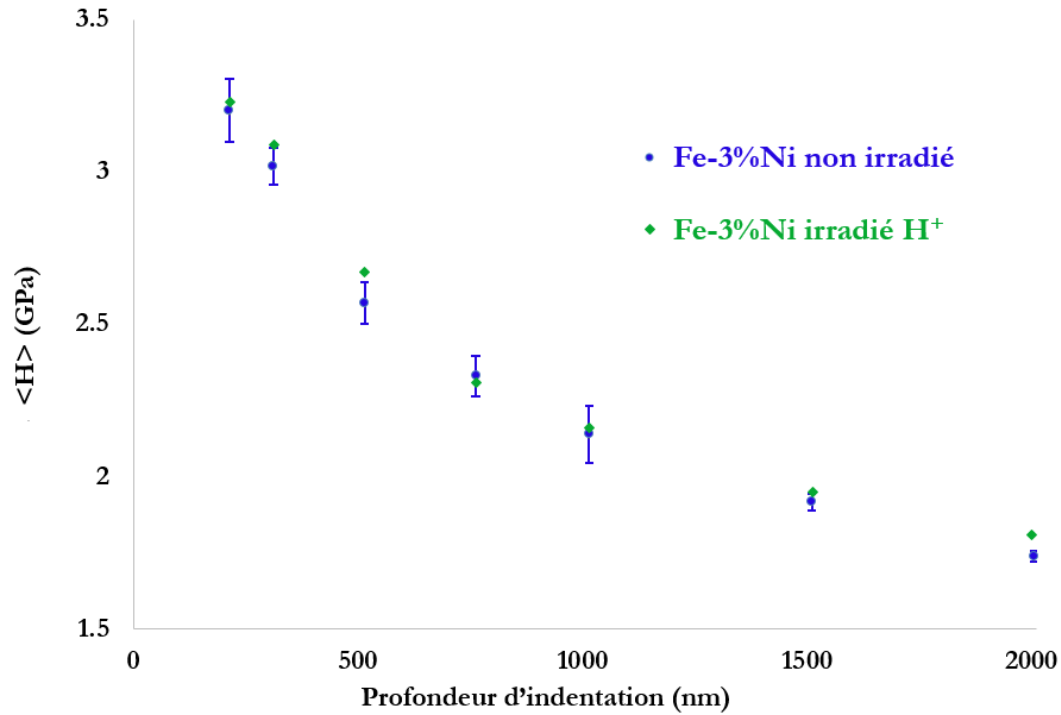


**Figure 150 :** Evolution du carré de la dureté en fonction de l'inverse de la profondeur d'indentation,  $1/h$  ( $\mu\text{m}^{-1}$ )

### 3. Contribution au durcissement du soluté ségrégué sur les défauts microstructuraux

Dans un 2<sup>nd</sup> temps, des pastilles de 3 mm de diamètre et 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de Fe3%Ni ont été irradiées aux ions légers  $\text{H}^+$  de 2.8 MeV, à une température de 400°C, à un flux de  $2.1 \times 10^{14} \text{ H.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , jusqu'à une fluence de  $4.0 \times 10^{18} \text{ Fe.cm}^{-2}$ . Tel que décrit dans le chapitre 2, le pic de Bragg étant à 30  $\mu\text{m}$  de la surface, le dommage n'évolue pas avec la profondeur sur les deux premiers microns (profondeur sondée). Il est donc possible de donner une valeur fixe de taux de dommage qui est de  $3.68 \times 10^{-6} \text{ dpa.s}^{-1}$  et de dommage de 0.1 dpa.

Les ions  $\text{H}^+$  n'induisant que des paires de Frenkel et des cascades de taille très faible, aucun dommage matriciel n'est généré : absence de boucles de dislocation et de cavités. Seule la mobilité des défauts ponctuels, entraînant les éléments de soluté, est permise. Par conséquent, le flux de complexes DP-Ni se fait vers les puits de DP préexistants, c'est-à-dire, les lignes de dislocation présentes dans le matériau à l'état de réception. La contribution au durcissement, après irradiation aux protons, ne sera donc attribuée qu'aux zones enrichies en Ni, qui correspondent aux défauts microstructuraux déjà présents dans l'alliage non irradié. Les résultats sont reportés sur la Fig. 151.

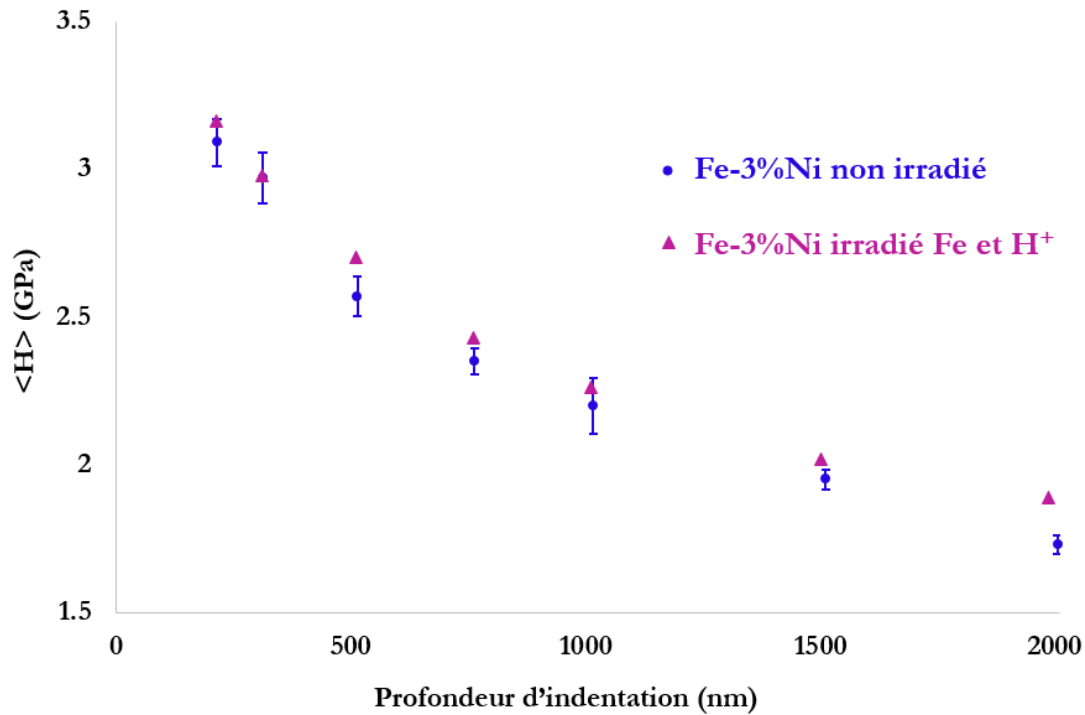


**Figure 151 :** Courbes présentant les résultats des essais de nano-indentation dans les échantillons Fe3%Ni de référence (non irradié), en bleu, et irradié aux ions légers H<sup>+</sup> à une température de 400°C, en vert.

Les courbes étant superposées, il est possible de conclure quant à une contribution inexistante ou négligeable zones enrichies en Ni au durcissement (lignes de dislocation préexistantes et enrichies après irradiation).

#### 4. Résultats après irradiations séquentielles

L'échantillon irradié aux ions lourds Fe<sup>9+</sup> de 27 MeV, à température ambiante, puis aux ions légers H<sup>+</sup> de 2.8 MeV, à une température de 400°C, a également été soumis à des tests de nano-indentation. Les résultats sont présentés en Fig. 152.

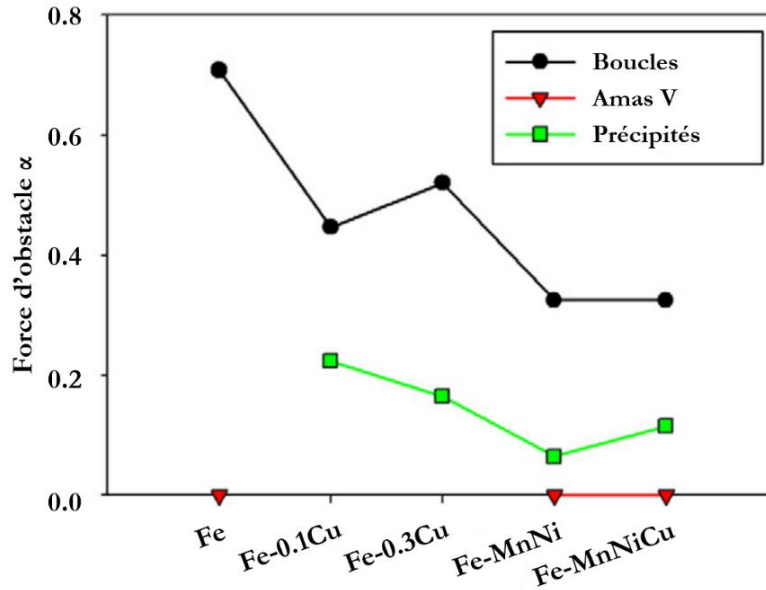


**Figure 152 :** Courbes présentant les résultats des essais de nano-indentation dans les échantillons Fe3%Ni de référence (non irradié), en bleu, et irradié aux ions Fe à température ambiante, puis aux ions légers H<sup>+</sup> à une température de 400°C, en violet.

