



HAL
open science

Effet de la structure des joints de grains sur le phénomène de ségrégation induite par irradiation aux ions lourds dans un alliage Fe-13Cr

Quentin Barrès

► **To cite this version:**

Quentin Barrès. Effet de la structure des joints de grains sur le phénomène de ségrégation induite par irradiation aux ions lourds dans un alliage Fe-13Cr. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Normandie Université, 2020. Français. NNT : 2020NORMR072 . tel-03162839

HAL Id: tel-03162839

<https://theses.hal.science/tel-03162839>

Submitted on 8 Mar 2021

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.



Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité Physique

Préparée au sein de l'Université de Rouen Normandie

Effet de la structure des joints de grains sur le phénomène de ségrégation induite par irradiation aux ions lourds dans un alliage Fe-13Cr

Présentée et soutenue par
Quentin Barrès

Thèse soutenue publiquement le 19 Novembre 2020
devant le jury composé de

| | | |
|-------------------------------------|---|---------------------|
| M ^{me} . Brigitte DECAMPS | Directrice de Recherche CNRS Université Paris Sud (UMR 8609) | Présidente |
| M. Lorenzo MALERBA | Professeur chercheur / CIEMAT | Rapporteur |
| M ^{me} . Anna FRACZKIEWICZ | Directrice de Recherche/ Ecole des Mines de Saint Etienne | Rapporteuse |
| M ^{me} . Cristelle PAREIGE | Professeur / GPM – Université de Rouen Normandie | Directrice de thèse |
| M. Olivier TISSOT | Ingénieur de recherche / CEA Saclay | Encadrant |

Thèse dirigée par Cristelle Pareige (UMR 6634 - Université de Rouen Normandie)



Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives (CEA) de Saclay et plus particulièrement au Service de Recherches Appliquée (SRMA) au sein du Département des Matériaux pour le Nucléaire (DMN). A ce titre, je souhaite remercier monsieur Philippe Chapelot et madame Laurence Portier pour leur accueil dans les locaux du DMN et du SRMA. Je remercie également monsieur Jean Henry chef du Laboratoire d'Analyse Microstructurale des Matériaux (LA2M) qui m'a permis de travailler dans de bonnes conditions sur des équipements de pointe. Cette thèse était soutenue par le projet RMATE et c'est pourquoi je remercie Christophe Gallet.

Je remercie Cristelle Pareige, ma directrice de thèse au GPM, qui a suivie d'un œil aguerri le bon déroulement de ce travail de thèse tout au long de ces trois ans. Je tiens également à remercier chaleureusement Olivier Tissot qui m'a encadré au quotidien, merci pour ton investissement, tes conseils et ta rigueur qui m'ont permis de murir scientifiquement tout au long de ce projet. Côté SRMP j'ai été encadré par Estelle Meslin, je le remercie pour son esprit d'initiative et sa bienveillance.

Je tiens également à remercier l'équipe de la sonde atomique tomographie Isabelle Mouton, pour ses encouragements perpétuels, ainsi que Coraline Hossepied veillant à la bonne santé de cet équipement si précieux (la gardienne du phare). Je remercie Frédéric Soisson, pour son implication et sa pédagogie, ainsi que pour la réalisation de simulation AKMC. Merci à Benoit Arnal pour sa disponibilité et ces heures d'échanges devant le FIB.

Je remercie également tous les doctorants, techniciens et ingénieurs du LA2M pour leur soutien et leur bienveillance. Je remercie particulièrement Françoise Barcelo et Bertrand Sicaud sur qui j'ai fait pleuvoir bon nombre de questions sur la thématique des joints de grains. J'ai également une pensée pour mes collègues du LC2M, Guillaume, Florent, Louis, JL et JP pour leurs encouragements et pour avoir écouté mes histoire d'atomes qui volent.

Je profite de cette occasion pour remercier d'anciens collègues qui ont fortement participé à mon parcours professionnel. Je remercie Matthieu Le Saux pour son encadrement durant mon apprentissage avec qui ça a été un plaisir d'apprendre et de travailler. Je remercie également mes collègues de l'Onera : Didier, Denis, Pierre, Catherine et Nicolas.

Je souhaite enfin remercier ma famille et mes amis pour leur soutien durant ces trois ans, je sais que l'objectif vous paraissait flou mais bon vous le savez « les joints de grains c'est rigolo ! ». Marie, je ne saurais exprimer ma gratitude pour ton soutien de cette aventure et tous ces merveilleux événements traversé ensemble. Arthur, une pensée particulière pour toi, merci de m'avoir laissé dormir la nuit, de me vider l'esprit une fois rentré à la maison et pour tous ces moments de bonheur.

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Remerciements | 3 |
| Table des matières | 4 |
| Introduction | 9 |
| Références bibliographiques | 12 |
| Chapitre 1 : Etat de l'art | 13 |
| I. Description et étude des joints de grains | 13 |
| 1. Description des cinq degrés de liberté du joint de grains..... | 13 |
| 2. Joints de grains faiblement désorientés | 15 |
| 3. Joints de grains fortement désorientés | 16 |
| 4. Réseau et joint de grains de coïncidence (CSL) | 17 |
| 5. Structure et énergie des joints de grains | 18 |
| 6. Ségrégation d'équilibre..... | 20 |
| II. Principe et effets de l'irradiation | 23 |
| 1. Création des défauts induits par l'irradiation | 23 |
| 2. Propriétés des défauts..... | 26 |
| a. Les lacunes..... | 26 |
| b. Les interstitiels et les dumbbells..... | 29 |
| 3. Ségrégation induite par irradiation..... | 32 |
| a. Les mécanismes participant à la SII..... | 32 |
| b. Les facteurs influençant la SII | 33 |
| c. Effet de la SII sur les propriétés des matériaux..... | 39 |
| III. Les alliages Fer – Chrome | 40 |
| 1. Diagramme de phase Fe-Cr | 40 |
| 2. Impact des propriétés magnétiques sur la limite de solubilité α/α' | 41 |
| 3. Ségrégation du chrome aux joints de grains sous irradiation | 43 |
| a. Ségrégation avant irradiation..... | 43 |
| b. Ségrégation induite par irradiation..... | 44 |
| Références bibliographiques | 47 |
| Chapitre 2 : Matériau et techniques expérimentales | 55 |
| I. Alliage Fe-Cr | 55 |
| II. Plateforme d'irradiation aux ions - JANNuS Saclay | 57 |
| 1. Présentation de la plate-forme JANNuS Saclay..... | 57 |
| 2. Choix des conditions d'irradiations | 58 |
| III. Préparation d'échantillon par polissage ionique | 61 |
| 1. Principe..... | 62 |
| 2. Préparation de pointes pour la sonde atomique tomographique | 63 |
| IV. Diffraction aux électrons | 65 |
| 1. Interaction électron matière | 65 |
| 2. Rétrodiffusion des électrons incidents..... | 66 |
| 3. Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) | 67 |
| 4. Diffraction des électrons rétrodiffusés transmis (TKD) | 71 |
| V. Sonde atomique tomographique | 73 |
| 1. Evaporation par effet de champ | 74 |
| 2. Evaporation contrôlée par impulsion | 75 |
| 3. Spectromètre de masse à temps de vol..... | 76 |
| a. Principe | 76 |
| b. Recouvrement isotopique | 77 |
| c. Résolution en masse | 78 |
| 4. Détecteur d'ions..... | 79 |
| a. Principe | 79 |
| b. Résolution spatiale | 80 |
| c. Rendement de détection | 80 |
| 5. Reconstruction..... | 80 |

| | | |
|------------|---|-----------|
| a. | Principe de reconstruction | 80 |
| d. | Artefacts..... | 82 |
| 6. | Quantification de la ségrégation au joint de grains | 84 |
| VI. | Le microscope électronique en transmission | 86 |
| 1. | Principe..... | 86 |
| 2. | Caractérisations réalisées au MET..... | 87 |
| a. | Identification des dislocations | 88 |
| b. | Mesure d'épaisseur | 88 |
| c. | Quantification chimique par émission de rayonnement X | 89 |
| | Références bibliographiques | 91 |

Chapitre 3 : Démarche de préparation d'échantillon et d'analyse de joints de grains d'un alliage Fe-13%Cr à la sonde atomique tomographique

| | | |
|-------------|--|------------|
| I. | Choix du joint de grains..... | 95 |
| 1. | Choix du critère d'identification des joints de grains à partir des données EBSD | 95 |
| 2. | Sélection d'un joint de grains sur critère géométrique | 98 |
| 3. | Sélection des joints de grains et stockage des prélèvements..... | 100 |
| II. | Mise en place du TKD | 101 |
| 1. | Choix du support échantillon | 101 |
| 2. | Incertitude de mesure | 104 |
| 3. | Répétabilité de la structure des joints de grains..... | 105 |
| III. | Analyses de joint de grains à la SAT..... | 107 |
| 1. | Changement de mode de sollicitation en SAT | 107 |
| 2. | Choix de la puissance laser à appliquer au Fe-13%Cr | 107 |
| 3. | Visualisation du passage du joint de grains lors d'analyse SAT | 111 |
| | Références bibliographiques | 116 |

Chapitre 4 : Caractérisation de la ségrégation induite par irradiation

| | | |
|-------------|---|------------|
| I. | Joints de grains faiblement et fortement désorientés..... | 119 |
| 1. | Joint de grains faiblement désorienté..... | 120 |
| a. | Ségrégation avant irradiation..... | 120 |
| b. | Ségrégation après irradiation | 126 |
| 2. | Joint de grains fortement désorienté | 130 |
| a. | Ségrégation avant irradiation d'un échantillon traité thermiquement 8h à 450 °C | 130 |
| b. | Ségrégation après irradiation | 131 |
| II. | Joint de grains de coïncidence $\Sigma 3$..... | 134 |
| 1. | Premier joint de grains $\Sigma 3$ | 134 |
| a. | Joint de grains $\Sigma 3-1$ avant irradiation | 134 |
| b. | Joint de grains $\Sigma 3-1$ après irradiation | 135 |
| 2. | Second joint de grains $\Sigma 3$ | 143 |
| a. | Joint de grains $\Sigma 3-2$ avant irradiation | 143 |
| b. | Joint de grains $\Sigma 3-2$ après irradiation | 144 |
| III. | Défauts d'irradiation..... | 149 |
| IV. | Synthèse..... | 154 |
| | Références bibliographiques | 161 |

Chapitre 5 : Simulations de ségrégation et de précipitation induite par l'irradiation dans un alliage Fe-Cr

| | | |
|-------------|--|------------|
| I. | Le couplage de flux | 165 |
| 1. | Présentation du modèle..... | 165 |
| 2. | Modification du modèle..... | 167 |
| II. | Les résultats de simulation | 168 |
| 1. | Effet de température et de la dose | 168 |
| 2. | Effet de longueur de boîte | 171 |
| 3. | Effet de structure du puits..... | 173 |
| 4. | Effet de mélange balistique | 176 |
| III. | Conclusion | 177 |
| | Références bibliographiques | 179 |

Conclusion et perspectives.....

| | |
|---|------------|
| <i>Références bibliographiques</i> | 182 |
| Annexe 1 : Etude de la fluctuation des cinq degrés de liberté sur les données TKD | 183 |
| Annexe 2 : Calcul des composantes de flexion et de torsion d'un joint de grains à partir des 5 degrés de liberté | 186 |
| Résumé | 188 |
| Abstract | 189 |

Glossaire

AKMC : Atomic Kinetic Monte Carlo

BF : Bright Field

CC : cubique centré

CFC : cubique à faces centrées

CSL : Coincidence Site Lattice

DF : Dark Field

DFT : Density Functional Theory

DM : Dynamique Moléculaire

EBSD : Electron BackScatter Diffraction

EDX : Energy Dispersive X-Ray

EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy

F/M : aciers Ferritiques / Martensitiques

FEG : Field Emission Gun

FIB : Focus Ion Beam

GDMS : Glow Discharge Mass Spectrometry

GIS : Gaz Injection System

HAADF : High-Angle Annular Dark-Field

IPF : Inverse Pole Figure

JANNuS : Joint Accelerators for Nano-science and Nuclear Simulation

LEAP : Local Electrode Atom Probe

MEB : Microscope Electronique à Balayage

MET : Microscope Electronique en Transmission

METHR : Microscope Electronique en Transmission Haute Résolution

ODS : Oxide Dispersion-Strengthened alloy

PAGB : prior-austenitic grain boundary

PKA : Primary Knock-on Atom

SAT : Sonde Atomique Tomographique

SFR : Sodium-cooled Fast Reactor

SII : Ségrégation Induite par Irradiation

STEM : Scanning Transmission Electron Microscope

TKD : Transmission Kikuchi Diffraction

Introduction

Une nouvelle génération de réacteur nucléaire est à l'étude pour un déploiement qui était prévu à l'horizon 2050 en France (GEN IV) [1]. Avec l'arrêt du projet Astrid, un réacteur de démonstration aux neutrons rapides refroidi au sodium (SFR), le déploiement de ce type de réacteur pour la production d'énergie civile semble reporté à la fin du siècle. Mais des projets de recherche continuent d'étudier les matériaux qui composeront ces réacteurs. Ces nouveaux réacteurs induisent des conditions de fonctionnement plus drastique que les générations actuelles, en terme de température et de dose d'irradiation. Ceci implique de trouver des matériaux résistants à ces contraintes. Dans le cadre des matériaux de structure et de gainage, les aciers ferritique/martensitiques (F/M) sont de bons candidats grâce à leurs propriétés face aux sollicitations mécaniques, thermiques ainsi que face à l'environnement [2]. Toutefois sous flux d'irradiation la microstructure de ces matériaux est modifiée, par différents phénomènes induits, en particulier la ségrégation hors équilibre [3–5]. Lors de l'irradiation, une surconcentration de défauts ponctuels est créée. Ces défauts hors équilibre diffusent vers les puits pour s'annihiler et ainsi diminuer l'énergie du système. Cette diffusion de lacunes ou d'interstitiels ne peut se faire sans un déplacement d'atomes entraînant la ségrégation d'espèces chimiques, ce phénomène est appelé Ségrégation Induite par Irradiation (SII). La SII se produit sur tous les puits de défauts présents dans un matériau (dislocations, boucles de dislocation, cavité, joints de grains...). Ces modifications induisent des diminutions des propriétés macroscopiques du matériau, participant, par exemple, au mécanisme de corrosion sous contraintes pouvant provoquer la rupture prématurée du matériau [6].

Ce phénomène de ségrégation induite par irradiation a déjà fait l'objet d'études parues dans la littérature. Lu et al [7] ont réalisé en 2008 un travail de synthèse des analyses menées dans le passé afin de quantifier la SII aux joints de grains en fonction des conditions expérimentales. L'objectif de ce travail était de comparer ces résultats afin d'extraire une tendance. Il en ressort qu'un trop grand nombre de paramètres expérimentaux influence le phénomène de SII. Ces paramètres peuvent être regroupés en deux catégories, les paramètres liés au matériau étudié tels que la composition de l'alliage en chrome ainsi que la présence et la teneur d'autres éléments d'alliage. Des études sont menées sur des matériaux modèles afin de comprendre les mécanismes de base alors que d'autres études sont réalisées sur des alliages industriels afin d'observer la réponse du matériau utilisé en centrale face à cette sollicitation. Les paramètres d'irradiation ont également un rôle prépondérant, température, flux, dose d'irradiation et particules, sont autant de paramètres qui influencent la ségrégation. D'où la nécessité de réaliser des études paramétriques afin de comprendre l'influence de chacun de ces paramètres.

C'est dans cette dynamique que Wharry et Was [8,9] ont réalisé une étude paramétrique de l'effet de la température, de la dose et de la composition de la matrice en chrome sur la SII aux joints de grains. Des analyses en MET-EDX ont été réalisées sur des alliages industriels (T91, HT9 et HCM12A) ainsi que sur un alliage binaire Fe-9Cr dans le cadre d'irradiation aux protons à 2 MeV. Ces études ont permis de montrer que la température joue un rôle essentiel dans l'activation des mécanismes de ségrégation. Deux mécanismes sont en compétition, l'effet d'entraînement des interstitiels provoquant un enrichissement en chrome à basse température et l'effet Kirkendall inverse induisant un appauvrissement en chrome à plus haute température. Les résultats présentés sur l'effet de la dose et de la composition en chrome de la matrice sur la SII semble davantage influencée par la présence des éléments mineurs, ce qui justifie l'emploi d'alliage modèle. D'autre part, les cinq degrés de liberté caractérisant la structure des joints de grains analysés n'ont pas été identifiés.

Hu & al. [10] ont étudié des joints de grains dans un alliage Fe-15Cr irradié aux ions. Trois joints de grains ont été caractérisés avant et après irradiation à la sonde atomique tomographique (SAT). Cette étude a permis de mettre en évidence l'effet de la ségrégation induite par irradiation au joint de grains avec un pic d'enrichissement sur le plan du joint de grains et des zones appauvries de part et d'autre de ce dernier. Ce phénomène crée un profil en W caractéristique de l'irradiation. De plus, le niveau d'enrichissement de chaque joint de grains est différent, ce qui met en évidence l'effet de la structure du joint de grains sur le phénomène de ségrégation. Il a également été démontré qu'il existe une co-ségrégation du chrome et du carbone au joint de grains. Toutefois, la structure des joints de grains n'a pas été totalement caractérisée. L'alliage analysé possède une concentration en chrome qui le place dans le domaine biphasé α/α' . La présence de précipité de phase α' peut induire une compétition entre les puits à savoir, les joints de grains et les interfaces des précipités α' . D'autre part les analyses ont été réalisées dans une zone d'implantation des interstitiels injectés, induit par l'irradiation à deux énergies, ce qui a pour effet d'accroître localement la densité de défauts pouvant former des amas de boucles de dislocations. Ces défauts n'ont pas fait l'objet de caractérisation, leur forte densité induit également une compétition de puits avec les joints de grains.

Les précédentes études réalisées sur le sujet ont permis de mettre en évidence une gamme d'activation du phénomène de SII en couplant température et flux d'irradiation [5]. Il a été démontré qu'un grand nombre de variables liées au matériau, aux conditions d'irradiation et à la structure du joint de grains, ont un effet sur l'amplitude du phénomène de ségrégation. Cependant, il n'existe pas d'étude paramétrique permettant de découpler l'effet de la structure du joint de grains entièrement caractérisé sur le phénomène de SII. C'est ce qui justifie cette étude. Elle consiste à caractériser l'effet de la structure du joint de grains caractérisé par ses 5 degrés de liberté sur le phénomène de ségrégation induite par irradiation dans un alliage modèle Fe-13Cr.

La démarche a consisté dans un premier temps à mettre en place une procédure permettant de sélectionner, de prélever et d'analyser un joint de grains à la SAT. La sélection du joint de grains se fait à partir des cartographies d'orientation obtenues par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) dans un microscope électronique à balayage (MEB). Un critère de sélection est ensuite employé afin d'identifier les différents joints de grains présents à la surface de l'échantillon à partir de l'axe et de l'angle de désorientation. Ensuite une première partie du joint de grains est prélevée dans un MEB équipé d'une colonne ionique (FIB) afin de conserver une partie du joint de grains à l'état de référence. Une seconde partie du même joint de grains sera prélevée après irradiation permettant ainsi de s'affranchir de l'effet de la structure sur les analyses comparant des joints de grains avant et après irradiation. Afin de compléter la caractérisation du joint de grains par l'obtention des normales au plan, la mise en place d'une seconde technique de diffraction est nécessaire. Il s'agit de la diffraction des électrons transmis (TKD) au travers de la pointe de SAT dans le FIB. La mise en place de cette technique a nécessité un long travail de développement. Une fois la technique mise en place, celle-ci permet également de visualiser la position du joint de grains dans la pointes au court des étapes d'usinage de l'échantillon. Une fois le procédé de préparation des pointes contenant un joint de grains maîtrisé, une étude de l'effet de la puissance laser en SAT lors de l'évaporation des atomes de la pointe a été menée afin d'optimiser les conditions d'évaporation à la SAT. L'ensemble de ces travaux sont présentés dans le Chapitre 3.

Une fois la procédure d'analyse maîtrisée, le mode opératoire a été employé à la caractérisation de différents joints de grains. La ségrégation en chrome et en carbone a été quantifiée sur un joint de grains faiblement désorienté avant et après irradiation. Le cas des joints de grains fortement désorienté a également été étudié. Une première analyse a été menée sur un échantillon traité thermiquement afin de pouvoir dissocier la ségrégation thermique de la SII. Un second joint de grains

fortement désorienté, d'une structure différente du précédent, a été étudié à l'état irradié. L'état de référence avant irradiation est manquant dans ce cas. A partir de ces analyses, la différence de ségrégation induite par la différence de structure entre joint de grains faiblement et fortement désorienté pourra être observé. Afin d'aller plus loin dans la caractérisation des effets de la structure du joint de grains sur la SII, l'influence de la variation des normales au plan du joint de grains a été évaluée par l'étude de deux joints de grains $\Sigma 3$ dans leur état avant et après irradiation. Dans le cas des analyses menées sur les joints de grains $\Sigma 3$, des lames minces ont été préparées afin de confronter les quantifications obtenues à la SAT aux observations réalisées par MET-EDX. Une étude des défauts d'irradiation a également été menée sur ces lames minces. Afin d'améliorer la représentativité des volumes analysés en SAT, les analyses ont été doublées ou triplées pour chaque condition. Le Chapitre 4 sera consacré à la présentation de l'ensemble de ces travaux.

Ayant fait le choix de travailler sur des matériaux modèles Fe-Cr afin de comprendre les mécanismes de base de la SII, une collaboration avec Frédéric Soisson a pu être menée durant ce travail de thèse. Le but de cette collaboration est de confronter les résultats expérimentaux présentés dans le Chapitre 4 aux simulations Monte-Carlo réalisées au SRMP. Ces simulations ont pour objectif de reproduire les tendances observées dans la littérature en faisant varier la température, avec le même taux de dommage que dans nos irradiations. Afin de reproduire une variation de densité de puits, des variations de longueur de boîtes sont réalisées permettant d'expliquer l'amplitude du pic de composition au joint de grains. L'effet de la structure du joint de grains est également testé en représentant le joint de grains soit comme un puits plan soit comme une succession de dislocation à l'image des joints de grains faiblement désorientés. Cette confrontation entre expérimentation et simulation permet de confirmer ou d'invalider des hypothèses en tenant compte des limites des simulations comme des techniques expérimentales. L'ensemble de ces discussions fera l'objet du Chapitre 5.

Cette introduction permet de présenter le contexte de l'étude, la problématique qui a motivé cette étude et la démarche scientifique mise en place pour tenter d'y répondre. Le premier chapitre qui suit cette introduction est dédié à une synthèse bibliographique des études précédemment menées sur ce sujet.

Références bibliographiques

- [1] P. Yvon, F. Carré, Structural materials challenges for advanced reactor systems, *Journal of Nuclear Materials*. 385 (2009) 217–222. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.11.026>.
- [2] R.L. Klueh, D.S. Gelles, S. Jitsukawa, A. Kimura, G.R. Odette, B. van der Schaaf, M. Victoria, Ferritic/martensitic steels – overview of recent results, *Journal of Nuclear Materials*. 307–311 (2002) 455–465. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(02\)01082-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(02)01082-6).
- [3] G. Was, *Fundamentals of Radiation Materials Science*, Springer, 2007.
- [4] P. Lejcek, *Grain Boundary Segregation in Metals*, Springer, 2010.
- [5] M. Nastar, F. Soisson, 1.18 - Radiation-Induced Segregation, in: R.J.M. Konings (Ed.), *Comprehensive Nuclear Materials*, Elsevier, Oxford, 2012: pp. 471–496. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00035-5>.
- [6] Z. Jiao, G.S. Was, Impact of localized deformation on IASCC in austenitic stainless steels, *Journal of Nuclear Materials*. 408 (2011) 246–256. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.10.087>.
- [7] Z. Lu, R.G. Faulkner, G. Was, B.D. Wirth, Irradiation-induced grain boundary chromium microchemistry in high alloy ferritic steels, *Scripta Materialia*. 58 (2008) 878–881. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.01.004>.
- [8] J.P. Wharry, G.S. Was, A systematic study of radiation-induced segregation in ferritic–martensitic alloys, *Journal of Nuclear Materials*. 442 (2013) 7–16. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.07.071>.
- [9] J.P. Wharry, G.S. Was, The mechanism of radiation-induced segregation in ferritic–martensitic alloys, *Acta Materialia*. 65 (2014) 42–55. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.09.049>.
- [10] R. Hu, G.D.W. Smith, E.A. Marquis, Effect of grain boundary orientation on radiation-induced segregation in a Fe–15.2at.% Cr alloy, *Acta Materialia*. 61 (2013) 3490–3498. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.02.043>.

Chapitre 1 : Etat de l'art

Ce premier chapitre a pour objectif de donner l'état de l'art sur la ségrégation induite par irradiation aux joints de grains d'alliages Fe-Cr. Ce chapitre permettra ainsi d'introduire l'objectif de ce travail de thèse.

La présentation des joints de grains fait l'objet de la première partie. Les différentes descriptions et classifications des joints y sont présentées. Perçu comme un défaut planaire dans le cristal, le joint de grains est décrit thermodynamiquement et caractérisé par une énergie d'interface. Les différents critères tentant de relier énergie et structure y sont rappelés. Les deux principaux modèles de ségrégation d'équilibre aux joints de grains sont présentés.

La seconde partie est consacrée au phénomène de ségrégation induite par l'irradiation. Les propriétés des défauts libres de migrer dans un alliage FeCr seront présentées ainsi que les deux mécanismes liant ces derniers au phénomène de ségrégation. D'amplitude variable, la ségrégation est influencée par de nombreux paramètres qui seront décrits dans cette partie. Les effets de cette ségrégation sur des aciers seront illustrés.

Enfin, la troisième partie est consacrée aux alliages Fe-Cr ferritiques proches de la limite de solubilité α/α' , dans la gamme de concentration en chrome d'intérêt pour des applications dans le domaine du nucléaire. Une revue des différentes analyses réalisées sur joints de grains avant et après irradiation est présentée.

I. Description et étude des joints de grains

Les interfaces présentes dans un matériau sont le siège de nombreux phénomènes physiques et chimiques : corrosion, fissuration et ségrégation par exemple. Il en existe de différents types, les interfaces métal-oxyde, les joints de phases, les joints de grains... Dans cette première partie, les différents types de joints de grains sont décrits ainsi que certaines de leurs propriétés. Pouvant être considérés comme des défauts planaires, les joints de grains sont des frontières où deux grains se lient par accommodation des réseaux cristallins.

1. Description des cinq degrés de liberté du joint de grains

Un joint de grains est décrit par 5 degrés de liberté macroscopiques [1] (Figure 1) :

- un axe \mathbf{o} $[h,k,l]$ commun aux deux grains (2 degrés : un vecteur unitaire) ;
- un angle de rotation θ autour de l'axe commun qui permet de superposer les deux grains ;
- la normale au plan du joint de grains pouvant être définie dans le référentiel de chacun des grains $\mathbf{n}_1 (h_{n1}, k_{n1}, l_{n1})$ ou $\mathbf{n}_2 (h_{n2}, k_{n2}, l_{n2})$.

La notation $\theta^\circ [h,k,l], (h_{n1}, k_{n1}, l_{n1})$ permet de caractériser un joint de grains dans les trois dimensions de l'espace¹. Il n'est pas nécessaire de préciser systématiquement la seconde normale au plan car il est possible de la retrouver par le calcul. Avec cette notation, le joint de grains représenté sur la Figure 1 est décrit de la manière suivante : $53^\circ [001], (1_{n1}, 1_{n1}, 0_{n1}) / (5_{n2}, -1_{n2}, 0_{n2})$.

1 Dans le cas du réseau hexagonal (HCP), un 4^{ème} indice de Miller est nécessaire à la description

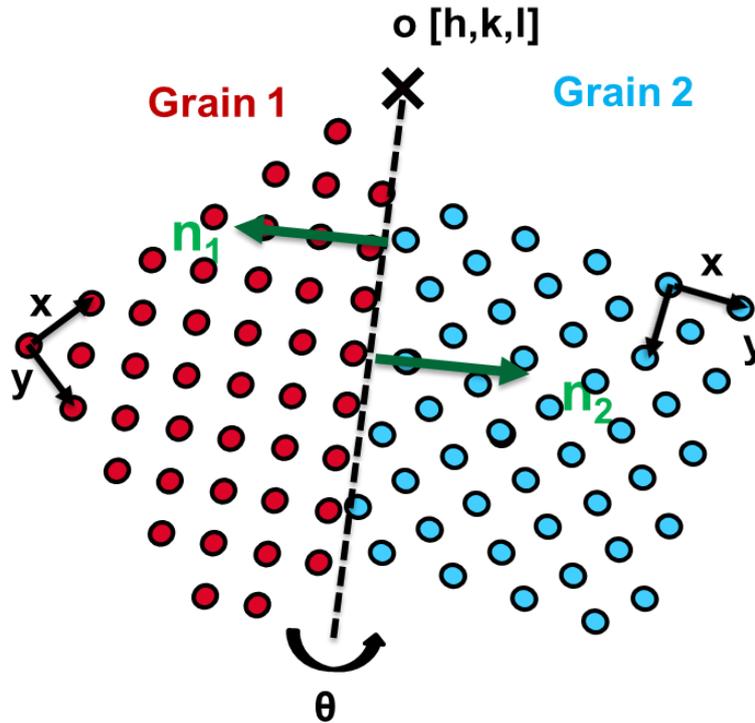


Figure 1 : Illustration des 5 degrés de liberté d'un joint de grains « aléatoire ».

Ces cinq degrés de liberté impliquent un grand nombre de structures possibles dans les polycristaux. C'est pourquoi différentes familles de joints de grains ont été créées afin de les classer en comparant leur structure.

En comparant l'axe de rotation \mathbf{o} et la normale au plan \mathbf{n} (Figure 2) il est possible de définir le caractère de flexion (tilt) si $\mathbf{o} \perp \mathbf{n}$ ou de torsion (twist) si $\mathbf{o} \parallel \mathbf{n}$. Dans le cas où le joint de grains présente une composante de flexion et de torsion on parlera de joint de grains mixte.

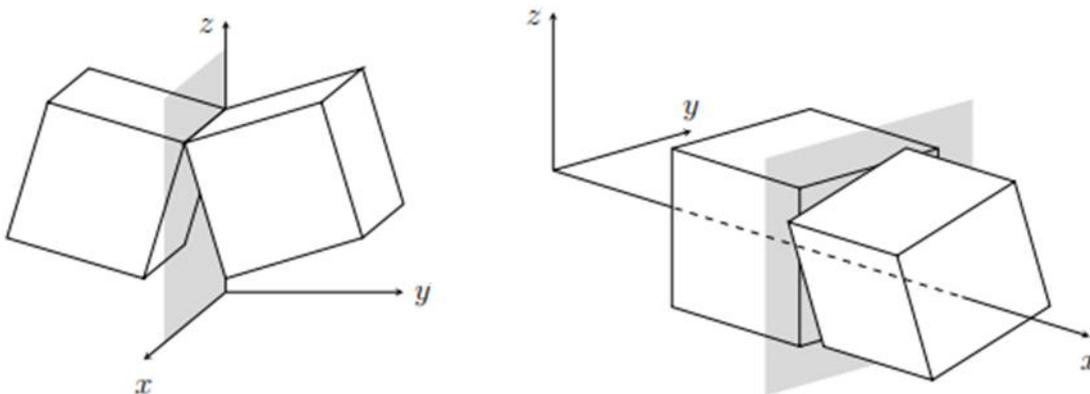


Figure 2 : Joint de flexion (à gauche) et joint de torsion (à droite), la direction x est dans la direction de l'axe de rotation \mathbf{o} et le plan grisé représente le plan du joint de grains [2].

En comparant les indices de Miller des normales aux plans \mathbf{n}_1 et \mathbf{n}_2 , il est possible de déterminer le caractère miroir du joint de grains [3]. Si les deux normales au plan sont égales $\mathbf{n}_1 = \mathbf{n}_2$, le joint de grains est symétrique et la notation peut être simplifiée avec des accolades $\theta^\circ[h,k,l], \{h_n, k_n, l_n\}$. Dans le cas contraire, on parle de joint de grains asymétrique.

Expérimentalement, dans les polycristaux, les joints de grains sont très majoritairement mixtes et asymétriques. Quelques exceptions existent comme le joint de macle. Les macles sont des joints de grains de flexion symétriques qui se forment par rotation d'une partie d'un cristal afin d'accommoder une contrainte mécanique. Dans le réseau cubique à faces centrées (cfc), les macles sont définies comme $60^\circ \langle 111 \rangle \{111\}$ (souvent notée $\Sigma 3_{\text{twin}}$).

Ces descriptions ne permettent pas de classer la majorité des joints de grains dans le cadre d'étude d'alliages conventionnels. Le dernier moyen de classer les joints de grains et le plus employé dans la littérature est d'utiliser l'angle de désorientation. Les joints de grains de faible désorientation puis ceux de forte désorientation seront donc évoqués dans les deux prochains paragraphes.

2. Joints de grains faiblement désorientés

Les joints de grains ayant un angle de désorientation θ inférieur à 15° environ [1,4] sont appelés joints de grains de « faible désorientation ». L'appellation « sous joint » est réservée aux joints de grains de faible désorientation formés par accommodation de dislocations suite à un écrouissage. Les joints de faible désorientation sont, eux, issus de la fabrication-solidification du matériau. La structure de ces joints de grains peut être décrite par le modèle du mur périodique de dislocations illustré par la Figure 3 [2,5,6]. Dans les joints de grains de flexion, la déformation est compensée par des dislocations coins (Figure 3.a), alors que pour les joints de torsion, ce sont des dislocations vis (Figure 3.b).

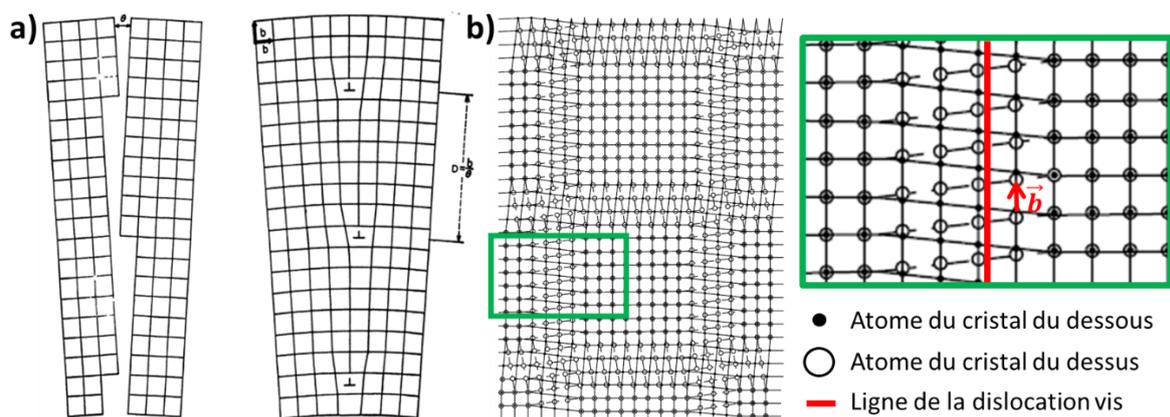


Figure 3 : Illustration de joints de grains de faible désorientation (a) de flexion, la déformation est compensée par des dislocations coins (notées \perp) [6], b) de torsion, la déformation est compensée par des dislocations vis [6].

La relation reliant l'angle de désorientation θ , le vecteur de Burgers \mathbf{b} et l'espacement entre dislocation D est la suivante (Eq.1):

$$\sin \frac{\theta}{2} = \frac{|\mathbf{b}|}{2D} \quad (\text{Eq.1})$$

Nous verrons dans la partie 5, consacrée à l'énergie des joints de grains, qu'il est possible de déterminer l'énergie des joints de grains faiblement désorientés à partir de l'équation ci-dessus.

La véracité de ce modèle du mur de dislocations a pu être observée expérimentalement notamment grâce à la sonde atomique tomographique (SAT) [7]. La Figure 4 présente un volume de SAT comprenant un joint grains de flexion faiblement désorienté. Des zones d'enrichissements périodiques sont visibles dans le plan du joint de grains. Ces enrichissements se font sur les dislocations formant le joint de grains.

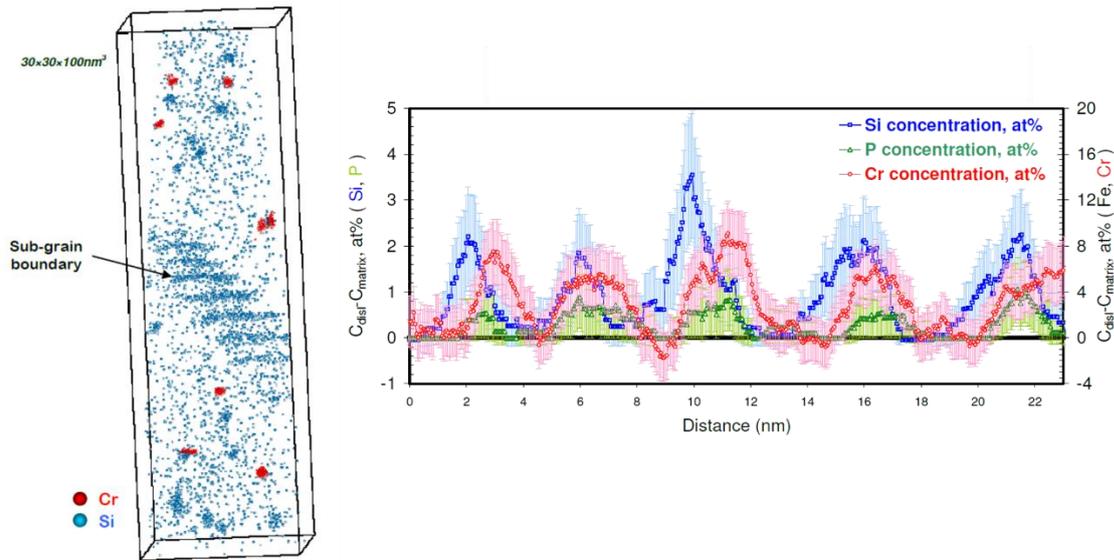


Figure 4 : Reconstruction 3D d'une pointe de SAT contenant un joint de grains de flexion de faible désorientation, mise en évidence du mur de dislocations par le profil de composition en Cr réalisé dans le plan du joint de grains, dans un alliage Fe-9Cr-Si irradié neutrons (300°C 0,6 dpa) [7].

Lorsque la désorientation des deux grains est plus importante, $\theta > 15^\circ$ environ, le modèle du mur de dislocations n'est plus applicable. En effet, la distance entre les dislocations diminue et leurs champs de contraintes se chevauchent, ne rentrant plus dans le cadre des hypothèses prises en compte dans le modèle du mur de dislocations.

3. Joints de grains fortement désorientés

Comme dit précédemment, le modèle du mur de dislocations se limite aux faibles angles de désorientation. Pour décrire un joint de grains fortement désorienté le modèle des unités structurales est employé. Ce modèle, présenté pour la première fois par Bishop & Chalmers (1968) [8] en deux dimensions, décrit l'arrangement atomique des joints de grains par une succession de motifs bien définis. Ce modèle est présenté en Figure 5.



Figure 5 : Exemples d'unités structurales (2D) proposées par Bishop & Chalmers [8].

Ce modèle est actuellement toujours employé [9]. Il a depuis évolué en généralisant ce modèle à tous les joints de grains symétriques et asymétriques [10–12]. Des unités structurales en trois dimensions sont maintenant proposées [13]. Ainsi, chaque joint de grains peut être représenté par une succession périodique d'unités structurales (Figure 6). L'unité structurale définit un motif périodique tout au long du joint de grains contenant un nombre d'atomes fini. Le plus petit motif pouvant décrire le joint de grains est appelé la période, noté entre deux barres verticales, par exemple $|A|$. Si la période est divisée en deux sous-périodes identiques ou non translatée dans le plan, la notation implique de les indiquer toutes deux séparées par un point, $|A.A|$.

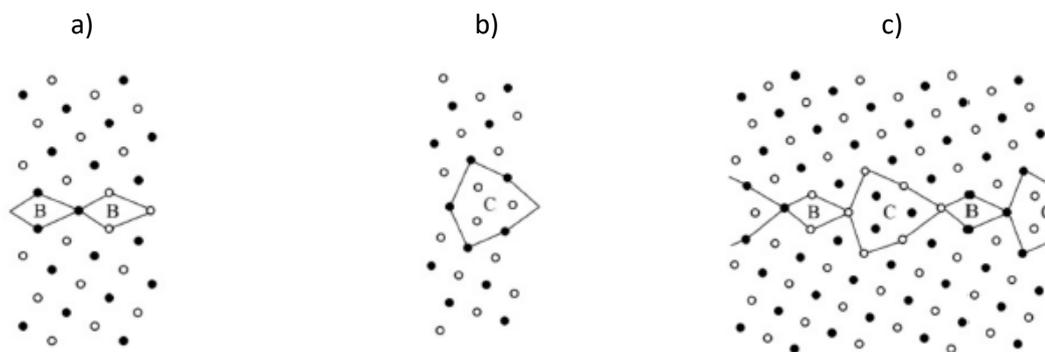


Figure 6 : Schémas de joints de grains de flexion selon l'axe de rotation $\langle 100 \rangle$ pour différents angles de désorientation, les points noirs et blancs représentent différents plans $\langle 100 \rangle$, a) désorientation de $36,87^\circ$ motif « |B.B| », b) désorientation de $53,13^\circ$ motif « |C| », c) désorientation de $46,40^\circ$ motif « |BC.BC| » [9].

Ce modèle a pu être validé par des observations expérimentales au microscope électronique en transmission par de l'imagerie haute résolution (METHR) permettant d'observer les colonnes atomiques. On peut voir sur la Figure 7 que l'organisation des colonnes atomiques observées expérimentalement forme des motifs qui coïncident avec ceux obtenus en simulation par dynamique moléculaire [14].

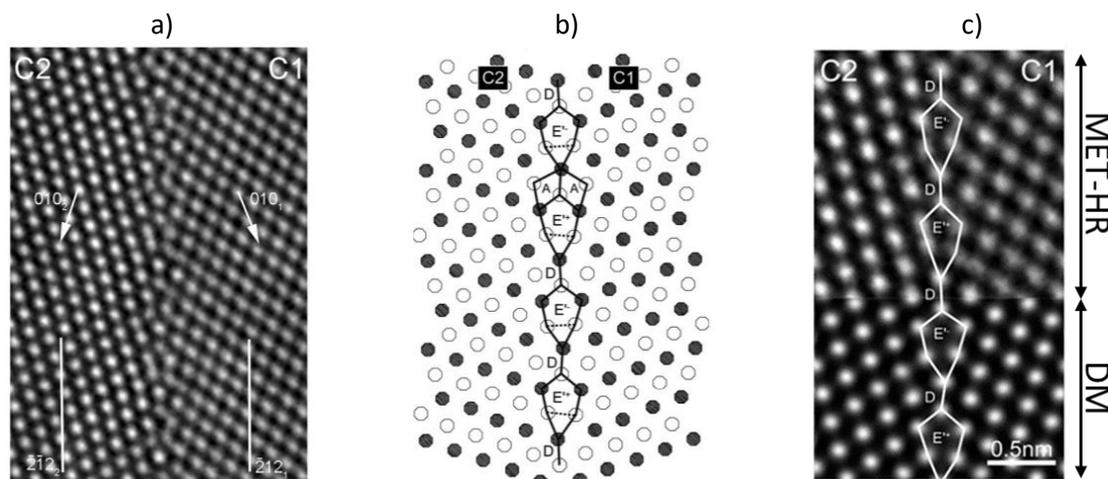


Figure 7 : Joint de grains symétrique proche de $\Sigma 9$ ($38,9^\circ \langle 110 \rangle$) dans le cuivre a) image haute résolution du joint de grains b) simulation de la structure $\Sigma 9$ par dynamique moléculaire, les lettres capitales définissent les unités employées pour définir ce joint de grains c) superposition de l'image haute résolution (en haut) et de la simulation DM (en bas) [14].