Après irradiations aux ions lourds Fe<sup>9+</sup> puis aux ions légers H<sup>+</sup>, la dureté déterminée par nano-indentation est similaire à celle de l'alliage non irradié. Or, les essais de nano-indentation réalisés après la première irradiation (aux ions lourds Fe<sup>9+</sup>) attestent d'un durcissement lié à la formation de boucles de dislocation non enrichies. La diminution en termes de dureté serait donc liée à la seconde irradiation. Cette dernière, ayant été réalisée à une température de 400°C, aurait donc recuit l'échantillon et fait se dissoudre les boucles de dislocation générées lors de la première irradiation, expliquant ainsi le retour à des valeurs de dureté comparable à celles de l'échantillon de référence.

## 5. Bilan

Les résultats des tests de nano-indentation obtenus sur les échantillons de Fe3%Ni irradiés aux ions lourds Fe<sup>9+</sup> de 27 MeV, à température ambiante ; aux ions légers H<sup>+</sup>, à une température de 400°C ; et aux ions lourds Fe<sup>9+</sup> de 27 MeV, à température ambiante puis aux ions légers H<sup>+</sup>, à une température de 400°C, ont permis de conclure quant à une contribution significative au durcissement des amas d'interstitiels (boucles de dislocation), qualitativement bien plus importante que celle des zones enrichies en Ni. Ces résultats étaient attendus dans la mesure où il est connu que les boucles de dislocation représentent des obstacles importants au mouvement des dislocations [84], [282], comme présenté sur la figure ci-dessous.

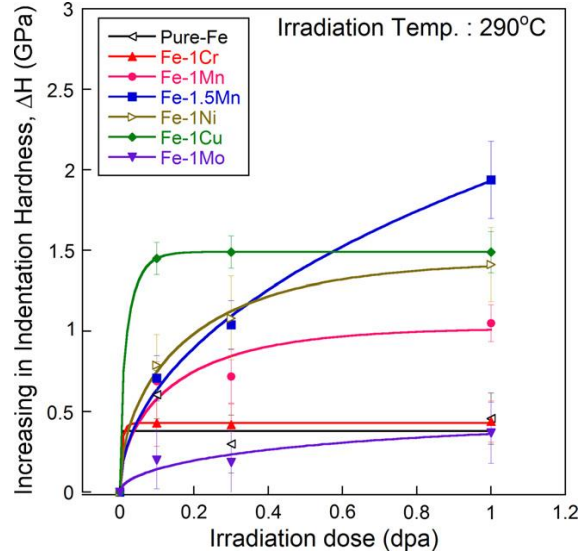


**Figure 153 :** Force d'obstacle des boucles de dislocation, amas lacunaires et précipités pour du Fe et différents alliages [84].

Toutefois, bien qu'aucun durcissement n'ait été observé après irradiation aux ions légers  $H^+$  et après irradiations séquentielles, se pose la question de la fraction volumique des zones enrichies en soluté. En effet, le Ni ne ségrège qu'au voisinage des défauts microstructuraux. Dans les deux conditions d'irradiation évoquées : aux protons  $H^+$  et aux ions ( $Fe^{9+} + H^+$ ), la densité d'amas de défauts microstructuraux est faible. En effet, la densité de lignes de dislocation préexistantes dans l'échantillon irradié aux ions légers  $H^+$  est faible, tout comme celle de l'échantillon irradié aux ions lourds  $Fe^{9+}$  puis aux ions légers  $H^+$  étant donné la dissolution présumée des boucles de dislocation (formées sous irradiation aux ions  $Fe^{9+}$ ) durant la seconde étape de l'irradiation séquentielle (aux ions légers  $H^+$  à  $400^\circ C$ ). Ainsi, l'effet de la ségrégation du Ni n'a peut-être pas pu être apprécié en raison d'une contribution trop faible en termes volumique.

## 6. Discussion : Effet du Ni sur les propriétés mécaniques des alliages ferritiques

Tel qu'exposé dans le chapitre 1, le Ni constitue un des éléments les plus fragilisant des aciers de cuve. Dans le but de quantifier ce durcissement, Yabuuchi et al. [127] ont effectué des tests de nano-indentation (Elionix ENT-1100a) dans différents alliages, dont le Fe-1%Ni, irradiés aux ions  $Fe^{3+}$  de 6.4 MeV à un taux de dommage de  $10^{-4}$  dpa.s<sup>-1</sup>, jusqu'à différentes doses. La Fig. 154 présente ces résultats. Il apparaît donc que le Ni contribue fortement au durcissement.



**Figure 154 :** Evolution de la dureté mesurée par nano-indentation (Elionix ENT-1100a) en fonction de la dose d'irradiation, dans différents alliages, dont du Fe-1%Ni, irradiés aux ions  $\text{Fe}^{3+}$  de 6.4 MeV, à un taux de dommage de  $10^{-4}$  dpa.s<sup>-1</sup> [127].

Dans cette étude, les résultats des tests de nano-indentation montrent une augmentation de la dureté  $\Delta H$  de 1.05 GPa. Cette valeur n'est pas comparable à celle reportée dans la publication de Yabuuchi *et al.* étant donné que le flux et la température d'irradiation, l'énergie des ions incidents et la composition chimique du matériau d'intérêt diffèrent, induisant une microstructure différente. Le nano-indentateur utilisé est également différent. En revanche, la contribution du Ni au durcissement est nettement visible (Fig. 154). La confrontation entre les résultats de nano-indentation obtenus dans cette étude après différentes conditions d'irradiation est exposée ci-dessous.

## 5.1 Contribution au durcissement des boucles de dislocation et des zones enrichies en Ni

Les résultats des tests de nano-indentation obtenus dans trois échantillons de Fe-3%Ni irradiés respectivement aux ions  $\text{Fe}^{9+}$  de 27 MeV à température ambiante, aux protons  $\text{H}^+$  de 2.8 MeV à 400°C et aux ions  $\text{Fe}^{9+}$  de 27 MeV à température ambiante puis aux protons  $\text{H}^+$  de 2.8 MeV à 400°C ont permis de répondre partiellement à la question de la contribution au durcissement sous irradiation des amas de DP et des zones enrichies en soluté, question qui est encore sujette à débat [283].

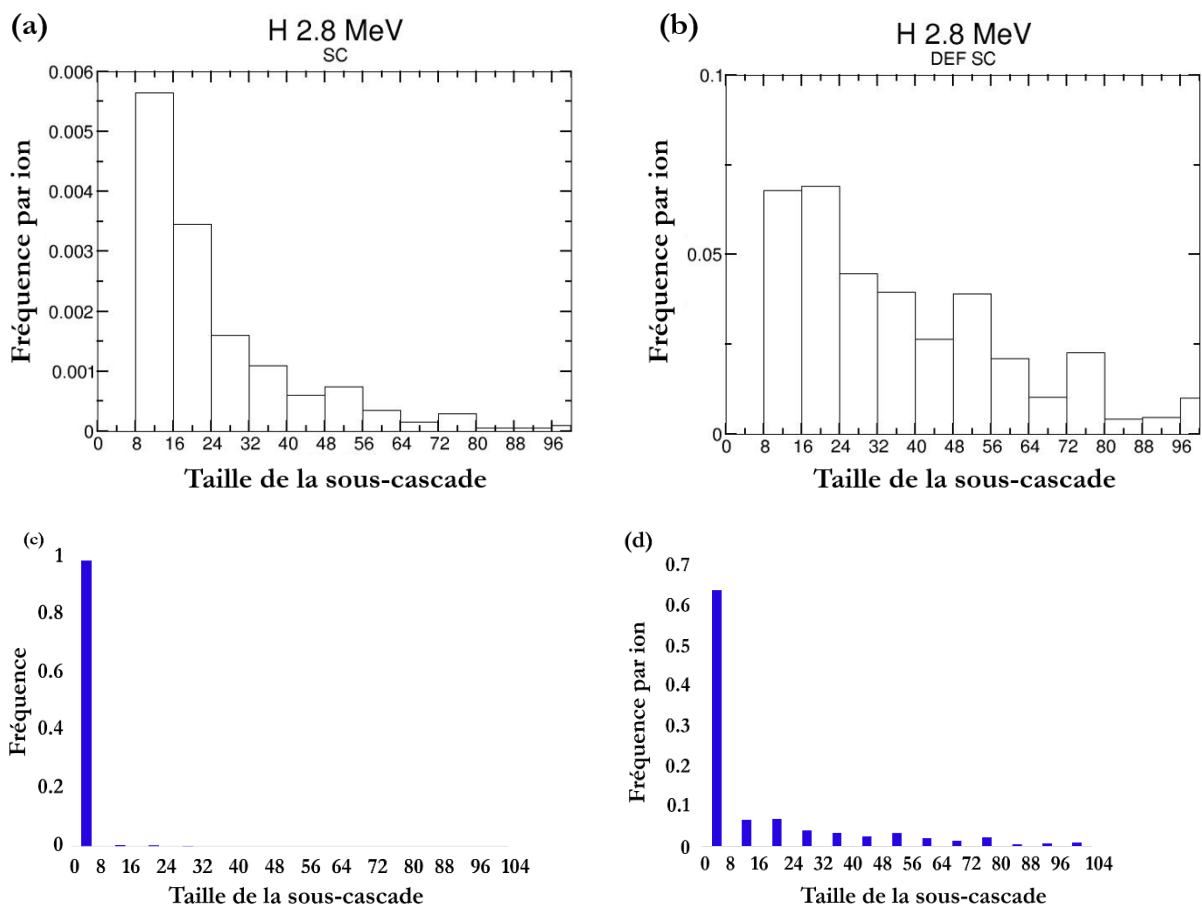
### 5.1.1 Alliage irradié aux auto-ions à température ambiante

Les courbes de nano-dureté obtenues après irradiation aux ions  $\text{Fe}^{9+}$  de 27 MeV à température ambiante révèlent une augmentation significative de la dureté par rapport à celles déduites de l'échantillon non irradié. A cette température, la mobilité des DP étant nulle, seules de petites boucles de dislocation formées par agglomération d'auto-interstitiels dans les cascades de déplacement subsistent. Cet échantillon est donc dédié à la détermination du rôle des boucles de dislocation vis-à-

vis du durcissement sous irradiation, qui est qualitativement non négligeable et en accord avec la littérature [283]–[285].

### 5.1.2 Alliage irradié aux protons à 400°C

Les courbes de nano-dureté obtenues après irradiation aux protons  $H^+$  de 2.8 MeV à 400°C sont superposées à celles de l'échantillon non irradié. A cette énergie, les protons créent des cascades de déplacement de petites tailles et en faible densité : les amas d'interstitiels et de lacunes formés sont donc négligeables, comme le montre la figure ci-dessous. En effet, 98.6% des sous-cascades sont de taille inférieure à 8, c'est-à-dire qu'elles contiennent moins de 8 DP (Fig. 155.c). En ce qui concerne la distribution en taille rapportée au nombre d'agrégats total créé dans les sous-cascades, cette proportion est de 64.4%. Il y a donc une majorité de sous-cascades de très petite taille.



**Figure 155** : Répartition en taille, dans l'échantillon Fe-3%Ni irradié aux protons à 400°C, (a) des sous-cascades de déplacement et (b) des sous-cascades de déplacement rapportées au nombre d'agrégats total créés dans les sous-cascades. Remerciements à Jean-Paul Crocombette pour avoir effectué ces calculs à l'aide du logiciel Iradina.

La condition initiale de l'échantillon, en termes de microstructure, est la même avant et après irradiation. Seuls les éléments de soluté ont vu leur diffusivité augmenter par effet de la température et du couplage de flux avec les DP, résultant en un enrichissement en Ni sur les lignes de dislocation



préexistantes. Cette hypothèse est confirmée par les analyses APT de ce même échantillon dont les résultats sont exposés dans le chapitre 3.5.1.

Ainsi, les zones enrichies en Ni ne semblent pas avoir une forte contribution au durcissement. Cependant, les travaux de Yabuuchi et al. [127] montrent le contraire. Dans ce dernier cas, il s'agit d'irradiations aux auto-ions à haute température (300°C), où les DP et solutés sont mobiles. La densité et la taille des amas de DP enrichis en soluté dépendent de la nature du soluté, c'est-à-dire de l'interaction entre SIA-S (auto-interstitiel et soluté), V-S (lacune et soluté) ainsi que la stabilité et croissance de ces complexes. La microstructure est ainsi affectée par les solutés eux-mêmes et l'augmentation de la dureté après irradiation aux ions lourds à haute température provient des boucles de dislocation incluant ces effets de soluté.

Dans le cas présent, seul le rôle des zones enrichies en soluté est mis en valeur, montrant ainsi, qualitativement, la faible contribution de ces derniers au durcissement sous irradiation.

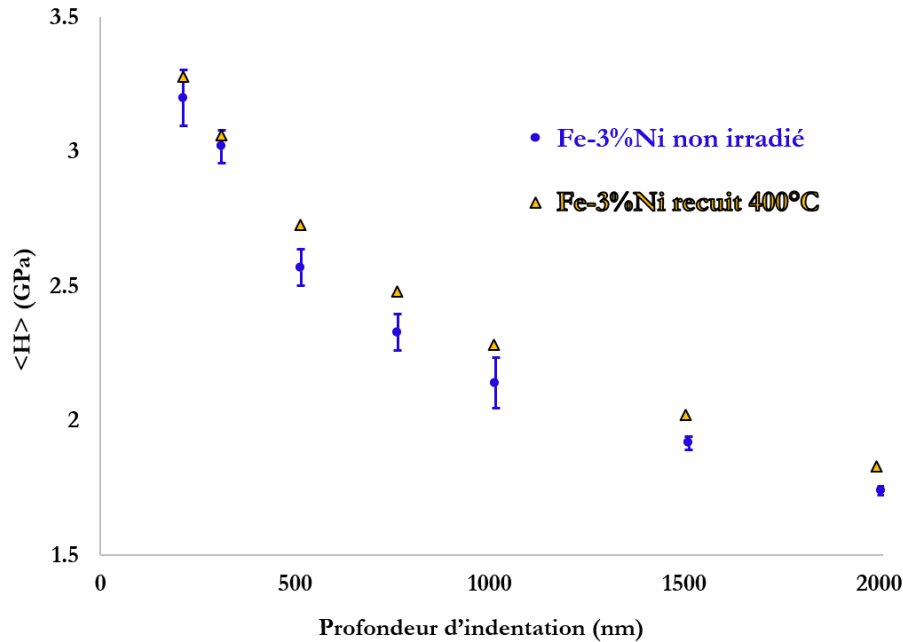
### 5.1.3 Alliage irradié aux auto-ions à température ambiante puis aux protons à 400°C

De la même manière qu'après irradiation aux protons  $H^+$  de 2.8 MeV à 400°C, les courbes de nano-dureté obtenues après irradiation aux ions  $Fe^{9+}$  de 27 MeV à température ambiante puis aux protons  $H^+$  de 2.8 MeV à 400°C sont superposées à celles de l'échantillon non irradié.

Ce résultat suggère que l'irradiation aux protons à 400°C a fait office de traitement thermique. Les petites boucles de dislocation créées durant la première irradiation (aux ions  $Fe^{9+}$  de 27 MeV à température ambiante) ont été dissoutes par remise en solution des interstitiels. Les atomes de soluté étant répartis de manière homogène après cette première irradiation (diffusion du Ni nulle à température ambiante), leur diffusion a été activée lors de la seconde irradiation (à 400°C). En plus d'avoir fait se dissoudre les boucles de dislocation préalablement formées lors de la première irradiation, cette dernière a permis au Ni de ségréger sur les défauts microstructuraux préexistants (lignes de dislocation préexistantes), tel qu'observé par APT après irradiations aux protons à 400°C (chapitre 3, section 3.5.1).

Cette analyse a posé la question de la possible modification de la microstructure de l'échantillon ayant subi uniquement l'irradiation aux protons à 400°C (voire paragraphe précédent : 6.3.1.2). En effet, aucun changement de dureté n'y a été observé.

Cependant, il est possible que la microstructure de l'échantillon vierge, en termes de densité de lignes de dislocation, ait été modifiée. La dureté enregistrée et due à l'enrichissement en soluté serait donc sous-estimée en raison d'une densité de lignes de dislocation enrichies plus faible. Pour cette raison, des essais de nano-indentation ont été réalisés sur une pastille de Fe-3%Ni traitée thermiquement à la température de l'irradiation aux protons (400°C) pendant la durée de cette même irradiation (7 heures).



**Figure 156 :** Courbes de nanodureté obtenues à partir de l'échantillon à l'état de réception et de l'échantillon recuit à 400°C pendant 7 heures.