Une approche couramment utilisée dans l'étude des joints de grains de forte désorientation est celle du réseau de sites de coïncidence (CSL pour Coincidence Site Lattice). Ce réseau permet de visualiser les nœuds communs aux réseaux des deux grains. Les joints de grains ainsi formés sont dits spéciaux, nous y retrouvons par exemple la macle $\Sigma 3_{\text{twin}}$ du réseau CFC.

4. Réseau et joint de grains de coïncidence (CSL)

A partir de la superposition du réseau cristallin de chacun des grains, désorientés l'un par rapport à l'autre, une représentation du *complexe bicolore* (en considérant que chaque grain possède une couleur) est obtenue. La Figure 8 présente le complexe bicolore obtenu dans le cas de deux réseaux désorientés de 37° autour de l'axe $[100]$. Ce complexe ainsi créé permet de visualiser les symétries entre les nœuds du réseau cristallin de chaque grain (ronds bleus et jaunes). Le réseau CSL [15] est un cas particulier du réseau bicolore où sont présents des sites de coïncidence entre les deux réseaux (ronds verts).

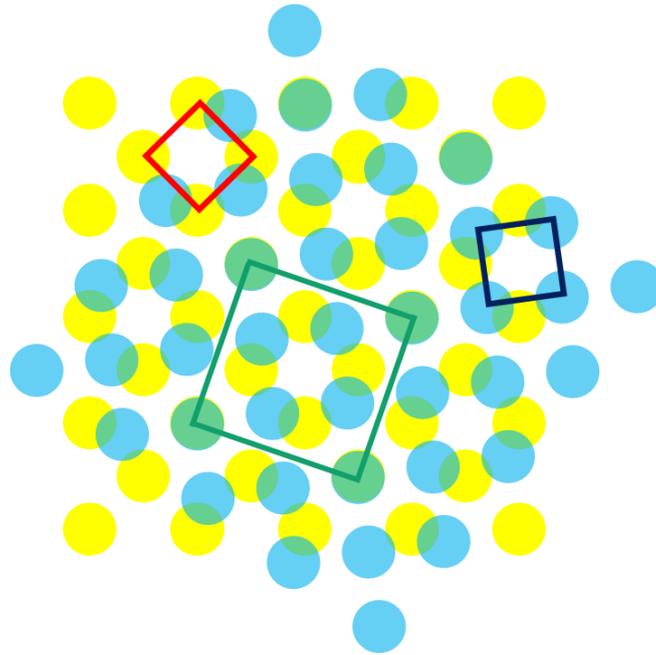


Figure 8 : Schéma d'un réseau CSL représentant une désorientation de 37° autour de l'axe [100] ($\Sigma 5$) : carrés rouge et bleu maille primitive de chacun des grains, carré vert maille de coïncidence entre les deux grains.

Bien que souvent représenté en 2D, le réseau CSL existe en 3D. Il est également important de noter que l'on parle de nœuds de coïncidence et non d'atomes. L'indice de coïncidence sigma, noté Σ , est utilisé afin de caractériser le réseau CSL, il est défini selon l'équation suivante (Eq.2) :

$$\Sigma = \frac{\text{Volumedelamailledecoincidence}}{\text{Volumedelamailleprimitiveducristal}} = \frac{1}{\text{densitédenoeudsencommuns}} \quad (\text{Eq.2})$$

Les joints de grains de coïncidence sont également définis par cet indice Σ . Les valeurs de sigma sont toujours impaires pour la symétrie cubique. Pour des valeurs de Σ supérieures à 11, il existe plusieurs solutions répondant à l'équation du Σ . Dans ce cas une lettre est ajoutée à la notation. Par exemple, il existe le $\Sigma 17a$ et le $\Sigma 17b$. La valeur du sigma représente l'inverse de la densité de sites de coïncidence. H. Mykura [16] a publié la liste des joints de grains Σ symétriques allant jusqu'à $\Sigma 101e$ en prenant en compte les 24 symétries du système cubique.

5. Structure et énergie des joints de grains

Les joints de grains sont des défauts omniprésents dans un grand nombre de matériaux cristallins. Avoir un critère permettant de faire le lien entre la structure cristalline de ce défaut et les propriétés étudiées (mécanique, corrosion, ségrégation...) serait un grand atout afin de prédire le comportement du joint de grains à différentes sollicitations. C'est l'objectif d'un domaine de recherche particulier : l'ingénierie des joints de grains [17].

Le joint de grains est un défaut planaire qui a un coût énergétique pour le système. A partir de variables thermodynamiques, il est possible de définir l'énergie d'un joint de grains par unité de surface notée « γ » exprimée en $\text{J}\cdot\text{nm}^{-2}$ (Eq.3):

$$\gamma = \frac{\partial G}{\partial A_{T,P,N_i}} \quad (\text{Eq.3})$$

Avec : G l'enthalpie libre, T la température, P la pression, N_i la quantité du composant i et A la surface du joint de grains.

L'énergie d'interface des joints de grains (E) varie également en fonction des cinq degrés de liberté car ils modifient l'arrangement atomique du joint de grains. Dans le cas d'une faible désorientation, le modèle du mur de dislocations est employé. Ce modèle permet de relier l'angle de désorientation au type et à la densité de dislocation constituant le joint de grains. A partir de l'Eq.1, l'approximation suivante est faite : $\sin(\theta/2) \approx \theta/2$. Il est alors possible d'obtenir l'énergie par unité de longueur de chaque dislocation constituant les joints de grains faiblement désorientés de flexion (Eq.4).

$$E_{coin} = \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{D}{r_0} + E_c \quad (\text{Eq.4})$$

Avec : μ le module de cisaillement, b le vecteur de Burger, ν le coefficient de Poisson, r_0 le rayon de la dislocation, E_c l'énergie de cœur de la dislocation et D la distance séparant deux dislocations [18,19].

Par ailleurs, pour tout type de dislocation l'équation suivante est applicable [6] :

$$E = E_0 \cdot \theta (A - \ln \theta) \quad (\text{Eq.5})$$

Avec : E_0 qui dépend de la distorsion élastique et A qui dépend de l'énergie de cœur de la dislocation.

Un grand nombre de simulations sont menées afin d'étudier les propriétés des joints de grains à partir de leurs degrés de liberté et de leur énergie. A partir de simulations réalisées en dynamique moléculaire, il est possible d'obtenir l'énergie de différents joints de grains. La Figure 9 présente l'énergie des joints de grains symétriques en fonction de l'angle de désorientation θ le long de l'axe $\langle 110 \rangle$ dans le fer- α . Cette figure montre qu'il n'y a pas de lien direct entre la désorientation du joint de grains et son énergie. Pour les forts niveaux énergétiques on parle de joints de grains généraux. Les minimums énergétiques représentent les joints de grains singuliers et les joints de grains entourant ces minimums sont appelés vicinaux [4,9]. Du fait de leur faible énergie, les joints de grains singuliers sont le lieu de changements de comportements particuliers à l'image du joint de grains $\Sigma 3$ (112) de faible énergie correspondant à la macle cohérente dans le réseau cubique centré (CC) [20].

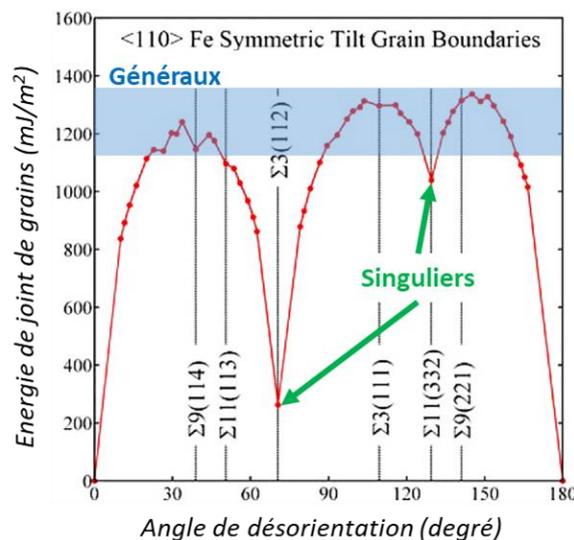


Figure 9 : Energie du joint de grains en fonction de l'angle de désorientation pour des joints de grains symétriques, résultats obtenus par DM dans le Fer- α [9].

La désorientation ne permettant pas d'identifier les joints de grains de faible énergie, différents critères macroscopiques ont été testés. Il s'agit de Σ décrivant la densité volumique de site de coïncidence dans un joint de grains, de Γ pour représenter la densité planaire de site de coïncidence et de la distance interplanaire d_{hkl} dans le plan du joint de grains. Sutton et Balluffi [21] ont testé ces critères en les comparant à des mesures expérimentales. Les mesures expérimentales d'énergie de joints de grains sont basées sur l'observation de jonctions triples au MET [22,23] en appliquant la relation d'équilibre de Herring (Eq.6) [24].

$$\frac{\gamma_1}{\sin\alpha_1} = \frac{\gamma_2}{\sin\alpha_2} = \frac{\gamma_3}{\sin\alpha_3} \quad (\text{Eq.6})$$

Cette relation permet de relier l'angle (α_n) entre chaque joint de grains formant la jonction triple à son énergie. Sutton et Balluffi [21] ont ainsi montré qu'il n'existe pas de moyen de prédire l'énergie d'un joint de grains à partir de ces paramètres macroscopiques (Σ, Γ, d_{hkl}), conclusion confirmée par Priester [4] et Lejcek [1]. En effet, des expériences permettant de valider et d'invalider chacun de ces critères sont présentes dans la littérature.

Le volume libre présent dans le joint de grains (donné par la densité atomique du joint de grains) est un critère cité dans la littérature comme pouvant être relié à l'énergie du joint [25]. Cette donnée n'est pas accessible expérimentalement et nécessite l'emploi d'outils de simulation numérique afin de la quantifier. La Figure 10 présente une synthèse de résultats illustrant une bonne corrélation entre l'énergie de joint de grains et le volume libre [26]. Ces résultats sont issus de calculs de structure électronique de type ab-initio sur des joints de grains de coïncidence symétriques [26,27].

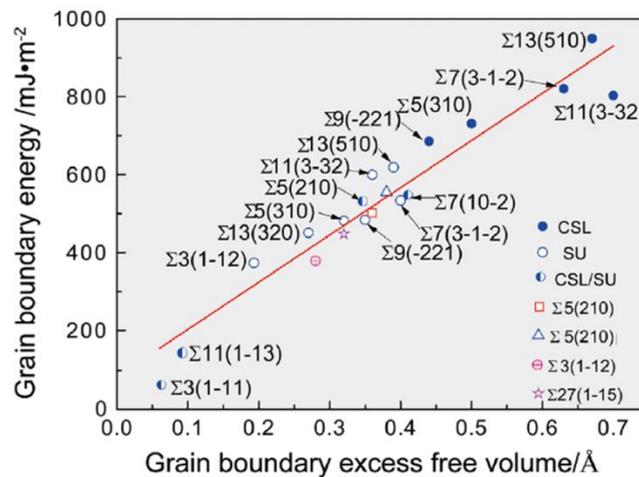


Figure 10 : Corrélation entre énergie de joints de grains et volume libre pour des joints de grains sigma simulés DFT dans l'aluminium [26].

6. Ségrégation d'équilibre

Le joint de grains est un défaut cristallin planaire avec lequel différentes espèces chimiques interagissent afin de réduire leurs coûts énergétiques. Ce phénomène induit alors de la ségrégation ou de la précipitation hétérogène.

Il existe une ségrégation d'équilibre, dite « naturelle », qui se produit dans tous les matériaux métalliques. Elle est principalement visible au niveau des joints de grains et a pour but de diminuer l'énergie du système. Cette ségrégation peut se produire afin de diminuer le nombre de défauts ponctuels, pour accommoder une différence de propriétés magnétiques ou afin de limiter un excès de

soluté dans la matrice. Cette fluctuation de composition chimique se produit à courte portée, sur une à deux distances interatomiques de chaque côté du joint de grains d'après la théorie [4].

Des modèles ont été développés afin d'expliquer la ségrégation d'équilibre [4]. Les deux principaux modèles thermodynamiques sont : l'isotherme d'adsorption de Gibbs et l'isotherme de ségrégation de Langmuir-McLean.

L'isotherme d'adsorption de Gibbs relie l'excès d'atomes de soluté par unité de surface noté « Γ_s » à l'énergie du joint de grains « γ » en fonction de la fraction molaire de soluté X_s dans la matrice (Eq.7). Les grandeurs R et T sont respectivement la constante des gaz parfait et la température [4].

$$\Gamma_s = \frac{-1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln X_s} \right)_{p,T} \quad (\text{Eq.7})$$

Expérimentalement, la mesure de l'énergie de joint de grains en fonction de la concentration en soluté et de la température est complexe [28,29]. C'est pourquoi d'autres approches, comme celle de Langmuir-McLean présentée ci-dessous, ont été développées afin de relier directement la concentration du joint de grains en soluté et celle de la matrice. Toutefois, la grandeur Γ_s dite d'excès de Gibbs est couramment employée en SAT et sera détaillée dans le chapitre 2 [30].

L'isotherme de ségrégation de Langmuir-McLean présentée ci-dessous (Eq.8) permet d'explicitier l'évolution de la composition entre la matrice et le joint de grains. D'après cette formulation, la force motrice de cette ségrégation est un gain énergétique exprimé par ΔG_s^0 qui représente la différence d'énergie libre entre un atome de soluté dans un site distordu de l'interface et celle d'un atome de soluté dans le réseau cristallin du grain. Cette différence est également appelée l'énergie de ségrégation d'interface.

$$\frac{X_s^J}{(1 - X_s^J)} = \frac{X_s}{(1 - X_s)} \cdot e^{\left(\frac{-\Delta G_s^0}{RT} \right)} \quad (\text{Eq.8})$$

Dans le modèle de Langmuir-McLean, X_s^J représente la fraction molaire de soluté S au joint de grains et X_s la fraction molaire de soluté S dans la matrice. Ce modèle est employé dans le cas d'une solution solide diluée où l'excès de soluté est perçu par la matrice comme un défaut coûteux énergétiquement qu'il convient de rejeter sur les joints de grains par exemple.

Ce modèle a évolué grâce aux travaux de Seah et Hondros [29] en introduisant les notions de taux d'occupation des sites au joint de grains (X^{0j}) et de limite de solubilité du soluté dans la matrice (X_s^*) menant à l'équation ci-dessous (Eq.9).

$$\frac{X_s^J}{X^{0j} - X_s^J} = \frac{X_s}{X_s^*} \cdot e^{\left(\frac{-\Delta G_s^0}{RT} \right)} \quad (\text{Eq.9})$$

En considérant un faible niveau d'enrichissement du soluté au joint de grains (ce qui implique : $X_s^J \ll X^{0j}$) et une saturation de l'interface par le soluté ($X^{0j}=1$), il est possible de simplifier l'équation de Seah et Hondros et d'introduire β « le coefficient d'enrichissement intergranulaire » [29].

$$\beta = \frac{X_s^J}{X_s} = \frac{K}{X_s^*} \quad (\text{Eq.10})$$

Avec $K = e^{\left(\frac{-\Delta G_s^0}{RT} \right)}$

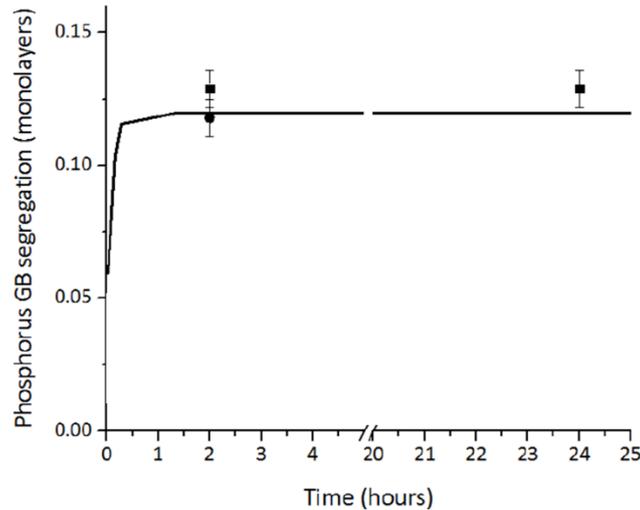


Figure 12 : Evolution de la concentration en phosphore au joint de grains rapportée à une rangée atomique en fonction de la durée de traitement thermique à 650°C pour un alliage Fe-0.034 at.% P-0.01 at.% C [32].

En résumé :

- 5 degrés de liberté macroscopiques sont nécessaires à la description d'un joint de grains ;
- Il existe trois grandes catégories de joints de grains : faiblement désorienté, fortement désorienté, joints de coïncidence ;
- L'énergie d'interface n'est pas directement liée aux paramètres macroscopiques tels que (Σ, Γ , et d_{hkl}) ce qui implique des études de cas ;
- Seul le volume libre permet de remonter à l'énergie de joint de grains par le biais de simulation à l'échelle atomique.

II. Principe et effets de l'irradiation

L'irradiation résulte de l'interaction entre des particules accélérées (neutrons, ions, électrons) et un matériau. Cette interaction va générer des modifications microstructurales dans le matériau qui auront des effets sur les propriétés à la fois microscopiques et macroscopiques. Gonflement, fragilisation, durcissement, corrosion sont des effets pouvant être provoqués ou accélérés par l'irradiation.

1. Création des défauts induits par l'irradiation

A l'échelle atomique, l'interaction se traduit par un choc entre une particule et un atome du réseau cristallin du matériau. L'atome impacté est alors appelé PKA (Primary Knock-on Atom). Ce choc est accompagné d'un transfert d'énergie de la particule incidente au PKA. Pour savoir si l'énergie transmise (E_T) est suffisante pour déplacer un atome de son site cristallin, il est nécessaire de la comparer à l'énergie de seuil de déplacement notée « E_d ». Trois cas sont alors possibles :

- $E_T < E_d$, l'énergie de la particule incidente n'est pas suffisante pour faire sortir l'atome de son site cristallin. L'énergie transmise à l'atome va le faire osciller autour de sa position initiale, dissipant l'énergie par agitation thermique.
- $E_d < E_T < 2.E_d$, l'énergie transmise par la particule est suffisante pour sortir l'atome de son site, il y a création d'une paire de Frenkel : une lacune et un interstitiel.
- $E_T > 2.E_d$, il y a création d'une cascade de défauts. Après avoir été percuté, le PKA va à son tour impacter plusieurs atomes et ainsi engendrer plusieurs paires de défauts. Lors du processus de cascade, un grand nombre de défauts vont s'annihiler entre eux après un court instant, de l'ordre de 20 picosecondes [33].

A partir de la comparaison de ces deux énergies (E_T et E_d), il est possible de calculer une grandeur caractéristique de l'irradiation, le dpa (déplacement par atome). Pour déterminer E_T , la théorie des interactions particule-matière, nous dit que la particule incidente délivre la moitié de son énergie à la particule impactée. Or, ce n'est pas strictement exact, c'est pourquoi un facteur correctif de 0,8 est appliqué dans l'Eq.11 ci-après. Afin de sélectionner la valeur de E_d , des standards existent. D'après l'ASTM (American Society for Testing and Materials), l'énergie de seuil à utiliser pour le fer est de 40 eV [34].

Toutefois, des mesures expérimentales d'irradiation aux électrons ont permis de démontrer qu'il y a création de défauts dès 24 eV dans le fer [35]. Il a également été prouvé que ce paramètre dépend de nombreuses variables telles que l'orientation du cristal [36], la température et la contrainte [37]. Les résultats expérimentaux coïncident entre eux en ce qui concerne les principales orientations cristallines : $E_d^{<100>} = 17$ eV ; $E_d^{<111>} = 20$ eV et $E_d^{<110>} = 30$ eV [36,38,39]. Les résultats de simulation varient quant à eux selon les différents potentiels utilisés, Nordlund et al. (2006) [40] ont testé pas moins de 11 potentiels différents afin de se rapprocher le plus possible des valeurs expérimentales. A partir de simulations en dynamique moléculaire, des cartographies de l'énergie de seuil en fonction de l'orientation cristalline ont été réalisées comme le montre la Figure 13.

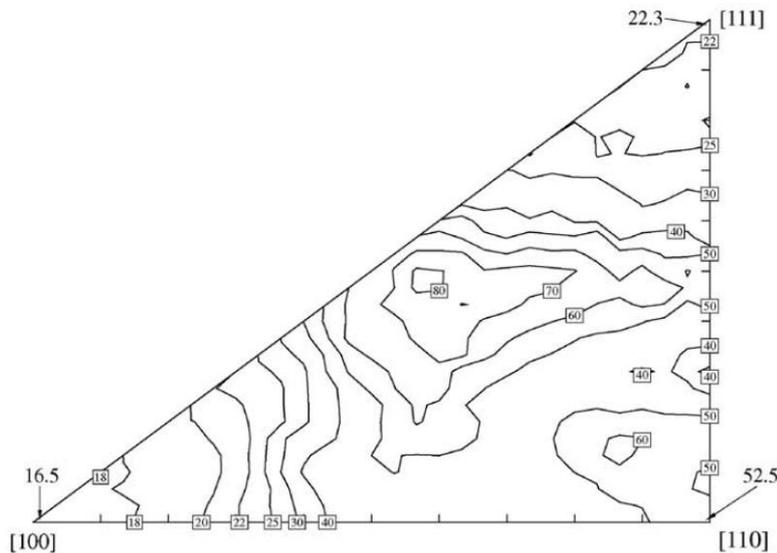


Figure 13 : Simulation de l'énergie de seuil moyenne dans le fer, par Nordlund et al. [41].

Afin de pouvoir comparer nos résultats à ceux de la littérature, il semble judicieux de prendre en considération la valeur suggérée par l'ASTM soit 40 eV dans le fer [34], l'ajout de chrome jusqu'à 10% ayant un effet négligeable sur l'énergie de seuil [42].

Afin de quantifier la dose en dpa, il est nécessaire de calculer pour chaque PKA le nombre de paires de Frenkel créées noté n_p (Eq.11).

$$n_p = \frac{0,8 \cdot E_T}{2 \cdot E_d} \quad (\text{Eq.11})$$

Pour un flux de particules incidentes donné, le taux de PKA (noté G_p) est donné par le produit de N , le nombre d'atomes par unité de volume, σ_{dif} la section efficace d'interaction élastique et ϕ le flux de particules (Eq.12).

$$G_p = N \sigma_{dif} \phi \quad (\text{Eq.12})$$

La section efficace σ_{dif} représente la probabilité d'interaction des particules incidentes avec les atomes cibles par unité de surface. Certaines particules n'interagissent pas suffisamment avec les atomes cibles pour créer des défauts et vont ainsi s'insérer dans la matrice (dans le cortège électronique pour un électron, en interstitiel pour un ion). La section efficace dépend des paramètres instrumentaux tels que l'énergie employée et la nature de la cible. Le choix de l'énergie de seuil aura alors une nette influence sur le nombre de paires de défauts calculé pouvant aller jusqu'à un facteur 4 [43]. Enfin, le nombre de dpa est obtenu par l'équation ci-dessous (Eq.13) avec t le temps d'irradiation.

$$dpa = G_p \cdot n_p \cdot t \quad (\text{Eq.13})$$

Cette grandeur indique le nombre de déplacements moyen fait par chaque atome du cristal sous le flux d'irradiation imposé par la source. Il est important de noter que ce nombre ne tient pas compte des recombinaisons et que le nombre de recombinaisons dépend de la morphologie des défauts, de la densité et du volume des cascades.

Comme dit précédemment, le nombre de dpa n'indique pas le véritable nombre de défauts créés dans la matière. Si deux défauts de nature opposée, lacune et interstitiel, sont suffisamment proches, dans un volume d'environ 100 atomes appelé « volume de recombinaison élastique », la lacune et l'interstitiel s'annihilent mutuellement par vibration du réseau [44]. Ce phénomène engendre donc une diminution de la quantité de défauts. Une simulation de dynamique moléculaire (MD) réalisée par Zarkadoula et al. [45] dans du fer pur pour un PKA d'une énergie de 0,5 MeV selon 4 orientations différentes illustre ce phénomène (Figure 14). Une diminution du nombre de défauts d'un facteur 100 en l'équivalent de 20 pico secondes à une température de 300 Kelvin est observée.

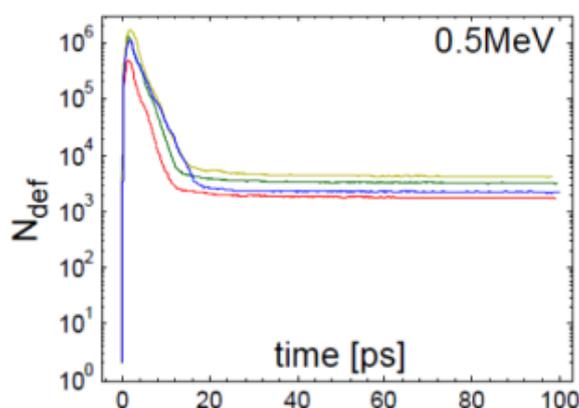


Figure 14 : Résultats de simulations MD dans du fer pur avec un PKA de 0,5MeV selon 4 orientations différentes à $T = 300K$; évolution du nombre de défaut (N_{def}) en fonction du temps – Zarkadoula (2013) [45].

D'un point de vue expérimental, différentes natures de particules peuvent être employées afin d'irradier un matériau : les neutrons, les ions et les électrons. Comme le montre la Figure 15, la nature de la particule incidente a un effet sur de nombreux paramètres (morphologie des défauts, densité de défauts, répartition des défauts). Les électrons de 1 MeV créent principalement des paires de Frenkel, les protons engendrent de petites cascades de défauts éloignées les unes des autres alors que de grosses cascades sont provoquées par l'interaction de neutrons ou d'ions lourds avec le métal.

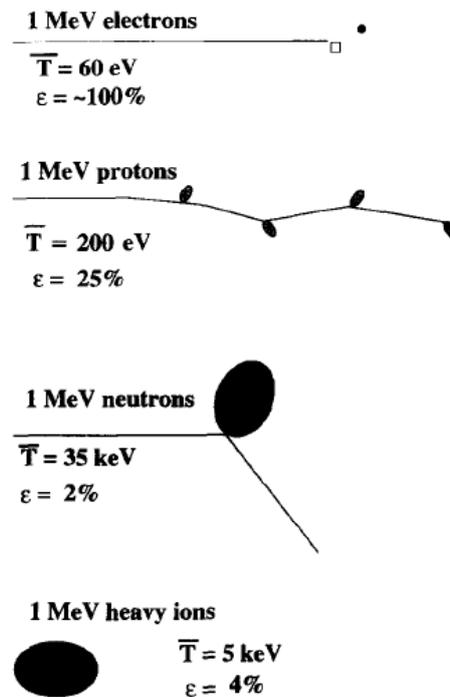


Figure 15: Différentes morphologies de défauts en fonction de la nature de la particule incidente, pour une énergie d'accélération de 1 MeV dans le nickel, avec ε le taux de création de défauts libres et T l'énergie transmise [46].

L'irradiation engendre donc une surconcentration de défauts libres de diffuser (lacunes et interstitiels). Le matériau se trouve alors dans un état hors équilibre. La partie qui suit sera consacrée à l'interaction de ces défauts avec la matrice afin de réduire leur énergie et ainsi tendre de nouveau vers un état d'équilibre.

2. Propriétés des défauts

Les défauts ponctuels de même nature peuvent s'assembler pour former des défauts 2D (boucles de dislocation) et 3D (cavités, amas). Dans les parties qui suivent les propriétés des défauts et l'effet du chrome sur celles-ci seront décrites.

a. Les lacunes

Dans le Fer α , les lacunes sont caractérisées par une énergie de formation de l'ordre de 2 eV et une énergie de migration autour de 0,60 eV. Le Tableau 1 présente des résultats obtenus par différents auteurs de la littérature. Le volume de formation d'une lacune est de $0,65 \Omega_0$ (Ω_0 volume d'un site cristallin à l'équilibre) ce qui implique une contraction de la maille.

Tableau 1 : Propriétés des lacunes dans le fer alpha.

| | $E_{\text{formation}}$ (eV) | $E_{\text{migration}}$ (eV) |
|-------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Johnson (1964) [47] | - | 0,68 |
| Fu et al. (2004) [48] | 2,0 | 0,60-0,67 |
| Olsson et al. (2007) [49] | 2,1 | - |
| Kandaskalov et al. (2013) [44] [45] | 2,16 | 0,54 |

Kandaskalov et al. [51] ont réalisé des calculs sur la formation d'amas de lacunes contenant jusqu'à 4 lacunes (Tableau 2). La formation de chacun de ces défauts présente un gain énergétique pour le cristal en se basant sur le calcul de l'énergie de piégeage (Eq.14). Si l'énergie de piégeage est positive, c'est

que la formation de l'amas à n lacunes est plus favorable que la formation de l'amas à (n-1) lacunes accompagnée d'une lacune isolée dans le cristal.

$$E_{nv}^t = E_{(n-1)v}^f + E_{1v}^f - E_{nv}^f \quad (\text{Eq.14})$$

Avec :

- E_{nv}^t : énergie de piégeage d'un amas à n lacunes (eV)
- $E_{(n-1)v}^f$: énergie de formation d'un amas à (n-1) lacunes (eV)
- E_{1v}^f : énergie de formation d'une lacune (eV)
- E_{nv}^f : énergie de formation d'un amas à n lacunes (eV)

Tableau 2 : Caractéristiques énergétiques (eV) de petits amas de lacunes allant jusqu'à 4 lacunes par Kandaskalov et al. [51].

| Objet | $E_{\text{formation}}$ | E_{liaison} | $E_{\text{migration}}$ |
|---------------|------------------------|----------------------|------------------------|
| Di- lacunes | 4,216 | 0,195 | 0,55 |
| Tri - lacunes | 5,97 | 0,66 | 0,36 |
| 4 - lacunes | 7,33 | 1,31 | 0,48 |

Ces premiers calculs ont permis de mettre en évidence que l'amas formé de 3 lacunes, la « Tri-lacunes », est caractérisé par une faible énergie de migration. D'après l'auteur, ce défaut serait la brique élémentaire qui permettrait par la suite de former de plus gros amas en augmentant le nombre de lacunes sur les sites cristallographiques des plus proches voisins. Kandaskalov et al. [51] ont fait des calculs allant jusqu'à 15 lacunes en conservant une énergie de piégeage positive (Figure 16).

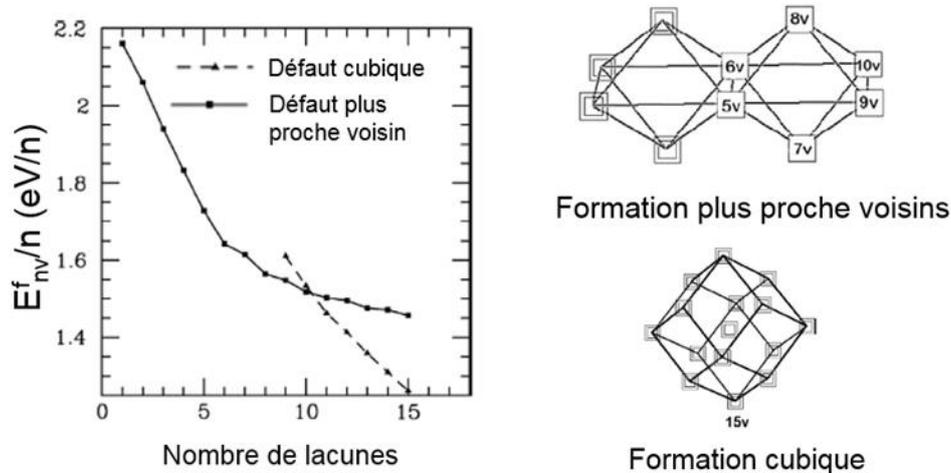


Figure 16 : Evolution de l'énergie de formation d'un amas de lacune en fonction du nombre de lacunes formant un amas (à gauche), selon deux types de configuration (illustrées à droite) [45].

Jusqu'à 10 lacunes, la formation la plus stable est celle qui consiste à assembler des lacunes entre proches voisins, en accord avec de précédentes études [52,53]. Au-delà de 10 lacunes, une formation cubique est moins couteuse énergétiquement (Figure 16). Les défauts 2D tels que des boucles de dislocations lacunaires, ont également été étudiés. Gilbert et al. [54] ont réalisé des observations MET lors d'irradiations *in-situ* ainsi que des simulations (dynamique et de statique moléculaire) permettant de prouver que la formation d'amas 3D est énergétiquement plus favorable que celle de formation de boucles de dislocations quelle que soit l'orientation de la boucle.

Une accumulation d'amas 3D provoque un gonflement du matériau. Dans le cas des alliages F/M, le gonflement induit par l'irradiation est faible comparé aux alliages austénitiques. Comme présenté en Figure 17, les aciers F/M et ODS gonflent peu jusqu'à environ 120 dpa. De nombreuses expérimentations ont été menées à ce sujet dans la littérature afin de comprendre l'origine de cette résistance au gonflement sous irradiation [55–60]. L'une des hypothèses avancées dans la littérature est que ces alliages présentent une période d'incubation longue allant jusqu'à 120-150 dpa mais des recherches sont toujours en cours afin d'en identifier clairement la raison.

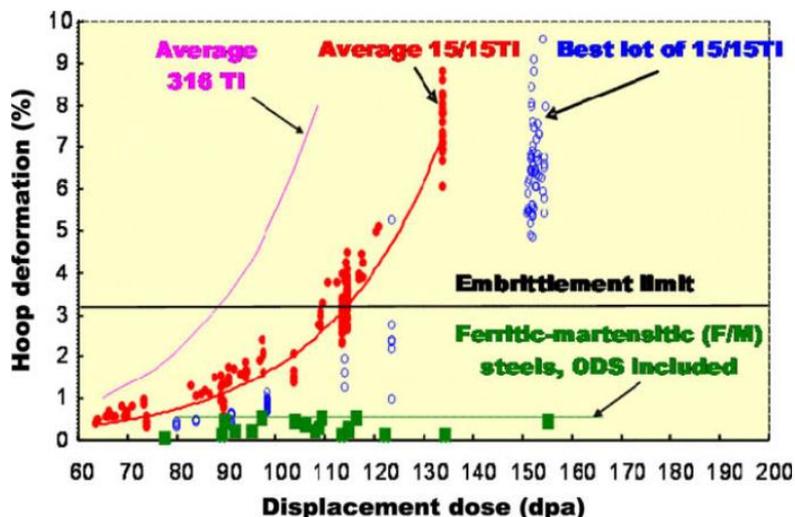


Figure 17 : Déformation en fonction de la dose d'irradiation pour différentes familles d'alliages (irradiation aux neutrons à 400-550°C) [61].

Toutefois, une publication de Bhattacharya et al. [57] met en évidence l'effet du chrome sur la formation de cavités, en accord avec [59,62,63]. La Figure 18 présente des observations réalisées au MET (Microscope Electronique en Transmission) sur du fer pur et deux alliages Fe-Cr irradiés. Les alliages contenant du chrome ne montrent pas de cavités contrairement au fer pur dans les mêmes conditions d'irradiations. Le chrome diminue donc nettement l'apparition de cavités.

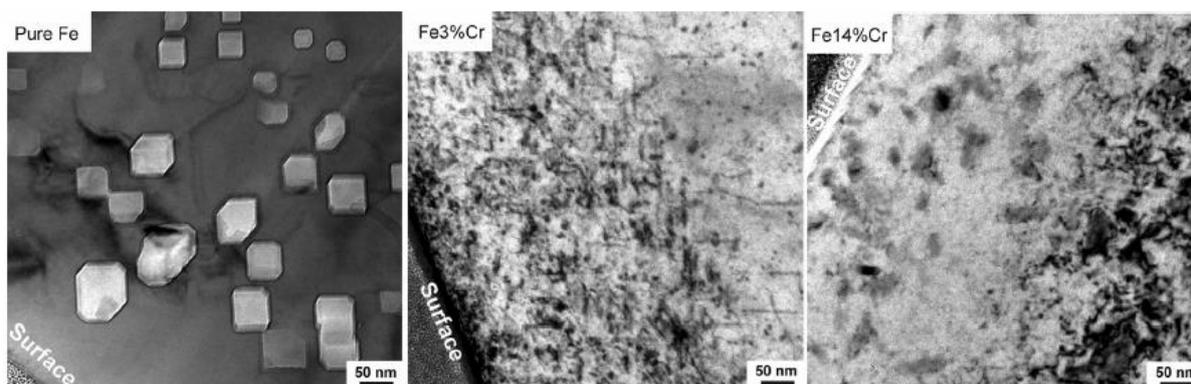


Figure 18 : Images MET sous focalisées mettant en évidence la présence ou non de cavité dans des alliages Fe_xCr_{1-x} ($x=0, 3$ et 14) irradié à 2 MeV Fe^{2+} à 500°C (128 dpa) [49].

Nous le verrons dans la suite de cette partie, les lacunes ont un rôle important dans le phénomène de ségrégation induite par irradiation. Il est donc nécessaire de connaître l'effet du chrome sur les propriétés des lacunes. Des simulations ont ainsi été menées afin de quantifier l'énergie de liaison

entre le chrome et une lacune. Celle-ci est négligeable, comprise entre 0,007 et 0,05 eV selon les auteurs (Tableau 3). Ces conclusions sont en accord avec les résultats expérimentaux [64,65].

Tableau 3 : Energie de liaison entre une lacune et un atome de chrome

| | E_{liaison} (eV) |
|------------------------------|---------------------------|
| Olsson et al. (2007) [49] | 0,05 |
| Terentyev et al. (2008) [47] | 0,007 |
| Choudhury et al. (2011) [67] | 0,05 |
| Wharry et al. (2014) [49] | 0,01 |

b. Les interstitiels et les dumbbells

Dans le fer α , les interstitiels sont sous forme d'altères (« Dumbbell » en anglais) schématisés en Figure 19. Cette configuration avait été évoquée par Johnson en 1964 [47] et a été confirmée de nombreuses fois par la simulation [48,49,66,68,69] (Tableau 4).

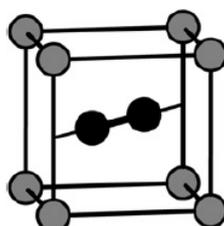


Figure 19 : Représentation d'un interstitiel (« Dumbbell ») dans le fer alpha [70]

D'après la littérature, la configuration la plus stable du dumbbell dans le fer est l'orientation selon l'axe $\langle 110 \rangle$ avec une énergie de formation d'environ 4 eV. Si l'énergie de formation de ce défaut est deux fois plus élevée que pour une lacune, la tendance est inversée pour ce qui est de l'énergie de migration (Tableau 4).

Tableau 4 : Energie de formation et de migration de défaut interstitiel dans le Fer alpha.

| | $E_{\text{formation}}$ (eV) | $E_{\text{migration}}$ (eV) |
|------------------------------|--|-----------------------------|
| Johnson (1964) [47] | $\langle 110 \rangle$ | 0,33 |
| Fu et al. (2004) [48] | 3,64 $\langle 110 \rangle$ 4,34 $\langle 111 \rangle$ | 0,34 |
| Willaime et al. (2005) [68] | 3,75 $\langle 110 \rangle$ 4,45 $\langle 111 \rangle$ | 0,34 |
| Olsson et al. (2007) [49] | 4,02 $\langle 110 \rangle$ 4,72 $\langle 111 \rangle$ | - |
| Terentyev et al. (2008) [66] | 3,52 $\langle 110 \rangle$ 4,01 $\langle 111 \rangle$ | 0,31 |
| Senninger et al. (2016) [69] | 3,96 $\langle 110 \rangle$ 4,74 $\langle 111 \rangle$ | 0,34 |

En effet, les dumbbells ont une énergie moyenne de migration de 0,34 eV. Les différents mécanismes de migration possible des dumbbells ont également été identifiés par Johnson en 1964 puis confirmés par des travaux plus récents [48,68,71]. Le mécanisme de plus faible énergie correspond à une diffusion par translation puis rotation au premier voisin (Figure 20.a). Le second mécanisme activable

à plus haute température pour une énergie de migration proche de celle des lacunes, $E_m = 0,50$ eV, consiste à faire migrer l'atome par saut sur le site du deuxième voisin (Figure 20.b).

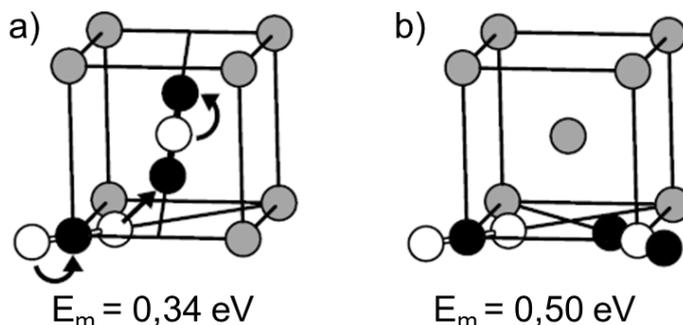


Figure 20 : Mécanismes de migration des dumbbell dans le fer alpha (a) par translation-rotation (b) par saut au deuxième voisin ; (sphères blanches positions initiales, sphères noires positions finales) [48].

Précédemment, il a été vu que les lacunes pouvaient s'assembler afin de former de plus gros défauts dans le but de réduire l'énergie du système. Dans le cas des interstitiels, des études ont également été menées afin de simuler le comportement de plusieurs dumbbell entre eux (Tableau 5).

Tableau 5 : Energie caractéristique de n-Dumbbell d'après différents auteurs de la littérature.

| | | $E_{\text{formation}}$ (eV) | E_{liaison} (eV) | $E_{\text{migration}}$ (eV) |
|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| Di | Johnson (1964) [47] <110> | - | 1,06 | - |
| | Fu et al. (2004) [48] <110> | 6,56 (1nn) | 0,80 | 0,42 |
| | Fu et al. (2004) [48] <111> | 7,31 (1nn) | | |
| | Willaime et al. (2005) [68] <110> | 6,68 | - | 0,42 |
| | Terentyev et al. (2007) [72] <110> | 6,23 | - | 0,33 |
| Terentyev et al. (2007) [72] <111> | 6,76 | | | |
| Tri | Fu et al. (2005) [73] | - | 0,92 | 0,43 |
| | Willaime et al. (2005) [68] <110> | 9,49 | - | 0,43 |
| | Terentyev et al. (2007) [72] <110> | 8,87 | - | 0,14 |
| Quad | Fu et al. (2005) [73] | - | 1,64 | - |
| | Willaime et al. (2005) [68] <110> | 11,66 | - | - |
| | Terentyev et al. (2007) [72] <110> | 11,05 | - | 0,16 |

Les calculs de structure électronique de type ab initio ont permis de montrer que même en assemblant plusieurs défauts entre eux, la configuration <110> reste la plus stable jusqu'à 4 dumbbells placés sur les sites des plus proches voisins. Par ailleurs, les calculs de dynamique moléculaire montrent que la configuration la plus stable serait l'orientation <111> aux grandes tailles. Pour Willaime et al. [68], le nombre critique de dumbbell voisins orientés selon <110> est de 5 [68] alors que pour Terentyev et al. il est de 7 [72]. Ces différences entre auteurs de la littérature sont issues des modèles de simulation employés ainsi que des potentiels considérés.

L'ajout d'un atome de chrome dans le système va avoir un effet sur les énergies mises en jeu. L'atome de chrome peut alors occuper trois positions différentes (Figure 21) :

- appartenir au dumbbell (dumbbell mixte);
- être dans son proche voisinage sur un site en tension ;
- être dans son proche voisinage sur un site en compression.