La Fig. 156 montre donc une dureté semblable entre l'échantillon à l'état de réception et l'échantillon recuit à 400°C. Les atomes de soluté n'ont pas pu ségréger sur les lignes de dislocation préexistantes étant donné que le coefficient de diffusion du Ni est extrêmement faible à cette température. De plus, l'alliage étant sous-saturé, aucune force motrice thermodynamique n'est considérée possible et en faveur d'une quelconque ségrégation et/ou précipitation du Ni dans cet alliage. Ce résultat suggère donc un effet inexistant de la température vis-à-vis de la densité de boucles de dislocation déjà faible dans le matériau reçu.

**Pour conclure, la contribution au durcissement des zones où le Ni aurait ségrégé (défauts microstructuraux préexistants) est négligeable face à celle des amas de défauts ponctuels (boucles de dislocation).**

## 5.2 Interprétation des courbes de nano-dureté

Un soin particulier a été porté à la préparation des échantillons destinés aux essais de nano-indentation, le but étant de retirer la zone écrouie sur les quelques dizaines ou centaines de nanomètres de profondeur. Pourtant, un léger durcissement a été observé en surface jusqu'à ~300 nm.

Il existe, dans la littérature, un grand nombre d'études liées aux essais de micro-dureté Vickers tentant d'expliquer l'évolution de la dureté en fonction de la profondeur d'indentation [286]–[289]. Les explications proposées sont un écrouissage de surface, la présence d'oxydes de surface ou l'émoussement de l'indenteur induisant un changement de la géométrie de l'indenteur à de faibles profondeurs : celui-ci devient sphérique et nécessite donc une charge appliquée plus forte. Cependant, cette augmentation de la dureté en surface a également été reportée dans des métaux nobles, homogènes en termes de microstructure et de composition chimique [290]. Ces observations ont abouti au développement de modèles basés sur la mécanique des matériaux, c'est-à-dire, les mécanismes de durcissement impliquant la formation et la mise en mouvement des lignes de

dislocation. Le plus connu d'entre eux est le modèle Nix Gao [291] qui se base sur la formation de dislocations dites géométriquement nécessaires (DGN), s'ajoutant aux dislocations produites durant la déformation uniforme. Ces DGN servent à accommoder le volume de matériau déplacé par l'indenteur en surface et sont considérées comme contraintes à résider dans un volume hémisphérique dont le rayon correspond à celui de l'indent. En considérant un indenteur conique, le modèle de Nix Gao donne la relation suivante :

$$\rho_G = \frac{3 \tan^2 \theta}{2bh}$$

Où  $\rho_G$  est la densité de DGN,  $\theta$  l'angle formé entre la surface plane et l'indenteur,  $b$  le vecteur de Burgers des lignes de dislocation et  $h$  la profondeur de l'indenteur. La densité de DGN augmente donc lorsque la profondeur de l'indenteur diminue, induisant ainsi une augmentation de la contrainte totale  $\sigma$  dont l'expression est donnée ci-dessous :

$$\sigma = \sqrt{3}\alpha Gb\sqrt{\rho_T}$$

Où la densité de dislocations totale  $\rho_T = \rho_G + \rho_S$

Où  $\rho_S$  est la densité de dislocations liées à la déformation uniforme et  $G$  le module de cisaillement.

**Pour conclure, l'augmentation de la charge appliquée lorsque la profondeur d'indentation diminue peut être attribuée à la présence de dislocations géométriquement nécessaires.**

## Bilan : Evolution des propriétés mécaniques

### Conclusions

Un second aspect de ce travail de thèse a concerné l'évolution des propriétés mécaniques. Les essais de nano-indentation effectués dans l'alliage Fe3%Ni irradié de manière séquentielle aux ions Fe puis aux protons montrent que les amas de DP (boucles de dislocation) ont une contribution plus élevée au durcissement que celle associée à la ségrégation du Ni sur les défauts préexistants (lignes de dislocation préexistantes).

## Perspectives

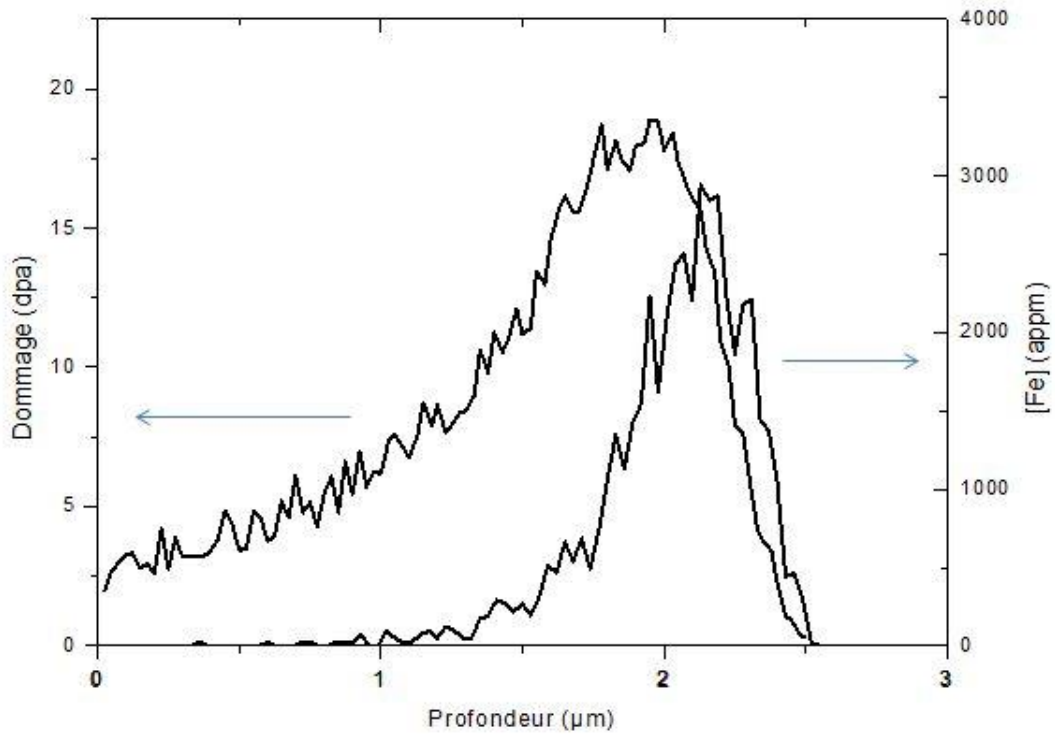
Une irradiation séquentielle similaire est envisagée en fixant la température d'irradiation aux protons à une température inférieure (300°C) afin d'éviter la dissolution des amas de DP formés lors de l'irradiation aux ions lourds à température ambiante.

# **Annexe 2 : Effet du Mn et du Ni sur le dommage matriciel dans des alliages ferritiques modèles Fe1%Mn et Fe1%Ni**

Les travaux exposés dans cette annexe ont été réalisés sur du Fer pur et des alliages sous-saturés à base fer de haute pureté, contenant 1at.% et 1at.% de Ni et de Mn, élaborés à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (EMSE). Après forgeage à chaud et un traitement thermique de 1h à 850°C (Fe1%Ni) et 725°C (Fe1%Mn), sous gaz d'argon, ils ont été fournis sous la forme de barres cylindriques de 12 mm de diamètre et 400 mm de longueur.

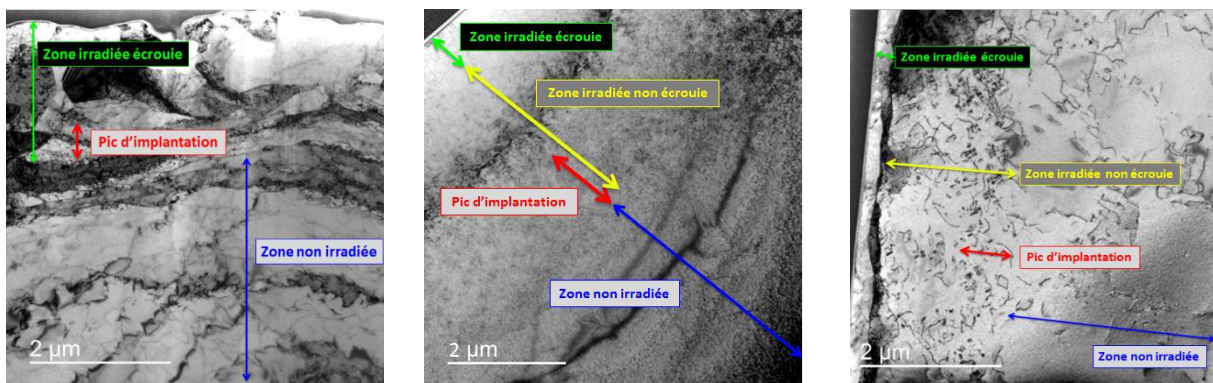
Les échantillons à l'état de réception, servant de référence, ont été caractérisés avant irradiation. Ils présentent une grande taille de grains ( $> 100 \mu\text{m}$ ) ainsi qu'une faible densité de dislocations ( $\sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ).

Les matériaux ont ensuite été irradiés sur la plateforme JANNuS-Saclay, à 400°C par des ions  $\text{Fe}^{5+}$  de 10 MeV à un flux de  $5.3 \times 10^{11} \text{ Fe}^{5+} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , jusqu'à une dose totale de  $1.25 \times 10^{16} \text{ Fe}^{5+} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Le taux de dommage est de l'ordre de  $10^{-4} \text{ dpa} \cdot \text{s}^{-1}$ . Le profil de dommage calculé à partir du logiciel SRIM ainsi que l'évolution du nombre d'interstitiels injectés sont visibles sur la figure ci-dessous :



**Figure 157** : Evolution du dommage créé (dpa, gauche) ainsi que du nombre d'interstitiels injectés (appm, droite) en fonction de la profondeur après irradiation par des ions  $\text{Fe}^{5+}$  d'énergie 10 MeV (calculs SRIM quick damage calculation).

La figure ci-dessous présente la microstructure de chaque échantillon irradié, à faible grandissement.



**Figure 158** : Image TEM des échantillons irradiés aux ions  $\text{Fe}^{5+}$  de 10 MeV, à  $400^\circ\text{C}$ , de : (gauche) : fer pur, en champ clair, en axe de zone (001) et  $g=[1-10]$  ; (milieu) :  $\text{Fe}1\%\text{Ni}$  en champ clair, en axe de zone (111) et (droite) :  $\text{Fe}1\%\text{Mn}$  en champ clair BF, en axe de zone (101) et  $g=[10-1]$ .

Dans les trois alliages, les boucles de dislocation et cavités ont été étudiées. Le tableau ci-dessous répertorie les données récoltées. Dans le  $\text{Fe}1\%\text{Ni}$ , les boucles de dislocation n'ont pas été observées en nombre suffisant pour satisfaire les critères d'une étude approfondie de répartition en

taille et en densité. Il est probable que leur taille soit trop faible. C'est pourquoi aucune valeur n'est reportée pour cet alliage.

**Tableau 25 :** Données relatives aux boucles de dislocation observées dans les matériaux d'intérêt, après irradiation aux ions Fe<sup>5+</sup> de 10 MeV à 400°C. Les valeurs reportées concernent toute la profondeur d'implantation.

Matériaux	Fer pur	Fe1%Ni	Fe1%Mn
Densité de boucles (m <sup>-3</sup> )	8.0 ± 0.2 x 10 <sup>21</sup>	--	1.6 ± 0.1 x 10 <sup>20</sup>
Diamètre des boucles (nm)	5.8 ± 0.13	--	35.2 ± 1.6

De même que pour les boucles de dislocation, les cavités ont fait l'objet d'une étude de densité et de taille. Les valeurs sont reportées ci-dessous.

**Tableau 26 :** Données relatives aux cavités observées dans les matériaux d'intérêt, après irradiation aux ions Fe<sup>5+</sup> de 10 MeV à 400°C. Les valeurs reportées concernent toute la profondeur d'implantation.

Matériaux	Fer pur	Fe1%Ni	Fe1%Mn
Densité de cavités (m <sup>-3</sup> )	5.7 ± 0.2 x 10 <sup>20</sup>	1.9 ± 0.2 x 10 <sup>20</sup>	3.0 ± 1.0 x 10 <sup>18</sup>
Diamètre de cavités (nm)	7.6 ± 0.1	11.4 ± 3.8	21.6 ± 6.8

Le tableau ci-dessous permet de résumer les résultats obtenus et d'appréhender de manière plus synthétique les effets de composition chimique sur la formation des défauts d'irradiation.

**Tableau 27 :** Fraction volumique d'interstitiels dans les échantillons observés et valeur de gonflement associé aux cavités.

Matériaux	Fer pur	Fe1%Ni	Fe1%Mn
Fraction volumique d'interstitiels dans les boucles (%)	6.05x10 <sup>-3</sup>	x	4.56x10 <sup>-3</sup>
Gonflement associé à la présence de cavités (%)	1.33x10 <sup>-2</sup>	1.47x10 <sup>-2</sup>	1.56x10 <sup>-3</sup>

D'après les résultats obtenus dans ces conditions d'irradiation, les objets formés sont fortement modifiés en termes de taille et de densité selon l'élément de soluté introduit dans la matrice de fer pur. Une modification de la composition chimique de seulement 1% peut induire une microstructure d'irradiation très différente.

Les deux alliages sous-saturés étudiés, le Fe1%at.Ni et le Fe1%at.Mn, mettent en jeu des mécanismes de diffusion variant selon le soluté considéré. Tandis que le Ni ne s'associe qu'aux lacunes (complexes Ni-V), le Mn est capable de diffuser dans la matrice en formant des complexes Mn-V et Mn-SIA (avec les interstitiels) [113], [121], [292], [293]. Ce dernier couplage reste cependant préférentiel dans l'alliage Fe-Mn.

**En considérant une diffusion préférentielle du Ni via les lacunes, la formation de cavités est favorisée, menant ainsi à une augmentation du gonflement.** Cette tendance a également été identifiée dans les travaux menés par Bergner et al. [294], où les cavités formées dans le Fe3%Ni présentent une fraction volumique et un rayon supérieurs à celles formées dans le fer pur. D'autre part, le Ni réduit le coefficient de diffusion des lacunes à travers la formation de complexes Ni-lacune [292]. Ceci irait dans le sens d'une **réduction de la densité en boucles de dislocation**, dans la mesure où les complexes Ni-lacune, dont la vitesse de migration est ralentie, piègeraient les interstitiels durant l'irradiation.

Dans le Fe1%Mn, les boucles formées sont moins nombreuses et de taille plus importante que dans le fer pur. Ceci va dans le même sens que les travaux menés par Yabuuchi et al. [48], [49]. D'après le tableau 10, la fraction volumique d'interstitiels dans les boucles est plus importante dans le fer pur que dans le Fe1%Mn. La différence est toutefois peu significative. Ceci est dû au fait que l'énergie de migration des dumbbells Fe-Fe dans le fer et celle des dumbbells mixtes Mn-Fe dans le fer sont sensiblement égales. Les atomes de Mn sont préférentiellement engagés dans des dumbbells mixtes Mn-Fe (diffusion préférentielle du Mn via les interstitiels), qui migrent de la même manière que les dumbbells Fe-Fe dans le fer. **Le Mn n'a donc pas d'effet notable sur la fraction volumique d'interstitiels dans les boucles de dislocation.** En revanche, cet élément de soluté a un effet très important sur la formation des cavités. L'étude menée par Nagai et al. [118] a permis de mettre en évidence une stabilisation des lacunes par les atomes de Mn à travers la formation de complexes Mn-lacune. Ces derniers sont immobiles et invisibles au TEM (les lacunes sont piégées). Ceci ne permet cependant pas d'expliquer une densité aussi faible de cavités et une réduction du gonflement aussi importante.

**Pour conclure, le Ni limiterait la formation et/ou croissance des boucles de dislocation tandis que le Mn s'avère être, dans la limite des résultats obtenus, un élément contribuant significativement à la réduction du gonflement.**



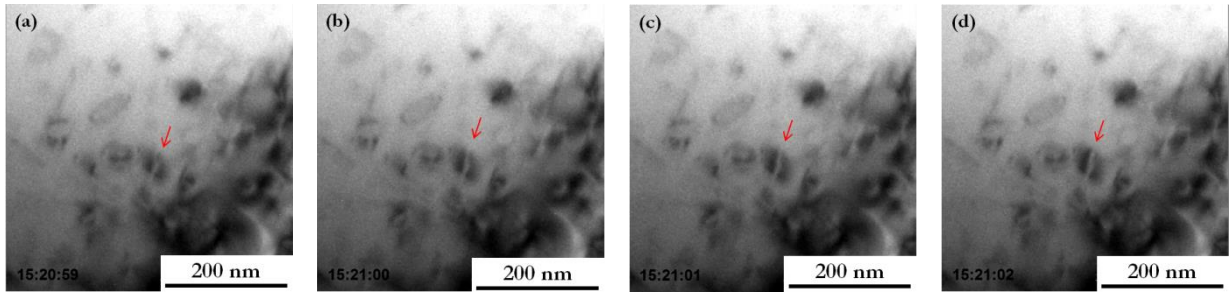
# Annexe 3 : Détermination des paramètres pour modélisation par dynamique d'amas et perspectives

Le but de cette démarche est de calculer, par dynamique d'amas, le décalage en température  $\Delta T$  nécessaire pour reproduire, à faible flux, l'évolution des amas de défauts ponctuels connue à flux plus élevé à une température fixée : 400°C. Ces calculs sont faits sur la base de résultats obtenus après irradiation aux ions Fe (Chapitre 3).