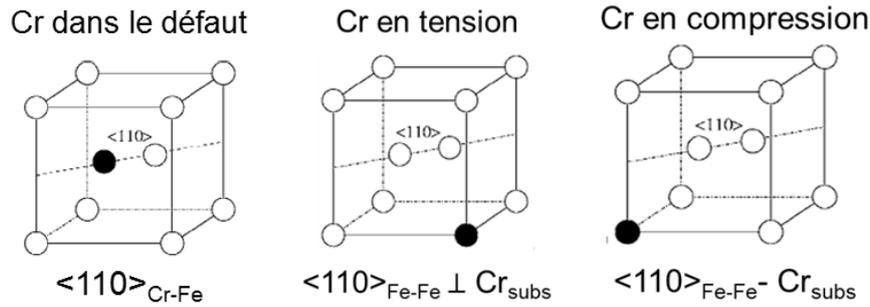


Figure 21 : Représentation des différentes positions d'un atome de chrome (en noir) au sein du Dumbbell ou dans son voisinage avec la notation associée [49].

Olsson et al. [49] ont mené une étude sur les différentes configurations possibles contenant un atome de chrome. Les cas les plus favorables sont présentés dans le Tableau 6. Les conclusions issues de cette étude sont les suivantes et sont en accord avec d'autres auteurs de la littérature [66,69] :

- Un atome de chrome au voisinage d'un dumbbell $\langle 110 \rangle_{Fe-Fe}$, $\langle 110 \rangle_{Fe-Cr}$ ou $\langle 111 \rangle_{Fe-Fe}$, sur un site en tension ou en compression, a pour effet de diminuer son énergie de formation ;
- Un atome de chrome au sein d'un dumbbell $\langle 110 \rangle$ ou $\langle 111 \rangle$ réduit son énergie de formation ;
- Un atome de chrome présent sur un site en tension au voisinage d'un dumbbell induit une énergie de liaison négative.

Tableau 6 : Energie de formation et de liaison de dumbbell dans le fer alpha contenant un atome de chrome [49].

| Configuration du dumbbell | $E_{\text{formation}}(\text{eV})$ | $E_{\text{liaison}}(\text{eV})$ |
|---|-----------------------------------|---------------------------------|
| $\langle 110 \rangle_{Fe-Fe}$ | 4,02 | - |
| $\langle 110 \rangle_{Fe-Fe} \perp Cr_{subs}$ | 3,98 | -0,065 |
| $\langle 110 \rangle_{Fe-Fe} - Cr_{subs}$ | 3,86 | 0,050 |
| $\langle 110 \rangle_{Fe-Cr}$ | 3,83 | 0,08 |
| $\langle 110 \rangle_{Fe-Cr} \perp Cr_{subs}$ | 3,82 | -0,023 |
| $\langle 110 \rangle_{Cr-Fe} - Cr_{subs}$ | 3,64 | 0,154 |
| $\langle 111 \rangle_{Fe-Fe}$ | 4,72 | - |
| $\langle 111 \rangle_{Fe-Cr}$ | 4,42 | 0,373 |

En ce qui concerne la migration de ces défauts, Senninger et al. [69] ainsi que Olsson et al. [74] ont déterminés l'énergie de migration du dumbbell mixte $\langle 110 \rangle_{Fe-Cr}$ dans le fer alpha à 0,23 eV pour une migration par le mécanisme de translation-rotation. Rappelons qu'une énergie de 0,34 eV avait été déterminée précédemment dans le cas du dumbbell fer-fer [69]. D'autres auteurs comme Terentyev et al. [66] trouvent une énergie de migration entre 0,31 et 0,23 eV en fonction de la composition en chrome de l'alliage allant de 0 à 15% at. Cr.

Le dumbbell mixte présente donc l'énergie de formation la plus faible et peut migrer sans se dissocier avec une énergie de migration inférieure à celle du fer.

3. Ségrégation induite par irradiation

Lors de l'irradiation, une sur-concentration de défauts ponctuels est créée. Ces défauts hors équilibre diffusent vers les puits pour s'annihiler et ainsi diminuer l'énergie du système. Cette diffusion de lacunes ou d'interstitiels ne peut se faire sans un déplacement d'atomes entraînant la ségrégation d'espèces chimiques, appelé Ségrégation Induite par Irradiation (SII). Ce phénomène va se produire sur tous les puits de défauts présents dans un matériau (dislocation, boucle de dislocation, cavité, joint de grains...). Cette étude se focalisera sur la SII se produisant au niveau des joints de grains.

a. Les mécanismes participant à la SII

La SII est contrôlée par deux mécanismes qui seront décrits dans le cas d'un alliage binaire A – B (A : la matrice, B : le soluté).

1) Le premier mécanisme est l'effet Kirkendall inverse [24,75,76] : il se produit lorsqu'un flux de lacunes migre vers un puits de défauts. Le déplacement des lacunes s'accompagne d'un déplacement d'atomes dans le sens opposé comme illustré en Figure 22.a. Deux cas sont alors possibles en fonction des propriétés de diffusion des espèces A et B (avec D_A et D_B les coefficients de diffusion des espèces A et B) :

- $D_A < D_B$: on a un appauvrissement en soluté (B) au joint de grains ;
- $D_A > D_B$: on a un enrichissement en soluté (B) au joint de grains.

Dans le cas des alliages binaires Fe-Cr, le chrome diffuse plus rapidement que le fer dans le fer [67,70,74,77]. L'effet Kirkendall inverse va donc mener à l'appauvrissement du joint de grains en chrome.

2) Le second mécanisme implique la formation de complexes « défaut-soluté ». Il est appelé le drainage d'atomes. Dans le cas illustré par la Figure 22.b, les lacunes se lient aux atomes B et migrent ensemble jusqu'au joint de grains. La migration de ce complexe induit un enrichissement en B du joint de grains. Le même phénomène est illustré en Figure 22.c pour un complexe interstitiel-atome A. Dans le cas des alliages binaires Fe-Cr, un complexe (auto)interstitiel-Cr peut se former: il s'agit du dumbbell mixte évoqué dans la partie précédente. C'est la migration de ce dumbbell qui provoquera un enrichissement en Cr du joint de grains.

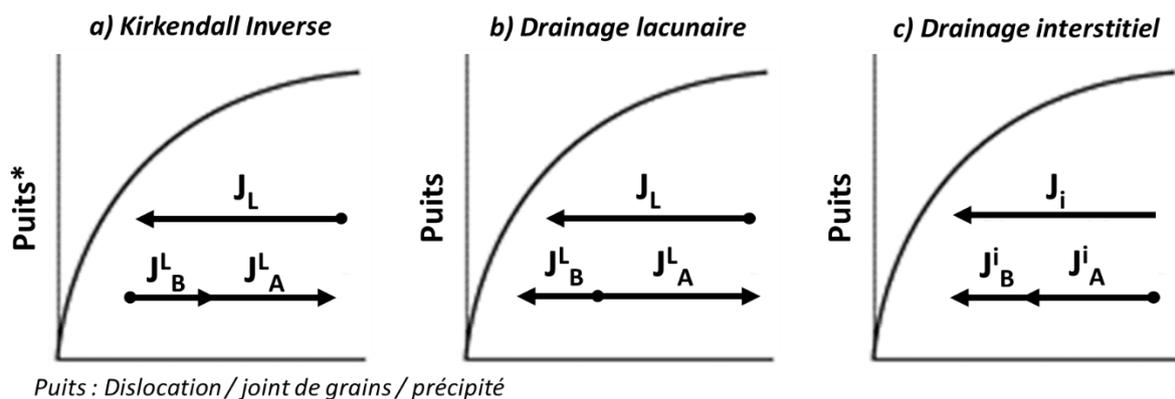


Figure 22 : Illustration de l'effet Kirkendall inverse et du drainage, tiré de Nastar et al. (2012) [78].

Dans les parties qui suivent, les différents paramètres pouvant influencer ou pondérer l'apparition du phénomène de SII vont être présentés.

b. Les facteurs influençant la SII

L'augmentation ou la diminution de la teneur en chrome au joint de grains peuvent être influencées par de nombreux paramètres. Ces paramètres sont principalement liés aux conditions d'irradiation et à la composition des alliages étudiés.

Influence de la température et du flux sur la SII

La ségrégation hors équilibre induite par irradiation est principalement influencée par deux facteurs : la température et le flux d'irradiation. Ces deux variables vont permettre d'activer les mécanismes de ségrégation vus dans la partie précédente. Les autres paramètres, présentés par la suite, joueront un rôle sur l'amplitude du phénomène. La Figure 23 illustre l'influence de ces deux facteurs sur la diffusion des défauts.

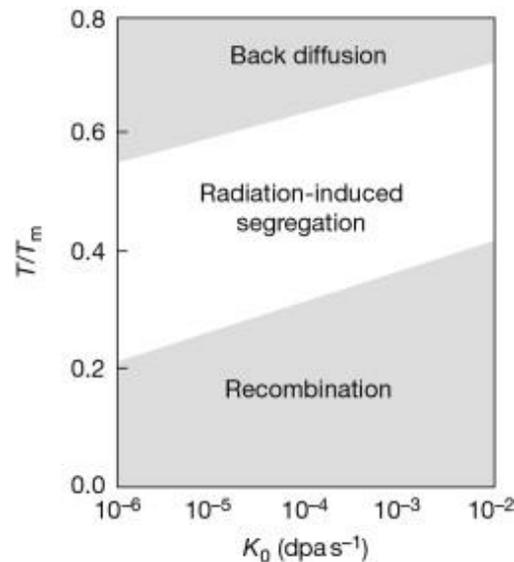


Figure 23 : Effet de la température et du taux de dommage sur le phénomène de SII [78].

Trois zones sont visibles sur la Figure 23 :

- à faible température et à flux élevé le matériau est saturé de défauts peu mobiles, la ségrégation sera faible, les défauts vont principalement se recombinaer à courte distance ;
- à température élevée et à faible flux, la sursaturation de défaut² est faible et les défauts ponctuels diffusent rapidement, la ségrégation sera faible, l'équilibre est rapidement atteint ;
- ce n'est que pour des conditions de température (0,2 à 0,6 T_f [78]) et de flux intermédiaires que la ségrégation induite est importante.

La température permet de pondérer les deux mécanismes de diffusion des défauts [46]. La Figure 24.a présente l'évolution des coefficients de diffusion des interstitiels et des lacunes (deux énergies de migration des lacunes de fer ont été testées 0,60 et 0,63 eV) en fonction de la température. Un changement de tendance s'opère autour de 530°C. Au-dessous de cette valeur, les interstitiels vont principalement diffuser en entraînant un phénomène de drainage du chrome vers les puits. A l'inverse, au-dessus de cette température, ce sont les lacunes qui vont majoritairement diffuser, suivant l'effet Kirkendall inverse, ce qui conduit à l'appauvrissement du joint de grains en chrome comme le montre la Figure 24.b.

² Sursaturation de défaut : la concentration de défaut présent dans la matrice est supérieure à la concentration d'équilibre

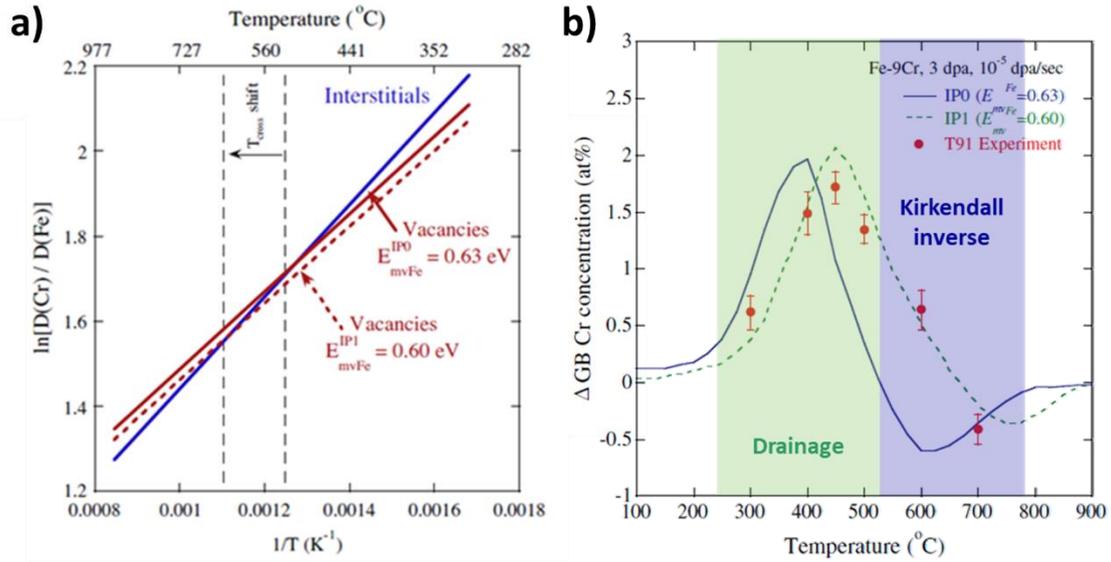


Figure 24 : a) Evolution des coefficients de migration de lacunes et d'interstitiels en fonction de la température [46], b) Evolution de SII en fonction de la température pour du Fe-9Cr simulé et du T91 testé expérimentalement dans les mêmes conditions [46].

Influence de la dose d'irradiation sur la SII

La dose, exprimée en dpa (déplacements par atome) a un impact non-négligeable sur le phénomène de ségrégation du chrome au joint de grains [79]. En effet, plus le nombre de défauts ponctuels est grand dans la matrice plus il y a de diffusion et donc de ségrégation au joint de grains. Pour deux alliages différents (T91 et Fe-9%at.Cr) irradiés dans les mêmes conditions, des mesures de ségrégation ont été réalisées pour différentes doses par STEM/EDX (spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie dans un microscope électronique en transmission en mode balayage) et sont présentées en Figure 25 [79]. Dans le cas de l'alliage modèle Fe-9Cr, la concentration en chrome augmente avec la dose et semble atteindre un état stationnaire entre 6 et 10 dpa (dose maximum étudiée). Dans le cas de l'alliage industriel, T91, un enrichissement en chrome est visible jusqu'à une valeur comprise entre 3 et 6 dpa puis une diminution est observée. L'auteur explique que ce phénomène de diminution de l'enrichissement du joint de grains en Cr dans le T91, à plus forte dose, est dû aux autres éléments d'alliages (Si, Ni, Cu). Ces éléments saturent le joint de grains car ils diffusent plus rapidement dans la matrice que le Cr.

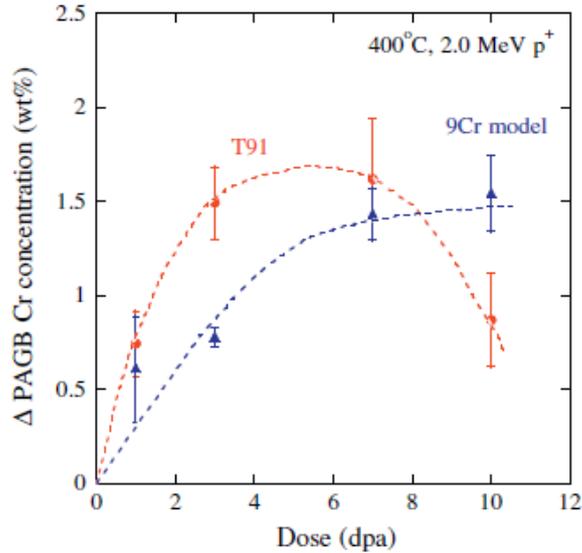


Figure 25 : Evolution de la fraction massique de chrome au joint de grains (GB) en fonction de la dose d'irradiation (en dpa) pour deux alliages [79].

Influence de l'orientation du joint de grains sur la SII

Une étude menée par Hu et al.(2013) [80] démontre l'effet de la désorientation du joint de grains sur la ségrégation inter-granulaire. Les essais ont été réalisés sur un alliage Fe-15,2Cr (%at.) irradié par des ions Fe^+ de 0,5 et 2 MeV pour une dose de 6 dpa à 350°C. Les joints de grains ont préalablement été caractérisés par EBSD puis analysés en SAT. La Figure 26 présente des profils de concentration tirés d'analyses SAT sur 3 joints de grains d'axe et d'angle de désorientation différents. Cette figure montre que l'amplitude du phénomène de ségrégation du chrome au joint de grains est affectée par le type de joint de grains analysé.

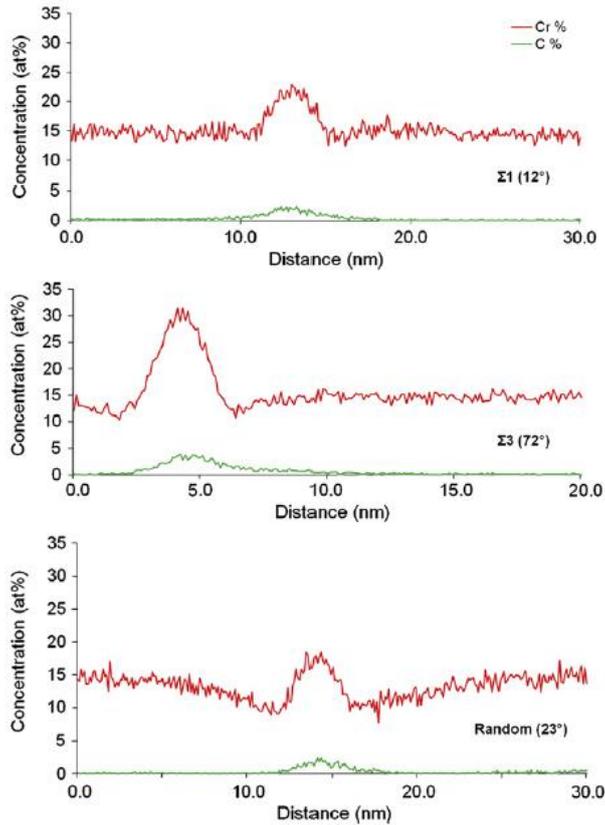


Figure 26 : Influence de l'orientation du joint de grains sur la ségrégation intergranulaire du chrome (en rouge) et du carbone (en vert) [80].

Des observations similaires ont été réalisées sur un alliage Fe-6Cr irradié aux neutrons [81], sur du 16MND5 non irradié [82] ainsi que dans un alliage Fe-P [32,83]. Cet effet a également été observé et modélisé dans les aciers austénitiques par Watanabe et al. [84]. L'auteur propose un modèle qui décrit la force de puits en fonction de la longueur et la désorientation du joint de grains (Eq.15). Plus le joint de grains est court et désorienté, plus le phénomène de ségrégation sera important. Cette expression coïncide avec les résultats expérimentaux présentés par l'auteur ainsi que ceux de Hu et al. [80]. Toutefois, comme l'explique l'auteur, ce modèle fonctionne dans le cas de joints de grains d'orientation aléatoire mais pas pour les joints de grains de coïncidence qui présentent une force de puits spécifique à leur réseau de coïncidence.

$$S^{GB} = A * \sin \frac{\theta}{2} \quad (\text{Eq.15})$$

Avec :

- S^{GB} : la force de puits (m^{-2}) ;
- A : $1/d^2$, « d » étant la longueur du joint de grains (m^{-2}) ;
- θ : l'angle de désorientation.

Influence de la concentration en chrome et en éléments d'alliages sur la SII

La ségrégation du chrome a été caractérisée dans le cadre d'étude sur la corrosion. Wharry et Was ont publié en 2006 [79] des analyses menées sur des alliages industriels (Figure 27). Les alliages étudiés présentent une concentration en chrome allant de 8,37 à 11,63% en poids ainsi que de nombreux éléments d'additions pouvant interagir dans le mécanisme de migration des défauts.

Sur les profils de concentration obtenus en MET, des différences de ségrégation tant dans l'amplitude que dans l'étendue du phénomène sont observées (Figure 25 et Figure 27). Ces alliages industriels à la composition complexe contiennent des éléments tels que le Si ou le Ni qui interagissent avec les défauts et diffusent également au joint de grains dans ces conditions d'irradiations. C'est pourquoi l'étude d'alliage modèle est nécessaire afin de simplifier le système étudié et ainsi éviter les effets couplés avec d'autres espèces chimiques.

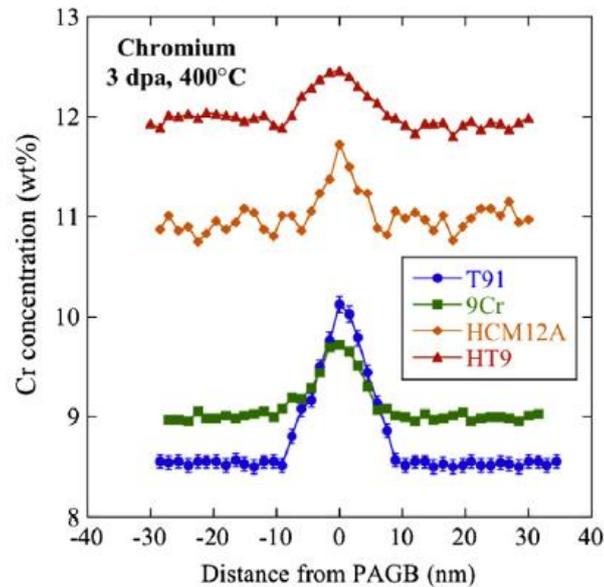


Figure 27 : Effet de la composition d'alliage sur la ségrégation du chrome aux joints de grains (analyse MET, irradiation aux protons, PAGB : « prior austenite grain boundaries ») [79].

Des études ont prouvé qu'il était possible de contrebalancer la ségrégation du chrome en y ajoutant un élément d'addition tel que le hafnium [85] ou le zirconium [86]. Lu et al. (2006)[85] ont mené une étude à ce sujet en travaillant avec le E911, un acier ferritique fortement allié (9,16% pds. Cr et 11 éléments d'addition) contenant ou non 1% atomique de Hf. Les deux alliages ont été irradiés aux ions Ni⁺ pour une dose de 0,305 dpa. Les mesures de concentration ont été réalisées au MET sur une lame mince. La Figure 28 montre que l'ajout de 1% d'hafnium dans l'alliage réduit la ségrégation du chrome au joint de grains par un facteur 3 après irradiation. L'énergie de liaison de la lacune avec le hafnium étant plus élevée qu'avec le chrome, les lacunes vont être piégées autour des atomes d'hafnium réduisant ainsi leur mobilité. Les lacunes ainsi piégées ne participeront plus à la ségrégation du chrome, ce qui explique cet effet du hafnium.

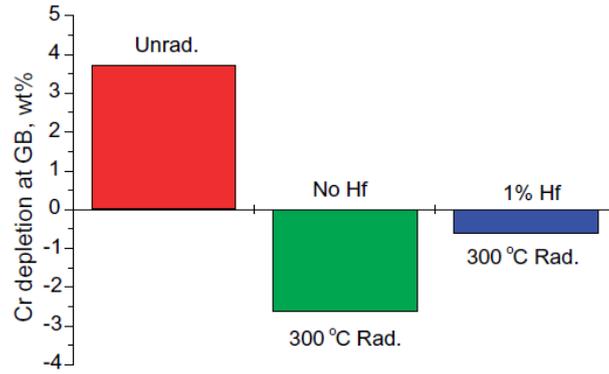


Figure 28 : Influence du hafnium sur la ségrégation du chrome après irradiation [85].

Dans une étude menée par Wharry et al. en 2012 [59], il a été démontré que la concentration en chrome dans la matrice a un effet sur l'amplitude du phénomène de ségrégation au joint de grains. Sur la Figure 29, on peut observer des mesures de l'enrichissement en chrome aux joints de grains de différents alliages irradiés aux protons (T91, HCM12A et HT9) en fonction de leur concentration en chrome dans la matrice (points rouges). Trois résultats de simulation sont superposés au graphique. La ligne continue représente un modèle ne prenant en compte ni l'évolution de l'énergie de migration des interstitiels en fonction de la composition en chrome ni la densité de puits. Or, il a été prouvé que plus l'alliage est concentré en chrome et moins les interstitiels sont mobiles [66]. Dans ce premier modèle l'énergie de migration des interstitiels est fixée à la valeur obtenue pour un alliage Fe-9%Cr. La ligne discontinue représente un modèle prenant en compte l'évolution de l'énergie de migration des interstitiels en fonction de la composition en chrome de l'alliage, avec une densité de puits nulle. Enfin la ligne pointillée présente un modèle prenant en compte les deux informations, l'évolution de l'énergie de migration des interstitiels en fonction de la composition en chrome ainsi qu'une densité de puits de 10^{17} m^{-2} . Ce dernier modèle est en bon accord avec les résultats expérimentaux. Plus l'alliage est concentré en chrome, moins le phénomène de SII est visible car le coefficient de diffusion des interstitiels diminue avec la concentration en chrome. Plus la densité de puits est élevée, plus le niveau de ségrégation diminuera sur chacun des puits.

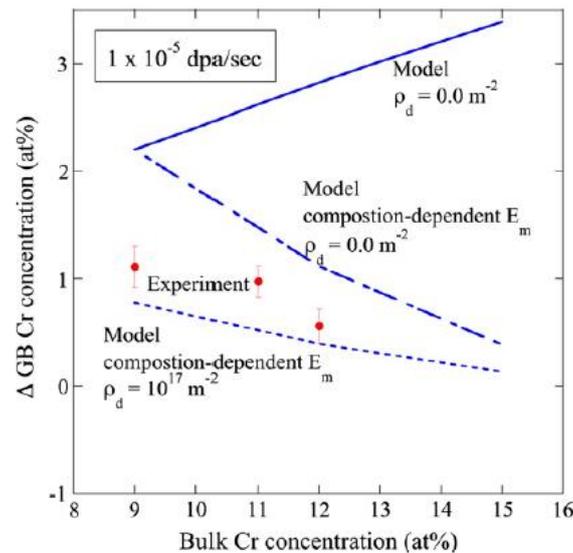


Figure 29 : Evolution du phénomène de SII au joint de grains en fonction de la concentration en chrome dans l'alliage, comparaison entre des résultats expérimentaux d'irradiation aux protons (T91, HCM12A et HT9) et différents modèles de simulation (E_m : énergie de migration, ρ_d : la densité de défaut) [87].

Un grand nombre de paramètres peuvent ainsi influencer le phénomène de ségrégation induite par irradiation du chrome au joint de grains. Dans la littérature, de nombreuses expériences, synthétisées dans la publication de Lu et al. (2008) [88], ont été réalisées afin de comprendre le phénomène dans le cadre des aciers ferritiques. Cependant, les conditions explorées jusqu'à présent cumulent un grand nombre de variables (orientation du joint de grains, éléments d'alliage, concentration en chrome) qui sont peu ou pas contrôlées. Une disparité dans les conditions d'irradiation (particule incidente, flux, température et dose) rend également la comparaison et l'analyse des résultats impossibles. A noter que dans le passé, le cas des aciers austénitiques a été plus largement étudié que les ferritiques. La SII dans ce type d'acier induit un enrichissement en nickel et un appauvrissement en chrome au joint de grains [89]. Le paragraphe suivant évoquera les conséquences de la ségrégation hors équilibre sur les propriétés du matériau.

c. Effet de la SII sur les propriétés des matériaux

La compréhension des mécanismes de SII a été à l'origine de nombreux travaux, en particulier sur les alliages austénitiques [90–92] qui constituent un grand nombre de pièces dans les réacteurs nucléaires de deuxième génération comme l'illustre la Figure 30. Sur cette figure est présentée l'évolution de la concentration en chrome au joint de grains en fonction de la dose pour différents aciers austénitiques. On peut voir qu'initialement, à 0 dpa, la concentration en chrome dans ces alliages est comprise entre 19 et 24% pds. Après 5 dpa la concentration en chrome présente un état stationnaire avec des concentrations comprises entre 12 et 16 %pds.

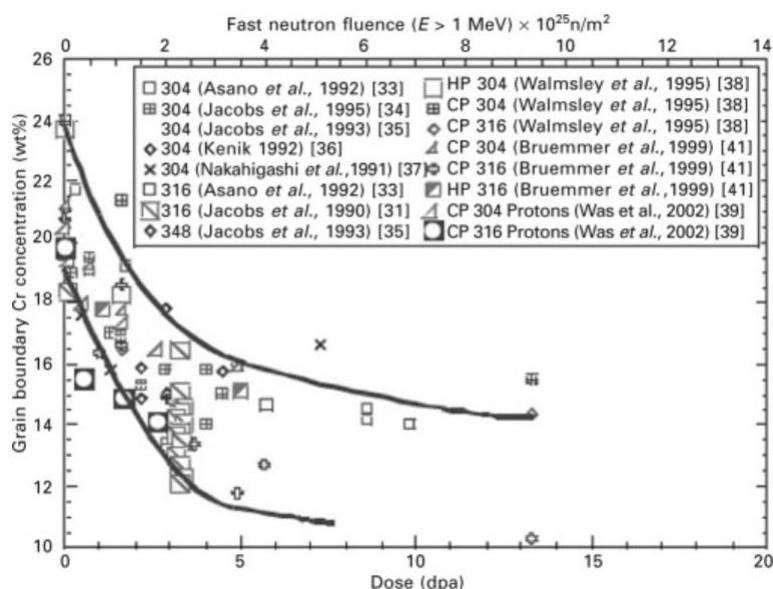


Figure 30 : Concentration en chrome au joint de grains en fonction de la dose pour des aciers austénitiques inoxydables 304 / 316 irradiés à 300°C [90].

Ce phénomène de ségrégation induite participe à dégrader les propriétés locales du matériau face à son environnement et aux contraintes mécaniques. Le joint de grains est alors davantage soumis à de la corrosion sous contrainte assistée par irradiation (Figure 31) [93,94] ainsi qu'à de la rupture intergranulaire induite par corrosion sous contrainte [95,96] perdant ses propriétés inoxydables. Bien que le rôle de la SII dans la corrosion sous contrainte assistée par irradiation ne soit pas encore clairement identifié, selon la multitude de variables à prendre en compte dans chaque système, il semble être clair que, si un joint de grains présente une concentration en chrome en dessous de 12%at., le risque de rupture intergranulaire est accru [94].

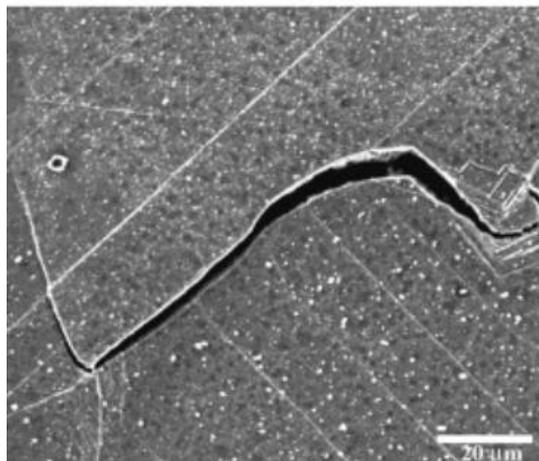


Figure 31 : Rupture inter-granulaire d'un acier inoxydable austénitique irradié aux protons (5 dpa à 360°C) sollicité mécaniquement sous environnement REB (Réacteur à Eau Bouillante) [93].

En résumé :

- L'effet Kirkendall inverse entraîne un appauvrissement en chrome au niveau du joint de grains par diffusion des lacunes ;
- L'effet de drainage entraîne un enrichissement en chrome du joint de grains par diffusion des interstitiels sous la forme de dumbbells ;
- Le flux de particules et la température d'irradiation sont les deux paramètres majeurs permettant d'activer ou non la ségrégation ;
- D'autres paramètres tels que : la dose, la structure du joint de grains, la concentration en chrome ainsi que la présence d'autres éléments d'alliages vont, quant à eux, influencer l'amplitude et l'étendue du phénomène de ségrégation.

III. Les alliages Fer – Chrome

1. Diagramme de phase Fe-Cr

Le diagramme de phase fer-chrome a évolué durant les dernières décennies [97–99] et continue d'être étudié. Les auteurs s'intéressent particulièrement à la délimitation de la lacune de miscibilité [100,101]. En 1984, des mesures de diffusion des neutrons ont permis de mettre en évidence une mise en ordre à courte distance pour des concentrations inférieures à 10% de chrome [102]. Ce résultat va à l'encontre de la lacune de miscibilité symétrique que proposait Andersson et al. [103]. L'origine de ce phénomène provient des propriétés magnétiques du fer et du chrome qui seront évoquées par la suite.

La Figure 32 présente le diagramme de phase Fe-Cr publié par Xiong et al. [104] obtenu à partir de la méthode de calcul CALPHAD (Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry).

Cette méthode permet, à partir du calcul des enthalpies libres de chaque phase et en s'appuyant sur des données expérimentales, de constituer un diagramme de phase. A basse température, l'équilibre thermodynamique est cependant très long à obtenir, c'est pourquoi les données sont extrapolées à partir des données connues à plus hautes températures.

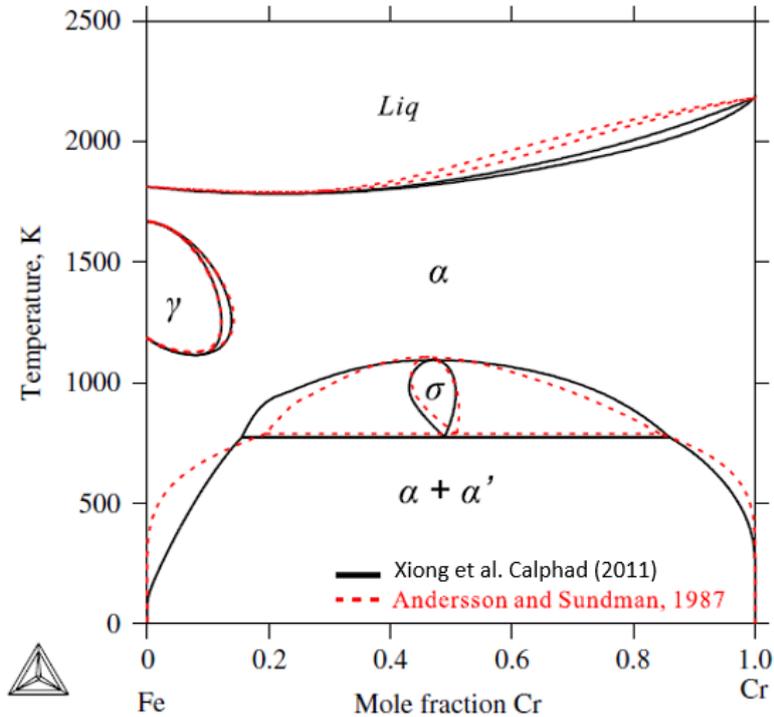


Figure 32 : Diagramme de phase Fe-Cr calculé par la méthode CALPHAD [104].

Bien que les limites des différents domaines soient discutées dans la littérature, quatre phases sont identifiées sous le solidus dans le diagramme binaire Fe-Cr. A haute température, la phase austénitique, noté « γ », de structure cristallographique cubique à faces centrées (CFC) est stable. A plus basse température ($T < 1000\text{K}$) une lacune de miscibilité est présente sur un large domaine de composition. On y observe une séparation entre la phase riche en fer α et celle riche en chrome α' toutes deux de réseau cubique centré (CC). Enfin dans un domaine de température plus restreint entre 800 K et 1000 K la phase σ (structure complexe), fragilisante, est visible.

Des études sont encore en cours sur ce diagramme de phase afin de mieux définir la délimitation de la lacune de miscibilité α/α' à basse température.

2. Impact des propriétés magnétiques sur la limite de solubilité α/α'

Ce sont en effet les propriétés magnétiques du fer et du chrome à basse température qui provoquent une mise en ordre à courte distance et induit l'asymétrie de la lacune de miscibilité du chrome dans le fer.

Le fer est ferromagnétique avec une température de Curie de 1043 K, température au-delà de laquelle il devient paramagnétique. Le chrome est antiferromagnétique en dessous de 312 K, la température de Néel, au-dessus il devient également paramagnétique (Figure 33).

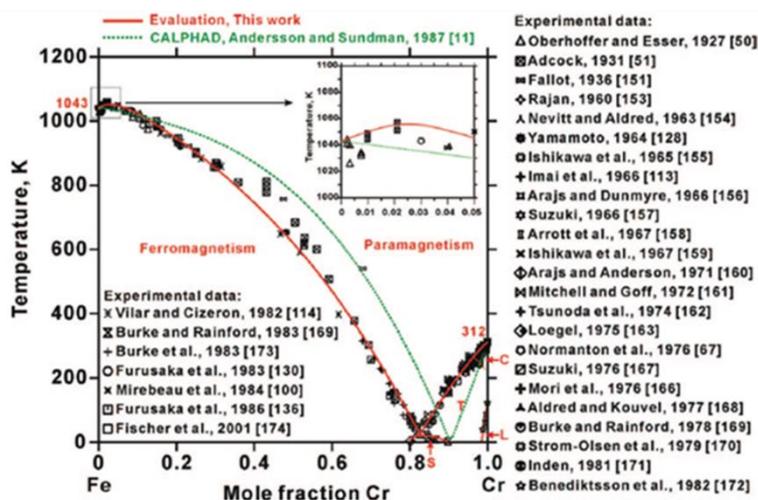


Figure 33 : Evolution des propriétés magnétiques dans les alliages Fe-Cr en fonction de la température et de la concentration en Cr [100].

Lorsque plusieurs atomes de chrome sont relativement proches dans une matrice de fer, une frustration magnétique se produit : les atomes de chrome ne peuvent pas être en opposition de spin à la fois entre eux et par rapport au fer. Deux solutions sont alors envisageables afin de minimiser l'énergie du système :

- Concentration faible en chrome : les atomes de chrome vont se répartir de manière homogène dans la matrice afin de limiter leur interaction, il s'agit là d'une mise en ordre ;
- Concentration élevée en chrome : il y a précipitation, ce qui limite la frustration magnétique.

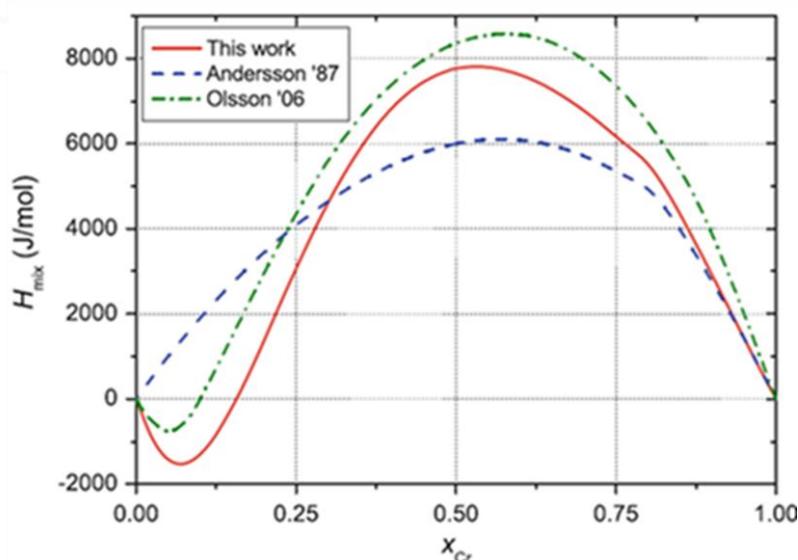


Figure 34 : Evolution de l'enthalpie de mélange à 25°C en fonction de la concentration en chrome [101].

Ce mécanisme est illustré en Figure 34 par le changement de signe de l'enthalpie de mélange (H). Les valeurs négatives de l'enthalpie de mélange indiquent une répulsion ce qui provoque la mise en ordre et les valeurs positives une attraction des atomes de chrome d'où la précipitation.

Bonny et al. [101] et Xiong et al. [100] travaillent depuis de nombreuses années à la construction d'un nouveau diagramme de phase Fe-Cr en utilisant la méthode CALPHAD tentant ainsi de définir les limites de cette zone de miscibilité du chrome dans le fer. Afin de combler le manque de résultats

expérimentaux à basse température, Bonny et al. [101] utilisent des résultats obtenus après irradiation et fixent une limite de solubilité à 8% atomique de chrome dans le fer à 200K. Les expériences à basse température, permettant d'atteindre l'équilibre thermodynamique, nécessitent un temps qui tend vers l'infini, impossible à atteindre. C'est pourquoi l'utilisation d'échantillons irradiés est une solution viable d'après Bonny et al. En effet, l'irradiation a pour effet d'accélérer la diffusion et la transformation de phase ($\alpha \rightarrow \alpha + \alpha'$). Ce phénomène a pu être observé expérimentalement à plusieurs reprises [105–107]. Xiong et al [100] s'opposent à cette idée. Selon eux, l'irradiation pourrait avoir de nombreux autres effets qui viendraient modifier la composition des particules α' , et donc biaiser les résultats. Xiong et al. [100] préfèrent s'en tenir aux résultats de simulation et donnent, pour la limite de solubilité, une gamme de composition entre 2 et 7% atomique de chrome à 200K. La Figure 35 présente une comparaison des résultats obtenus par ces auteurs ainsi que les valeurs de « référence » fournies par Andersson et al. [97].

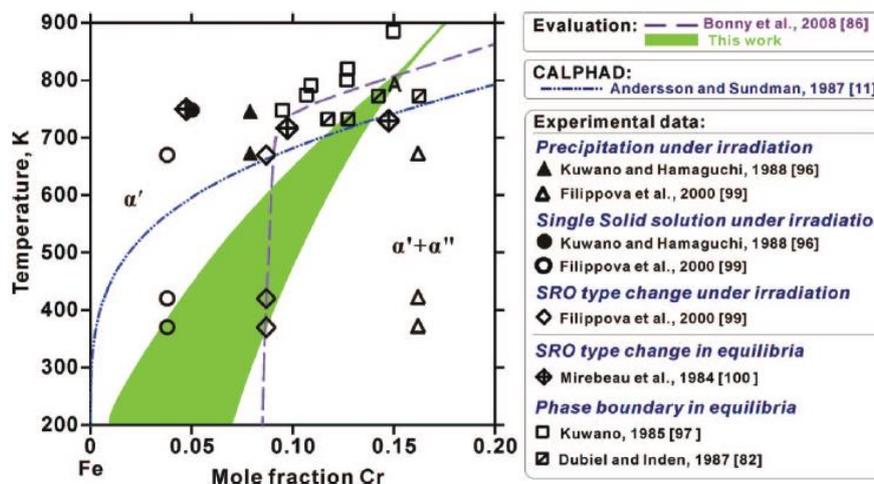


Figure 35 : Diagramme de phase Fe-Cr, évaluation de la limite de solubilité du Cr dans Fe à basses températures [100].

La limite de solubilité du chrome dans le fer n'est donc pas totalement identifiée à basse température. Une nette modification du diagramme de phase Fe-Cr a été apportée par les auteurs Bonny et al. [101,108] ainsi que Xiong et al. [104,109]. Bien que n'étant pas d'accord sur les hypothèses à considérer dans cette démarche, leurs travaux semblent aller dans la même direction, vers une lacune de miscibilité asymétrique avec une augmentation de la limite de solubilité du chrome dans le fer.

Des études continuent d'être réalisées afin de comprendre les mécanismes et la cinétique de précipitation de la phase α' [110–113] afin d'affiner la délimitation du domaine $\alpha + \alpha'$.

3. Ségrégation du chrome aux joints de grains sous irradiation

Au même titre que l'interface entre un précipité et la matrice, le joint de grains est un puits de défauts ponctuels sur lequel des atomes de soluté peuvent ségréger. Cette partie est consacrée à la SII sur les joints de grains dans les alliages ferritiques.

a. Ségrégation avant irradiation

Dans le cadre de l'étude de la SII dans les alliages F/M, des études ont caractérisé les joints de grains avant irradiation [81,85,88,114–117]. Pour rappel, les alliages ayant été élaborés et mis en forme, il ne s'agit pas d'une mesure de la ségrégation d'équilibre mais plutôt de mesurer la ségrégation avant qu'elle ne soit modifiée par l'irradiation.

Pour chacune des mesures réalisées avant irradiation, un enrichissement en chrome est visible aux joints de grains pouvant atteindre plusieurs pourcents atomiques. Lorsqu'elle est mesurée, la

composition en carbone présente également un enrichissement aux joint de grains. Un exemple de co-ségrégation Cr-C est présenté en Figure 36.