Le modèle de dynamique d'amas permet de décrire l'évolution de la densité et de la taille d'amas de défauts ponctuels sous irradiation. Deux des quatre paramètres d'entrée envisagés comme étant ajustables dans ce modèle sont les énergies de migration des lacunes et des auto-interstitiels dans le matériau d'intérêt qu'est le Fe3%Ni. Pour déterminer expérimentalement ces paramètres, l'alliage Fe3%Ni a été irradié avec des électrons dans le TEM THT (SRMA, CEA Saclay). Leur détermination expérimentale est détaillée ci-dessous.

## 1. Energie de migration des lacunes

Afin de mesurer l'énergie de migration des lacunes, il est nécessaire de mesurer la vitesse de croissance des boucles de dislocation formées sous irradiation. Pour ce faire, des séquences vidéo ont été prises in-situ, lors d'irradiations aux électrons de 1 MeV, à plusieurs températures comprises entre 400 et 550°C, sous un flux de  $2.25 \times 10^{19} \text{ e}^- \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , correspondant à un taux de dommage de  $9 \times 10^{-4} \text{ dpa} \cdot \text{s}^{-1}$ . Un exemple est donné en Fig. 159.



**Figure 159 :** Evolution de la taille d'une boucle de dislocation dans la zone d'intérêt, sous irradiation in-situ aux électrons de 1 MeV, à un taux de dommage de  $9 \times 10^{-4}$  dpa.s<sup>-1</sup> et une température de 500°C, après : (a) 3 secondes, (b) 4 secondes, (c) 5 secondes et (d) 6 secondes ; après la formation des boucles. Le faible pouvoir de résolution de l'image est dû à l'impossibilité de régler l'astigmatisme de la lentille condenseur sur cette machine (MET-THT, SRMA, CEA).

Le modèle développé par Kiritani en 1975 [295] a été utilisé. Celui-ci suppose que les lacunes sont mobiles, que les puits préférentiels sont les amas de défauts ponctuels, et que les concentrations volumiques d'interstitiels  $C_{1,i}$  et de lacunes  $C_{1,l}$  sont stationnaires, de telle sorte que la relation  $D_i C_{1,i} \sim D_l C_{1,l}$  soit vérifiée.

En considérant le régime de recombinaison dominante, et le coefficient de diffusion des interstitiels nettement plus élevé que celui des lacunes ( $D_i \gg D_l$ ), le produit  $D_i C_{1,i}$  est donné par la relation suivante :

$$D_i C_{1,i} = \left( \frac{G D_l}{R_{il} \times V_{at}} \right)^{1/2}$$

Ainsi, la croissance des boucles interstitielles, contrôlée uniquement par l'énergie de migration des lacunes  $E_l^m$  est donnée par l'équation suivante :

$$V = \frac{dr}{dt} = \frac{2}{b} (Z_i - Z_l) \left( \frac{G V_{at} D_{ol}}{R_{il}} \right)^{1/2} \exp \left( - \frac{E_l^m}{2 k_B T} \right)$$

Où les paramètres sont indiqués dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 28 :** Signification et valeur des paramètres employés dans la formule présentée dans l'équation ci-dessus.

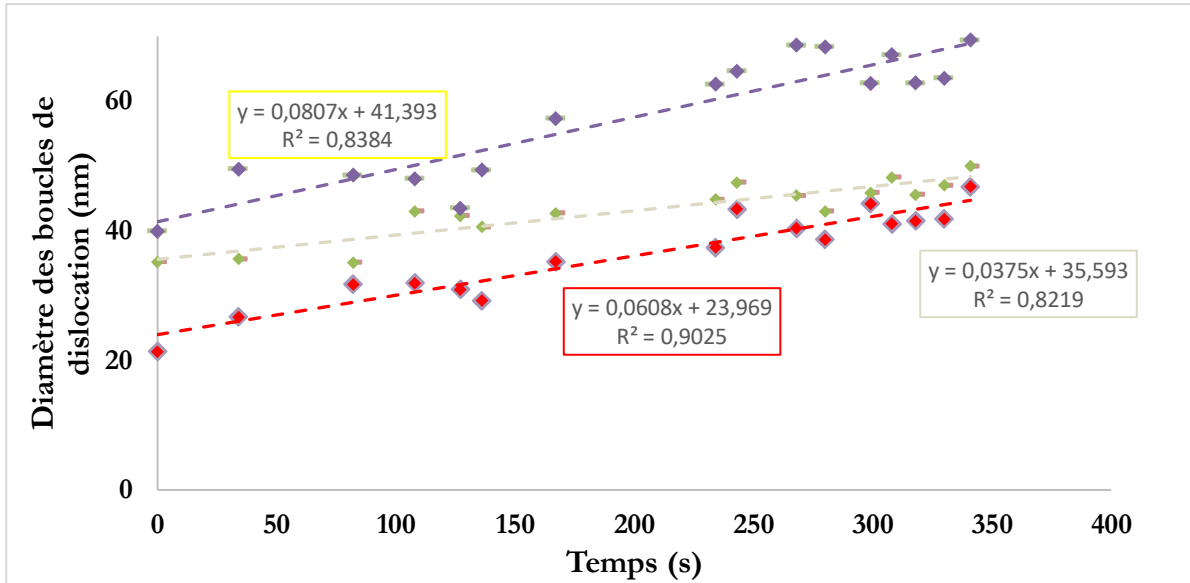
Paramètre	Signification	Valeur
$r$	Rayon des boucles interstitielles	Valeur mesurée/à ajuster
$b$	Module du vecteur de Burgers	0.287 nm <sup>8</sup>
$Z_i$	Facteur de biais d'un interstitiel	1.1
$Z_l$	Facteur de biais d'une lacune	1
$G$	Taux de création de défauts ponctuels	$9 \times 10^{-4}$ dpa.s <sup>-1</sup>
$V_{at}$	Volume atomique <sup>9</sup>	0.117 nm <sup>3</sup>
$D_{ol}$	Facteur pré-exponentiel du coefficient de diffusion des lacunes	--
$R_{il}$	Rayon de recombinaison	8.8 nm
$E_l^m$	Energie de migration des lacunes	--
$k_B$	Constante de Boltzmann	$8.617 \times 10^{-5}$ eV.K <sup>-1</sup>
$T$	Température	--

Le module du vecteur de Burgers a été choisi égal à 0.287 nm étant donné qu'à des températures d'irradiation supérieures à 400°C, la majorité des boucles de dislocation se formant dans le Fe sont de type <100>. Leur plan d'habitat étant de type {100}, c'est donc le paramètre de maille  $a = 0.287$  nm qu'il convient de choisir.

Pour chaque température, la vitesse de croissance a été mesurée pour un minimum de trois boucles de dislocation. La Fig. 160 présente l'évolution du diamètre de trois boucles de dislocation en fonction du temps, pour une température de 450°C. Ainsi, la valeur de vitesse de croissance a été choisie comme étant la moyenne entre celles de toutes les boucles étudiées.

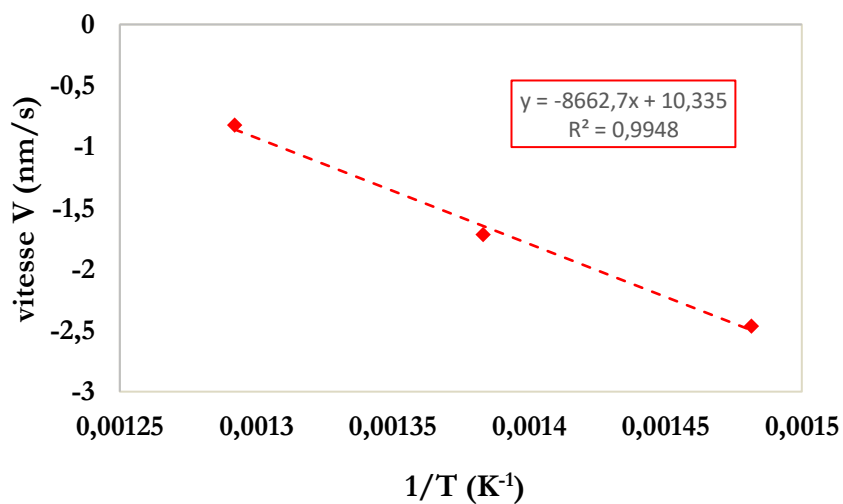
<sup>8</sup> Il est admis que les boucles de dislocation observées ici sont de type <100> étant donné que sous irradiation aux ions à 400°C (et au-delà, chapitre 1), elles sont majoritaires.