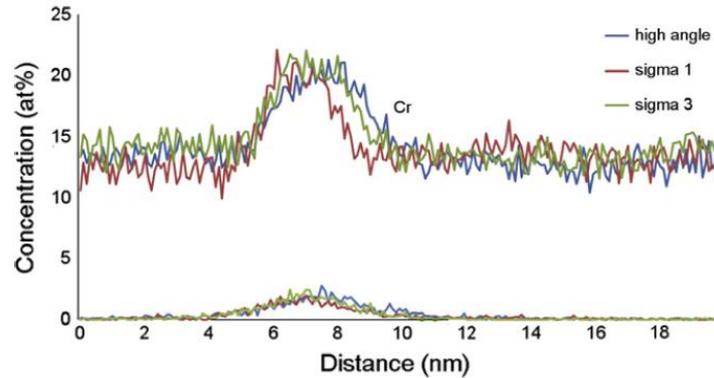


Figure 36 : Ségrégation en chrome et en carbone avant irradiation, alliage Fe-15,2%at. Cr pour trois joints de grains de structures différentes [116].

b. Ségrégation induite par irradiation

Dans la littérature, des analyses ont été réalisées sur des alliages industriels (T91, HT9, HCM12A) ou sur des alliages modèles Fe-Cr irradiés aux électrons [118,119] aux ions [79,92,114–116,120–124] et aux neutrons [81,125,126] puis caractérisés par MET ou plus récemment par SAT. La Figure 37 présente un certain nombre de résultats expérimentaux en fonction de la concentration en chrome de l'alliage, la température et la dose d'irradiation. Différents alliages y sont présentés ainsi que des irradiations avec différents ions (C^+ , Cr^+ , Ni^+) ou des protons. Les résultats sont affichés en fonction de leur tendance à l'enrichissement (bleu) ou à l'appauvrissement (rouge) en Cr au joint de grains. Dû au grand nombre de variables, aucune tendance n'est clairement mise en valeur par cette représentation. Cela démontre la complexité du problème, en accord avec les conclusions d'autres auteurs de la littérature [92,127].

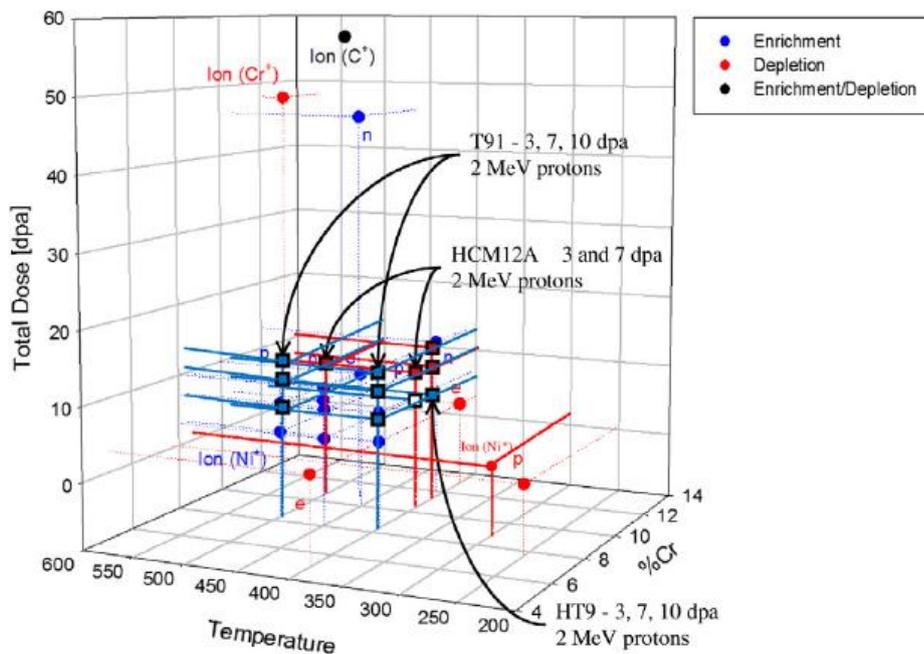


Figure 37 : Illustration des enrichissement et appauvrissement en Cr mesurés au joint de grains dans les aciers F/M en fonction de la dose, la température d'irradiation et la concentration en Cr de l'alliage [92,127].

La notion d'enrichissement en chrome au joint de grains est parfois subtile avec l'apparition d'un profil en W aux abords du joint de grains. Ce type de profil est présenté en Figure 38, il est constitué d'un pic d'enrichissement au joint de grains et d'une zone d'appauvrissement de part et d'autre formant ainsi un W. Ce phénomène est observé dans les aciers ferritiques [81,114,116,124,128] ainsi que dans les aciers austénitiques [129–132].

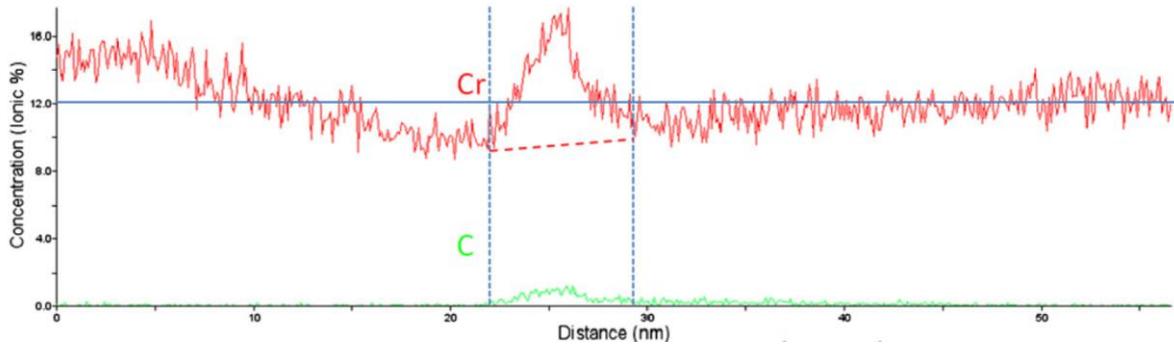


Figure 38 : Profil de Cr et de C au travers d'un joint de grains dans un alliage Fe-12%Cr irradié Fe⁺ (6 dpa, 350°C), analyse SAT [124].

Une des hypothèses avancées dans le cadre des aciers austénitiques pour expliquer ce profil en W (Figure 39) est que la ségrégation induite par l'irradiation va à l'encontre de la ségrégation thermique [78]. La ségrégation thermique tendrait vers un enrichissement et la ségrégation induite vers un appauvrissement en Cr. La présence de carbone est également évoquée, la formation de complexe Cr-C pourrait fixer le chrome sur le joint de grains. Ainsi l'enrichissement au joint de grains viendrait de la ségrégation d'équilibre figée par le carbone et les zones d'appauvrissement de part et d'autre du joint de grains seraient induites par l'irradiation et par le mécanisme Kirkendall inverse [116,124]. Ces hypothèses permettent d'expliquer cette forme en W.

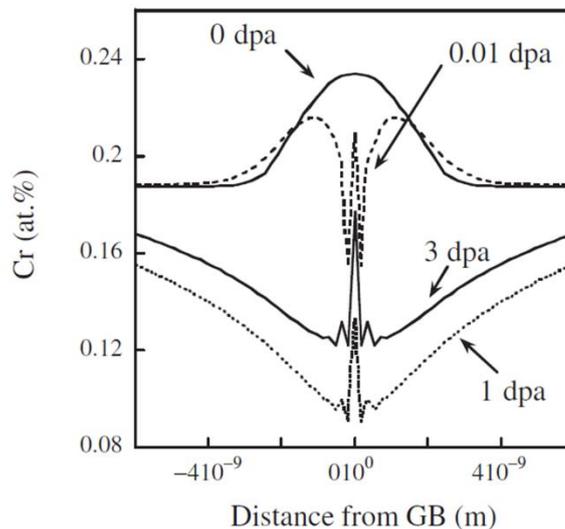


Figure 39 : Simulation de l'évolution de la ségrégation de chrome au joint de grains en fonction de la dose d'irradiation FeNi₁₂Cr₁₉ à 360°C [133].

Enfin pour rappel, l'effet de la structure du joint de grains sur le phénomène de ségrégation induite par irradiation a été mis en évidence récemment [81,116]. La désorientation entre les deux grains induit une structure et un niveau d'énergie spécifique à chaque joint de grains [124]. Cette variation de structure a un effet sur les niveaux de ségrégations, ce qui est illustré en Figure 40. Quatre joints de

grains issus du même échantillon irradié aux neutrons présentent des niveaux de ségrégation différents.

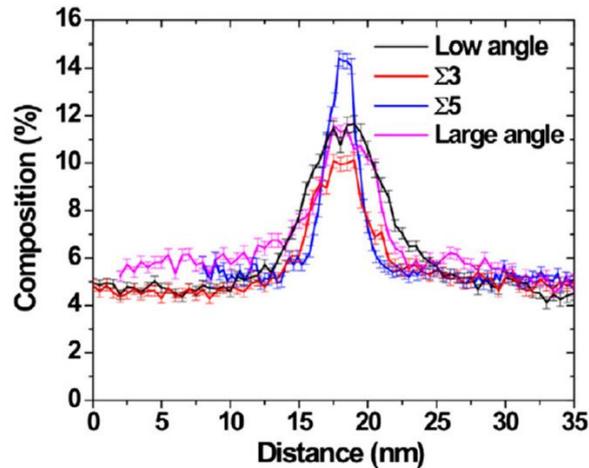


Figure 40 : Profil de concentration en Cr au travers de joints de grains de différentes structures après irradiation aux neutrons dans un alliage Fe-6%Cr, analyses SAT [81].

En résumé :

- Le diagramme de phase Fe-Cr comprend une lacune de miscibilité asymétrique dont la limite dans le domaine des faibles concentrations en Cr à basse température n'est pas clairement définie dans la littérature.
- Les propriétés magnétiques de l'alliage conduisent à une mise en ordre à courte distance pour les faibles concentrations en Cr.
- La SII dans les alliages Fe-Cr ferritiques dépend d'un grand nombre de variables expérimentales dont la structure du joint de grains analysé.

Ce premier chapitre a permis de présenter l'état de l'art entourant le phénomène de SII sur les joints de grains dans les alliages F/M. L'irradiation crée une surconcentration de défauts libres de migrer vers les puits et d'engendrer une ségrégation d'espèces chimiques. Les joints de grains sont des puits de défauts pouvant être décrits par 5 degrés de liberté macroscopiques, présentant des niveaux d'énergie différents selon les cas. Dans les aciers F/M un grand nombre de variables liées aux conditions d'irradiation ainsi qu'au matériau étudié, rend complexe l'étude de ce phénomène. Dans le prochain chapitre, l'alliage, ainsi que les moyens mis en œuvre afin d'étudier l'effet de la structure du joint de grains sur la SII, seront présentés.

Références bibliographiques

- [1] P. Lejcek, Grain Boundary Segregation in Metals, Springer, 2010.
- [2] A. Vaugeois, Modélisation de l'influence de la structure des joints de grains sur les phénomènes de ségrégation., phdthesis, Normandie Université, 2017. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01817017/document> (accessed February 12, 2019).
- [3] D. Wolf, J.F. Lutsko, On the geometrical relationship between tilt and twist grain boundaries, *Z. Krist. - New Cryst. Struct.* 189 (1989) 239–262. <https://doi.org/10.1524/zkri.1989.189.3-4.239>.
- [4] L. Priester, Les joints de grains - de la théorie à l'ingénierie, EDP Sciences, 2006.
- [5] P. Lejcek, Grain Boundary Segregation in Metals, Springer, 2010.
- [6] W.T. Read, Dislocations In Crystals, McGraw Hill Book Company Inc., 1953. <http://archive.org/details/dislocationsincr032720mbp> (accessed April 17, 2019).
- [7] V. Kuksenko, Model oriented irradiation experiments in Fe-Cr model alloys, phdthesis, Université de Rouen, 2011. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00664570> (accessed February 11, 2020).
- [8] G.H. Bishop, B. Chalmers, A coincidence — Ledge — Dislocation description of grain boundaries, *Scr. Metall.* 2 (1968) 133–139. [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(68\)90085-9](https://doi.org/10.1016/0036-9748(68)90085-9).
- [9] M.A. Tschopp, K.N. Solanki, F. Gao, X. Sun, M.A. Khaleel, M.F. Horstemeyer, Probing grain boundary sink strength at the nanoscale: Energetics and length scales of vacancy and interstitial absorption by grain boundaries in alpha-Fe, *Phys. Rev. B.* 85 (2012) 064108. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.064108>.
- [10] A.P. Sutton, V. Vitek, On the structure of tilt grain boundaries in cubic metals I. Symmetrical tilt boundaries, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.* (1983). <https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rsta.1983.0020> (accessed April 18, 2019).
- [11] Sutton A.P., Vitek V., Christian John Wyrill, On the structure of tilt grain boundaries in cubic metals II. Asymmetrical tilt boundaries, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.* 309 (1983) 37–54. <https://doi.org/10.1098/rsta.1983.0021>.
- [12] M.F. Ashby, F. Spaepen, S. Williams, The structure of grain boundaries described as a packing of polyhedra, *Acta Metall.* 26 (1978) 1647–1663. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(78\)90075-5](https://doi.org/10.1016/0001-6160(78)90075-5).
- [13] A.D. Banadaki, S. Patala, A three-dimensional polyhedral unit model for grain boundary structure in fcc metals, *Npj Comput. Mater.* 3 (2017) 13. <https://doi.org/10.1038/s41524-017-0016-0>.
- [14] O. Hardouin Duparc, J.-P. Couzinié, J. Thibault-Pénisson, S. Lartigue-Korinek, B. Décamps, L. Priester, Atomic structures of symmetrical and asymmetrical facets in a near $\Sigma=9\{221\}$ tilt grain boundary in copper, *Acta Mater.* 55 (2007) 1791–1800. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.10.041>.
- [15] D.G. Brandon, The structure of high-angle grain boundaries, *Acta Metall.* 14 (1966) 1479–1484. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(66\)90168-4](https://doi.org/10.1016/0001-6160(66)90168-4).
- [16] M. Mykura, Grain Boundary Structure and Kinetics : a checklist of Cubic Coincidence Site Lattice Relations, Ed. R.W. Balluffi, Pub. ASM, Metals Park Ohio, 1980.
- [17] V. Randle, Role of grain boundary plane in grain boundary engineering, *Mater. Sci. Technol.* 26 (2010) 774–780. <https://doi.org/10.1179/026708309X12567268926641>.
- [18] W.T. Read, W. Shockley, Dislocation Models of Crystal Grain Boundaries, *Phys. Rev.* 78 (1950) 275–289. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.78.275>.
- [19] A.P. Sutton, R.W. Balluffi, Interfaces In Crystalline Materials, Clarendon Press Oxford, 1995.

- [20] J. Barralis, G. Maeder, Précis de métallurgie, Nathan, 2012. <https://enseignants.nathan.fr/catalogue/precis-de-metallurgie-livre-de-l-eleve-9782091795829.html> (accessed December 9, 2019).
- [21] A.P. Sutton, R.W. Balluffi, Overview no. 61 On geometric criteria for low interfacial energy, *Acta Metall.* 35 (1987) 2177–2201. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(87\)90067-8](https://doi.org/10.1016/0001-6160(87)90067-8).
- [22] S.-W. Chan, R.W. Balluffi, Study of energy vs misorientation for grain boundaries in gold by crystallite rotation method—I. [001] Twist boundaries, *Acta Metall.* 33 (1985) 1113–1119. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(85\)90205-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(85)90205-6).
- [23] G.C. Hasson, C. Goux, Interfacial energies of tilt boundaries in aluminium. Experimental and theoretical determination, *Scr. Metall.* 5 (1971) 889–894. [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(71\)90064-0](https://doi.org/10.1016/0036-9748(71)90064-0).
- [24] L. Priester, Les joints de grains, EDP sciences, 2006.
- [25] J.O. Vasseur, P.A. Deymier, Effect of the character of high-angle grain boundaries on segregation: An elastic model, *Interface Sci.* 1 (1993) 125–131. <https://doi.org/10.1007/BF00203601>.
- [26] F. Cao, Y. Jiang, T. Hu, D. Yin, Correlation of grain boundary extra free volume with vacancy and solute segregation at grain boundaries: a case study for Al, *Philos. Mag.* 98 (2018) 464–483. <https://doi.org/10.1080/14786435.2017.1408968>.
- [27] T. Uesugi, K. Higashi, First-Principles Calculation of Grain Boundary Excess Volume and Free Volume in Nanocrystalline and Ultrafine-Grained Aluminum, *Mater. Trans.* 54 (2013) 1597–1604. <https://doi.org/10.2320/matertrans.L-M2013816>.
- [28] E.D. Hondros, N.P. Allen, The influence of phosphorus in dilute solid solution on the absolute surface and grain boundary energies of iron, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.* 286 (1965) 479–498. <https://doi.org/10.1098/rspa.1965.0158>.
- [29] M.P. Seah, E.D. Hondros, A. Kelly, Grain boundary segregation, *Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Sci.* 335 (1973) 191–212. <https://doi.org/10.1098/rspa.1973.0121>.
- [30] B.W. Krakauer, D.N. Seidman, Absolute atomic-scale measurements of the Gibbsian interfacial excess of solute at internal interfaces, *Phys. Rev. B.* 48 (1993) 6724–6727. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.6724>.
- [31] D. Raabe, M. Herbig, S. Sandlöbes, Y. Li, D. Tytko, M. Kuzmina, D. Ponge, P.-P. Choi, Grain boundary segregation engineering in metallic alloys: A pathway to the design of interfaces, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 18 (2014) 253–261. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2014.06.002>.
- [32] A. Akhatova, Méthodologie instrumentale à l'échelle atomique pour une meilleure compréhension des mécanismes de ségrégation intergranulaire dans les aciers : application au phosphore, Rouen, 2017.
- [33] E. Zarkadoula, S.L. Daraszewicz, D.M. Duffy, M.A. Seaton, I.T. Todorov, K. Nordlund, M.T. Dove, K. Trachenko, The nature of high-energy radiation damage in iron, *Journal of Physics : Condensed Matter.* 25 (2013).
- [34] ASTM, Standard Practice for Neutron Radiation Damage Simulation by Charged-Particle Irradiation, (2003).
- [35] P.G. Lucasson, R.M. Walker, Production and recovery of Electron-Induced Radiation Damage in a Number of Metals.pdf, *Phys. Rev.* 127 (1962).
- [36] Maury, Anisotropy of defect creation in electron-irradiated iron crystals, (1976).
- [37] B. Beeler, M. Asta, P. Hosemann, N. Grønbech-Jensen, Effect of strain and temperature on the threshold displacement energy in body-centered cubic iron, *J. Nucl. Mater.* 474 (2016) 113–119. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.03.017>.
- [38] J. Lomer, M. Pepper, Anisotropy of Defect Production in Electron Irradiated Iron - Lomer (1967).pdf, *Philosophical Magazine.* 16 (1967) 1119–1128.

- [39] P. Vадja, Anisotropy of electron radiation damage in rectal crystals, *Modern Physics*. 49 (1977) 481–521.
- [40] K. Nordlund, J. Wallenius, L. Malerba, Molecular dynamics simulations of threshold displacement energies in Fe, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 246 (2006) 322–332. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2006.01.003>.
- [41] K. Nordlund, J. Wallenius, L. Malerba, Molecular dynamics simulations of threshold displacement energies in Fe, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 246 (2006) 322–332. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2006.01.003>.
- [42] N. Juslin, K. Nordlund, J. Wallenius, L. Malerba, Simulation of threshold displacement energies in FeCr, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 255 (2007) 75–77. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2006.11.046>.
- [43] O.S. Oen, Cross sections for atomic displacements in solids by fast electrons, 1973.
- [44] C. Lemaignan, *Science des matériaux pour le nucléaire*, 2004.
- [45] E. Zarkadoula, S.L. Daraszewicz, D.M. Duffy, M.A. Seaton, I.T. Todorov, K. Nordlund, M.T. Dove, K. Trachenko, The Nature of high-energy radiation damage in iron, *Journal of Physics*. 25 (2013).
- [46] J.P. Wharry, G.S. Was, The mechanism of radiation-induced segregation in ferritic–martensitic alloys, *Acta Mater.* 65 (2014) 42–55. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.09.049>.
- [47] R.A. Johnson, Interstitials and Vacancies in alpha- Iron, *Phys. Rev.* 134 (1964) A1329–A1336. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.134.A1329>.
- [48] C.-C. Fu, F. Willaime, P. Ordejón, Stability and Mobility of Mono- and Di-Interstitials in alpha-Fe, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 175503. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.175503>.
- [49] P. Olsson, C. Domain, J. Wallenius, Ab initio study of Cr interactions with point defects in bcc Fe, *Phys. Rev. B.* 75 (2007) 014110. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.014110>.
- [50] D. Kandaskalov, C. Mijoule, D. Connétable, Study of multivacancies in alpha Fe, *J. Nucl. Mater.* 441 (2013) 168–177. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.05.030>.
- [51] D. Kandaskalov, Etude théorique de défauts ponctuels et complexes dans les métaux : application au fer-cc et nickel-cfc, Université de Toulouse, 2013.
- [52] J.R. Beeler, R.A. Johnson, Vacancy Clusters in α -Iron, *Phys. Rev.* 156 (1967) 677–684. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.156.677>.
- [53] K. Masuda, Calculation of Binding Energies of Small Vacancy Clusters in B.C.C. Transition Metals, *Phys. Status Solidi B.* 112 (1982) 609–614. <https://doi.org/10.1002/pssb.2221120230>.
- [54] M.R. Gilbert, Z. Yao, M.A. Kirk, M.L. Jenkins, S.L. Dudarev, Vacancy defects in Fe: Comparison between simulation and experiment, *J. Nucl. Mater.* 386–388 (2009) 36–40. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.12.055>.
- [55] E.A. Little, Void-swelling in irons and ferritic steels: I. Mechanisms of swelling suppression, *J. Nucl. Mater.* 87 (1979) 11–24. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(79\)90122-3](https://doi.org/10.1016/0022-3115(79)90122-3).
- [56] F.A. Garner, M.B. Toloczko, B.H. Sencer, Comparison of swelling and irradiation creep behavior of fcc-austenitic and bcc-ferritic/martensitic alloys at high neutron exposure, *J. Nucl. Mater.* 276 (2000) 123–142. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(99\)00225-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(99)00225-1).
- [57] A. Bhattacharya, E. Meslin, J. Henry, A. Barbu, S. Poissonnet, B. Décamps, Effect of chromium on void swelling in ion irradiated high purity Fe–Cr alloys, *Acta Mater.* 108 (2016) 241–251. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.02.027>.

- [58] D.S. Gelles, Microstructural examination of several commercial alloys neutron irradiated to 100 dpa, *J. Nucl. Mater.* 148 (1987) 136–144. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(87\)90105-X](https://doi.org/10.1016/0022-3115(87)90105-X).
- [59] D.S. Gelles, Void swelling in binary FeCr alloys at 200 dpa, *J. Nucl. Mater.* 225 (1995) 163–174. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(95\)00053-4](https://doi.org/10.1016/0022-3115(95)00053-4).
- [60] Y.E. Kupriyanova, V.V. Bryk, O.V. Borodin, A.S. Kalchenko, V.N. Voyevodin, G.D. Tolstolutszkaya, F.A. Garner, Use of double and triple-ion irradiation to study the influence of high levels of helium and hydrogen on void swelling of 8–12% Cr ferritic-martensitic steels, *J. Nucl. Mater.* 468 (2016) 264–273. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.07.012>.
- [61] P. Yvon, F. Carré, Structural materials challenges for advanced reactor systems, *J. Nucl. Mater.* 385 (2009) 217–222. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.11.026>.
- [62] E.A. Little, D.A. Stow, Void-swelling in irons and ferritic steels: II. An experimental survey of materials irradiated in a fast reactor, *J. Nucl. Mater.* 87 (1979) 25–39. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(79\)90123-5](https://doi.org/10.1016/0022-3115(79)90123-5).
- [63] S.I. Porollo, A.M. Dvoriashin, A.N. Vorobyev, Yu.V. Konobeev, The microstructure and tensile properties of Fe–Cr alloys after neutron irradiation at 400°C to 5.5–7.1 dpa, *J. Nucl. Mater.* 256 (1998) 247–253. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(98\)00043-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00043-9).
- [64] A. Möslang, E. Albert, E. Recknagel, A. Weidinger, P. Moser, Interaction of vacancies with impurities in iron, *Hyperfine Interact.* 15 (1983) 409–412. <https://doi.org/10.1007/BF02159779>.
- [65] J. Kwon, T. Toyama, Y.-M. Kim, W. Kim, J.-H. Hong, Effects of radiation-induced defects on microstructural evolution of Fe–Cr model alloys, *J. Nucl. Mater.* 386–388 (2009) 165–168. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.12.079>.
- [66] D. Terentyev, P. Olsson, T.P.C. Klaver, L. Malerba, On the migration and trapping of single self-interstitial atoms in dilute and concentrated Fe–Cr alloys: Atomistic study and comparison with resistivity recovery experiments, *Comput. Mater. Sci.* 43 (2008) 1183–1192. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2008.03.013>.
- [67] S. Choudhury, L. Barnard, J.D. Tucker, T.R. Allen, B.D. Wirth, M. Asta, D. Morgan, Ab-initio based modeling of diffusion in dilute bcc Fe–Ni and Fe–Cr alloys and implications for radiation induced segregation, *J. Nucl. Mater.* 411 (2011) 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.12.231>.
- [68] F. Willaime, C.C. Fu, M.C. Marinica, J. Dalla Torre, Stability and mobility of self-interstitials and small interstitial clusters in α -iron: ab initio and empirical potential calculations, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 228 (2005) 92–99. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.10.028>.
- [69] O. Senninger, F. Soisson, E. Martínez, M. Nastar, C.-C. Fu, Y. Bréchet, Modeling radiation induced segregation in iron–chromium alloys, *Acta Mater.* 103 (2016) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.09.058>.
- [70] C.C. Fu, F. Willaime, First principles calculations in iron: structure and mobility of defect clusters and defect complexes for kinetic modelling, *Comptes Rendus Phys.* 9 (2008) 335–342. <https://doi.org/10.1016/j.crhy.2007.09.018>.
- [71] D. Terentyev, L. Malerba, A.V. Barashev, On the correlation between self-interstitial cluster diffusivity and irradiation-induced swelling in Fe–Cr alloys, *Philos. Mag. Lett.* 85 (2005) 587–594. <https://doi.org/10.1080/09500830500383563>.
- [72] D.A. Terentyev, L. Malerba, M. Hou, Dimensionality of interstitial cluster motion in bcc-Fe, *Phys. Rev. B.* 75 (2007) 104108. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.104108>.
- [73] C.-C. Fu, Multiscale modelling of defect kinetics in irradiated iron, *nature materials.* 4 (2005). <https://www.nature.com/articles/nmat1286.pdf> (accessed July 16, 2018).

- [74] P. Olsson, Ab initio study of interstitial migration in Fe–Cr alloys, *J. Nucl. Mater.* 386–388 (2009) 86–89. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.12.065>.
- [75] J. Philibert, *Diffusion et Transport de matière dans les solides*, Editions de Physique, 1985.
- [76] P.R. Okamoto, L.E. Rehn, Radiation-induced segregation in binary and ternary alloys, *J. Nucl. Mater.* 83 (1979) 2–23. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(79\)90587-7](https://doi.org/10.1016/0022-3115(79)90587-7).
- [77] D. Terentyev, P. Olsson, T.P.C. Klaver, L. Malerba, On the migration and trapping of single self-interstitial atoms in dilute and concentrated Fe–Cr alloys: Atomistic study and comparison with resistivity recovery experiments, *Comput. Mater. Sci.* 43 (2008) 1183–1192. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2008.03.013>.
- [78] M. Nastar, F. Soisson, 1.18 - Radiation-Induced Segregation, in: R.J.M. Konings (Ed.), *Compr. Nucl. Mater.*, Elsevier, Oxford, 2012: pp. 471–496. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00035-5>.
- [79] J.P. Wharry, G.S. Was, A systematic study of radiation-induced segregation in ferritic–martensitic alloys, *J. Nucl. Mater.* 442 (2013) 7–16. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.07.071>.
- [80] R. Hu, G.D.W. Smith, E.A. Marquis, Effect of grain boundary orientation on radiation-induced segregation in a Fe–15.2at.% Cr alloy, *Acta Mater.* 61 (2013) 3490–3498. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.02.043>.
- [81] M. Bachhav, L. Yao, G. Robert Odette, E.A. Marquis, Microstructural changes in a neutron-irradiated Fe–6at.%Cr alloy, *J. Nucl. Mater.* 453 (2014) 334–339. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.06.050>.
- [82] L. Zhang, B. Radiguet, P. Todeschini, C. Domain, Y. Shen, P. Pareige, Investigation of solute segregation behavior using a correlative EBSD/TKD/APT methodology in a 16MND5 weld, *J. Nucl. Mater.* 523 (2019) 434–443. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.06.002>.
- [83] A. Akhatova, F. Christien, V. Barnier, B. Radiguet, E. Cadel, F. Cuvilly, P. Pareige, Investigation of the dependence of phosphorus segregation on grain boundary structure in Fe-P-C alloy: cross comparison between Atom Probe Tomography and Auger Electron Spectroscopy, *Appl. Surf. Sci.* 463 (2019) 203–210. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.085>.
- [84] S. Watanabe, Y. Takamatsu, N. Sakaguchi, H. Takahashi, Sink effect of grain boundary on radiation-induced segregation in austenitic stainless steel, *J. Nucl. Mater.* 283–287 (2000) 152–156. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(00\)00204-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(00)00204-X).
- [85] Z. Lu, R.G. Faulkner, N. Sakaguchi, H. Kinoshita, H. Takahashi, P.E.J. Flewitt, Effect of hafnium on radiation-induced inter-granular segregation in ferritic steel, *J. Nucl. Mater.* 351 (2006) 155–161. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.02.026>.
- [86] T. Kato, H. Takahashi, M. Izumiya, Grain boundary segregation under electron irradiation in austenitic stainless steels modified with oversized elements, *Journal of Nuclear Materials*. 189 (1992) 167–174.
- [87] J.P. Wharry, Z. Jiao, G.S. Was, Application of the inverse Kirkendall model of radiation-induced segregation to ferritic–martensitic alloys, *J. Nucl. Mater.* 425 (2012) 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.10.035>.
- [88] Z. Lu, R.G. Faulkner, G. Was, B.D. Wirth, Irradiation-induced grain boundary chromium microchemistry in high alloy ferritic steels, *Scr. Mater.* 58 (2008) 878–881. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.01.004>.
- [89] M. Nastar, F. Soisson, 1.18 - Radiation-Induced Segregation, in: R.J.M. Konings (Ed.), *Compr. Nucl. Mater.*, Elsevier, Oxford, 2012: pp. 471–496. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00035-5>.

- [90] G.S. Was, P.L. Andresen, 6 - Irradiation assisted corrosion and stress corrosion cracking (IAC/IASCC) in nuclear reactor systems and components, in: D. Féron (Ed.), Nucl. Corros. Sci. Eng., Woodhead Publishing, 2012: pp. 131–185. <https://doi.org/10.1533/9780857095343.2.131>.
- [91] P.L. Andresen, G.S. Was, A historical perspective on understanding IASCC, J. Nucl. Mater. 517 (2019) 380–392. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.01.057>.
- [92] G.S. Was, J.P. Wharry, B. Frisbie, B.D. Wirth, D. Morgan, J.D. Tucker, T.R. Allen, Assessment of radiation-induced segregation mechanisms in austenitic and ferritic–martensitic alloys, J. Nucl. Mater. 411 (2011) 41–50. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.01.031>.
- [93] Z. Jiao, G.S. Was, Localized deformation and IASCC initiation in austenitic stainless steels, J. Nucl. Mater. 382 (2008) 203–209. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.08.032>.
- [94] Z. Jiao, G.S. Was, Impact of localized deformation on IASCC in austenitic stainless steels, J. Nucl. Mater. 408 (2011) 246–256. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.10.087>.
- [95] V.Y. Gertsman, S.M. Bruemmer, Study of grain boundary character along intergranular stress corrosion crack paths in austenitic alloys, Acta Mater. 49 (2001) 1589–1598. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00064-7](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00064-7).
- [96] F.P. Ford, B.M. Gordon, R.M. Horn, 16 - Intergranular stress corrosion cracking (IGSCC) in boiling water reactors (BWRs), in: D. Féron (Ed.), Nucl. Corros. Sci. Eng., Woodhead Publishing, 2012: pp. 548–580. <https://doi.org/10.1533/9780857095343.5.548>.
- [97] J.-O. Andersson, B. Sundman, Thermodynamic properties of the Cr-Fe system, Calphad. 11 (1987) 83–92. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(87\)90021-6](https://doi.org/10.1016/0364-5916(87)90021-6).
- [98] H. Okamoto, ASM Handbook - Volume 3 Alloy Phase Diagrams, Hugh Baker, 1992. <http://behineh-sazan.ir/wp-content/uploads/2016/12/ASM.Vol-3.pdf> (accessed August 1, 2018).
- [99] I. Mirebeau, M. Hennion, G. Parette, First Measurement of Short-Range-Order Inversion as a Function of Concentration in a Transition Alloy, Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 687–690. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.53.687>.
- [100] W. Xiong, M. Selleby, Q. Chen, J. Odqvist, Y. Du, Phase Equilibria and Thermodynamic Properties in the Fe-Cr System, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 35 (2010) 125–152. <https://doi.org/10.1080/10408431003788472>.
- [101] G. Bonny, D. Terentyev, L. Malerba, New Contribution to the Thermodynamics of Fe-Cr Alloys as Base for Ferritic Steels, J. Phase Equilibria Diffus. 31 (2010). <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2Fs11669-010-9782-9.pdf> (accessed July 30, 2018).
- [102] I. Mirebeau, M. Hennion, G. Parette, First Measurement of Short-Range-Order Inversion as a Function of Concentration in a Transition Alloy, Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 687–690. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.53.687>.
- [103] J.-O. Andersson, B. Sundman, Thermodynamic properties of the Cr-Fe system, Calphad. 11 (1987) 83–92. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(87\)90021-6](https://doi.org/10.1016/0364-5916(87)90021-6).
- [104] W. Xiong, P. Hedström, M. Selleby, J. Odqvist, M. Thuvander, Q. Chen, An improved thermodynamic modeling of the Fe–Cr system down to zero kelvin coupled with key experiments, Calphad. 35 (2011) 355–366. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2011.05.002>.
- [105] V. Kuksenko, C. Pareige, C. Genevois, F. Cuvilly, M. Roussel, P. Pareige, Effect of neutron-irradiation on the microstructure of a Fe–12at.%Cr alloy, J. Nucl. Mater. 415 (2011) 61–66. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.05.042>.

- [106] V. Kuksenko, C. Pareige, P. Pareige, Cr precipitation in neutron irradiated industrial purity Fe–Cr model alloys, *J. Nucl. Mater.* 432 (2013) 160–165. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.07.021>.
- [107] M. Bachhav, G. Robert Odette, E.A. Marquis, α' precipitation in neutron-irradiated Fe–Cr alloys, *Scr. Mater.* 74 (2014) 48–51. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.10.001>.
- [108] G. Bonny, D. Terentyev, L. Malerba, On the α – α' miscibility gap of Fe–Cr alloys, *Scr. Mater.* 59 (2008) 1193–1196. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.08.008>.
- [109] W. Xiong, M. Selleby, Q. Chen, J. Odqvist, Y. Du, Phase Equilibria and Thermodynamic Properties in the Fe–Cr System, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 35 (2010) 125–152. <https://doi.org/10.1080/10408431003788472>.
- [110] O. Tissot, Effets de l'irradiation sur la démixtion du Cr dans les alliages FeCr, Rouen, 2016.
- [111] F. Soisson, E. Meslin, O. Tissot, Atomistic modeling of α' precipitation in Fe–Cr alloys under charged particles and neutron irradiations: Effects of ballistic mixing and sink densities, *J. Nucl. Mater.* 508 (2018) 583–594. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.06.015>.
- [112] S. Novy, P. Pareige, C. Pareige, Atomic scale analysis and phase separation understanding in a thermally aged Fe–20at.%Cr alloy, *J. Nucl. Mater.* 384 (2009) 96–102. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.10.008>.
- [113] C. Pareige, M. Roussel, S. Novy, V. Kuksenko, P. Olsson, C. Domain, P. Pareige, Kinetic study of phase transformation in a highly concentrated Fe–Cr alloy: Monte Carlo simulation versus experiments, *Acta Mater.* 59 (2011) 2404–2411. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.12.038>.
- [114] E.A. Marquis, R. Hu, T. Rousseau, A systematic approach for the study of radiation-induced segregation/depletion at grain boundaries in steels, *J. Nucl. Mater.* 413 (2011) 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.03.023>.
- [115] E.A. Marquis, S. Lozano-Perez, V. de Castro, Effects of heavy-ion irradiation on the grain boundary chemistry of an oxide-dispersion strengthened Fe–12wt.% Cr alloy, *J. Nucl. Mater.* 417 (2011) 257–261. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.12.251>.
- [116] R. Hu, G.D.W. Smith, E.A. Marquis, Effect of grain boundary orientation on radiation-induced segregation in a Fe–15.2at.% Cr alloy, *Acta Mater.* 61 (2013) 3490–3498. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.02.043>.
- [117] X. Zhou, X. Yu, T. Kaub, R.L. Martens, G.B. Thompson, Grain Boundary Specific Segregation in Nanocrystalline Fe(Cr), *Sci. Rep.* 6 (2016) 34642. <https://doi.org/10.1038/srep34642>.
- [118] T. Kato, H. Takahashi, S. Ohnuki, K. Nakata, J. Kuniya, The effect of solute content on grain boundary segregation in electron-irradiated Fe–Cr–Mn alloys, *J. Nucl. Mater.* 179–181 (1991) 623–625. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(91\)90165-4](https://doi.org/10.1016/0022-3115(91)90165-4).
- [119] H. Takahashi, S. Ohnuki, T. Takeyama, Radiation-induced segregation at internal sinks in electron irradiated binary alloys, *J. Nucl. Mater.* 104 (1981) 1415–1419. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(82\)90798-X](https://doi.org/10.1016/0022-3115(82)90798-X).
- [120] S. Ohnuki, H. Takahashi, T. Takeyama, Void swelling and segregation of solute in ion-irradiated ferritic steels, *J. Nucl. Mater.* 104 (1981) 1121–1125. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(82\)90751-6](https://doi.org/10.1016/0022-3115(82)90751-6).
- [121] G. Gupta, Z. Jiao, A.N. Ham, J.T. Busby, G.S. Was, Microstructural evolution of proton irradiated T91, *J. Nucl. Mater.* 351 (2006) 162–173. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.02.028>.

- [122] Z. Lu, R.G. Faulkner, N. Sakaguchi, H. Kinoshita, H. Takahashi, P.E.J. Flewitt, Effect of hafnium on radiation-induced inter-granular segregation in ferritic steel, *J. Nucl. Mater.* 351 (2006) 155–161. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.02.026>.
- [123] K.G. Field, L.M. Barnard, C.M. Parish, J.T. Busby, D. Morgan, T.R. Allen, Dependence on grain boundary structure of radiation induced segregation in a 9wt.% Cr model ferritic/martensitic steel, *J. Nucl. Mater.* 435 (2013) 172–180. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.12.026>.
- [124] R. Hu, G.D.W. Smith, E.A. Marquis, Atom probe study of radiation induced grain boundary segregation/depletion in a Fe-12%Cr alloy, *Prog. Nucl. Energy.* 57 (2012) 14–19. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2011.10.011>.
- [125] R.E. Clausing, L. Heatherly, R.G. Faulkner, A.F. Rowcliffe, K. Farrell, Radiation-induced segregation in HT-9 martensitic steel, *J. Nucl. Mater.* 141–143 (1986) 978–981. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(86\)90128-5](https://doi.org/10.1016/0022-3115(86)90128-5).
- [126] I.M. Neklyudov, V.N. Voyevodin, Features of structure-phase transformations and segregation processes under irradiation of austenitic and ferritic-martensitic steels, *J. Nucl. Mater.* 212–215 (1994) 39–44. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(94\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0022-3115(94)90031-0).
- [127] Z. Lu, R.G. Faulkner, G. Was, B.D. Wirth, Irradiation-induced grain boundary chromium microchemistry in high alloy ferritic steels, *Scr. Mater.* 58 (2008) 878–881. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.01.004>.
- [128] E.A. Little, Microstructural evolution in irradiated ferritic-martensitic steels: transitions to high dose behaviour, *J. Nucl. Mater.* 206 (1993) 324–334. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(93\)90131-H](https://doi.org/10.1016/0022-3115(93)90131-H).
- [129] R.G. Faulkner, Radiation-induced grain boundary segregation in nuclear reactor steels, *J. Nucl. Mater.* 251 (1997) 269–275. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(97\)00248-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00248-1).
- [130] W. Kesternich, A. Garcia-Borquez, Inversion of the radiation-induced segregation behaviour at grain boundaries in austenitic steel, *Scr. Mater.* 36 (1997) 1127–1132. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(97\)00004-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(97)00004-3).
- [131] T. Kato, H. Takahashi, M. Izumiya, Grain boundary segregation under electron irradiation in austenitic stainless steels modified with oversized elements, *Journal of Nuclear Materials.* 189 (1992) 167–174.
- [132] K. Fukuya, Current understanding of radiation-induced degradation in light water reactor structural materials, *J. Nucl. Sci. Technol.* 50 (2013) 213–254. <https://doi.org/10.1080/00223131.2013.772448>.
- [133] M. Nastar *, Segregation at grain boundaries: from equilibrium to irradiation induced steady states, *Philos. Mag.* 85 (2005) 641–647. <https://doi.org/10.1080/14786430412331320035>.
- [134] M.A. Tschopp, D.L. McDowell, Structures and energies of Σ 3 asymmetric tilt grain boundaries in copper and aluminium, *Philos. Mag.* 87 (2007) 3147–3173. <https://doi.org/10.1080/14786430701255895>.

Chapitre 2 : Matériau et techniques expérimentales

Dans ce travail de thèse, une irradiation aux ions lourds a été réalisée sur un alliage Fe-12 %at.Cr. L'objectif est de caractériser la ségrégation induite par irradiation (SII) sur différents joints de grains. La structure cristallographique et la répartition chimique des éléments aux joints de grains seront étudiées.

Dans ce second chapitre, l'alliage Fe-Cr étudié sera présenté dans la première partie. La suite du chapitre sera consacrée aux techniques expérimentales mises en œuvre : la plateforme JANNuS-Saclay pour l'irradiation aux ions, le microscope électronique à faisceau ionique pour la préparation d'échantillons, les techniques EBSD (pour : Electron BackScatter Diffraction) et TKD (pour : Transmission Kikuchi Diffraction) pour la caractérisation de la structure du joint de grains et pour la caractérisation chimique, la sonde atomique tomographique (SAT) et le microscope électronique en transmission (MET).

Alliage Fe-Cr

L'alliage utilisé pour cette étude est un matériau de haute pureté élaboré par l'Ecole des Mines de Saint Etienne (EMSE). Les détails d'élaboration sont disponibles dans un rapport annexe [1]. La composition mesurée par l'EMSE à la livraison est présentée dans le Tableau 7. Celle-ci a été mesurée par analyseur « LECO », permettant d'atteindre une précision de l'ordre du ppm (partie par million).

Tableau 7 : Composition chimique de l'alliage « Fe-12%Cr » haute pureté.

| | Unité | C ppm | S ppm | O ppm | N ppm | Cr % |
|-----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|
| Fe 12%Cr EMSE 1395 | Poids | 6 | 2 | 4 | 10 | 11,63 |
| | atomique | 23 | 4 | 14 | 40 | 12,38 |

Les barres sont écrouies par forgeage avant de subir un traitement thermique (850°C/1h) permettant de relâcher les contraintes et de faire croître la taille de grains. D'après l'EMSE, la taille moyenne des grains est de 500 µm. Des analyses EBSD ont permis de vérifier ce résultat. Sur 87 grains mesurés, la taille de grains mesurée est de 363 µm avec un écart-type de 161 µm. Ces résultats sont en accord avec les mesures faites par l'EMSE mais révèlent une grande dispersion de la taille des grains de l'alliage.

La composition de l'alliage a été mesurée par MEB-EDX sur différents pointés au sein du laboratoire. Au total 21 pointés ont été réalisés sur trois échantillons différents. La composition de chaque pointé a été calculée à partir de 50 000 coups minimum sur le détecteur. La composition moyenne de ces pointés est de 12,9 ± 0,1 %at.

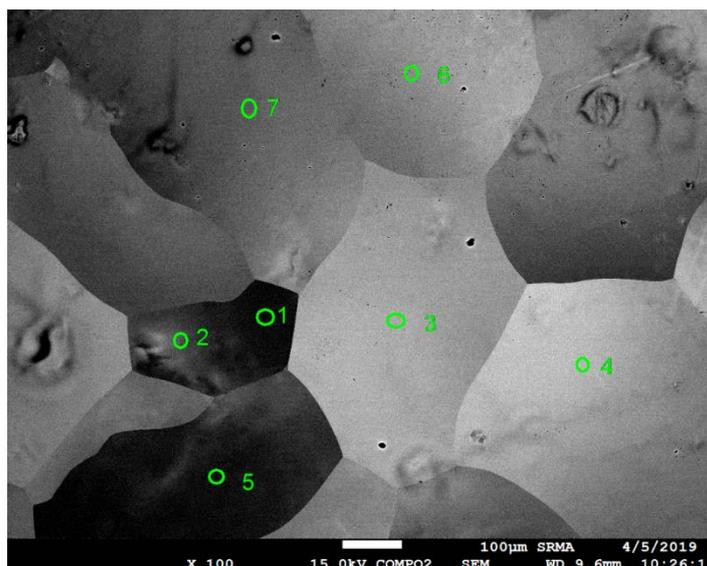


Figure 41 : Image obtenue par contraste d'électrons rétrodiffusés, d'un échantillon de l'alliage « Fe-12Cr », les cercles verts représentent les pointés EDX.

La composition a également été mesurée par sonde atomique tomographique sur trois échantillons électro-polis en forme de pointe. Un volume de sonde ainsi que le spectre de masse associé sont présentés en Figure 42. Les principaux pics ont été identifiés.

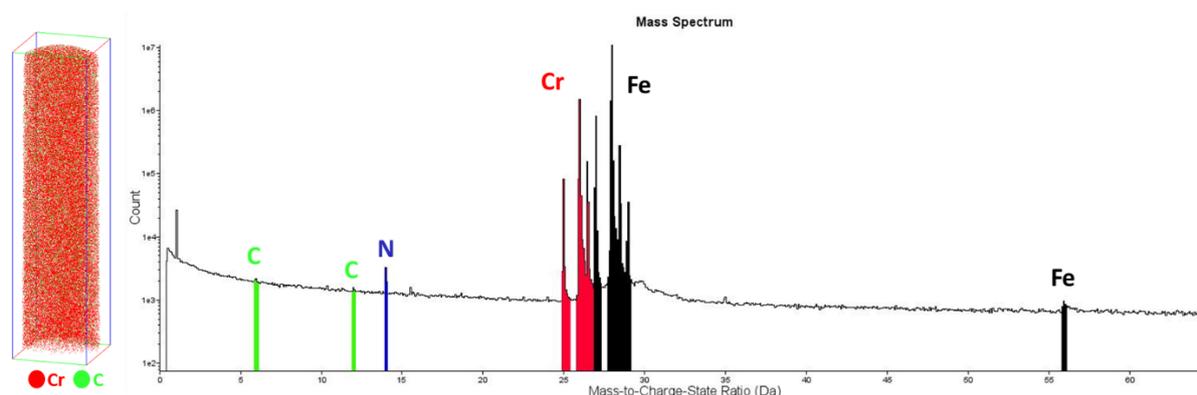


Figure 42 : Reconstruction d'un volume de SAT issue de l'alliage « Fe-12Cr » avec le spectre de masse associé.

Les trois analyses ont permis d'extraire la composition de l'alliage de manière plus fine qu'avec les pointés EDX. Le Tableau 8 présente la composition de chacune des pointes ainsi que la composition moyenne sur les trois pointes. La teneur moyenne de chrome obtenue en SAT vaut 13,3 %at.

Tableau 8 : Composition atomique de l'alliage « Fe-12Cr » obtenus par SAT.

| Élément | Pointe n°1 | Pointe n°2 | Pointe n°3 | Moyenne |
|-----------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------|
| Cr (%at.) | 13,09 (+/- 0,02) | 13,43 (+/-0,024) | 12,56(+/- 0,008) | 13,03 (+/- 0,438) |
| C (%at.) | - | - | 0,002 (+/- 0,001) | ≤ 0,001 (+/- 0,001) |
| N (%at.) | 0,007 (+/- 0,001) | 0,015 (+/- 0,001) | 0,018(+/- 0,001) | 0,013 (+/- 0,005) |
| O (%at.) | - | 0,064 (+/- 0,003) | - | 0,021 (+/- 0,037) |

Les pointés EDX ainsi que les analyses de SAT ont démontré des niveaux de chrome différents de ceux mesurés par l'EMSE. Il est possible que des hétérogénéités de composition existent au travers des différents barreaux de matières obtenus ce qui expliquerai les différences de composition mesurées.

En ce qui concerne le taux de carbone ainsi que des autres impuretés, les compositions mesurées à la SAT sont en accords avec les mesures de EMSE. Dans la suite du manuscrit, nous emploierons la dénomination « Fe-13%Cr » pour cet alliage.

Plateforme d'irradiation aux ions - JANNuS Saclay

– Présentation de la plate-forme JANNuS Saclay

Les irradiations prévues pour ce travail de thèse ont été réalisées grâce à la plateforme JANNuS-Saclay (Joint Accelerator for Nano-Science and Nuclear Simulations) du CEA Saclay au sein du DMN/SRMP [2]. La plateforme est composée de trois accélérateurs : Epiméthée, Japet et Pandore. Ces trois accélérateurs sont connectés à différentes chambres afin de pouvoir réaliser des irradiations simple, double et triple faisceaux comme illustré sur la Figure 43. Epiméthée (3 MV) peut accélérer des ions de 0,5 à 48 MeV à partir d'une source de type ECR (Electron Cyclotron Resonance) qui permet d'atteindre des états de charge élevés (jusqu'à 20 électrons peuvent être arraché suivant le projectile choisi) à partir de gaz (O, He, Ar, Xe, H) ou d'organométalliques pour la production de Fe ou W par exemple. Ces conditions permettent d'induire du dommage sur plusieurs microns de profondeur dans un matériau cible. Japet (2 MV) est directement connecté à la chambre triple faisceaux et permet d'accélérer un grand nombre d'ions (Cl, I, C, Si, V, Cu, Zr, Ag, Au...). Pandore (2,5 MV) utilise une source radio fréquence qui lui permet d'ioniser des gaz, proton, deutérium ou hélium. Cette ligne est couplée à une chambre d'analyse par faisceau d'ions, IBA (Ion Beam Analysis) [2].

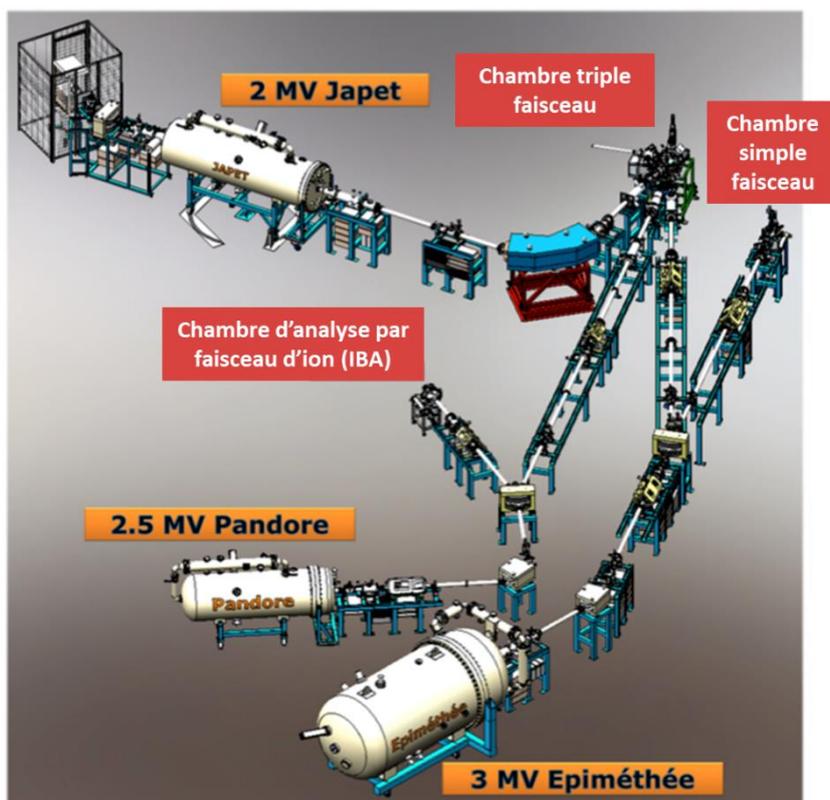


Figure 43 : Schéma de la plateforme d'irradiation JANNuS-Saclay.

Chaque ligne est équipée de cages de Faraday afin de pouvoir mesurer et ajuster le courant pendant l'irradiation. C'est cette mesure qui permet ensuite de déterminer le flux puis la dose d'irradiation. Le porte objet dispose d'une platine de régulation en température pouvant aller de -196 à +800 °C. Cette température est contrôlée par des thermocouples tout au long de l'irradiation. Ceux-ci sont placés

dans le porte échantillon et/ou soudés sur la face arrière d'un échantillon dédié à cette mesure. Un vide de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8} torr est maintenu dans la chambre afin d'éviter les contaminations (O, C, H...).

– Choix des conditions d'irradiations

Dans le cadre de ce travail de thèse, les conditions d'irradiations ont été sélectionnées pour répondre au mieux à l'objectif : caractériser le phénomène de ségrégation induite par le mécanisme interstitiel (le drainage) provoquant un enrichissement en chrome aux joints de grains. Afin d'observer un phénomène d'amplitude significative, et compte-tenu des données disponibles dans la littérature (cf. Figure 44, [4-6]), la température d'irradiation choisie est de 450 °C. Cela correspond au pic de ségrégation observé pour l'alliage T91 irradié aux protons d'une énergie de 2 MeV à 3 dpa à un taux de dommage de 10^{-5} dpa/s, ainsi qu'à la simulation d'un alliage Fe-9Cr dans les mêmes conditions.

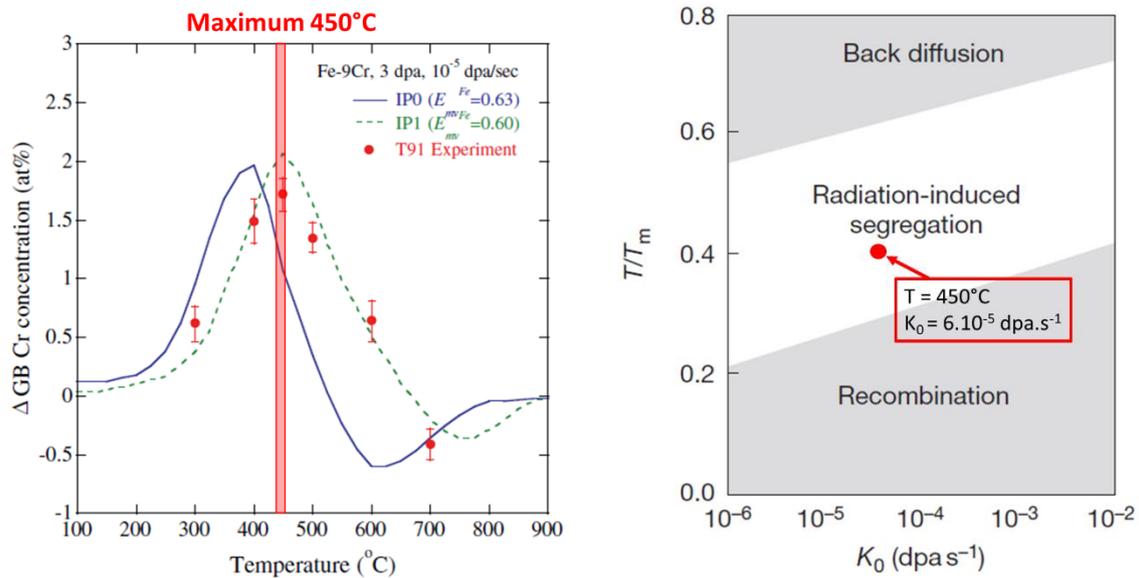


Figure 44 : Illustration de la dépendance en température [3] ainsi qu'au taux de dommage [4] du phénomène de ségrégation induite par irradiation du Cr, les conditions d'irradiation de cette étude sont apposées sur chacun des graphiques.

Dans la littérature, il a été démontré que dès 1 dpa le phénomène de SII est visible et peut décroître au-delà de 6 dpa [3,5]. C'est pourquoi dans le cadre de cette étude une dose de 2 dpa est souhaitée. Pour se faire, le taux de dommage qui est directement lié au flux d'irradiation, est un compromis entre le temps disponible sur la plateforme pour cette campagne d'irradiation, la dose d'irradiation précédemment évoquée et la gamme d'occurrence du phénomène. En effet, à faible température et à flux élevé les défauts vont principalement se recombiner car le matériau est saturé de défauts qui sont peu mobiles. A l'inverse, à température élevée et à faible flux les défauts hors équilibres sont peu nombreux et diffusent rapidement, la ségrégation ne sera donc pas favorisée. Afin de répondre à ces conditions, un taux de dommage de 6.10^{-5} dpa.s $^{-1}$ a été utilisé (Figure 44). Le choix de l'énergie d'accélération des ions permet d'ajuster la profondeur d'obtention des 2 dpa. Cette distance a été choisie afin de s'éloigner de la surface pour s'affranchir des effets de surface, puits pour les défauts ponctuels, tout en restant dans une gamme accessible à la préparation de pointes de SAT hors du pic d'implantation des ions Fe. Une énergie de 5 MeV permet d'obtenir une dose de 2 dpa à 300 nm sous la surface, respectant ainsi les conditions précédemment évoquées.

Une campagne d'irradiation aux ions a donc été réalisée en juillet 2019 sur la plateforme JANNuS-Saclay (DMN/SRMP). Pour cette irradiation sur des matériaux FeCr de haute pureté, les ions Fe $^{5+}$ ont été choisis afin de limiter la pollution au carbone. En effet, lors d'études précédentes, il a été remarqué

que les irradiations aux ions Fe^{2+} pouvaient engendrer une contamination au carbone, comme lors d'irradiation aux électrons [6]. En effet, le composé C_2H_4^+ présente un rapport masse sur charge égal à celui de l'isotope majoritaire du Fe^{2+} (28). Afin de limiter la contamination au carbone, les échantillons et le porte-échantillons ont été recuits à une température supérieure à celle de l'irradiation avant l'irradiation pendant une heure et ont été nettoyés par polissage plasma (air, 5 min). Par ailleurs, le vide dans la chambre avant l'irradiation (E3) était inférieur à $2.5 \cdot 10^{-8}$ torr grâce à un piège anti-contamination refroidi à l'azote liquide. Durant l'irradiation, les ions fer vont ainsi s'insérer dans le réseau cristallin de l'alliage une fois leur énergie dissipée par les chocs successifs sans introduire un nouveau soluté dans l'alliage. L'accélérateur Épiméthée a été utilisé pour cette irradiation dans les conditions suivantes.

- Ions : Fe^{5+} accélérés à 5 MeV
- Flux : $2,1 \cdot 10^{11}$ ions/cm²/s
- Température : 450 °C
- Durée : 496 min (8,3 h)

Au total, neuf échantillons ont été irradiés (Figure 45) dans ces conditions, dont trois de l'alliage Fe-13%Cr utilisés pour cette étude. Les six échantillons restants ont des compositions différentes (5 et 14%at. Cr), ils pourront être utilisés afin de poursuivre des travaux sur les effets de l'irradiation. Les échantillons sont préparés sous la forme de disques de 3 mm de diamètres et 100 μm d'épaisseur polis mécaniquement puis électro-polis sur une face. L'électro-polissage est réalisé dans une solution composée à 90% d'éthanol absolu et à 10% d'acide perchlorique (concentré à 70%). Une tension de 30 V et un courant de 1 A sont appliqués à la lame durant 20 à 30 secondes afin d'électro-polir une face.

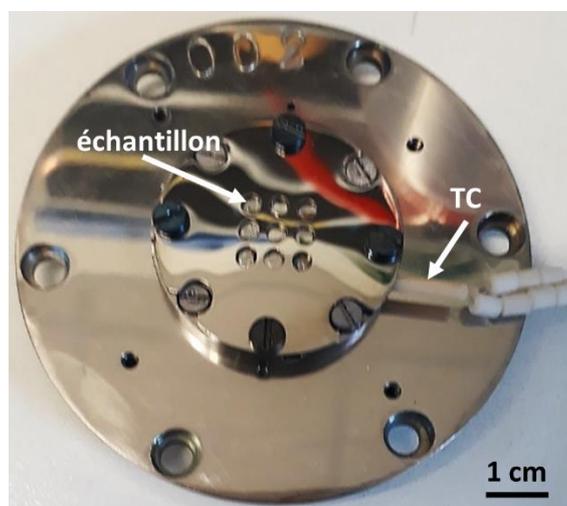


Figure 45 : Photo du porte échantillon contenant les 9 échantillons ainsi qu'un thermocouple (TC) de contrôle de la température.

Pour mettre en évidence le phénomène SII et pour des raisons de préparation d'échantillon, les conditions d'irradiation ont été choisies afin de viser une dose de 2 dpa à 300 nm. Le profil de dommage des ions est calculé historiquement grâce au logiciel SRIM 2008 (Stopping Range Ion in Matter) [7,8]. En effet, ce logiciel est devenu une référence pour le calcul du dommage induit par les ions malgré certaines faiblesses. Le code source de SRIM n'est pas librement accessible et son développement est à l'arrêt. C'est pour répondre à ce problème qu'une équipe du CEA a développé le code open source Iradina [9]. Iradina permet, comme SRIM, de calculer le profil de dommage d'un matériau irradié aux

ions en mode « Quick Calculation » ou « Full Cascade ». Les profils de dommage calculés dans les conditions de l'étude sont présentés en Figure 46.

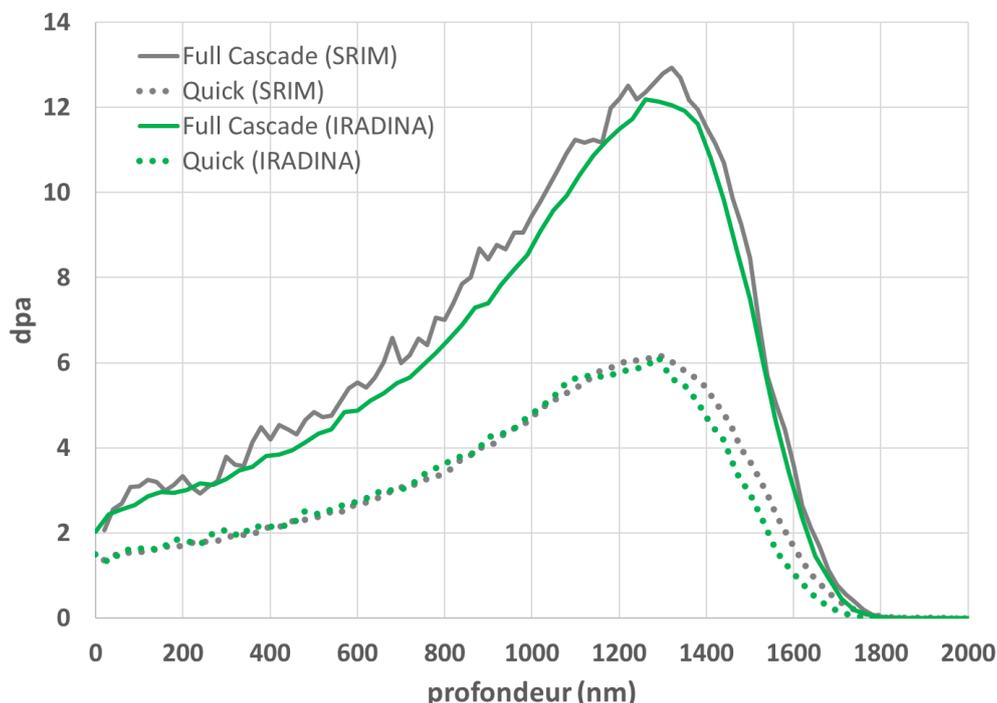


Figure 46 : Profils de dommage calculés avec le logiciel SRIM-2008 et Iradina dans les conditions expérimentales de l'irradiation aux ions Fer à JANNuS-Saclay ($E_d = 40$ eV).

Deux modes de calcul sont possibles « Quick – Kinchin and Pease » et « Full cascade », les résultats de ces deux modes de calculs sont présentés sur la Figure 46. Stoller et al. [10] recommandent en 2013 d'utiliser le mode « Quick Calculation ». D'après les auteurs, le nombre de déplacements calculé est en bon accord avec le model NRT (Norgett-Robinson and Torrens [11]) utilisé en dynamique moléculaire, model largement accepté par la communauté. De plus ce mode de calcul est employé depuis de nombreuses années par les différents acteurs du domaine, il sert de référence afin de comparer les expériences entre elles. Plus récemment, Weber et Zhang recommandent l'emploi du second mode de calcul [12]. La différence de dose d'irradiation visible entre les deux modes de calculs réalisés est connue de la littérature (environ un facteur 2).

Dans le cadre de cette étude, le profil d'irradiation considéré est celui calculé par le logiciel Iradina en mode « Quick – Kinchin and Pease » avec une énergie de seuil de 40 eV [13]. Les résultats de ce calcul sont présentés en Figure 47. Comme évoqué précédemment, ce mode de calcul est une référence pour les auteurs du domaine. Il est donc nécessaire de l'employer afin de pouvoir comparer nos résultats à la littérature. Ces profils permettent de confirmer à partir des données récoltées durant l'irradiation, en particulier le flux grâce aux cages de Faraday, à quelle profondeur prélever les joints de grains afin de se placer à une dose d'irradiation de 2 dpa. Dans notre cas, les joints de grains devront être prélevés à environ 300 nm sous la surface de l'échantillon.

Le temps d'irradiation de cette campagne fut de 496 min et le flux moyen de $2,1 \cdot 10^{11}$ ions.cm⁻².s⁻¹ avec une incertitude sur le flux de $\pm 25\%$.

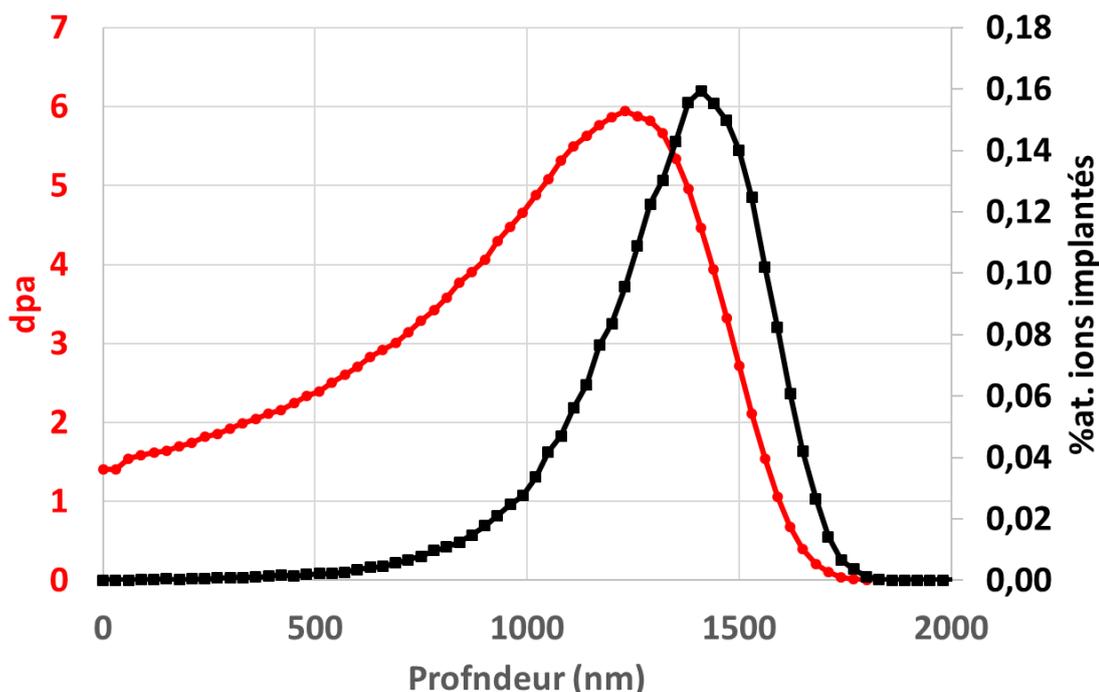


Figure 47 : Profil de dommage calculé à partir du logiciel Iradina «Quick – Kinchin and Pease » pour un alliage Fe-13%at. Cr irradié aux ions Fe^{5+} à 5 MeV ($E_d = 40$ eV) ainsi que le profil d'ions implantés associé.

Préparation d'échantillon par polissage ionique

L'analyse d'un échantillon par sonde atomique tomographique nécessite de préparer ce dernier sous la forme d'une pointe avec un rayon de courbure de l'ordre de 50 nm. Pour ce faire, deux procédés sont possibles :

- Le polissage électrochimique ;
- Le polissage ionique.

Le polissage électrochimique permet d'éroder un bâtonnet de matière jusqu'à former une pointe. Cette première technique a été utilisée pour caractériser l'état avant irradiation, résultats présentés dans la première partie de ce chapitre. Toutefois, cette technique bien que rapide à mettre en place ne permet pas la visualisation de sites spécifiques tels que les joints de grains au cours de la préparation. Le polissage ionique s'effectue quant à lui dans un microscope électronique à balayage (MEB) auquel une colonne ionique est ajoutée à la chambre. Ce dispositif est appelé MEB-FIB (Focused Ion Beam). C'est cette technique de microscopie permettant de visualiser la position du joint de grains dans la pointe qui a donc été choisie dans cette étude et qui sera décrite dans la suite de ce paragraphe. L'identification des joints de grains présents dans l'échantillon est également réalisée dans le MEB-FIB grâce à des techniques de diffraction aux électrons, EBSD et TKD, qui seront présentées en paragraphe IV.

Dans le cadre de cette étude, la préparation des pointes de SAT contenant un joint de grains a été réalisée sur le MEB-FIB Helios 650 NanoLab FEI du DMN. Sur cet équipement la source produit des ions gallium et la colonne ionique est orientée de 52° par rapport à la colonne électronique. Il est équipé d'un micromanipulateur, d'injecteurs de gaz (Pt, W et C), de différents détecteurs pour l'imagerie : électrons secondaires et rétrodiffusés ainsi que d'une camera EBSD.

- Principe

La microscopie ionique peut être utilisée pour différentes applications, de l'imagerie, de la gravure (pouvant aller jusqu'à la découpe ou l'usinage d'un morceau de matière de taille micrométrique) ou du dépôt. Dans la première génération de FIB, ce sont les interactions entre les ions (Ga^+ ou He^+) et la matière qui permettent ces différentes utilisations de l'équipement. Au même titre que les électrons en microscopie électronique, les ions sont des particules chargées qui possèdent une énergie incidente en arrivant à la surface de l'échantillon et engendrent une succession de chocs élastiques et inélastiques dans la matière.

La gravure d'un échantillon par un faisceau ionique résulte d'une pulvérisation d'une partie de l'échantillon. Au même titre que lors d'une irradiation aux ions, l'ion incident subit une succession de chocs élastiques provoquant une cascade de collisions. Comme illustré par la Figure 48, un atome de la surface peut être éjecté/pulvérisé s'il reçoit suffisamment d'énergie pour rompre ses liaisons de surface. L'ion incident sera lui implanté dans l'échantillon.

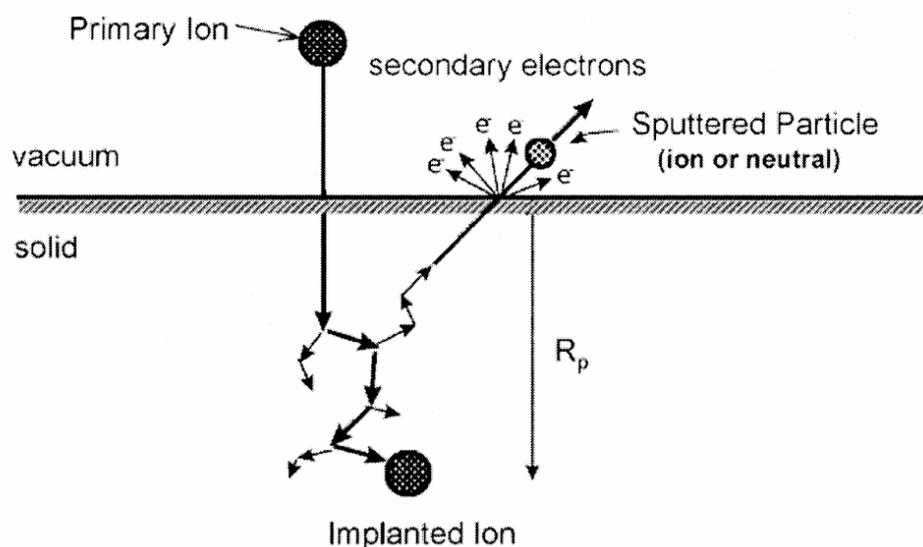


Figure 48 : Schéma des interactions ion-matière dans un FIB (« R_p » la profondeur d'implantation projetée) [14].

L'imagerie est possible grâce à l'interaction inélastique des ions avec le cortège électronique des atomes provoquant l'émission d'électrons secondaires par exemple. La détection des électrons secondaires est le moyen le plus courant d'imagerie en FIB.

Le dépôt est possible dans un FIB grâce à un système d'injecteur de gaz (ou GIS : gaz injection system). Le dispositif est composé d'un système de chauffage permettant de vaporiser la source et d'un capillaire (0,5 mm de diamètre) afin de diriger le flux de gaz. A partir d'une source solide, liquide ou gazeuse, des précurseurs chimiques gazeux sont émis lors du chauffage. Ces derniers circulent dans le capillaire jusqu'à la surface de l'échantillon où ils seront adsorbés. Sous faisceau électronique ou ionique une réaction chimique s'opère, l'énergie apportée par les particules permet la décomposition du précurseur en un produit non volatile formant le dépôt [14].

Lors de la préparation d'échantillons pour des analyses en SAT ou en microscopie électronique en transmission (MET), un dépôt de Pt est réalisé sur la surface afin de la protéger de toute modification (amorphisation, implantation, création de défauts). Le dépôt de platine formé est semi-cristallin et permet de stopper les ions Ga^+ dans cette couche protectrice au lieu de les planter dans l'échantillon. C'est également le seul GIS compatible avec le micromanipulateur au vue de l'encombrement de la chambre du FIB. Le micromanipulateur est une pointe de tungstène dont les

déplacements sont finement motorisés dans les trois dimensions de l'espace permettant le déplacement de prélèvements dans la chambre du microscope.

1. Préparation de pointes pour la sonde atomique tomographique

Cette sous-partie sera consacrée à la méthode de préparation d'une pointe avec un rayon de courbure de 50 nm (environ) à l'aide d'un FIB à partir d'un échantillon poli miroir.

La méthode utilisée afin de préparer des pointes est celle dite du « lift-out ». Cette méthode a été développée pour la préparation de lame mince pour des analyses en MET [15], puis appliquée à la préparation de pointes SAT [16].

Dans un premier temps la zone d'intérêt est recouverte d'un dépôt protecteur, de platine par exemple, à l'aide du GIS. Thompson et al. [16] préconisent un premier dépôt de 50 nm de Pt avec le faisceau électronique (à 2 kV) puis un second dépôt de 150 nm de Pt avec le faisceau d'ions. Une fois la zone protégée, le polissage ionique peut commencer. Des tranchées sont creusées sous un angle de 60° par rapport à la surface de l'échantillon alternativement de chaque côté du dépôt de Pt (Figure 49.a). Afin d'éliminer la redéposition de matière, un second usinage de finition est réalisé. Puis l'une des extrémités du mur est usinée face à la colonne ionique afin de libérer le prélèvement. L'objectif est de réaliser un prélèvement ayant une section de forme triangle et d'une longueur de 30 µm environ comme l'illustre la Figure 49.b.

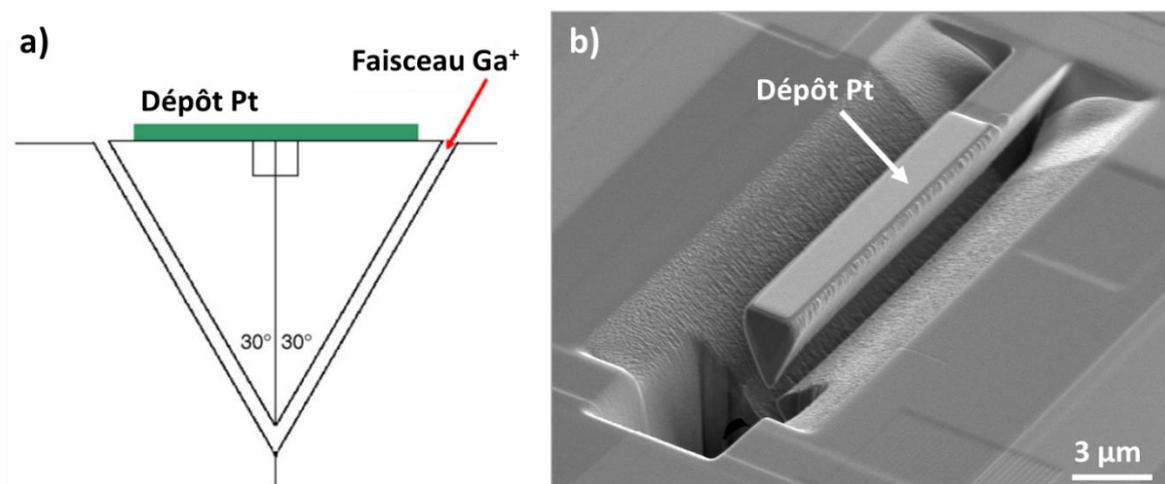


Figure 49 : Etape de prélèvement : a) schémas de prélèvement tiré de Thompson et al. [16] b) illustration d'un lift après usinage FIB.

Une fois le prélèvement prêt, il est transporté *in-situ* de la surface de l'échantillon vers un support à l'aide d'un micromanipulateur (Figure 50.a). L'échantillon prélevé est alors soudé à l'aide d'un dépôt de Pt sur le support compatible avec la SAT et découpé pour ne laisser qu'un tronçon d'environ 2 µm (Figure 50.b). L'opération est répétée autant de fois que nécessaire sur les supports disponibles. Dans la majorité des cas, les supports sont des micro-coupons (un « wafer » de Si de moins 1cm²), des consommables CAMECA pouvant accueillir 22 pointes.

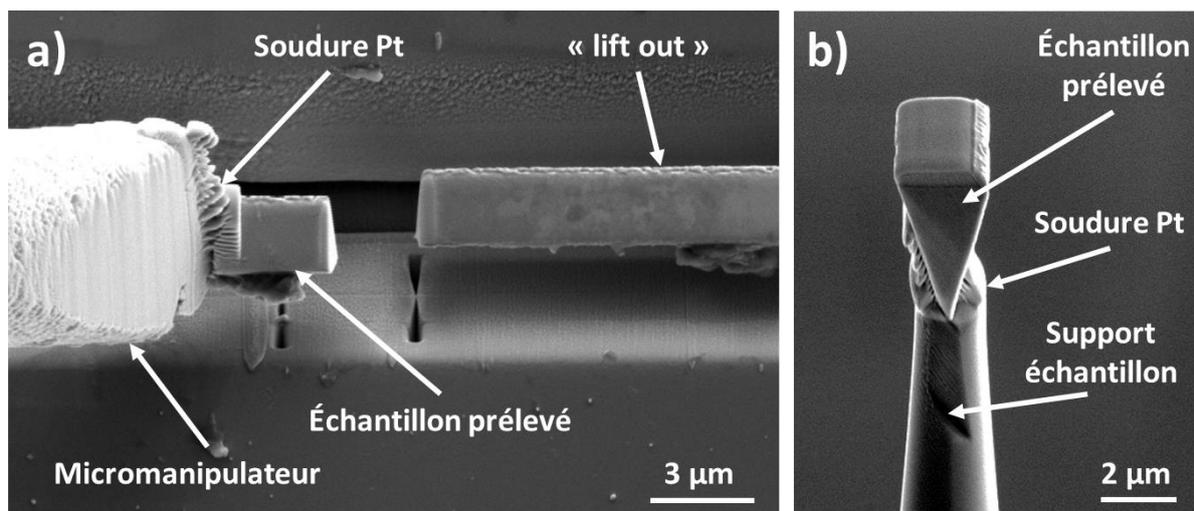


Figure 50 : Illustration des étapes de prélèvement du lift-out a) découpe et soudure sur le micromanipulateur, b) tronçon de 2 µm soudé sur une pointe support.

Une fois sur son support, l'échantillon est positionné sous la colonne ionique. Une succession de bombardement annulaire permet de donner à l'échantillon sa forme de pointe. Le diamètre des polissages ioniques concentriques et le courant d'émission employés sont diminués au fur et à mesure afin d'obtenir un rayon de l'ordre de 50 nm (Figure 51). Une dernière étape à faible tension (2 kV) permettra de supprimer le dépôt protecteur de Pt et la zone implantée de galium.

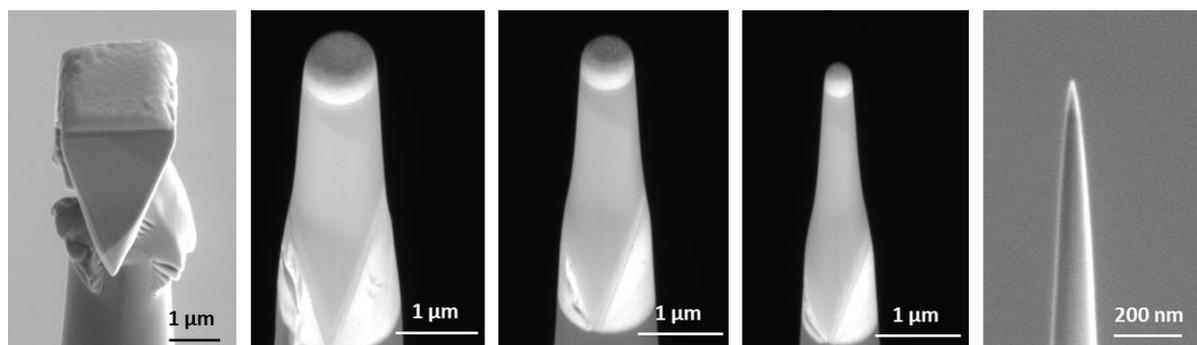


Figure 51 : Images MEB des principales étapes d'usinage ionique concentriques (état initial, 1 µm, 700 nm, 400 nm, 100 nm de diamètre) permettant d'obtenir une pointe avec un rayon de courbure de l'ordre de 50 nm.

Dans le cadre de l'analyse de joints de grains, il est nécessaire de pouvoir observer, identifier et sélectionner le joint de grains avant d'usiner l'échantillon sous la forme d'une pointe. Les deux techniques basées sur la diffraction des électrons (EBSD et le TKD) permettant de caractériser le joint de grains lors de la préparation des échantillons seront présentées dans le paragraphe suivant.

Diffraction aux électrons

1. Interaction électron matière

En microscopie électronique, l'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons. Les électrons du faisceau incident, (appelés aussi électrons primaires) interagissent avec la matière et produisent ainsi des signaux caractéristiques de l'échantillon. Ces différents signaux sont utilisables en imagerie ou en spectroscopie.

Deux types d'interactions sont possibles entre les électrons et la matière. La distribution en énergie des électrons réémis par la matière en Figure 52.a permet de rendre compte de ces deux domaines d'interaction :

Les interactions élastiques avec le noyau des atomes modifient la trajectoire des électrons avec peu ou pas de perte d'énergie, proche de l'énergie incidente (E_0). Elles sont la source des électrons rétrodiffusés.

Les interactions inélastiques avec le cortège électronique des atomes transfèrent quant à elles une partie de l'énergie de l'électron incident au cortège électronique des atomes de l'échantillon, induisant l'émission de particules secondaires. Elles sont la source des électrons secondaires, des électrons Auger ou d'un rayonnement X.

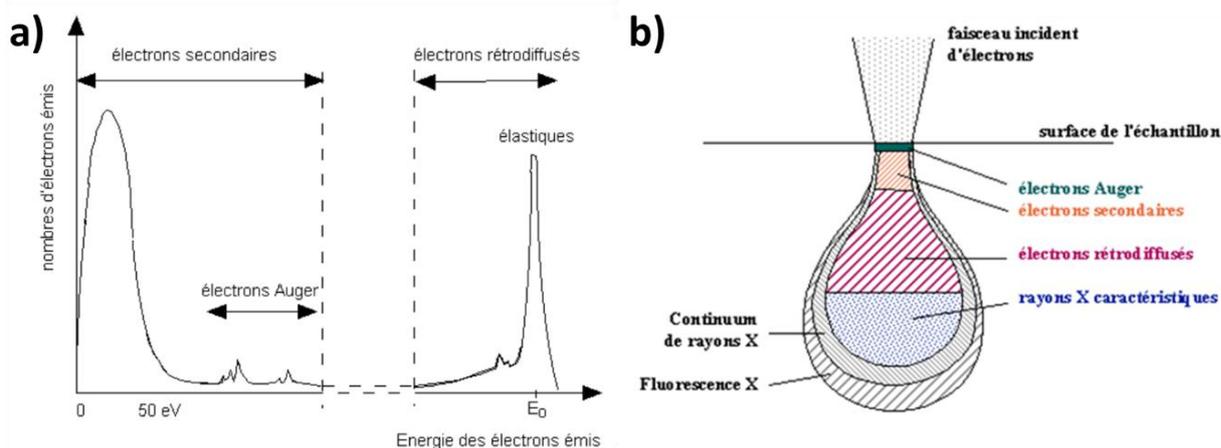


Figure 52 : a) Distribution énergétique des électrons réémis après interaction élastique ou inélastique avec la matière, b) poire d'interaction électron-matière dans un échantillon massif, émission des différents signaux [17].

L'ensemble des trajectoires des électrons incidents définit un volume dans la matière analysée, nous parlons de « poire d'interaction » (Figure 52.b). Ce volume est directement lié à la résolution spatiale des différents signaux réémis et dépend de plusieurs paramètres. Les principaux paramètres influençant ce volume d'interactions sont l'énergie initiale des électrons, la nature de l'échantillon et l'angle d'incidence du faisceau d'électrons. Une simulation Monte Carlo sur le logiciel Hurricane [18] a été réalisée sur un alliage Fe-13%Cr, pour une tension d'accélération de 20 kV et un angle d'incidence de 0° . Le résultat de cette simulation est présenté en Figure 53. Dans de telles conditions, la poire d'interaction s'étend sur un volume d'environ $1 \mu\text{m}^3$ pour la grande majorité des électrons.