<sup>9</sup> Cette grandeur a été calculée en prenant un paramètre de maille  $a_0 = 0.287$  nm.



**Figure 160 :** Evolution du diamètre de boucles de dislocation formées sous irradiation in-situ aux électrons en fonction du temps, à 450°C, à un taux de dommage de  $9 \times 10^{-4}$  dpa.s<sup>-1</sup>.

En rassemblant ces mêmes données à différentes températures, il a été possible de déterminer l'équation de la courbe présentée en Fig. 161, dont la pente  $P_1$  donne accès à l'énergie de migration des lacunes.



**Figure 161 :** Courbe présentant l'évolution de la vitesse (en nm.s<sup>-1</sup>) de croissance des boucles de dislocation, en échelle logarithmique, en fonction de l'inverse de la température (en K<sup>-1</sup>), dans l'échantillon Fe3%Ni irradié aux électrons de 1 MeV à un taux de dommage de  $9 \times 10^{-4}$  dpa.s<sup>-1</sup>.

Ainsi, l'énergie de migration des lacunes est de 1.49 eV. Le facteur pré-exponentiel de coefficient de diffusion des lacunes  $D_{ol}$  est égal à 0.79 cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>.

La valeur de 1.49 eV est bien supérieure à celle calculée par L. Messina et al. [121] qui est de 0.8 eV :

$$E_m^V + E_b^{(Ni-V)} = 0.7 + 0.1$$

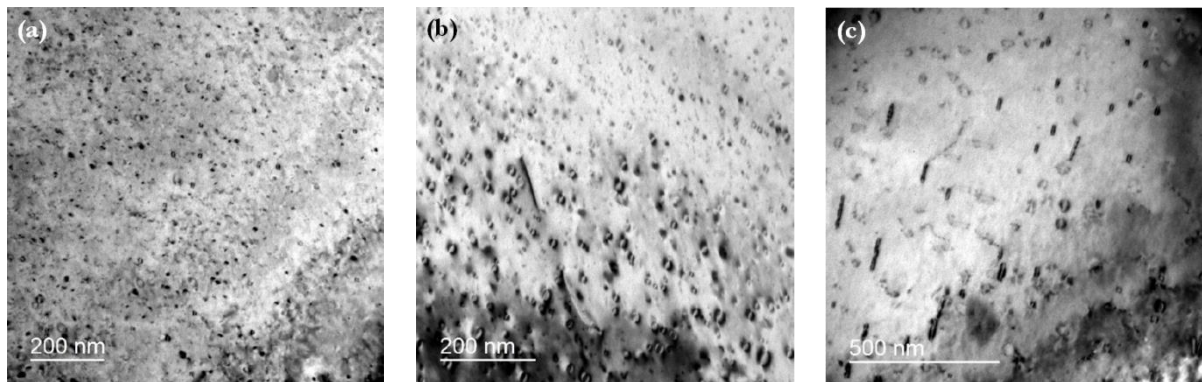
Cependant, en supposant une potentielle contamination en carbone dans l'échantillon durant le processus d'irradiation, l'énergie de liaison entre lacune et atome de C a été recherchée et est égale à 0.7 eV. D'après les calculs effectués par DFT par Barouh et al. [296], il s'avère que  $E_b^{(V-C)} \sim 0.45$  eV tandis que  $E_b^{(V_2-C)} \sim E_b^{(V_3-C)} \sim E_b^{(V_4-C)} \sim 0.7$  eV.

Dans le cas présent, le complexe formé entre les atomes de Ni, C et la lacune est inconnu (Ni-C-V<sub>n</sub>). Son énergie de migration est donc également inconnue. Les valeurs considérées sont donc l'énergie de migration de la lacune dans le Fe pur, calculée par F. Soisson et C.-C. Fu [297], égale à 0.67 eV, et l'énergie de liaison entre une lacune et un atome de C (0.45 eV).

La valeur obtenue expérimentalement, dans ce travail (1.49 eV) s'approche de 1.12 eV (0.67 + 0.45 eV).

## 2. Energie de migration des auto-interstitiels

Afin de mesurer l'énergie de migration des auto-interstitiels, le modèle simplifié développé par Brown, Kelly et Mayer (BKM) en 1969 a été utilisé [298]. Celui-ci se base sur la densité à saturation des boucles de dislocation à différentes températures. Pour mesurer cette densité à saturation de boucles, il convient donc de cesser le processus d'irradiation au moment où les boucles commencent à croître<sup>10</sup>. Des images TEM ont ensuite été prises ex-situ, dans les différentes zones irradiées, à **plusieurs températures comprises entre 225 et 350°C, sous un flux de  $4 \times 10^{18} \text{ e}^- \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , correspondant à un taux de dommage de  $1.5 \times 10^{-4} \text{ dpa} \cdot \text{s}^{-1}$** . L'image de la lame irradiée ainsi que les zones irradiées sont reportées sur la Fig. 162.



**Figure 162 :** Images TEM ex-situ de la lame irradiée aux électrons de 1 MeV, à un taux de dommage de  $1.5 \times 10^{-4} \text{ dpa} \cdot \text{s}^{-1}$ , présentant les boucles de dislocation formées à des températures de (a) 275°C, (b) 300°C et (c) 350°C. Les conditions de diffraction sont équivalentes pour toutes les images qui ont été prises : l'axe de zone choisi est de type  $\{001\}$ , suivant  $g=200$ .

<sup>10</sup> La densité est maximale à ce moment-là. En effet, aucune boucle ne s'est formée lors de l'irradiation in-situ aux électrons de 1 MeV visant à déterminer la vitesse de croissance des boucles (déjà en densité maximale).

Le modèle BKM suppose que les lacunes sont immobiles et que seuls les di-interstitiels sont des germes stables vis-à-vis de la croissance de boucles de dislocation. De la même manière que pour le modèle de Kiritani décrivant la vitesse de croissance des boucles de dislocation, seuls les amas d'interstitiels (boucles de dislocation) représentent des puits de défauts ponctuels. L'hypothèse de l'état stationnaire est également émise : après un temps noté  $t_c$ , la probabilité qu'un interstitiel s'associe à un di-interstitiel est plus forte que celle qu'un interstitiel s'associe à un autre interstitiel. Dans ces conditions, la concentration de di-interstitiels est proche de celle des interstitiels :

$$C_{1,i} = C_{2,i}$$

Les boucles préexistantes se mettent donc à croître, et la densité à saturation se mesure donc à cette étape de l'irradiation<sup>11</sup>.

L'équation donnant la densité à saturation des boucles de dislocation en fonction de l'énergie de migration des interstitiels s'écrit comme suit :

$$C_b^\infty = C_{2i} = \left( \frac{G}{(3R_{il} + 2\beta_{1,i}^i) \cdot V_{at} \cdot D_{oi}} \right)^{1/2} \exp\left(\frac{E_i^m}{2k_B T}\right)$$

Où :

$$\beta_{1,i}^i = Z_i \sqrt{\frac{4\pi V_{at}}{b}}$$

Les paramètres sont indiqués dans le tableau ci-dessous.

---

<sup>11</sup> Ceci est vérifié par les observations faites dans le cadre du chapitre précédent, où aucune nouvelle boucle ne s'est formée lorsque les boucles étaient en croissance.

**Tableau 29 :** Signification et valeur des paramètres employés dans la formule présentée dans l'équation ci-dessus.

Paramètre	Signification	Valeur
b	Module du vecteur de Burgers	0.287 nm <sup>12</sup>
$Z_i$	Facteur de biais d'un interstitiel	1.1
G	Taux de création de défauts ponctuels	1.5 x 10 <sup>-4</sup> dpa.s <sup>-1</sup>
$R_{il}$	Coefficient de recombinaison [299], [300]	8.8 nm
$V_{at}$	Volume atomique <sup>13</sup>	0.117 nm <sup>3</sup>
$D_{oi}$	Facteur pré-exponentiel du coefficient de diffusion des interstitiels	--
$E_i^m$	Energie de migration des interstitiels	--
$k_B$	Constante de Boltzmann	8.617 x 10 <sup>-5</sup> eV.K <sup>-1</sup>
T	Température	--

Le coefficient de recombinaison  $R_{il}$  est donné par Waite et al. en 1957 [300] par la relation :