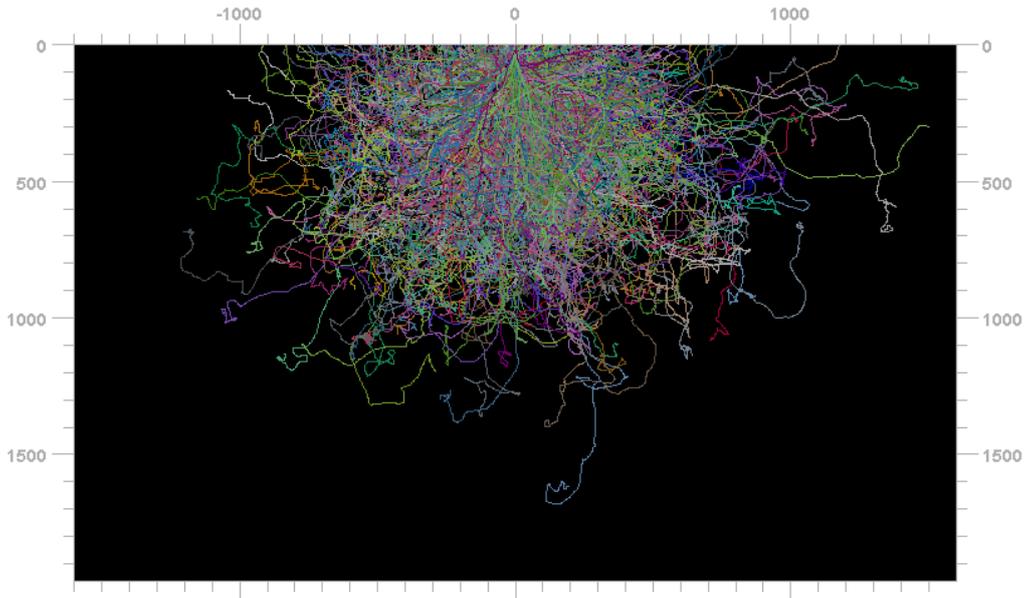


Figure 53 : Simulation Monte Carlo de la trajectoire des électrons accélérés à 20 kV dans un alliage Fe-13%Cr.

La suite de cette partie, sera focalisée sur les électrons rétrodiffusés qui, lorsqu'ils diffractent sur les plans du réseau cristallin, permettent l'obtention d'une information sur l'orientation de chacun des grains analysés. A partir de cette information d'orientation, l'axe et l'angle de désorientation des joints de grains pourront être calculés.

2. Rétrodiffusion des électrons incidents

L'analyse par EBSD s'intéresse au signal des électrons rétrodiffusés. Ces électrons sont issus du faisceau incident ayant subi une interaction quasi-élastique (peu ou pas de perte d'énergie) avec la matière. Les électrons vont être réémis dans une direction différente. Certains d'entre eux sont réémis vers la surface ce qui permettra la réalisation d'image en contraste d'électrons rétrodiffusés (ou « Back-Scattered Electrons » BSE en anglais). La nature de l'atome avec lequel va interagir un électron incident a un lien direct avec le nombre d'électrons réémis, on parle alors de rendement de rétrodiffusion. L'évolution du rendement de rétrodiffusion, noté (η), en fonction du numéro atomique de l'échantillon est présenté en Figure 54. Ainsi, plus l'atome est lourd plus le rendement sera élevé : 13% pour l'aluminium, 50% pour l'or par exemple. Le fer a quant à lui un rendement de rétrodiffusion de 29%.

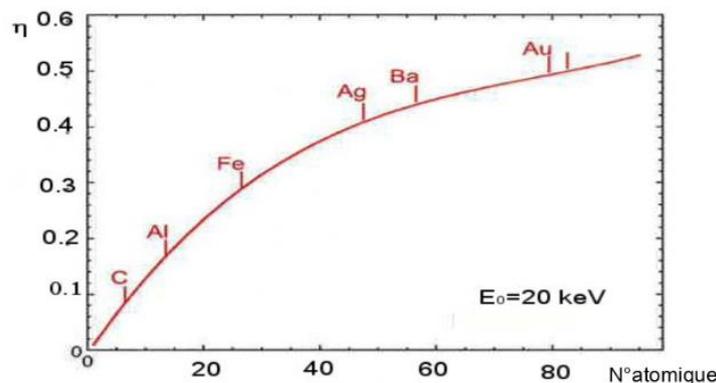


Figure 54 : Rendement de rétrodiffusion (noté η) en fonction du numéro atomique de la cible [17].

C'est pour cette raison qu'en microscopie électronique le signal des électrons rétrodiffusés est utilisé pour obtenir une information sur le contraste de numéro atomique entre phases par exemple.

Toutefois, même sur un alliage monophasé sans variation de la composition chimique, un contraste sera visible en signal BSE entre deux grains voisins. C'est le cas sur les alliages FeCr ferritiques de cette étude. Ce contraste est dû au phénomène de canalisation des électrons. En fonction de l'orientation du cristal, les électrons s'enfoncent et interagissent plus ou moins avec les atomes dans la matière. Comme l'illustre la Figure 55, si le faisceau incident est parallèle à une famille de plans cristallographiques, la probabilité pour les électrons de rencontrer un atome est faible, peu d'électrons seront alors réémis vers le détecteur et le grain apparaîtra en noir. Dans le cas contraire, si beaucoup d'électrons sont réémis vers le détecteur, le grain apparaîtra en clair [19].

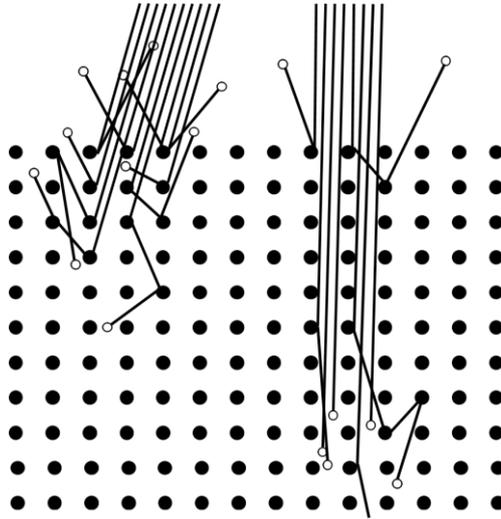


Figure 55 : Schémas de principe de la canalisation des électrons dans un cristal en fonction de l'angle d'incidence : pas de canalisation (à gauche) canalisation (à droite), reproduction du schéma de Joy et al. [19].

3. Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)

Avant d'atteindre la surface de l'échantillon, une faible quantité d'électrons rétrodiffusés subit une diffraction de Bragg (Eq.16) sur certaines familles de plans. Ce sont ces électrons diffractés qui portent le signal analysé en EBSD et donnent une information sur l'orientation cristalline.

$$n. \lambda = 2. d. \sin \theta \quad (\text{Eq.16})$$

Avec :

- λ = la longueur d'onde
- n = l'ordre de diffraction
- d = la distance inter-réticulaire
- θ = angle d'interaction

Cette interaction entre les électrons et les plans atomiques donne lieu à deux cônes de diffractions (Figure 56). L'intersection de ces deux cônes avec l'écran de la caméra mène à la formation de bandes, appelées « lignes de Kikuchi ». Chaque ligne correspond à une famille de plan cristallin.

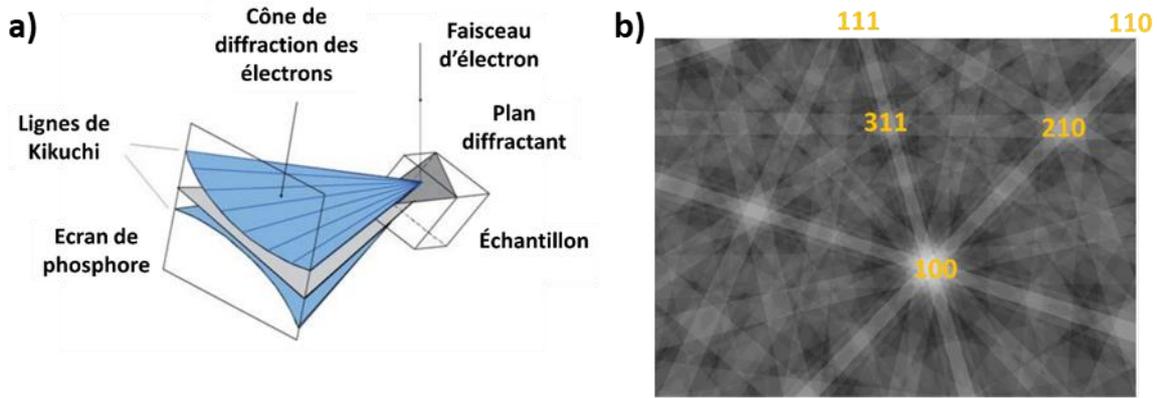


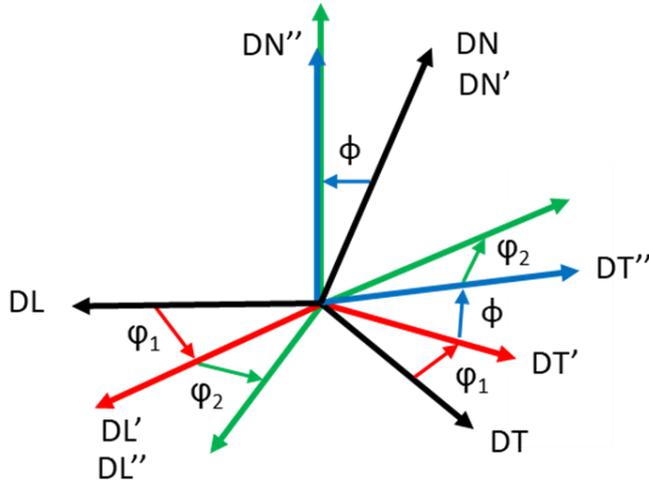
Figure 56 : a) Principe de formation des diagrammes de Kikuchi [20], b) cliché de diffraction simulé.

Lors de l'acquisition d'un cliché de diffraction, plusieurs familles de plan diffractent. Plusieurs bandes apparaissent donc sur l'écran du détecteur. Les angles formés entre les lignes de diffraction de différentes familles de plan sont égaux aux angles entre les plans dans le cristal. Cette information permet l'identification de chaque famille de plan diffractant et l'obtention de l'orientation cristallographique du grain analysé.

Lors d'une analyse EBSD, l'échantillon est positionné et orienté macroscopiquement par l'expérimentateur, de manière plus ou moins aléatoire, sur le référentiel de la platine du microscope. Le repère microscope et le repère échantillon étant ainsi confondus. Historiquement, l'EBSD était utilisé sur des échantillons texturés par leur fabrication (laminage, extrusion) présentant une anisotropie d'orientation de la microstructure. C'est pourquoi les conventions d'EBSD prennent en compte les directions d'élaboration comme nous le verrons en Figure 57. Quoi qu'il en soit, si un matériau présente une anisotropie d'orientation, il faut en tenir compte lors de son positionnement sur la platine du microscope. L'analyse EBSD permet de déterminer l'orientation à l'échelle microscopique dans le référentiel du cristal grâce aux lignes de Kikuchi. Il est ensuite nécessaire de lier le référentiel de l'échantillon à celui du cristal afin d'obtenir l'orientation du cristal dans l'échantillon. Pour cela, il convient d'aligner le repère échantillon sur le repère du cristal par une succession de rotation autour des trois axes principaux. Plusieurs conventions existent afin de réaliser ces trois rotations successives. La convention la plus répandue et utilisée dans cette étude est la convention de Bunge [21]. Les trois rotations définies par cette convention sont illustrées par la Figure 57 et définies comme :

- φ_1 la première rotation autour de l'axe DN ou Z ;
- ϕ la seconde rotation autour de l'axe DL' ou X' (axe X après rotation φ_1) ;
- φ_2 la troisième rotation autour de l'axe DN'' ou Z'' (axe Z après rotation φ_1 puis ϕ).

Ce triplet d'angles (φ_1 , ϕ et φ_2) est appelé angles d'Euler.



$$g = g_{\varphi 2} \cdot g_{\varphi} \cdot g_{\varphi 1}$$

$$g_{\varphi 1} = \begin{pmatrix} \cos \varphi 1 & \sin \varphi 1 & 0 \\ -\sin \varphi 1 & \cos \varphi 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$g_{\varphi} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \varphi & \sin \varphi \\ 0 & -\sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix}$$

$$g_{\varphi 2} = \begin{pmatrix} \cos \varphi 2 & \sin \varphi 2 & 0 \\ -\sin \varphi 2 & \cos \varphi 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Figure 57 : Description des rotations successives des angles d'Euler φ_1 (rouge), φ (bleu) et φ_2 (vert) dans le cas d'une tôle laminée (DL = direction de laminage, DT = direction transverse, DN = direction normale) d'après la convention de Bunge [21].

Le produit des trois rotations φ_1 , φ et φ_2 donne la matrice d'orientation (Eq.17) du grain considéré.

$$\begin{pmatrix} \cos \varphi_1 \cdot \cos \varphi_2 - \sin \varphi_1 \cdot \sin \varphi_2 \cdot \cos \varphi & -\cos \varphi_1 \cdot \sin \varphi_2 - \sin \varphi_1 \cdot \cos \varphi_2 \cdot \cos \varphi & \sin \varphi_1 \cdot \sin \varphi \\ \sin \varphi_1 \cdot \cos \varphi_2 + \cos \varphi_1 \cdot \sin \varphi_2 \cdot \cos \varphi & -\sin \varphi_1 \cdot \sin \varphi_2 + \cos \varphi_1 \cdot \cos \varphi_2 \cdot \cos \varphi & -\cos \varphi_1 \cdot \sin \varphi \\ \sin \varphi_2 \cdot \sin \varphi & \cos \varphi_2 \cdot \sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix} \quad (\text{Eq.17})$$

A partir des angles d'Euler, différentes représentations sont utilisées afin de rendre compte de l'orientation des cristaux présents dans un échantillon. Les plus couramment utilisées sont :

- la figure de pôle : projette dans le repère de l'échantillon selon un plan donné, les directions principales du cristal ;
- la figure de pôle inverse : projette dans le repère du cristal selon un plan donné, les directions principales de l'échantillon ;
- le triangle standard : représente le « domaine fondamental » des directions cristallographiques sur la figure de pôle inverse.

Ainsi, lors de l'acquisition d'une cartographie EBSD, en chaque pointé est enregistré, la position (x,y) du pixel, les angles d'Euler (φ_1 , φ , φ_2) ainsi qu'un indice de qualité du cliché. Une fois la cartographie terminée, l'orientation de chaque pixel est connue et des grains peuvent être délimités en définissant une tolérance angulaire. Si des pixels voisins ont une différence d'orientation inférieure à la tolérance fixée, ils sont du même grain. La tolérance généralement utilisée est de 2°.

Maintenant que nous avons vu comment identifier l'orientation de chaque grain, il faut caractériser la désorientation entre chacun d'entre eux afin de caractériser le joint de grains. Chaque grain ayant son triplet d'angle d'Euler, il est possible par le calcul de projeter le grain 2 dans le grain 1 en passant par une rotation Θ autour d'un axe commun aux deux grains [22]. Pour cela, il convient de faire le calcul matriciel (Eq.18) permettant d'obtenir la matrice de désorientation M^{12} entre les deux grains g_1 et g_2 .

$$M^{12} = M(g_2)^{-1} \times M(g_1) \quad (\text{Eq.18})$$

A l'issue de ce calcul, pour une rotation entre deux cubes, il existe 24 solutions, 24 couples axe/angle de rotations possibles qui sont induits par les symétries du cristal cubique [23]. Par convention, on retient parmi les 24 symétries celle qui donne le plus petit angle θ ($\theta_{\max} = 62^\circ$ dans le cubique).

L'axe de désorientation est défini en utilisant les indices de Miller. Théoriquement, les indices de Miller peuvent aller jusqu'à l'infini. C'est pourquoi, il est nécessaire de fixer une limite. Cette limitation en indice de Miller donne un résultat approximatif sur l'axe de rotation le plus proche possible de l'axe réel. L'écart entre ces deux axes est quantifié par un angle « d'offset », calculé entre la valeur obtenue par le calcul et celle approximée. Un exemple de mesure est présenté en Figure 58. Dans cet exemple, les indices de Miller ont été limités à une valeur de 4 dans les trois directions de l'espace.

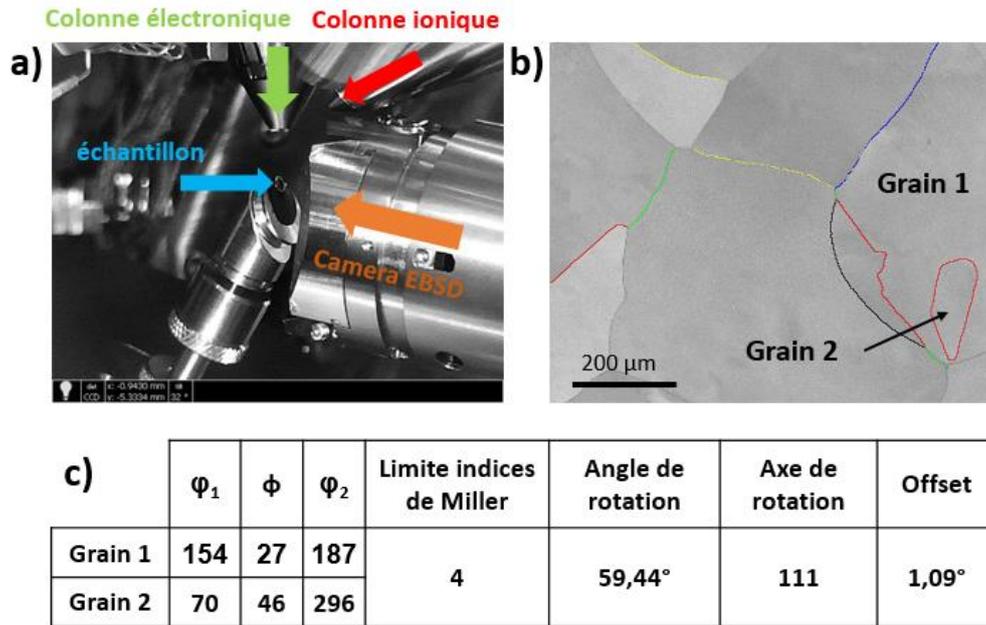


Figure 58 : a) Photo de la chambre du FIB durant une analyse EBSD, b) une cartographie EBSD avec identification des joints de grains, c) résultat obtenu pour le joint de grains entre les grains 1 et 2.

Expérimentalement, l'obtention de clichés de diffraction implique des conditions particulières en termes d'orientation de l'échantillon et de configuration de la colonne électronique. L'angle d'incidence du faisceau d'électrons est un facteur important car il permet de favoriser le phénomène de rétrodiffusion. Les conditions de tension et de courant employées sont de 20 kV (noté E_0) et 6 nA avec un angle de tilt de 70° (angle recommandé pour l'analyse EBSD). Sous cette incidence, les électrons rétrodiffusés seront étalés sur une gamme d'énergie plus faible qu'en incidence normale, entre E_0 et $0,975.E_0$, et leur profondeur d'échappement sera d'environ 10-20nm [24]. Toutefois cet angle de tilt va avoir pour effet d'allonger la poire d'interaction dans la direction de tilt, ce qui diminue la résolution dans cette direction. La résolution est anisotrope en EBSD, 90 nm dans la direction de tilt et 35 nm dans la direction parallèle à l'axe de tilt dans le meilleur des cas [24]. De plus, la résolution spatiale est très dépendante de la densité de l'échantillon et de la taille du faisceau d'électrons. La résolution angulaire est fixée par la caméra employée, elle est souvent de l'ordre de $0,1^\circ$ [25].

L'EBSO nécessite d'utiliser un fort courant afin d'obtenir des cartographies d'orientation dans un temps raisonnable. La contrepartie de cette exposition est la formation d'une couche de contamination à la surface de l'échantillon sous le faisceau d'électrons. Les sources de cette pollution sont induites par : la préparation et la manipulation d'échantillons, la qualité du vide ainsi que l'échantillon lui-même. Des molécules hydrocarbonées se polymérisent à la surface de l'échantillon sous l'effet du faisceau

d'électrons [26,27]. Si la surface de l'échantillon est contaminée le signal de diffraction réémis à partir de la surface sera davantage bruité et pourra provoquer des erreurs d'indexation.

L'EBSD est une technique d'analyse de surface qui, dans le cadre d'étude sur les joints de grains, permet de quantifier l'axe et l'angle de désorientation d'un joint de grains. C'est-à-dire les trois premiers degrés de liberté nécessaires à la caractérisation cristallographique complète d'un joint de grains.

4. Diffraction des électrons rétrodiffusés transmis (TKD)

En 2012, Keller et Geiss sont les premiers à publier des résultats d'EBSD obtenus en transmission sur des nano particules dans un MEB sous le nom de « t-EBSD » [28]. Cette nouvelle utilisation du signal diffracté des électrons rétrodiffusés a alors pu être utilisée pour la préparation d'échantillon pour le Microscope Electronique en Transmission (MET) [29,30] ainsi que pour la Sonde Atomique Tomographique (SAT) [31,32]. Le nom de la technique fait débat auprès des auteurs de la littérature. On parle également de TKD pour « Transmission Kikuchi Diffraction », c'est le terme que nous emploierons pour parler de cette technique. Cette technique permet de réaliser une cartographie d'orientation des grains présents dans une pointe de sonde atomique tomographique [33–36].

Cette technique présente un grand nombre d'atouts pour la préparation et la caractérisation de joint de grains. Lors de l'affinage des pointes par usinage ionique, le joint de grains est visible dans les premières étapes grâce à un contraste électronique ou une différence d'évaporation marquée. A partir de 400-500 nm de diamètre, il devient difficile de localiser avec certitude le joint de grains grâce au contraste électronique, comme en témoignent les travaux de Babinsky et al. [37]. Les cartographies d'orientation obtenues par TKD permettent de visualiser la position du joint de grains dans la pointe entre les étapes d'affinage comme illustré en Figure 59. Ces cartographies permettent une meilleure maîtrise de la préparation des pointes. Dans un premier temps, la profondeur du joint de grains dans l'échantillon pourra être mesurée et rapportée au profil d'irradiation permettant ainsi de connaître la dose d'irradiation perçue par le joint de grains. Dans un second temps, la quantité de matière à évaporer pourra être déterminée afin de positionner le joint de grains proche du sommet de la pointe, entre 50 et 100 nm [38].

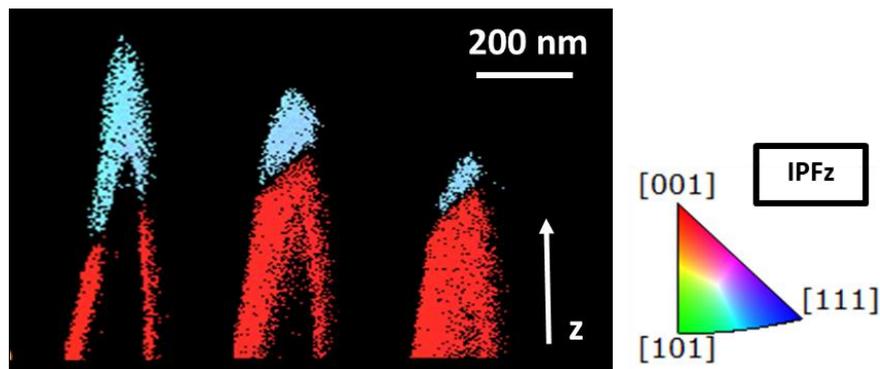


Figure 59 : Cartographies TKD durant l'usinage d'une pointe SAT contenant un joint de grains, IPFz (Inverse Pole Figure selon la direction z).

En plus de permettre de visualiser le joint de grains, les cartographies TKD permettent la détermination des normales au plan (n_1 et n_2) : les deux degrés de liberté manquants suite à la caractérisation faite par EBSD. Cette approche est semblable à celle utilisée par Mandal et al. [39,40] qui utilisent deux cartographies EBSD, une première à la surface de l'échantillon et une seconde sur une section de leur échantillon afin d'obtenir les cinq degrés de liberté des joints de grains émergents sur la section.

Lors des cartographies TKD, la pointe est positionnée face à la caméra de telle sorte que le plan du joint de grains soit orthogonal à l'écran de la caméra.

Dans cette disposition, l'angle formé par le joint de grains dans la pointe peut être superposé sur les projections stéréographiques de chacun des grains. Les projections stéréographiques sont réalisées à partir des angles d'Euler sur le logiciel CaRine. Les directions orthogonales à la trace du joint de grains sont les normales au plan du joint. Un exemple d'identification de normale au plan est donné en Figure 60.

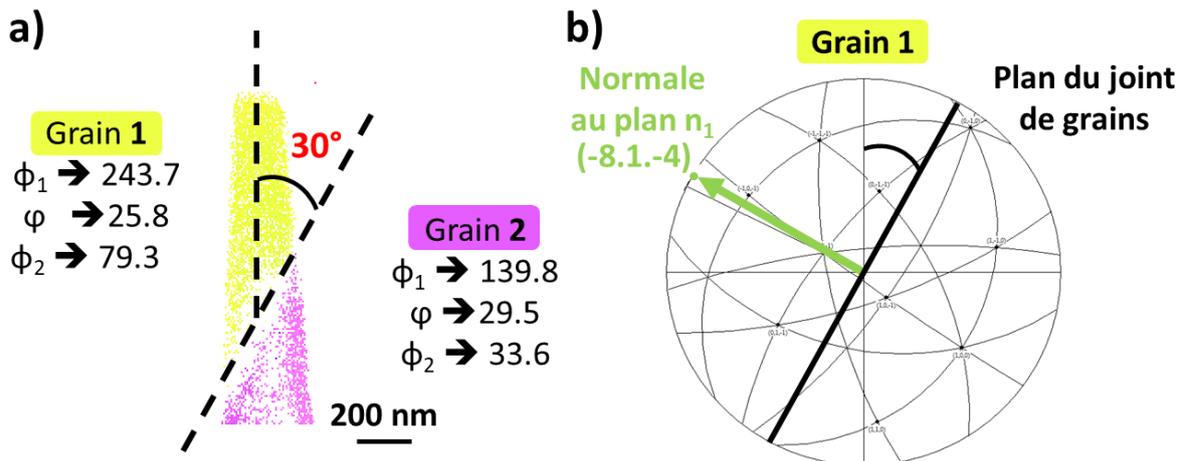


Figure 60 : a) Cartographie TKD d'une pointe de SAT comprenant les angles d'Euler (ϕ_1 , ϕ , ϕ_2) de chacun des grains ainsi que la mesure de l'angle que forme le joint de grains avec la direction principale de la pointe b) Projection stéréographique du grain 1, position du joint de grains et identification de la normale au plan dans le grain 1 (n_1).

Expérimentalement, les conditions d'acquisition du signal varient entre l'EBSD et le TKD. En TKD, les électrons doivent avoir suffisamment d'énergie pour traverser le volume de matière et le courant imposé doit permettre d'obtenir un bon rapport signal sur bruit. Comme dans la plupart des études utilisant cette technique, une tension de 30 kV et un courant de 13 nA ont été employés. La pointe reste orientée à 52° afin de conserver la configuration d'usinage, la distance de travail est modifiée afin de positionner la pointe au plus proche de la camera EBSD, soit une distance de travail d'environ 10 mm. Cette configuration implique une calibration particulière du système d'acquisition avec un angle de -38° (Figure 61). Lors de la préparation des pointes au FIB, le TKD est une étape de contrôle qui ne doit pas être chronophage : des conditions dégradées de résolution ont donc été utilisées dans ces travaux. En effet, dans cette étude, la colonne électronique n'est pas conditionnée pendant 2h comme il est parfois recommandé en EBSD. C'est d'ailleurs pour cela que, dans certains cas, le TKD sur pointe SAT est soumis à de la dérive sous faisceau électronique (phénomène parasite aléatoire). Dans ce cas, l'analyse TKD est refaite jusqu'à l'obtention d'une cartographie valide. Il est également important de limiter la contamination sous faisceau d'électrons évoquée précédemment d'autant plus que la pointe, de par sa forme, favorise l'adsorption de polluants.

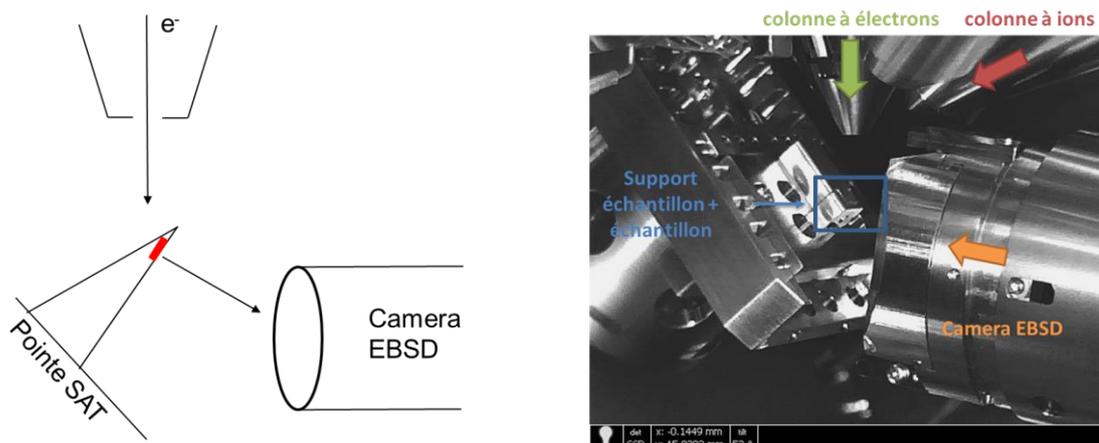


Figure 61 : Schémas de principe du TKD, illustration de la chambre du FIB lors d'une acquisition TKD.

Le TKD, appliqué à la préparation d'échantillon pour la SAT, est une technique permettant de localiser des objets spécifiques assurant une préparation plus fiable des échantillons. Appliqué aux joints de grains et lorsqu'il est couplé à l'EBS, le TKD permet une caractérisation complète des cinq degrés de liberté d'un joint de grains.

Les outils nécessaires à la préparation d'une pointe SAT et à la caractérisation d'un joint de grains ont été présentés dans les deux précédents paragraphes. La prochaine partie est dédiée à l'outil d'analyse de la ségrégation aux joints de grains : la SAT.

Sonde atomique tomographique

La sonde atomique tomographique est une technique de caractérisation unique en terme de résolution spatiale lorsque l'on s'intéresse à l'échelle atomique [41–44]. Celle-ci permet de reconstruire en trois dimensions le volume de matière analysé en identifiant la nature de chaque atome détecté. Cette technique d'analyse destructive est basée sur le principe d'évaporation par effet de champ utilisant un spectromètre à temps de vol. Durant ce travail de thèse, toutes les analyses ont été réalisées sur la SAT du CEA Saclay (DMN), la LEAP 4000 XHR de CAMECA (Figure 62).

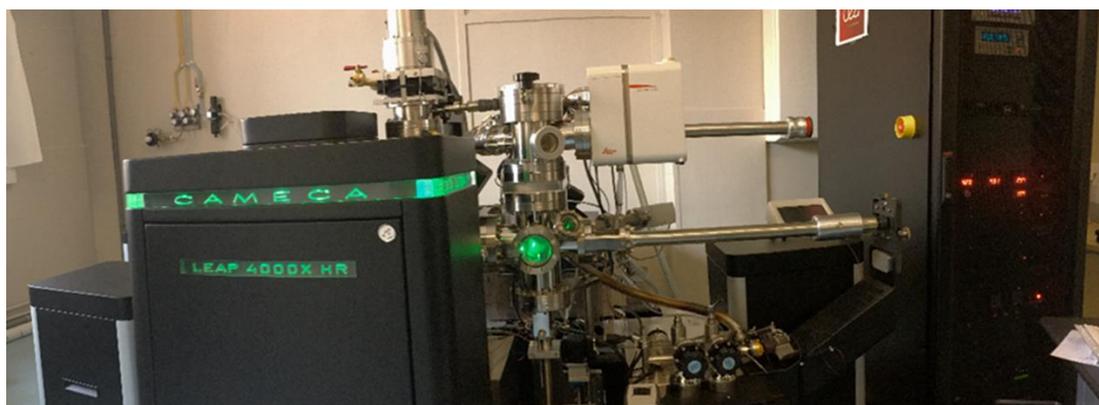


Figure 62 : Sonde Atomique Tomographique du CEA Saclay (DMN), LEAP 4000XHR.

Un schéma de principe de la SAT est présenté en Figure 63, il servira de fil conducteur pour cette partie où seront présentés les différents éléments constituant la SAT ainsi que leur rôle. On y retrouve l'échantillon sous la forme d'une pointe et l'électrode locale qui permet l'application de l'impulsion. Il s'en suit la chaîne de mesure constituée d'un réflectron permettant de corriger la dispersion énergétique des ions, des galettes de micro-canaux servant d'amplificateur de signal et d'un détecteur sensible à la position.

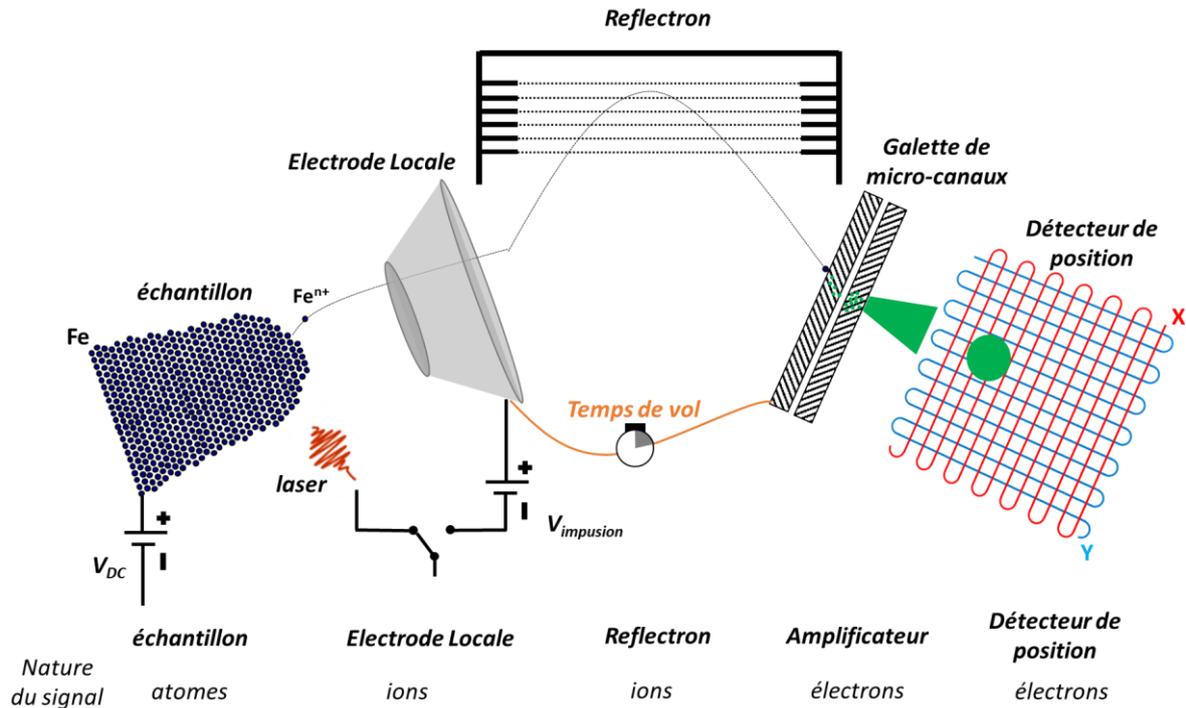


Figure 63 : Schéma du principe de mesure de la SAT comprenant les différents éléments de la chaîne de mesure ainsi que la nature du signal durant l'analyse.

1. Évaporation par effet de champ

L'évaporation d'un atome à partir d'une surface nécessite un champ électrique important de plusieurs dizaines de volt par nanomètre carré. Pour se faire, on applique un potentiel à un échantillon sous la forme d'une pointe afin de maximiser le champ électrique.

Le champ électrique (E), appliqué à l'échantillon, est proportionnel au potentiel électrique (V) et au rayon de courbure de la pointe (R). C'est pour cette raison que les échantillons de SAT sont préparés sous la forme d'une pointe avec un rayon de courbure d'environ 50 nm. Un facteur noté k_f ou β (Eq.19), aussi appelé facteur de champ, est utilisé afin d'apporter une correction géométrique induit par la forme de l'apex de la pointe qui n'est pas une sphère parfaite et prendre en compte l'influence de l'environnement électrostatique.

$$E = \frac{V}{R \cdot k_f} \quad (\text{Eq.19})$$

Lorsque le champ électrique permet l'ionisation et l'évaporation des atomes de la surface, le champ électrique est défini comme étant le champ d'évaporation. Les atomes peuvent s'ioniser une ou plusieurs fois par effet tunnel. Le seuil d'évaporation est différent pour chaque élément chimique et dépend également de son environnement cristallographique. Les probabilités d'ionisation de nombreux éléments chimiques ont été calculées par Kingham [45] pour plusieurs états de charge. L'exemple du chrome est donné en Figure 64. Sur ce graphique est présentée la probabilité d'ionisation des ions chrome 1^+ , 2^+ et 3^+ en fonction du champ appliqué en volt par nanomètre carré. Une fois l'atome ionisé, il se dirige vers le détecteur, sous l'effet de la différence de potentiel entre la pointe et la chaîne de mesure reliée à la masse.

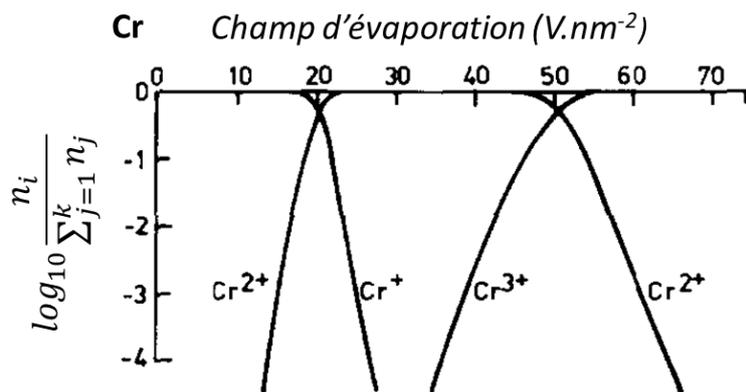


Figure 64 : Diagramme de Kingham du chrome donnant la probabilité d'ionisation en fonction du champ d'évaporation, avec n_i le nombre d'ions à l'état de charge i et k le plus haut état de charge considéré [45].

Lors de l'analyse, la pointe est maintenue sous un vide poussé (10^{-11} mbar) afin d'éviter l'oxydation de l'échantillon et limiter la présence d'espèces volatiles. Ces espèces volatiles pouvant se déposer à la surface de la pointe et provoquer un phénomène d'évaporation préférentielle, former des ions moléculaires ou rentrer en collision avec les ions évaporés. Ces interactions auraient pour effet de réduire drastiquement la résolution spatiale des analyses. La pointe est également refroidie à quelques dizaines de Kelvin, entre 20 et 80 K, afin de limiter les vibrations du réseau cristallin, l'évaporation préférentielle et ainsi améliorer la résolution spatiale de l'analyse. La migration d'espèces à la surface de la pointe est également réduite dans cette gamme de température.

2. Évaporation contrôlée par impulsion

Afin d'identifier la nature chimique des ions évaporés à la surface de la pointe, la sonde atomique tomographique est équipée d'un spectromètre à temps de vol. Les ions peuvent ainsi être identifiés un à un par leur rapport masse sur charge (ou Dalton). L'identification des ions nécessite donc une évaporation contrôlée atome par atome.

L'évaporation des ions de la pointe vers le détecteur se fait grâce à l'application d'une tension positive continue et d'impulsions sur l'échantillon. La tension positive continue (V_{DC}) doit induire un champ électrique inférieur au champ d'évaporation ($E_0(T)$) des espèces chimiques présentes dans l'échantillon pour un flux d'évaporation fixé. Ce sont les impulsions périodiques qui permettent de franchir le champ d'évaporation. Comme l'illustre la Figure 65, deux types d'impulsion peuvent être employés pour dépasser $E_0(T)$: une impulsion électrique permettant d'augmenter le champ électrique ou une impulsion laser permettant d'accroître la température à la surface de l'échantillon très brièvement.

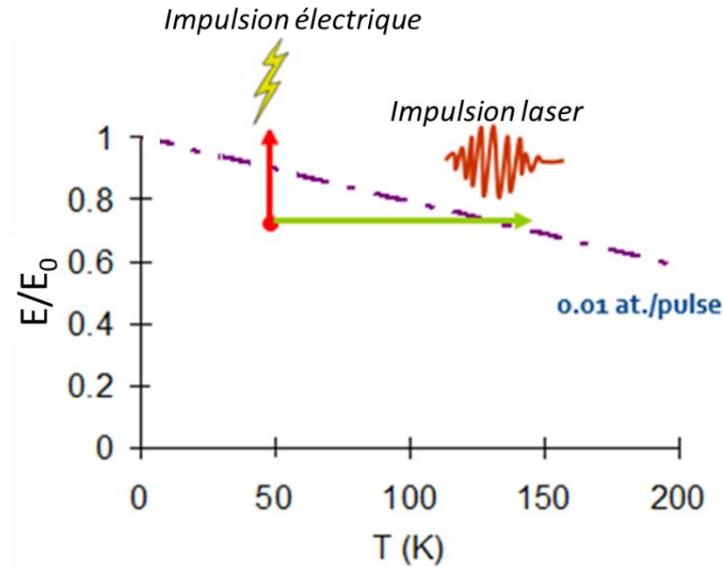


Figure 65 : Evolution schématique du seuil d'évaporation en fonction de la température [46]

Dans le cas de l'impulsion électrique, la tension est augmentée de quelques dizaines de pourcents de la tension continue à une fréquence pouvant atteindre 200 kHz. Dans le cas de l'impulsion laser, la source laser chauffe le sommet de la pointe dans une gamme de puissance de quelques dizaines de pico-joules. De manière générale, le mode électrique est utilisé pour des échantillons conducteurs comme les métaux. Le mode de sollicitation laser est, quant à lui, recommandé pour des échantillons semi-conducteurs ou non conducteurs (oxydes, céramique) et/ou fragiles. C'est grâce à ce double mode de sollicitation, une tension continue (V_0) couplée à une impulsion, que l'échantillon va être analysé atome après atome. C'est lors de l'émission de cette impulsion que débute la mesure du temps de vol permettant, comme nous allons le voir dans la partie qui suit, de déterminer la nature de l'ion évaporé.

3. Spectromètre de masse à temps de vol

Principe

Comme dit précédemment, la spectrométrie de masse à temps de vol permet de déterminer la nature chimique des atomes évaporés à partir de la mesure du temps de vol de l'ion (t_v). Cet intervalle de temps est mesuré entre l'application de l'impulsion ($t=0$) et le moment où le signal est perçu par le détecteur (t_m). Le temps de vol (noté t_v) est entaché d'un temps mort du fait de l'électronique de la chaîne de mesure noté t_0 , grandeur connue et calibrée pour chaque installation. Le temps de vol est alors redéfini par l'équation ci-dessous.

$$t_v = t_m - t_0 \quad (\text{Eq.20})$$

En considérant que l'énergie apportée à un ion lors de son évaporation est intégralement transformée en énergie cinétique (Eq.21), le temps de vol de l'ion dépend uniquement de son rapport masse sur charge d'après l'Eq.22. Pour une même énergie transmise, un ion lourd atteindra une vitesse plus faible qu'un ion léger et un ion avec un degré de charge plus élevé aura une vitesse plus importante.

$$\frac{1}{2}mv^2 = neV \quad (\text{Eq.21})$$

$$M = \frac{m}{n} = 2eV \times \left(\frac{t_v}{L}\right)^2 \quad (\text{Eq.22})$$

Avec : m = la masse de l'ion
 v = la vitesse de l'ion
 n = la charge de l'ion
 e = la charge élémentaire
 V= V₀+V_i la tension (kV) pour le mode électrique
 M = masse molaire de l'ion (u.m.a.)
 t_v = le temps de vol (μs)
 L = la distance pointe – détecteur (m)

L'histogramme présentant le nombre de coups détectés en fonction du rapport masse sur charge (ou en Dalton) des ions collectés est appelé spectre de masse. Sur ce spectre, peuvent être identifiés des ions de la même espèce chimique avec un état de charge différent, des isotopes et des ions moléculaires. Sur la Figure 66, les différents isotopes du fer et du chrome à la charge 2+ sont observés, ainsi qu'une superposition des pics ⁵⁴Fe²⁺ et ⁵⁴Cr²⁺.

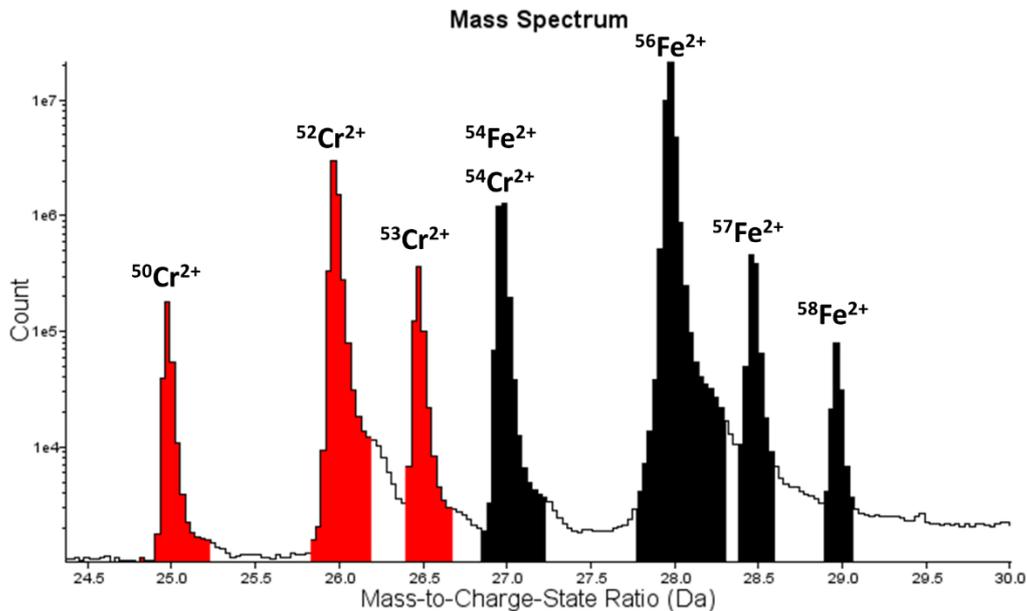


Figure 66 : Spectre de masse comprenant les isotopes du fer (noir) et du chrome (rouge) à la charge 2+ ,extrait de l'analyse d'un alliage Fe-13%Cr.

Recouvrement isotopique

Comme le montre la Figure 66, en SAT il est possible d'observer un recouvrement isotopique sur le spectre de masse lorsque deux espèces chimiques ont le même rapport masse sur charge. C'est le cas des ions ⁵⁴Fe²⁺ et ⁵⁴Cr²⁺ sur le pic à 27 Da du spectre de masse dans les alliages contenant du fer et du chrome. Tel que présenté en Figure 66, le pic à 27 Da est identifié comme étant du fer ce qui provoquerait une surestimation de la composition en fer et une sous-estimation de la composition en chrome dans le volume analysé. Afin de dissocier la contribution de chacun des éléments dans le pic à 27 Da, un calcul est réalisé à partir de l'intensité de chaque isotope et de leur l'abondance naturelle. Dans le cas présent, le chrome 54 a une abondance naturelle de 2,4%. Grâce à l'équation ci-dessous (Eq.23) il est possible d'obtenir le nombre d'atomes de chrome dans le pic à 27 Da (N_{Cr²⁷}) en fonction de l'intensité des autres pics du chrome, représentant une abondance de 97,6%.

$$N_{Cr}^{27} = \frac{2,4 * N_{Cr}^{25+26+26,5}}{97,6} \quad (\text{Eq.23})$$

Résolution en masse

Lors d'une analyse SAT, la résolution en masse est directement liée au spectre de masse extrait de l'analyse. Elle est définie comme étant le rapport $M/\Delta M_{x\%}$ où $\Delta M_{x\%}$ est la largeur de pic à la hauteur $x\%$. La largeur de pic à 1%, 10% et 50% permet de rendre compte de l'étalement du pic d'un isotope. La largeur de pic à 10% est couramment utilisée car située proche de la base du pic, elle permet d'avoir une idée sur l'étalement du pic. La résolution en masse dépend des paramètres instrumentaux directement liés à la définition des grandeurs précédemment évoquées : le temps de vol, la tension d'évaporation et la distance de vol.

Le temps de vol mesuré t_m est le temps qui s'écoule entre l'impulsion et le moment de l'impact sur le détecteur. Or, l'impulsion n'est pas à proprement parler un Dirac. En effet, les ions s'évaporent au maximum de l'impulsion mais également lors de la phase montante et descendante [47,48]. La vitesse de ces ions sera réduite à cause de l'énergie plus faible transmise par l'impulsion, on parle de déficit en énergie. Le temps vol de ces ions sera ainsi allongé et leur rapport masse sur charge surévalué. Sur le spectre de masse, ce phénomène engendre un élargissement des pics vers les masses atomiques les plus élevées.

Afin de réduire la dispersion en énergie (et donc en vitesse) des ions, un réflectron est utilisé. Ce dispositif permet aux ions de même nature d'arriver sur le détecteur au même instant bien qu'ils ne se soient pas évaporés avec des énergies cinétiques identiques. Dans le réflectron, un champ électrique est appliqué entre deux électrodes placées sur la trajectoire des ions afin de courber leur trajectoire et les diriger sur le détecteur. Ainsi, pour deux ions de même rapport masse sur charge mais ayant des vitesses différentes, l'ion ayant acquis le plus d'énergie cinétique atteindra le réflectron plus rapidement et s'enfoncera davantage dans le champ électrique ce qui lui fera perdre son avance. A la sortie du réflectron, il existe une position, un plan focal, où les ions de même nature arrivent au même instant. L'utilisation d'un réflectron permet donc un gain de résolution sur le spectre de masse par compensation de la dispersion en énergie induite par l'impulsion [42].

La Figure 67, présente le schéma d'un réflectron (illustré par une large bande noire et une ligne discontinue), en rouge et bleue les trajectoires de deux ions avec une différence d'énergie qui arriveront simultanément sur le détecteur. Le réflectron augmente également la distance de vol et améliore ainsi la dispersion en temps de la chaîne de mesure. Toutefois, l'ajout d'un réflectron a également des inconvénients comme la perte du signe de dissociation d'ions moléculaires et la réduction du rendement de détection qui sera évoqué par la suite.

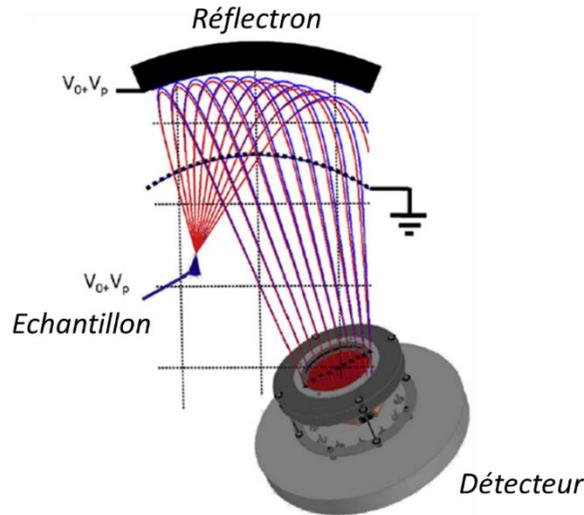


Figure 67 : Schéma d'un réflectron permettant de compenser la dispersion énergétique des ions de même rapport masse sur charge. [49].

4. Détecteur d'ions

4. Principe

Avant le détecteur sensible à la position, le signal est accentué par un amplificateur constitué de deux galettes de micro-canaux en chevrons. Les ions percutent les galettes de micro-canaux, orientés de quelques degrés par rapport à la trajectoire initiale des ions, et engendrent une cascade d'électrons comme illustré sur la Figure 68. La production de ces électrons est contrôlée par la différence de potentiel entre les micro canaux [50]. Un nuage d'environ 10^7 électrons est alors émis en direction du détecteur. Le signal est maintenant porté par ce nuage d'électrons.

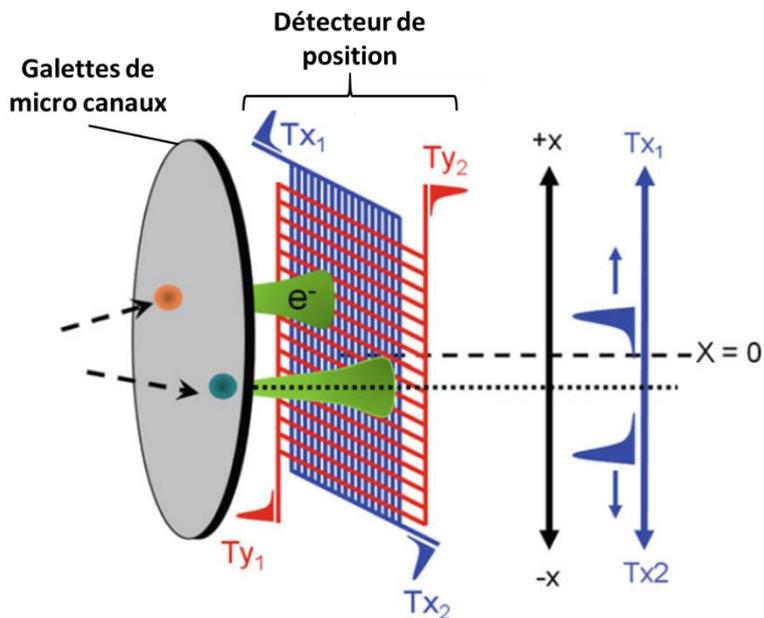


Figure 68: Représentation schématique du système d'amplification et de détection de la position des ions évaporés [43].

Dans le principe général, le détecteur de position est constitué de deux bobines désorientées de 90° l'une par rapport à l'autre (Figure 68). La première définit la position en X et la seconde en Y. Lorsque le nuage d'électrons traverse les bobines, un signal est alors émis. Le temps de parcours du signal dans les fils de chaque bobine va permettre de remonter au point d'impact du nuage d'électrons. De plus,

c'est le signal reçu par ce détecteur qui détermine la fin de la mesure du temps de vol de la particule [46]. Sur les dernières générations de sonde, une troisième bobine a été ajoutée à 45° des deux autres afin d'améliorer la détection lorsque plusieurs ions arrivent simultanément, c'est notamment le cas du LEAP 4000 XHR.

Résolution spatiale

La résolution spatiale de la SAT correspond à la capacité de la chaîne de mesure à dissocier deux événements proches sur le détecteur de position. La résolution est fortement anisotrope et dépend des conditions d'analyses.

En effet, la résolution spatiale en profondeur est directement liée à la profondeur d'interaction du champ électrique avec la matière. Dans les métaux, cette distance est très faible (environ un angström) ce qui permet de visualiser les plans atomiques lors de la reconstruction si ces derniers ont de faibles indices de Miller et qu'ils sont orientés selon la direction d'analyse [51].

La résolution latérale est moins bonne, quelques dizaines angströms (0.85 nm pour le LEAP 4000 XHR), du fait des aberrations de trajectoires. Les atomes peuvent en effet diffuser ou rouler sur de courtes distances à la surface de la pointe et ainsi perdre l'information de leur position initiale [52]. Des aberrations de trajectoires se produisent également sur la grille du réflectron [53]. Les aberrations de trajectoires et artefacts se produisant dans le cadre d'étude sur les alliages Fe-Cr ainsi que sur les joints de grains sont présentés dans la suite de ce chapitre.

Rendement de détection

Lors d'une analyse en sonde atomique tomographique, tous les atomes évaporés ne sont pas détectés sur le détecteur. Il existe un rendement de détection, noté Q, qui définit la proportion d'ions collectés sur le nombre d'ions évaporés. Le rendement de détection est détérioré par la section de capture des grilles et canaux présente sur les différents dispositifs de la chaîne de mesure. Comme expliqué précédemment, l'amplificateur est composé de micro canaux, si un ion percute l'espace compris entre les micro canaux, il sera perdu. Il en va de même pour les deux grilles à l'entrée et à la sortie du réflectron.

Tous ces dispositifs mis bout à bout, la sonde atomique LEAP 4000 XHR (CEA Saclay) a un rendement de détection de 42%. Ce rendement de détection n'est pas dépendant de la nature des ions, ce qui assure une bonne représentativité des volumes analysés à la SAT.

5. Reconstruction

a. Principe de reconstruction

A partir de la position d'impact enregistrée sur le détecteur (X,Y) et du grandissement (G), il est possible par projection inverse de déterminer la position initiale (x,y) de l'atome évaporé sur la pointe. Le grandissement dans une sonde atomique tomographique dépend de R le rayon de courbure de la pointe, L la distance entre la pointe et le détecteur et (m+1) le facteur de compression d'image (Eq.24).

$$G = \frac{L}{(m + 1).R} \quad (\text{Eq.24})$$

$$x = \frac{X}{G} \text{ et } y = \frac{Y}{G} \quad (\text{Eq.25})$$

Le facteur de compression d'image (m+1) est utilisé dans le calcul permettant de déterminer la position des ions à la surface de l'échantillon. Si l'on considère que le sommet de la pointe est une sphère, la

trajectoire des ions devrait suivre une direction radiale avec pour origine (O) le centre de la sphère. Hors le sommet de la pointe n'est pas une sphère et la trajectoire des ions en est impacté comme l'illustre la Figure 69. En réalité, les trajectoires ioniques sont courbées, elles sont compressées en direction du détecteur. Pour en rendre compte le point de projection utilisé est reculé par rapport au centre de la sphère, le nouveau point de projection est noté « P » sur la Figure 69. Le facteur de compression d'image (Eq.26) est alors défini comme le rapport des angles obtenus entre deux directions cristallographiques théoriques (θ_{crys}) et observés sur le détecteur (θ_{obs}) [43].

$$(m + 1) = \frac{\theta_{crys}}{\theta'_{obs}} \quad (Eq.26)$$

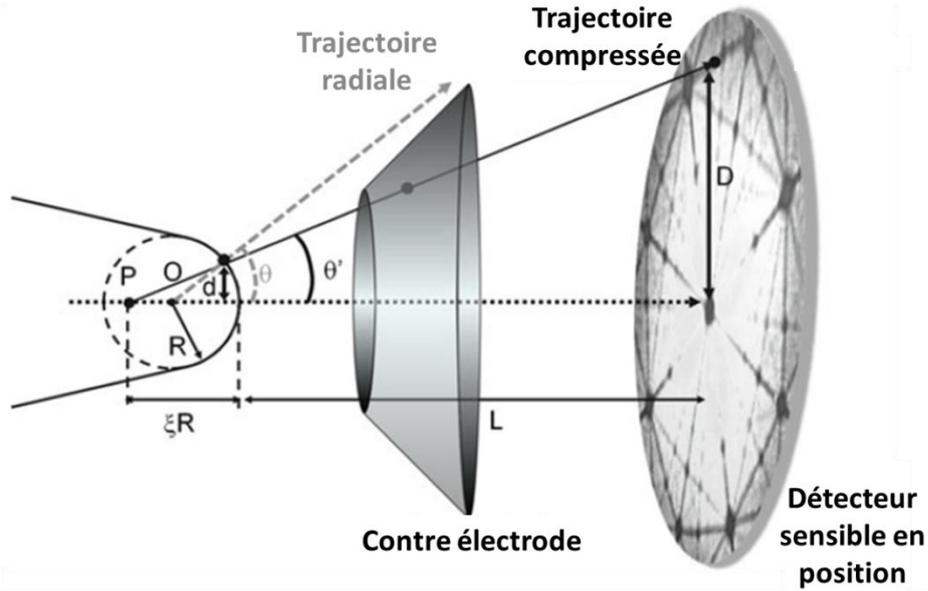


Figure 69 : Représentation de la trajectoire des ions et du point de projection (P) [43].

La position en z correspond à la position de l'atome dans la hauteur de la pointe lors de son évaporation. Elle est obtenue à partir de la séquence d'évaporation. Chaque plan atomique incrémente la profondeur de la pointe (Eq.27). Cette grandeur est liée au volume atomique du matériau (V_{at}), au rendement de la sonde (Q) et à la surface du détecteur ($S_A = \pi \cdot D^2 / 4$) projetée sur la pointe en utilisant le grandissement (projeté $S'_A = S_A / G^2$) comme défini par l'équation ci-dessous (Eq.28).

$$z = \sum dz \quad (Eq.27)$$

$$dz = \frac{V_{at}}{Q * S'_A} = \frac{V_{at}}{Q * \frac{\pi D^2}{4G^2}} \quad (Eq.28)$$

Afin de prendre en compte la courbure de la pointe, un facteur de correction dz' est appliqué (Eq.29). Sans ce facteur correctif, les plans atomiques apparaîtraient courbés sur la reconstruction du volume en 3D [54].

$$dz' = r_a - \sqrt{r_a^2 - (x^2 + y^2)} \quad (Eq.29)$$

Ainsi pour chaque ion détecté, la position spatiale de l'atome (x,y,z) et sa nature chimique (m/n) sont déterminées. Le volume reconstruit est alors un nuage de points où chaque élément chimique est représenté par une couleur qui lui est propre. Dans cette étude, les atomes de chrome sont en rouge et le carbone en vert.

Artefacts

Lors d'analyses réalisées sur un matériau multi-composants, un alliage par exemple, un changement de composition locale peut induire une évaporation préférentielle et engendrer des erreurs de reconstruction. Les artefacts pouvant apparaître lors de la reconstruction sur des alliages Fe-Cr sont décrits dans la partie qui suit.

Évaporation préférentielle

Chaque élément chimique possède un champ d'évaporation qui lui est propre. Il est important de prendre en compte cette différence de champ d'évaporation pour l'analyse d'un matériau multi-composants. Il est alors nécessaire d'ajuster les paramètres expérimentaux, la température et la fraction d'impulsion, afin que toutes les espèces s'évaporent sur l'impulsion. Prenons le cas d'un alliage binaire A-B avec E_A et E_B le champ d'évaporation respectif de chaque élément. Dans le cas où $E_B > E_A$ deux situations sont possibles et sont illustrées en Figure 70.

Dans le premier cas (Figure 70.a), l'impulsion permet de franchir le seuil d'évaporation des deux espèces A et B. L'évaporation des éléments A et B est similaire ce sont donc des conditions d'expérience optimales.

Dans le second cas, la température est plus élevée (Figure 70.b), la tension continue est supérieure au champ d'évaporation de l'espèce A. Les atomes A s'évaporent alors de la pointe tout au long de l'analyse, tant que la tension continue est appliquée. Il y a donc une évaporation préférentielle des atomes A par rapport aux B. Les atomes s'évaporant hors de l'impulsion ne seront pas détectés, ce qui entrainera une erreur dans le calcul des concentrations mais également sur le volume de reconstruction et une augmentation du bruit de fond sur le spectre de masse. Dans le cas présenté, une diminution de la température d'analyse permettrait de minimiser cet effet tout en s'assurant que l'impulsion franchisse bien les deux seuils d'évaporation.

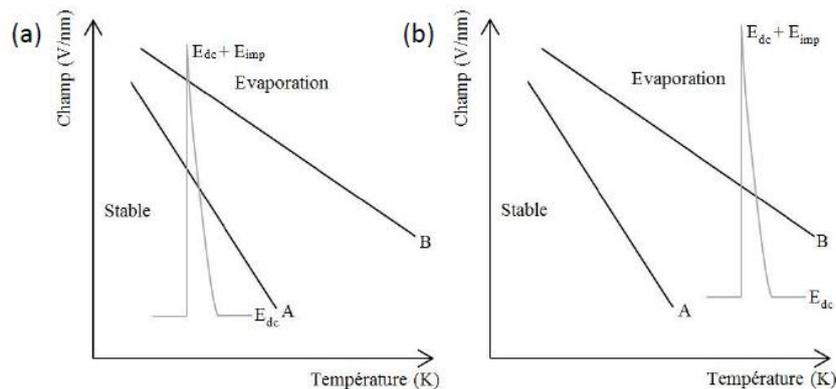


Figure 70 : Représentation schématique de deux cas d'évaporation (a) condition normale d'analyse, (b) condition d'évaporation préférentielle [55].

Dans le cas des alliages Fe-Cr, la différence de champ d'évaporation est faible : environ 14%. Les champs d'évaporation théorique du fer et du chrome sont respectivement de 33 V.nm^{-1} et 29 V.nm^{-1} . Les paramètres expérimentaux sont fixés à une température de 50 K et une fraction d'impulsion de 20% V_{DC} dans le cas d'analyses par impulsion électrique. Ce choix de paramètres permet de supprimer le phénomène d'évaporation préférentielle lors d'analyses d'alliages FeCr.

Effet de grandissement local

En présence de deux phases présentant des champs d'évaporation différents, un précipité dans une matrice par exemple, un effet de grandissement local peut apparaître [56–58]. Cette différence de champ d'évaporation a un effet sur la courbure locale de la pointe comme le montre la Figure 71.

- Si $E_{\text{précipité}} < E_{\text{matrice}}$ (Figure 71 a et c): Le précipité s'évapore plus facilement ce qui creuse davantage la surface de la pointe à l'endroit où il se trouve. Ce changement de géométrie va avoir pour effet de modifier la trajectoire d'évaporation des ions localement. Le rayon de courbure au niveau du précipité est alors plus grand que pour le reste de la pointe entraînant une focalisation des ions sur le détecteur. Lors de la reconstruction, le précipité va apparaître comme étant plus petit et plus condensé qu'il ne l'était réellement dans le plan XY ce qui va induire l'augmentation de la densité atomique dans le précipité.
- Si $E_{\text{précipité}} > E_{\text{matrice}}$ (Figure 71 b et d): Le phénomène inverse se produit. Les atomes du précipité s'évaporent moins facilement et la pointe prend une forme convexe à la surface du précipité. La trajectoire des ions est également modifiée tendant vers une défocalisation. Lors de la reconstruction, le précipité apparaît plus gros et moins dense qu'il ne l'est en réalité dans le plan XY.

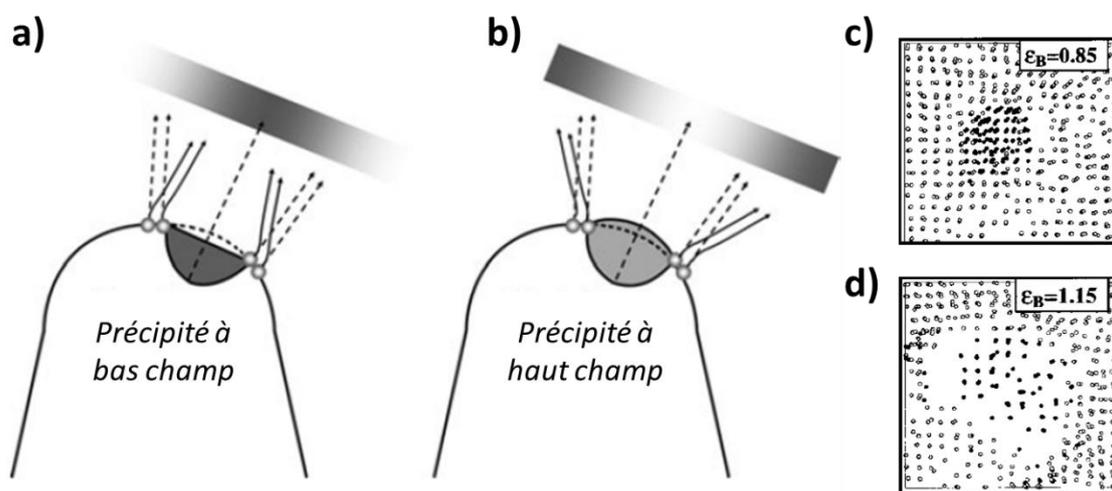


Figure 71 : Schémas représentant les aberrations de trajectoire ioniques induite par la différence de champ entre un précipité et la matrice dans le cas d'un précipité à bas champ (a) et à haut champ (b) [43] ainsi que l'effet de ces trajectoires sur la reconstruction du volume dans le cas d'un précipité à bas champ (c) et à haut champ (d), E_B étant le ratio des champs d'évaporation du précipité par rapport à la matrice [57].

Dans le cas des alliages FeCr, la différence de champ d'évaporation est faible mais pas négligeable. Les précipités α' ont un champ d'évaporation plus faible dû à la présence d'une plus forte concentration en chrome que dans la matrice [55,59]. Une étude a été réalisée dans le cadre d'un alliage Fe-Cr visant à déterminer l'impact de la résolution et des artefacts sur la mesure de composition de cœur d'un précipité α' . Pour un précipité ayant une composition de 90% de chrome les mesures ont permis de mettre en évidence une dilution de 5% de la composition pour un précipité ayant un rayon égal à 1 nm. La résolution latérale accompagnée des aberrations de trajectoire vont avoir pour effet d'introduire des atomes de la matrice dans le précipité et inversement lors de la reconstruction [51].

Ce phénomène peut également se produire au niveau des joints de grains. Cette interface ayant une composition chimique différente du grain par une ségrégation d'équilibre ou hors équilibre, le champ d'évaporation de cet objet est modifié [38]. La structure du joint peut également avoir un effet sur le champ d'évaporation. Blavette et al. [60] ont également prouvé que l'orientation du joint de grains dans la pointe a un effet sur l'épaisseur apparente du joint de grains. L'effet de grandissement local est minimisé lorsque l'orientation du joint de grains est proche de la normale à la direction d'analyse

de la pointe. En effet, en s'approchant de la normale, l'analyse est moins dépendante de la résolution latérale et des effets de grandissement locaux, et s'approche de la résolution en z. Il a ainsi été estimé qu'un joint de grains positionné dans des conditions optimales devrait afficher une épaisseur de 0,5 nm comme l'illustre la Figure 72, tendance en accord avec Akhatova [38]. Dans la mesure du possible, il est donc préférable d'avoir un joint de grains perpendiculaire à la direction d'analyse. Cependant, lorsque le joint de grains est placé perpendiculairement à la direction d'analyse, celui-ci constitue une fragilité de la pointe augmentant le risque de rupture lors de la mise sous champ électrique. En pratique, les joints sont souvent orientés sous un angle compris en 25 et 70° de la direction d'analyse.

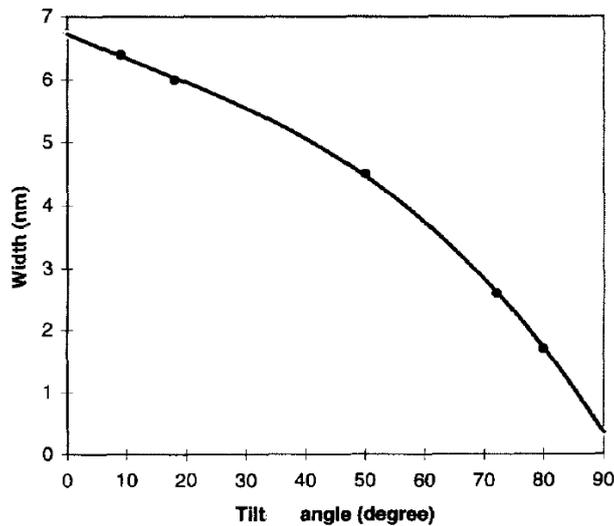


Figure 72 : Epaisseur apparente d'un joint de grains à partir de la mesure de concentration en bore en fonction de l'angle formé entre le joint de grains et la direction d'analyse de la pointe de SAT [60].

6. Quantification de la ségrégation au joint de grains

Un profil de composition peut être tracé afin de quantifier la teneur d'un ou plusieurs éléments chimiques au travers d'une interface telle qu'un joint de grains. Le profil de composition doit être positionné selon la direction normale à la surface de l'interface [43]. Un exemple est présenté en Figure 73. Sur cette reconstruction 3D de la pointe (à gauche sur la Figure 73), le joint de grains est visible grâce à un enrichissement en chrome, confirmé par le profil de composition (à droite sur la Figure 73).

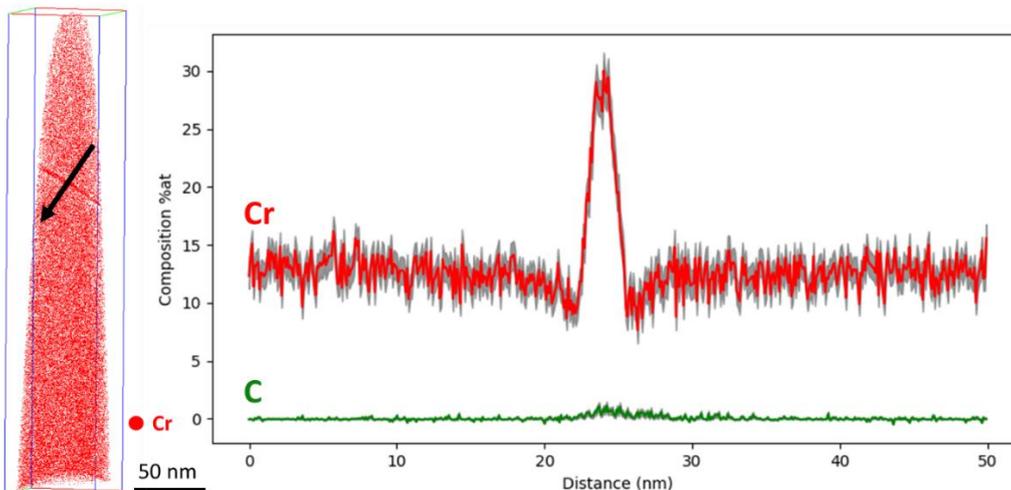


Figure 73 : Reconstruction 3D d'un volume de SAT de l'alliage Fe-13%at.Cr contenant un joint de grains de faible désorientation 15.01° [032] (-7.3.-2) (-7.3.-3) avant irradiation; Cr en rouge (à gauche); un profil de concentration en chrome et carbone au travers du joint de grains (à droite).

En sonde atomique tomographique, une incertitude statistique est associée aux mesures de composition chimique. Pour chaque espèce i , cette incertitude notée ΔX_i , est calculée à partir de la mesure de la concentration de cette espèce (X_i) et du nombre d'atomes (N) dans le volume d'où la composition est extraite, comme décrit par l'équation ci-dessous :

$$\Delta X_i = 2 \cdot \sqrt{\frac{X_i \cdot (1 - X_i)}{N}} \quad (\text{Eq.30})$$

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente des artéfacts sont présents dans la reconstruction du volume de sonde analysé. Les profils de compositions présentés ci-dessus peuvent être biaisés par ces artéfacts. Afin de limiter l'effet de grandissement local sur la mesure de la concentration aux interfaces, la mesure de l'excès de Gibbs [61,62] est un outil couramment utilisé en SAT. Cette grandeur, évoquée dans le chapitre 1, est tirée de l'isotherme d'adsorption de Gibbs et permet de déterminer le nombre d'atomes en excès au joint de grains par rapport à la distribution dans la matrice. L'excès de Gibbs d'une espèce chimique (Γ_i) est calculé grâce au rapport entre le nombre d'atomes détectés en excès au niveau du joint de grains (n_i) et la surface du joint de grains considéré (A). Dans le cas de mesures réalisées à la SAT, le rendement (Q) de l'appareil est à prendre en compte (42% dans notre cas).

$$\Gamma_i = \frac{n_i}{A * Q} \quad (\text{Eq.31})$$

La Figure 74 présente la mesure de l'excès de Gibbs du chrome dans la pointe précédemment illustrée. Le nombre d'atomes en excès est quantifiable si l'on trace le cumul du nombre d'atomes de chrome le long du profil en fonction du cumul de tous les atomes. Les droites en pointillées représente l'évolution linéaire du nombre d'atomes de chrome répartis uniformément dans chacun des deux grains dont la pente vaut la composition en chrome. Le nombre d'atomes de chrome en excès est représenté par l'écart entre les deux droites pointillées. A partir de cette mesure, l'excès de Gibbs du chrome au travers de ce joint de grains a pu être évalué à $5,59 \text{ at.nm}^{-2}$.

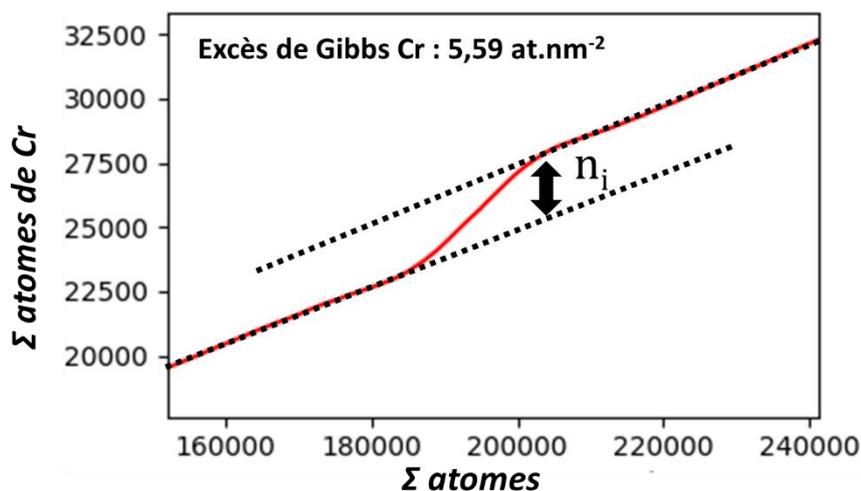


Figure 74 : Nombre d'atomes de chrome cumulés au travers du joint de grains

Le microscope électronique en transmission

Les analyses réalisées au Microscope Electronique en Transmission (MET) ont pour objectif d'étudier la ségrégation avant et après irradiation au niveau du joint de grain ainsi que la microstructure de défauts. Les conditions choisies pour l'irradiation induisent un profil de dommages allant jusqu'à environ 2 μm , au-delà de cette profondeur l'échantillon n'a pas subi d'irradiation. La quantification de la ségrégation en chrome au joint de grains se fera par la détection des rayons X émis lors de l'interaction électron-matière, grâce à une diode EDX (Energy Dispersive X-Ray). Le MET va également permettre d'étudier les défauts microstructuraux présents dans l'alliage suite à l'irradiation, en particulier les boucles de dislocations.

Le MET est un outil d'observation pouvant être utilisé dans différents modes d'observation et pouvant être doté de nombreux détecteurs. Dans cette partie, seules les techniques utilisées pour caractériser la ségrégation au niveau du joint de grains et les défauts microstructuraux dans le cadre cette étude seront présentées, à savoir le champ clair (Bright Field = BF), le champ sombre (Dark Field = DF) et l'émission des rayons X pour la caractérisation chimique.

1. Principe

Dans le cadre de ce travail de thèse deux microscopes ont été utilisés :

- un microscope conventionnel de type Thermofisher/FEI Tecnai G2 fonctionnant à 200 kV et équipé d'une source électronique de type LaB₆. Ce microscope est dédié aux études microstructurales et a été utilisé en mode TEM pour analyser les défauts. Il est également équipé d'un GIF (Gatan Imaging Filtering) pour pouvoir réaliser des analyses de perte d'énergie des électrons (EELS). Ce détecteur permet d'obtenir des informations chimiques mais également l'épaisseur de l'échantillon. Il n'a été utilisé que pour ce dernier point dans ce travail.

- un microscope de type Thermofisher/FEI Titan équipé d'un canon à émission de champ de type FEG fonctionnant entre 80 et 300 kV et équipé d'un correcteur d'aberration de sphéricité pour le canon. Dans le cadre de cette étude, nous l'avons utilisé à 300 kV. Les analyses EDX ont été effectuées à l'aide d'un détecteur de type SuperX de marque Bruker.

Un schéma de principe d'un MET conventionnel est présenté en Figure 75. Elle décrit les principaux éléments constituant cet appareil. Le faisceau d'électrons est d'abord émis par le canon situé au sommet de la colonne. Le faisceau traverse ensuite les lentilles condenseur qui ont pour rôle de déterminer la taille de la source ainsi que la convergence du faisceau. Pour être transparent aux électrons, l'échantillon doit être suffisamment fin (d'épaisseur inférieure à quelques centaines de nanomètres). Les électrons traversant l'échantillon sont appelés électrons transmis. Ils traversent ensuite la lentille objectif où se forme l'image ou le cliché de diffraction de l'échantillon, selon le mode d'utilisation du microscope. Il s'en suit les lentilles intermédiaires et de projections dont le rôle est d'agrandir et de projeter le signal issu de l'échantillon, sur l'écran de phosphore ou la camera.

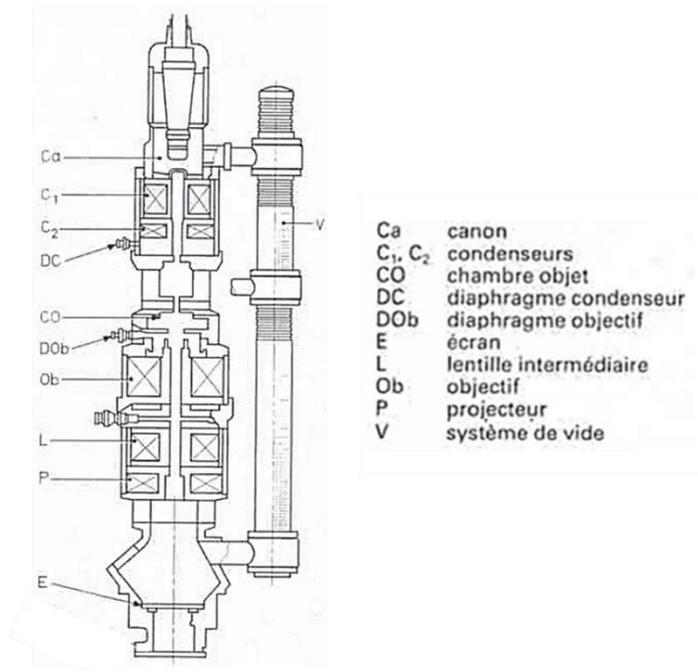


Figure 75 : Schémas de principe d'un microscope électronique à transmission (MET) [63]

Le champ clair (BF) est obtenu lorsque, grâce au diaphragme objectif, le faisceau transmis est sélectionné. Le fond de l'image est clair, le faisceau non diffracté est collecté et les zones ayant diffractées apparaissent en noires. Le champ sombre (DF) est quant à lui obtenu quand l'une des tâches diffractées est sélectionnée par le diaphragme objectif. Le fond de l'image est alors noir et seules les zones diffractant dans la direction sélectionnée apparaissent en claires (Figure 76).

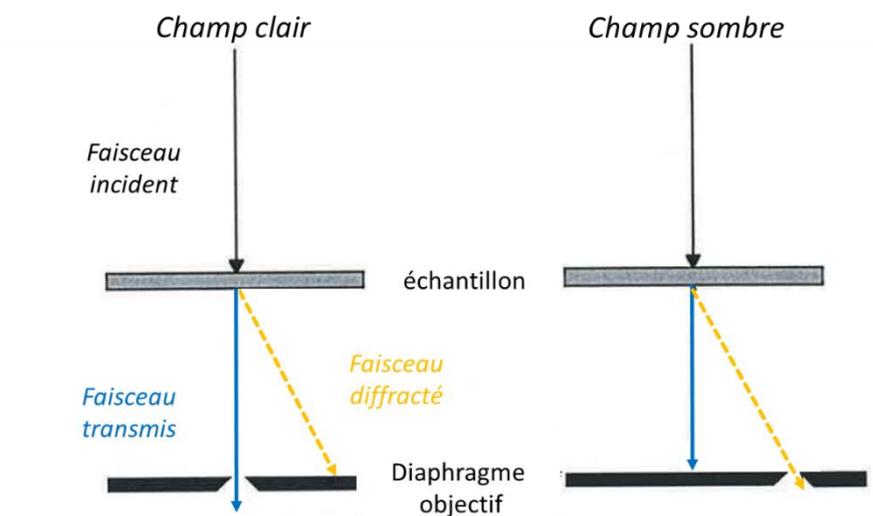


Figure 76 : Schémas de principe de l'obtention d'une image en champ clair et en champ sombre.

2. Caractérisations réalisées au MET

Les échantillons étudiés au MET ont été prélevés le long de joints de grains grâce au MEB-FIB. Les prélèvements sont ensuite soudés sur une grille « Omniprobe » avant d'être affinés au FIB jusqu'à environ 100 nm d'épaisseur. Une dernière étape d'affinage au polisseur ionique (PIPS 2) est réalisée afin de retirer les potentiels défauts de surface créés par le FIB. La mesure de l'épaisseur finale de

l'échantillon est réalisée par le signal de perte d'énergie des électrons (Electron Energy Loss Spectroscopy – EELS).

a. Identification des dislocations

En MET, les dislocations sont discernables car elles induisent une distorsion du réseau cristallin dans la matrice (Figure 77). L'échantillon est orienté sous le faisceau électronique de manière à ce que les plans distordus se trouvent en condition de diffraction. Dans ces conditions, si le critère d'invisibilité (Eq.32), n'est pas satisfait, le faisceau incident sera localement diffracté. C'est ce changement de trajectoire des électrons proche de la dislocation qui va créer un fort contraste témoignant de sa présence. En champ clair, la dislocation apparaîtra en sombre et si le faisceau diffracté issu de la dislocation est sélectionné, cette dernière apparaîtra en clair en mode champ sombre comme l'illustre la Figure 76.

$$\vec{g} \cdot \vec{b} = 0 \tag{Eq.32}$$

Avec : \vec{g} le vecteur de diffraction et \vec{b} le vecteur de Burgers de la dislocation

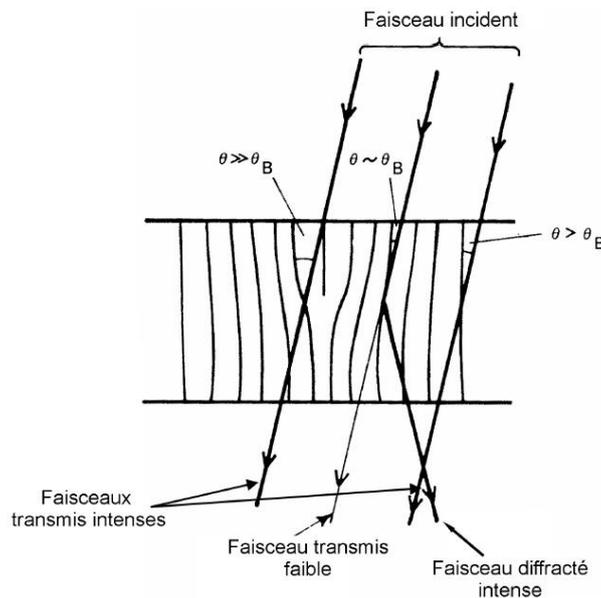


Figure 77 : Illustration du contraste engendré par la présence d'une dislocation en MET, à proximité de la dislocation, les plans distordus sont dans les conditions de Bragg.

Afin d'identifier le vecteur de Burgers des dislocations présentes, plusieurs images de la même zone sont réalisées selon plusieurs orientations, plusieurs vecteurs de diffraction \vec{g} . En fonction de l'extinction ou non des dislocations dans ces conditions, il est possible de déterminer le vecteur de Burgers des dislocations à l'aide du critère d'invisibilité (eq.1). Ce type d'analyse sera présenté dans le chapitre 4.

b. Mesure d'épaisseur

La Spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) permet de mesurer l'épaisseur des lames minces obtenues par polissage ionique au FIB. Le principe de cette technique est d'analyser la dispersion énergétique des électrons transmis ayant subi un choc inélastique avec les atomes de l'échantillon. L'analyse de ce spectre permet entre autres de réaliser des analyses qualitatives et quantitatives des éléments présents mais aussi de mesurer l'épaisseur de l'échantillon. La mesure de l'épaisseur se fait en déterminant le rapport I_t/I_0 entre l'intensité du spectre total (I_t) et l'intensité du premier pic du spectre (I_0), le pic sans perte (« zero loss », $\Delta E = 0$) [64,65].