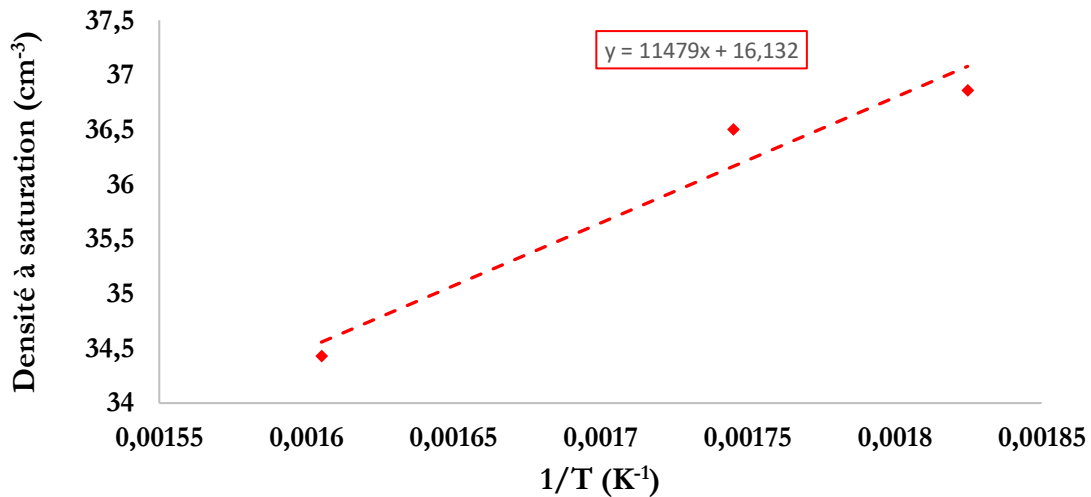
$$R_{il} = 4 \pi r_{il}$$

Où  $r_{il}$  est le rayon de recombinaison, égal à 6.5 Å. En effet, le volume de recombinaison  $V_r$  concentre 100 atomes [299] :  $V_r = 100 V_{at} = 1.18 \text{ nm}^3$ . Le rayon de recombinaison  $r_{il}$  est donc égal à 0.65 nm.

En déterminant la densité de boucles à saturation dans l'échantillon irradié, à différentes températures, il a été possible de déterminer l'équation de la courbe présentée en Fig. 163 dont la pente  $P_i$  donne accès à l'énergie de migration des interstitiels.

<sup>12</sup> Il est admis que les boucles de dislocation observées ici sont de type <100> étant donné que sous irradiation aux ions à 400°C (et au-delà, chapitre 1), elles sont majoritaires.

<sup>13</sup> Cette grandeur a été calculée en prenant un paramètre de maille  $a_0 = 0.287 \text{ nm}$ .



**Figure 163 :** Courbe présentant l'évolution de la densité à saturation de boucles de dislocation (en cm<sup>-3</sup>), en échelle logarithmique, en fonction de l'inverse de la température (en K<sup>-1</sup>), dans l'échantillon Fe3%Ni irradié aux électrons de 1 MeV, à un flux de  $1.5 \times 10^{-4}$  dpa.s<sup>-1</sup>.

Ainsi, l'énergie de migration des auto-interstitiels est de 1.98 eV. Le facteur pré-exponentiel de coefficient de diffusion des interstitiels  $D_{oi}$  est égal à  $472.3 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ .

Le facteur pré-exponentiel de coefficient de diffusion des interstitiels  $D_{oi}$  est généralement pris égal à  $\mu \times a^2$ , avec  $\mu = 8.2 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ . En maintenant cette valeur, l'énergie de migration des auto-interstitiels devient égale à  $1.49 \text{ eV}$ .

La valeur d'énergie de migration déterminée expérimentalement étant bien plus élevée que la valeur attendue ( $\sim 0.9 \text{ eV}$ ) [6], c'est cette seconde valeur qui a été choisie, par défaut, comme paramètre d'entrée dans la calibration du modèle CRESCENDO.

**Lors de la calibration du modèle CRESCENDO, si certaines des valeurs déterminées expérimentalement ou choisies en fonction des informations récoltées à partir de la littérature s'avèrent être aberrantes, les paramètres concernés seront donc des paramètres d'ajustement. Il est donc possible que les énergies de migration des lacunes et des interstitiels données dans cette annexe soient modifiées.**





**Titre :** Effets du flux d'irradiation sur la formation de nano-défauts dans des alliages ferritiques Fe-Ni et Fe-Mn

**Mots clés :** Effet de flux, transférabilité ion-neutron, alliages ferritiques, transformation de phases, microstructure

**Résumé :** La fragilisation des aciers de cuve des réacteurs nucléaires sous irradiation aux neutrons est le facteur limitant la durée de vie des centrales nucléaires françaises. Ceci est dû au mouvement des dislocations qui se trouve être entravé par des amas de Cu, P, Si, Mn et Ni. Plus particulièrement, les amas induits de Mn et de Ni sont à l'origine d'un durcissement significatif à forte dose. Afin de prédire la dégradation des propriétés mécaniques, les expériences sont généralement réalisées à l'aide d'accélérateurs de particules. Cependant, les flux d'irradiation atteints sont compris entre  $10^{-4}$  et  $10^{-6}$  dpa/s, tandis qu'il est limité à  $10^{-10}$  dpa.s<sup>-1</sup> dans les réacteurs de puissance actuels. Ce point est essentiel étant donné que le dommage d'irradiation dépend du flux de particules incidentes. La transférabilité ion/neutron constitue donc la problématique centrale. Celle-ci a été étudiée dans les alliages austénitiques seulement. Ce travail de thèse se propose donc d'étudier, dans des alliages ferritiques, l'effet du flux d'irradiation sur l'endommagement dans deux alliages différents : le Fe-Ni et le Fe-Mn, dans le but d'évaluer également l'effet de chaque soluté sur la microstructure obtenue après irradiation.

Les alliages ont été analysés expérimentalement par Microscopie Electronique en Transmission (TEM), Microscopie Electronique à Balayage par Transmission (STEM) couplée à l'Analyse Dispersive en Energie des Rayons-X (EDS) et à la Spectroscopie de Perte d'énergie des Electrons (EELS), ainsi que par Sonde Atomique Tomographique (APT).

Les irradiations ont été réalisées avec des ions Fe<sup>3+</sup> de 2 MeV et des ions Fe<sup>9+</sup> de 27 MeV, à 400°C, à des taux de dommage de  $10^{-4}$  et  $10^{-6}$  dpa.s<sup>-1</sup> respectivement, jusqu'à un même dommage de 1.2 dpa.

Les résultats obtenus montrent que le Ni et le Mn ont des comportements sous irradiation très différents en termes de nature de nano-défauts créés.

Des irradiations aux particules légères ont également été réalisées de manière à apprécier l'effet des cascades de déplacement.

Enfin, une irradiation séquentielle, en deux étapes, a été effectuée à l'aide d'ions Fe<sup>9+</sup> à température ambiante, puis de protons à 400°C, dans le but d'isoler la contribution au durcissement des amas de défauts ponctuels de celle des zones enrichies en soluté.

**Title :** Irradiation flux effects on the formation of nanometric defects in Fe-Ni and Fe-Mn ferritic alloys

**Keywords :** Flux effects, ion-neutron transferability, ferritic alloys, phase transformation, microstructure

**Abstract:** Reactor pressure vessel (RPV) steel embrittlement under neutron irradiation is the main lifetime limiting factor of nuclear reactors. This is due to the impeding of dislocation glide by nanometric clusters composed of Cu, P, Si, Mn and Ni. More specifically, radiation induced Mn and Ni enriched clusters cause a significant hardening at high dose. To predict this change in mechanical properties, particle accelerator based experiments are conducted. However, the achieved flux ranges between  $10^{-4}$  and  $10^{-6}$  dpa.s<sup>-1</sup>, whereas it is limited to  $10^{-10}$  dpa.s<sup>-1</sup> in modern nuclear power technologies. This point is of high importance since radiation damage highly depends on irradiation flux. The reproducibility ion-neutron is thus the key point. It has been studied in austenitic steels but little is known regarding any dose rate dependence in ferritic alloys. Therefore, this thesis focuses on the effect of ion fluxes on radiation damage in two different alloys: Fe-Ni and Fe-Mn in order to investigate, additionally, the effects of each solute on the microstructure after irradiation.

The alloys were experimentally investigated using conventional Transmission Electron Microscopy, Scanning Transmission Electron Microscopy coupled to Energy Dispersive X-ray Spectroscopy and Electron Energy Loss Spectroscopy and by Atom Probe Tomography.

Irradiations were performed with 2 MeV Fe<sup>3+</sup> ions and 27 MeV Fe<sup>9+</sup> ions at 400°C at a nominal damage rate of  $10^{-4}$  and  $10^{-6}$  dpa.s<sup>-1</sup> respectively, up to a nominal displacement damage of 1.2 dpa. The detailed analysis shows that Ni and Mn behave in a very different way in terms of nano-defects formed under irradiation.

Besides, light particle irradiations were also performed in order to ascertain the cascade effects.

Finally, a two-series irradiation was carried out using Fe ions at room temperature and protons at 400°C, to isolate the contribution of point defect clusters to hardening from that of solute enriched zones.