Ce ratio est directement proportionnel à l'épaisseur de l'échantillon (t) et au libre parcours moyen des électrons (λ) comme l'illustre l'(Eq.33).

$$\frac{t}{\lambda} = \ln\left(\frac{I_t}{I_0}\right) \quad (\text{Eq.33})$$

Le libre parcours moyen peut être calculé à partir de la configuration du microscope utilisé (Eq.34). Dans notre cas le libre parcours moyen des électrons est de 110,5 nm.

$$\lambda = \frac{106 \cdot F \cdot E_0}{E_m \cdot \ln\left(\frac{2 \cdot \beta \cdot E_0}{E_m}\right)} \quad (\text{Eq.34})$$

Avec : F , un facteur répulsif (0,62)

E_0 , la tension d'accélération (200 kV)

E_m , la perte d'énergie moyenne : $E_m = 7,6 \cdot Z^{0,36}$

Z , le numéro atomique

β , l'angle de collection (22,1°)

c. Quantification chimique par émission de rayonnement X

La spectroscopie EDX est l'étude des photons issus de l'interaction entre un échantillon et un bombardement électronique. Un électron provenant du faisceau incident excite un atome de l'échantillon en éjectant un électron de son cortège électronique. Afin que l'atome revienne à un état stable, des transitions électroniques se succèdent afin de combler les niveaux de basses énergies. Chaque transition s'accompagne d'une perte d'énergie réémise sous la forme d'un rayonnement (X ou Auger) comme présenté en Figure 78. Ces rayonnements sont caractéristiques de l'atome excité et de la transition énergétique réalisée, ce qui permet d'identifier l'atome et plus largement la composition d'un alliage Fe-Cr.

Dans le cas des analyses EDX réalisées avec le MET-Titan, le microscope est utilisé en mode balayage (STEM). Dans ces conditions, la taille de sonde est de 1 nm et l'erreur d'échantillonnage statistique (3σ : certitude d'au moins 99.7%) sur les mesures est de l'ordre de 3 %. Le taux de comptage utilisé est compris entre 10.000 et 15.000 coups par seconde pour un temps d'analyse de l'ordre de 15 minutes par cartographie. Un correcteur de dérive permet de corriger une éventuelle dérive du faisceau pendant l'acquisition des cartographies chimiques. La quantification du chrome à partir des cartographie EDX a été réalisée en suivant la procédure Cliff-Lorimer [64].

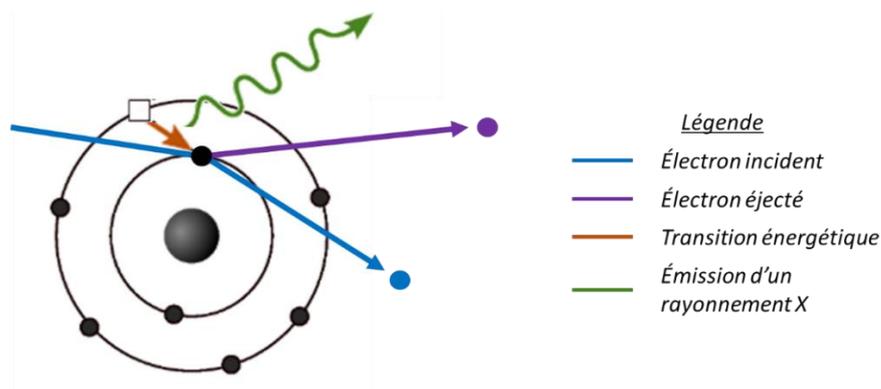


Figure 78 : Schéma de principe de l'émission d'un rayonnement X suite à la transition énergétique d'un électron afin de remplacer l'électron éjecté par un électron incident.

En résumé :

Ce second chapitre a permis de présenter l'alliage utilisé, Fe-13%Cr, ainsi que la plate-forme d'irradiation JANNuS-Saclay. Les différents moyens de préparation et de caractérisation permettant d'analyser un joint de grains à l'échelle nanométrique ont également été présentés. L'emploi de la sonde atomique tomographique va permettre de reconstruire en 3D un joint de grains préalablement sélectionné et d'en étudier les variations de composition chimique. L'emploi de techniques de diffraction aux électrons permet d'associer la ségrégation chimique mesurée au joint de grains à la structure de ce dernier grâce aux cinq degrés de liberté. Enfin, des analyses au MET vont permettre d'analyser de plus grandes surfaces et de caractériser les défauts d'irradiation.

Dans le chapitre suivant nous allons voir comment ces techniques ont été mises en œuvre afin de permettre la caractérisation des joints de grains avant et après irradiation dans l'alliage Fe-13%Cr.

Références bibliographiques

- [1] J. Le Coze, Final report on model alloy preparation, Ecole nationale supérieure des mines, 2007.
- [2] A. Gentils, C. Cabet, Investigating radiation damage in nuclear energy materials using JANNuS multiple ion beams, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 447 (2019) 107–112. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2019.03.039>.
- [3] J.P. Wharry, G.S. Was, The mechanism of radiation-induced segregation in ferritic–martensitic alloys, *Acta Mater.* 65 (2014) 42–55. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.09.049>.
- [4] M. Nastar, F. Soisson, 1.18 - Radiation-Induced Segregation, in: R.J.M. Konings (Ed.), *Compr. Nucl. Mater.*, Elsevier, Oxford, 2012: pp. 471–496. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00035-5>.
- [5] J.P. Wharry, G.S. Was, A systematic study of radiation-induced segregation in ferritic–martensitic alloys, *J. Nucl. Mater.* 442 (2013) 7–16. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.07.071>.
- [6] O. Tissot, C. Pareige, E. Meslin, B. Decamps, J. Henry, Kinetics of α' precipitation in an electron-irradiated Fe15Cr alloy, *Scr. Mater.* 122 (2016) 31–35. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.05.021>.
- [7] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, The Stopping and Range of Ions in Matter, in: D.A. Bromley (Ed.), *Treatise Heavy-Ion Sci. Vol. 6 Astrophys. Chem. Condens. Matter*, Springer US, Boston, MA, 1985: pp. 93–129. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8103-1_3.
- [8] J.F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack, SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010), *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 268 (2010) 1818–1823. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.02.091>.
- [9] J.-P. Crocombette, C. Van Wambeke, Quick calculation of damage for ion irradiation: implementation in Iradina and comparisons to SRIM, *EPJ Nucl. Sci. Technol.* 5 (2019) 7. <https://doi.org/10.1051/epjn/2019003>.
- [10] R.E. Stoller, M.B. Toloczko, G.S. Was, A.G. Certain, S. Dwaraknath, F.A. Garner, On the use of SRIM for computing radiation damage exposure, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 310 (2013) 75–80. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.05.008>.
- [11] M.J. Norgett, M.T. Robinson, I.M. Torrens, A proposed method of calculating displacement dose rates, *Nucl. Eng. Des.* 33 (1975) 50–54. [https://doi.org/10.1016/0029-5493\(75\)90035-7](https://doi.org/10.1016/0029-5493(75)90035-7).
- [12] W.J. Weber, Y. Zhang, Predicting damage production in monoatomic and multi-elemental targets using stopping and range of ions in matter code: Challenges and recommendations, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 23 (2019) 100757. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2019.06.001>.
- [13] ASTM, Standard Practice for Neutron Radiation Damage Simulation by Charged-Particle Irradiation, E 521 – 96. (2003).
- [14] L.A. Giannuzzi, B.I. Prenitzer, B.W. Kempshall, Ion - Solid Interactions, in: L.A. Giannuzzi, F.A. Stevie (Eds.), *Introd. Focus. Ion Beams Instrum. Theory Tech. Pract.*, Springer US, Boston, MA, 2005: pp. 13–52. https://doi.org/10.1007/0-387-23313-X_2.
- [15] L.A. Giannuzzi, F.A. Stevie, A review of focused ion beam milling techniques for TEM specimen preparation, *Micron.* 30 (1999) 197–204. [https://doi.org/10.1016/S0968-4328\(99\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S0968-4328(99)00005-0).
- [16] K. Thompson, D. Lawrence, D.J. Larson, J.D. Olson, T.F. Kelly, B. Gorman, In situ site-specific specimen preparation for atom probe tomography, *Ultramicroscopy.* 107 (2007) 131–139. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2006.06.008>.
- [17] GN-MEBA, Microscopie électronique à balayage et Microanalyses, EDP Sciences, 2006.
- [18] Hurricane, SAMx, n.d. <http://www.samx.com/>.
- [19] D.C. Joy, D.E. Newbury, D.L. Davidson, Electron channeling patterns in the scanning electron microscope, *J. Appl. Phys.* 53 (1982) R81–R122. <https://doi.org/10.1063/1.331668>.

- [20] R.A. Schwarzer, D.P. Field, B.L. Adams, M. Kumar, A.J. Schwartz, Present State of Electron Backscatter Diffraction and Prospective Developments, in: A.J. Schwartz, M. Kumar, B.L. Adams, D.P. Field (Eds.), *Electron Backscatter Diffr. Mater. Sci.*, Springer US, Boston, MA, 2009: pp. 1–20. https://doi.org/10.1007/978-0-387-88136-2_1.
- [21] T. Baudin, J.-L. Pouchou, *L'analyse EBSD - Principes et applications*, EDP Sciences, 2002.
- [22] V. Randle, O. Engler, *Texture Analysis Macrotexture, Microtexture & Orientation Mapping*, Gordon and Breach Science Publishers, 2000.
- [23] M. Mykura, *Grain Boundary Structure and Kinetics : a checklist of Cubic Coincidence Site Lattice Relations*, Ed. R.W. Balluffi, Pub. ASM, Metals Park Ohio, 1980.
- [24] S. Zaefferer, On the formation mechanisms, spatial resolution and intensity of backscatter Kikuchi patterns, *Ultramicroscopy*. 107 (2007) 254–266. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2006.08.007>.
- [25] S. Suzuki, Features of Transmission EBSD and its Application, *JOM*. 65 (2013) 1254–1263.
- [26] R.F. Egerton, P. Li, M. Malac, Radiation damage in the TEM and SEM, *Micron*. 35 (2004) 399–409.
- [27] P. Hirsch, M. Kassens, M. Puttmann, L. Reimer, Contamination in a Scanning Electron Microscope and the Influence Of Specimen Cooling, *Scanning*. 16 (1994) 101–110.
- [28] R.R. Keller, R.H. Geiss, Transmission EBSD from 10 nm domains in a scanning electron microscope, *Journal of microscopy*. 245 (2011) 245–251.
- [29] G.C. Sneddon, P.W. Trimby, J.M. Cairney, Transmission Kikuchi diffraction in a scanning electron microscope: A review, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 110 (2016) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2016.10.001>.
- [30] R. Borrajo-Pelaez, P. Hedström, Recent Developments of Crystallographic Analysis Methods in the Scanning Electron Microscope for Applications in Metallurgy, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 43 (2018) 455–474. <https://doi.org/10.1080/10408436.2017.1370576>.
- [31] K. Babinsky, R. De Kloe, H. Clemens, S. Primig, A novel approach for site-specific atom probe specimen preparation by focused ion beam and transmission electron backscatter diffraction, *Ultramicroscopy*. 144 (2014) 9–18. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2014.04.003>.
- [32] K. Babinsky, W. Knabl, A. Lorich, R. De Kloe, H. Clemens, S. Primig, Grain boundary study of technically pure molybdenum by combining APT and TKD, *Ultramicroscopy*. 159 (2015) 445–451. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2015.05.014>.
- [33] A. Akhatova, *Méthodologie instrumentale à l'échelle atomique pour une meilleure compréhension des mécanismes de ségrégation intergranulaire dans les aciers : application au phosphore*, Rouen, 2017.
- [34] A. Akhatova, F. Christien, V. Barnier, B. Radiguet, E. Cadel, F. Cuvilly, P. Pareige, Investigation of the dependence of phosphorus segregation on grain boundary structure in Fe-P-C alloy: cross comparison between Atom Probe Tomography and Auger Electron Spectroscopy, *Appl. Surf. Sci.* 463 (2019) 203–210. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.085>.
- [35] T. Schwarz, O. Cojocar-Mirédin, D. Raabe, Correlative transmission Kikuchi diffraction and atom probe tomography study of Cu(In,Ga)Se₂ grain boundaries, *Progress in Photovoltaics Research and Applications*. (2017).
- [36] L. Zhang, B. Radiguet, P. Todeschini, C. Domain, Y. Shen, P. Pareige, Investigation of solute segregation behavior using a correlative EBSD/TKD/APT methodology in a 16MND5 weld, *J. Nucl. Mater.* 523 (2019) 434–443. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.06.002>.
- [37] K. Babinsky, J. Weidow, W. Knabl, A. Lorich, H. Leitner, S. Primig, Atom probe study of grain boundary segregation in technically pure molybdenum, *Mater. Charact.* 87 (2014) 95–103. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2013.11.001>.
- [38] A. Akhatova, *Méthodologie instrumentale à l'échelle atomique pour une meilleure compréhension des mécanismes de ségrégation intergranulaire dans les aciers : application au phosphore*, Rouen, 2017.
- [39] S. Mandal, K.G. Pradeep, S. Zaefferer, D. Raabe, A novel approach to measure grain boundary segregation in bulk polycrystalline materials in dependence of the boundaries' five rotational

- degrees of freedom, *Scr. Mater.* 81 (2014) 16–19. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.02.016>.
- [40] D. An, T.A. Griffiths, P. Konijnenberg, S. Mandal, Z. Wang, S. Zaefferer, Correlating the five parameter grain boundary character distribution and the intergranular corrosion behaviour of a stainless steel using 3D orientation microscopy based on mechanical polishing serial sectioning, *Acta Mater.* 156 (2018) 297–309. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.06.044>.
- [41] D. Blavette, A. Bostel, J.M. Sarrau, B. Deconihout, A. Menand, An atom probe for three-dimensional tomography, *Nature*. 363 (1993) 432–435. <https://doi.org/10.1038/363432a0>.
- [42] W. Lefebvre - Ulrikson, F. Vurpillot, X. Sauvage, *Atom Probe Tomography - Put Theory Into Practice*, 2016. <https://www.sciencedirect.com/science/book/9780128046470> (accessed May 29, 2018).
- [43] B. Gault, M.P. Moody, J.M. Cairney, S.P. Ringer, *Atom Probe Microscopy*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [44] B. Gault, A Brief Overview of Atom Probe Tomography Research, *Appl. Microsc.* 46 (2016) 117–126. <https://doi.org/10.9729/AM.2016.46.3.117>.
- [45] D.R. Kingham, The post-ionization of field evaporated ions: A theoretical explanation of multiple charge states, *Surf. Sci.* 116 (1982) 273–301. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(82\)90434-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(82)90434-4).
- [46] W. Lefebvre - Ulrikson, F. Vurpillot, X. Sauvage, *Atom Probe Tomography - Put Theory Into Practice*, 2016. <https://www.sciencedirect.com/science/book/9780128046470> (accessed May 29, 2018).
- [47] A. Cerezo, T.J. Godfrey, S.J. Sijbrandij, G.D.W. Smith, P.J. Warren, Performance of an energy-compensated three-dimensional atom probe, *Rev. Sci. Instrum.* 69 (1998) 49–58. <https://doi.org/10.1063/1.1148477>.
- [48] E. Bémont, A. Bostel, M. Bouet, G. Da Costa, S. Chambrelaud, B. Deconihout, K. Hono, Effects of incidence angles of ions on the mass resolution of an energy compensated 3D atom probe, *Ultramicroscopy*. 95 (2003) 231–238. [https://doi.org/10.1016/S0304-3991\(02\)00321-2](https://doi.org/10.1016/S0304-3991(02)00321-2).
- [49] C. Pareige, W. Lefebvre-Ulrikson, F. Vurpillot, X. Sauvage, Chapter Five - Time-of-Flight Mass Spectrometry and Composition Measurements, in: W. Lefebvre-Ulrikson, F. Vurpillot, X. Sauvage (Eds.), *At. Probe Tomogr.*, Academic Press, 2016: pp. 123–154. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804647-0.00005-X>.
- [50] J. Ladislav Wiza, Microchannel plate detectors, *Nucl. Instrum. Methods.* 162 (1979) 587–601. [https://doi.org/10.1016/0029-554X\(79\)90734-1](https://doi.org/10.1016/0029-554X(79)90734-1).
- [51] C. Hatzoglou, B. Radiguet, G. Da Costa, P. Pareige, M. Roussel, M. Hernandez-Mayoral, C. Pareige, Quantification of APT physical limitations on chemical composition of precipitates in Fe–Cr alloys, *J. Nucl. Mater.* 522 (2019) 64–73. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.05.022>.
- [52] Impact of directional walk on atom probe microanalysis, *Ultramicroscopy*. 113 (2012) 182–191. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2011.06.005>.
- [53] M.K. Miller, R.G. Forbes, *Atom-Probe Tomography : The Local Electrode Atom Probe*, 2014.
- [54] P. Bas, A. Bostel, B. Deconihout, D. Blavette, A general protocol for the reconstruction of 3D atom probe data, *Appl. Surf. Sci.* 87–88 (1995) 298–304. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(94\)00561-3](https://doi.org/10.1016/0169-4332(94)00561-3).
- [55] O. Tissot, *Effets de l'irradiation sur la démixtion du Cr dans les alliages FeCr*, Rouen, 2016.
- [56] M.K. Miller, M.G. Hetherington, Local magnification effects in the atom probe, *Surf. Sci.* 246 (1991) 442–449. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(91\)90449-3](https://doi.org/10.1016/0039-6028(91)90449-3).
- [57] F. Vurpillot, A. Bostel, D. Blavette, Trajectory overlaps and local magnification in three-dimensional atom probe, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 3127–3129. <https://doi.org/10.1063/1.126545>.
- [58] F. De Geuser, W. Lefebvre, F. Danoix, F. Vurpillot, B. Forbord, D. Blavette, An improved reconstruction procedure for the correction of local magnification effects in three-dimensional atom-probe, *Surf. Interface Anal.* 39 (2007) 268–272. <https://doi.org/10.1002/sia.2489>.

- [59] S. Novy, P. Pareige, C. Pareige, Atomic scale analysis and phase separation understanding in a thermally aged Fe–20at.%Cr alloy, *J. Nucl. Mater.* 384 (2009) 96–102. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.10.008>.
- [60] D. Blavette, P. Duval, L. Letellier, M. Guttman, Atomic-scale APFIM and TEM investigation of grain boundary microchemistry in Astroloy nickel base superalloys, *Acta Mater.* 44 (1996) 4995–5005. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(96\)00087-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(96)00087-0).
- [61] B.W. Krakauer, D.N. Seidman, Absolute atomic-scale measurements of the Gibbsian interfacial excess of solute at internal interfaces, *Phys. Rev. B.* 48 (1993) 6724–6727. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.6724>.
- [62] P. Maugis, K. Hoummada, A methodology for the measurement of the interfacial excess of solute at a grain boundary, *Scr. Mater.* 120 (2016) 90–93. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.04.005>.
- [63] F. LOUCHET, J.-L. VERGER-GAUGRY, J. THIBAUT-DESSEAUX, P. GUYOT, Microscopie électronique en transmission Transmission conventionnelle et balayage en transmission, Ref TIP630WEB - *Tech. Anal.* (1988). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-techniques-d-analyse-tiata/archive-1/microscopie-electronique-en-transmission-transmission-conventionnelle-et-balayage-en-transmission-p875/> (accessed August 4, 2020).
- [64] D.B. Williams, C.B. Carter, *The Transmission Electron Microscope*, in: D.B. Williams, C.B. Carter (Eds.), *Transm. Electron Microsc. Textb. Mater. Sci.*, Springer US, Boston, MA, 2009: pp. 3–22. https://doi.org/10.1007/978-0-387-76501-3_1.
- [65] T. Malis, S.C. Cheng, R.F. Egerton, EELS log-ratio technique for specimen-thickness measurement in the TEM, *J. Electron Microsc. Tech.* 8 (1988) 193–200. <https://doi.org/10.1002/jemt.1060080206>.

Chapitre 3 : Démarche de préparation d'échantillon et d'analyse de joints de grains d'un alliage Fe-13%Cr à la sonde atomique tomographique

Dans le cadre de ce travail de caractérisation de joint de grains avant et après irradiation dans un alliage ferritique Fe-13%Cr, la mise en place de la procédure expérimentale a représenté un long travail de recherche indispensable à l'obtention des résultats souhaités. L'accent a été mis sur la quantification des variables du système et sur la maîtrise des incertitudes. La mise en place du TKD (cf. Chapitre 2) au sein du laboratoire a également nécessité de nombreux tests et ajustements.

Dans ce chapitre les différentes étapes de sélection d'un joint de grains se basant sur des critères d'orientation cristallographique et morphologique seront présentées. La mise en place de la procédure permettant d'obtenir des cartographies TKD sera présentée ainsi que les incertitudes de mesure associées et la répétabilité de cette analyse le long d'un joint de grains. Enfin les conditions d'analyses en SAT choisies pour l'analyse des joints de grains dans l'alliage Fe-13%Cr, seront développées ainsi que le suivi mis en place au cours de l'analyse.

I. Choix du joint de grains

1. Choix du critère d'identification des joints de grains à partir des données EBSD

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les trois premiers degrés de liberté du joint de grains peuvent être obtenus par EBSD. Grâce à cette technique, il est possible de collecter les angles d'Euler en chaque pixel et ainsi connaître la désorientation entre deux grains. Cette désorientation est définie par un angle de désorientation (premier degré de liberté) et l'axe commun aux deux grains ou axe de rotation (2 degrés supplémentaires) [1,2].

Cette étude se focalise principalement sur les joints de grains $\Sigma 3$. Lors du traitement des données EBSD, il est possible de trier les joints de grains selon des classes en fonction de leur angle de désorientation par exemple. Le critère le plus souvent employé dans le cas de joints de grains généraux est l'angle de désorientation uniquement. Les joints de grains sont ainsi classés entre 2° et 62° de désorientation pour le système cubique. Ce classement est lié, d'une part, aux contraintes internes présentes dans un grain qui peuvent engendrer une rotation locale du réseau jusqu'à 2° sans former un joint de grains comme présenté en Figure 79. D'autre part, la symétrie du réseau cubique implique une rotation maximale de 62° .

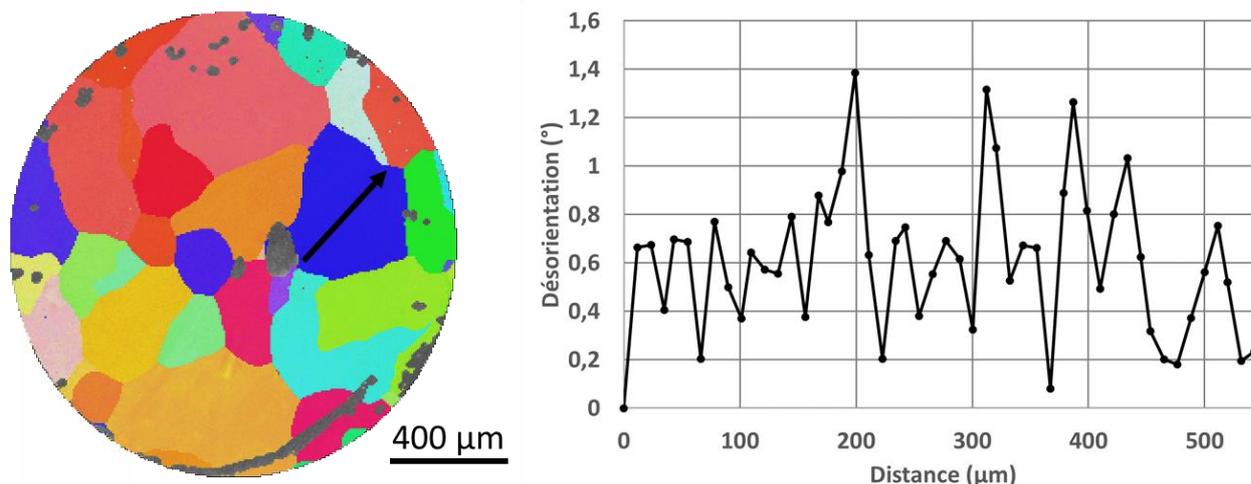


Figure 79 : Profil de désorientation au sein d'un grain, la désorientation ne dépassant pas 2°.

Les joints de grains Σ étant des joints de coïncidence, il est important de les identifier séparément. Le critère historiquement employé est le critère de Brandon [3]. Il est défini comme suit (Eq.35) :

$$\text{Tolérance angulaire} = \frac{15^\circ}{\Sigma^{0,5}} \quad (\text{Eq.35})$$

Ce critère accorde une tolérance sur l'angle de désorientation qui varie en fonction de la valeur du Σ . Le Tableau 9 présente les tolérances accordées par le critère de Brandon pour des Σ allant de 3 à 11. La résolution angulaire couramment considérée en EBSD est celle de la caméra à savoir environ 0,1° sur chaque angle d'Euler. A cela viennent s'ajouter d'autres sources d'incertitudes comme la planéité de l'échantillon par exemple.

Tableau 9 : Application du critère de Brandon aux cinq premiers sigma.

| Sigma | Déviaton Brandon |
|-------|------------------|
| 3 | 8,7° |
| 5 | 6,7° |
| 7 | 5,7° |
| 9 | 5,0° |
| 11 | 4,5° |

Dans le cas des joints de grains $\Sigma 3$, le critère de Brandon apporte une large tolérance de 8,7° qui peut donner des résultats « faux positifs » lors du traitement des données. Cela signifie qu'un joint de grains peut dans ce cas être identifié comme $\Sigma 3$ alors que son angle de rotation est de 52° autour de l'axe $\langle 111 \rangle$ au lieu des 60° par exemple. Le joint de grains ainsi identifié serait un joint de grains vicinal au $\Sigma 3$ et comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, l'énergie d'interface des joints de grains évolue rapidement autour des joints singuliers que sont les $\Sigma 3$. Les $\Sigma 3$ identifiés par le critère de Brandon pourraient ainsi présenter une large différence d'énergie d'interface par rapport au $\Sigma 3$ défini par 60° $\langle 111 \rangle$ [4].

Une étude comparative a été réalisée sur le post-traitement des données EBSD afin d'identifier la tolérance à appliquer pour l'identification des joints de grains $\Sigma 3$. Les critères de tolérance testés sont les suivants : Brandon, 5°, 2°, 1°, 0,5° sur la désorientation. Les résultats sont présentés dans la Figure 80.

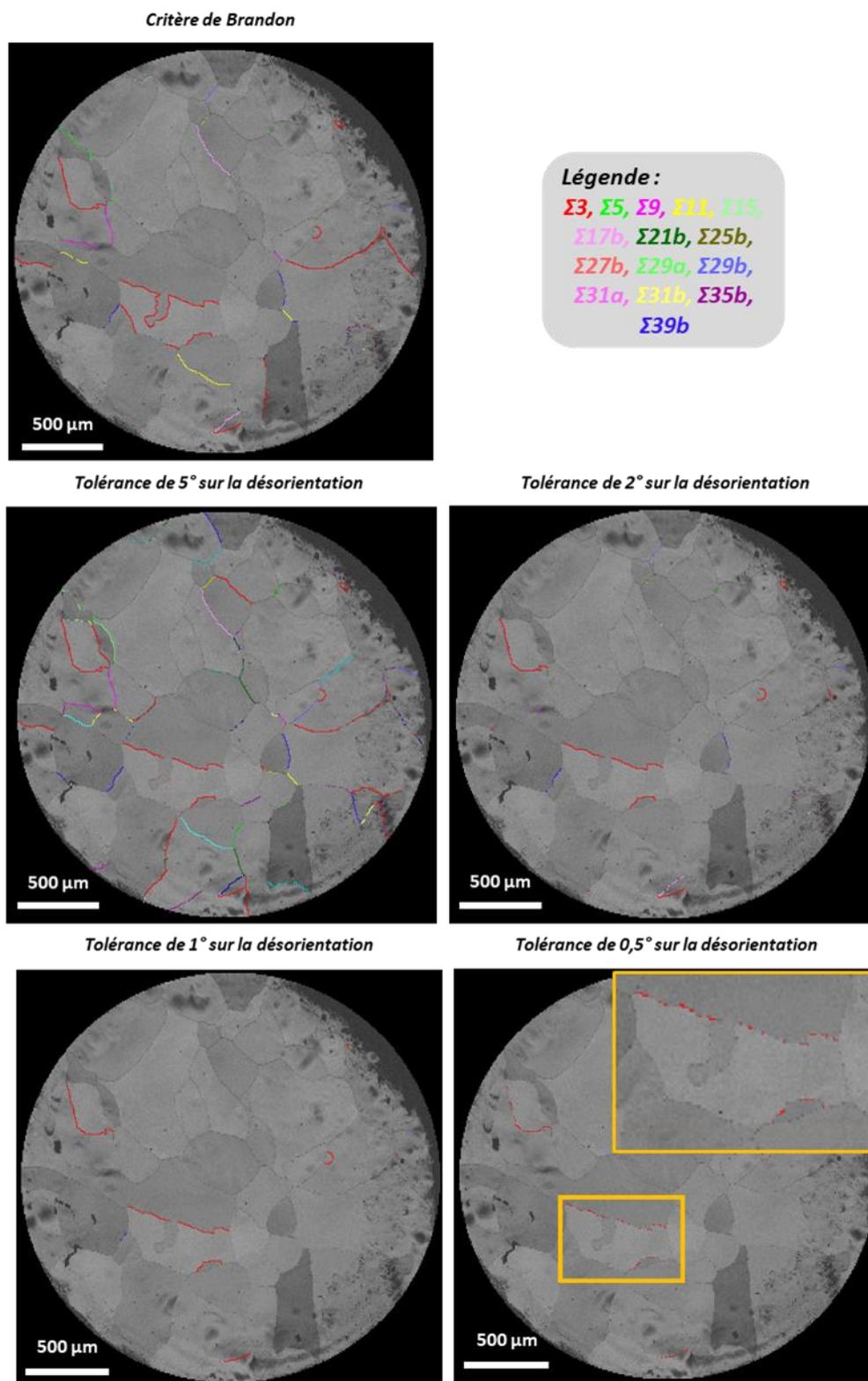


Figure 80 : Identification des joints de grains de coïncidence (Σ) à partir d'une cartographie EBSD sur un échantillon Fe-13%Cr, test de différents critères de tolérance angulaire : Brandon [3], 5°, 2°, 1° et 0,5°.

Sur la première cartographie, le critère de Brandon identifie un large nombre de joints de grains comme des joints de grains de coïncidence allant jusqu'au $\Sigma 39b$. Lorsque la tolérance de 5° est appliquée, le nombre de $\Sigma 3$ est identique mais d'autres joints de grains Σ apparaissent. Cette identification de nouveaux joints de grains Σ est dû au fait que le critère de Brandon accorde une

tolérance angulaire qui décroît lorsque la valeur du sigma augmente. Ainsi la tolérance de 5° est supérieure à celle de Brandon pour des valeurs de sigma supérieures à $\Sigma 9$. Le critère de 2° est plus restrictif dans l'identification des joints de grains. Les désorientations des joints de grains identifiés par le critère de 2° de tolérance ont été recalculées à partir des angles d'Euler afin de vérifier la véracité de l'identification. Ce critère d'identification ne présente pas de « faux-positif ». Le critère de 1° est identique au précédent pour l'identification des $\Sigma 3$. Enfin le critère de 0,5° est trop restrictif, les joints de grains ne sont que partiellement identifiés.

La tolérance angulaire sélectionnée dans cette étude afin d'identifier les joints de grains $\Sigma 3$ est de 2° sur l'axe de désorientation. En dessous de cette valeur, les joints de grains sont identifiés de manière discontinue ce qui illustre un critère trop restrictif. Au-dessus de cette valeur des faux positifs sont encore visibles. Ce critère de 2° sur la désorientation sera utilisé pour la suite de cette étude lors du traitement des données EBSD/TKD.

2. Sélection d'un joint de grains sur critère géométrique

Une fois les joints de grains $\Sigma 3$ identifiés dans l'échantillon, d'autres critères sont vérifiés avant de faire un prélèvement dans le FIB. Deux critères sont regardés : la longueur du joint de grains ainsi que l'orientation du joint de grains sous la surface.

Afin d'obtenir des résultats davantage représentatifs du joint de grains analysé, 2 ou 3 pointes de SAT seront analysées par condition. Afin de remplir cet objectif, le prélèvement doit être suffisamment long pour contenir plusieurs pointes. Il faut ainsi prendre en compte le nombre d'analyses que l'on souhaite faire mais également le taux de réussite des analyses SAT. Rappelons que les pointes contenant un joint de grains sont davantage susceptibles de fracturer au cours de l'analyse. Des murs de 30 μm de long sont ainsi prélevés afin de pouvoir réaliser 8 à 10 pointes par prélèvement si nécessaire.

Un autre objectif de ce travail de thèse est de réaliser des analyses avant et après irradiation sur un joint de grains de même structure. Pour se faire, le joint de grains doit être suffisamment long et rectiligne (à l'échelle du MEB) pour pouvoir réaliser un second prélèvement ($\sim 30 \mu\text{m}$) le long du même joint de grains après l'irradiation. Le choix de travailler sur des joints de grains rectiligne a pour objectif de limiter la variation d'orientation le long du joint de grains ainsi que la formation de facette. Afin de remplir toutes les conditions évoquées les analyses ont été portées sur des joints de grains d'au moins 150 μm de long afin d'anticiper également la préparation de lame MET. Notons qu'une fois l'irradiation réalisée sur les disques de 3 mm de diamètre, seuls les prélèvements de 30 μm faits en amont contiennent l'état de référence du joint de grain. Ce petit volume de matière représente un nombre limité d'analyses à la SAT. Dans la seconde partie de ce chapitre, la structure de différentes portions d'un même joint de grains, présent dans des pointes, sera vérifiée afin de quantifier la variation d'orientation. En Figure 81 est présentée une cartographie EBSD où les joints de grains $\Sigma 3$ ont été identifiés grâce au critère précédemment évoqué.

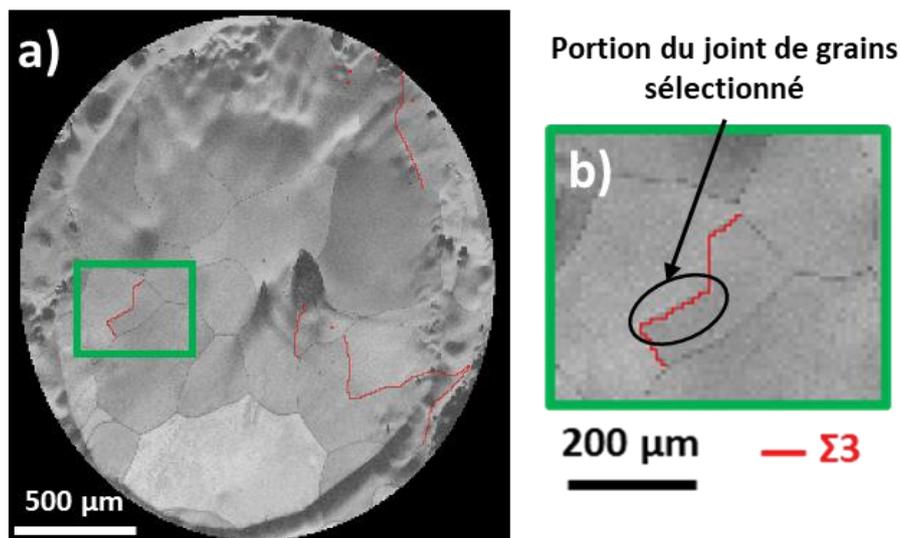


Figure 81 : Illustration de la sélection d'un joint de grains $\Sigma 3$ (en rouge) à partir d'une cartographie EBSD sur ses caractères géométriques (rectiligne et longueur supérieure à 150 μm).

Sur la cartographie présentée ci-dessus, plusieurs joints de grains $\Sigma 3$ (en rouge) sont présents, un joint de grains respectant les critères géométriques évoqués précédemment (Figure 81.b) est identifié comme étant un bon candidat pour le prélèvement.

Le second critère évoqué en début de partie est l'orientation du joint de grains sous la surface. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'orientation du joint de grains dans la pointe va avoir un impact sur l'amplitude du phénomène de grandissement local (cf. Chapitre 2) venant artificiellement épaissir le joint de grains lors de l'analyse de sonde atomique [5]. Il est important de tenir compte de cet effet qui découlera de la manière dont le joint de grains est prélevé. Ainsi il convient de vérifier l'orientation du joint de grains sous la surface avant de se lancer dans le processus d'usinage. Pour cela, il est nécessaire de creuser dans la matière face au joint de grains grâce au faisceau ionique du FIB afin d'observer l'orientation de ce dernier, une telle observation est présentée en Figure 82. Cette image a été réalisée grâce au signal émis par les électrons secondaires. Le contraste induit par ce signal permet de juger de la topographie à la surface de l'échantillon. La différence de pulvérisation des deux grains sous faisceau ionique permet de clairement discerner le joint de grains formant une marche entre les deux grains.

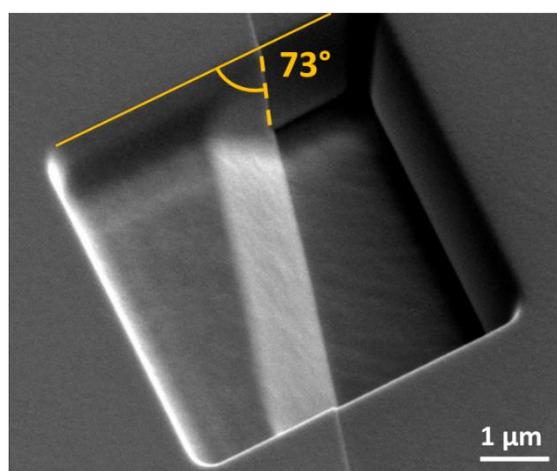


Figure 82 : Observation de l'orientation d'un joint de grains $\Sigma 3$ sous la surface de l'échantillon dans un alliage Fe-13%Cr.

Il est ainsi possible de mesurer l'orientation du joint de grains sous la surface. Dans le cas présenté, il est de 73° . Un joint de grains à 90° sous la surface serait davantage complexe à préparer sous la forme d'une pointe car le moindre écart durant les étapes d'usinage entraînerait une perte du joint de grains. Une telle préparation aurait pour effet de maximiser l'effet de grandissement précédemment évoqué. Toutefois dans le cadre d'étude sur l'effet de l'irradiation une telle préparation aurait l'avantage de présenter plusieurs niveaux de dose le long de la profondeur de la pointe. De telles analyses ont été réalisées par Marquis et al. par exemple [6]. Si le joint de grains présente un angle très aigu sous la surface, la position du dépôt protecteur pourra alors être ajustée dans le cadre d'analyse sur matériau irradié où la dose dépend de la profondeur d'analyse souhaitée. Cette modification de la zone de prélèvement est présentée en Figure 83.

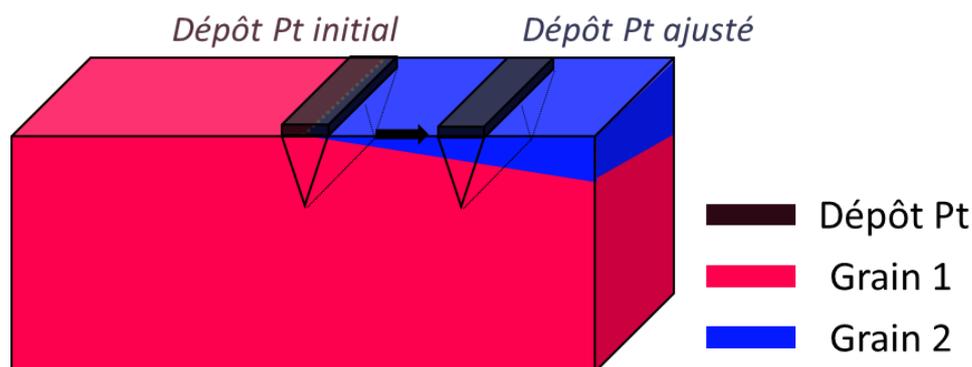


Figure 83 : Ajustement de la zone de prélèvement en fonction de la profondeur souhaitée pour intercepter le joint de grains dans le prélèvement au FIB.

Dans ce cas, le prélèvement ne se sera pas réalisé directement à l'intersection du joint de grains avec la surface. La contrainte imposée par la profondeur d'irradiation nous impose de tenir compte de l'incidence du joint de grains sous la surface et de la projeter afin d'estimer la zone de prélèvement optimale. La Figure 82 permet également de présenter le phénomène de pulvérisation différentielle. Chaque grain présente une vitesse de pulvérisation différente sous faisceau ionique, cette différence est due à son orientation cristallographique qui lui est propre. C'est un phénomène présent lors de la préparation de chaque joint de grains mais qui peut varier en amplitude. Cette différence de taux de pulvérisation va avoir pour effet de réduire l'épaisseur de la soudure de platine faite à la base de l'échantillon augmentant ainsi le risque de fracture durant l'analyse SAT. Comme évoqué dans le chapitre 2, les joints ayant une orientation sous la surface comprise en 25° et 60° sont jugés plus favorables pour un prélèvement. Sous cette incidence, les joints de grains sont plus faciles à préparer sous la forme d'une pointe, l'artefact de grandissement local n'est pas favorisé et lors de l'évaporation à la sonde, la transition d'un grain à l'autre sera moins brutale.

3. Sélection des joints de grains et stockage des prélèvements

Comme évoqué précédemment, des précautions sont à prendre quant à la sélection du joint de grains à analyser. Dans cette étude les trois grandes familles de joints de grains seront étudiées en analysant, un joint de grains faiblement désorienté, un fortement désorienté général et un joint de grains de coïncidence ($\Sigma 3$). Ainsi la comparaison des niveaux de ségrégation avant et après irradiation sur un même joint de grains permettra de quantifier le phénomène de SII. Dans un second temps, l'effet de la SII pourra être quantifié sur différents types de joints de grains. Enfin, l'effet de la variation des normales aux plans, dans deux joints de grains $\Sigma 3$ différents sur la SII sera quantifié. Dans ce cas, seules les normales aux plans (n_1 et n_2) varient entre les deux structures.

Un mur de 30 μm est donc prélevé sur chaque joint de grains sélectionné, comme présenté dans le chapitre 2. Ces volumes de matière seront dédiés aux analyses de référence avant irradiation. Les murs sont ainsi stockés sur un micro-coupon dédié et soudés sur des pré-pointes de silicium. Ce micro-coupon est stocké dans une enceinte sous vide à une pression de 10^{-3} mbar. Une fois cette étape réalisée, les disques de matière peuvent être irradiés. Il convient alors d'être extrêmement précautionneux quant à la manipulation du micro-coupon contenant les différents murs de matière non irradiée qui représentent l'unique référence de chaque joint de grains avant son irradiation. Sans ce coupon, il sera donc impossible de quantifier la SII. Il est également essentiel d'être prudent lors de la préparation des pointes au FIB du fait de la faible quantité de matière disponible et du taux de réussite de l'analyse SAT. L'ensemble des préparations doit donc être réalisé avec le plus grand soin afin d'obtenir des pointes du volume de référence.

II. Mise en place du TKD

Bien que des protocoles expérimentaux aient déjà été publiés sur la préparation de pointes contenant un joint de grains sans l'usage du TKD [7–9]. Le TKD est un outil de caractérisation et d'aide à la préparation de joints de grains en vue d'analyses en SAT. Il permet de compléter la caractérisation du joint de grains déterminée par EBSD par l'obtention des cinq degrés de liberté et permet une visualisation de la position du joint de grains entre les différentes étapes d'usinage ionique. C'est pourquoi un temps non négligeable du travail de thèse a été consacré à la mise en place de cet outil au laboratoire, essentiel à l'analyse complète des joints de grains, en s'appuyant sur les publications de la communauté traitant du sujet [10–15].

1. Choix du support échantillon

En TKD, les électrons sont transmis au travers de la pointe et l'information cristallographique qu'ils portent provient de la surface de la pointe située face au détecteur. Cette contrainte implique qu'aucun objet, platine du microscope ou support échantillon, ne doit venir obstruer la trajectoire des électrons transmis dans la chambre du microscope.

Lors de la mise en place de cette technique, différents supports ont été testés afin de satisfaire toutes les conditions nécessaires à la détection du signal transmis ainsi que la compatibilité avec la sonde atomique tomographique. Les tests ont été réalisés sur des :

- Demi-grilles de cuivre (cf. Figure 84) ;
- Demi-grilles de silicium (produit Cameca, Figure 85) ;
- Pré-pointes en acier austénitique inoxydable préalablement électro-polies (cf. Figure 86) ;
- Micro-coupons.

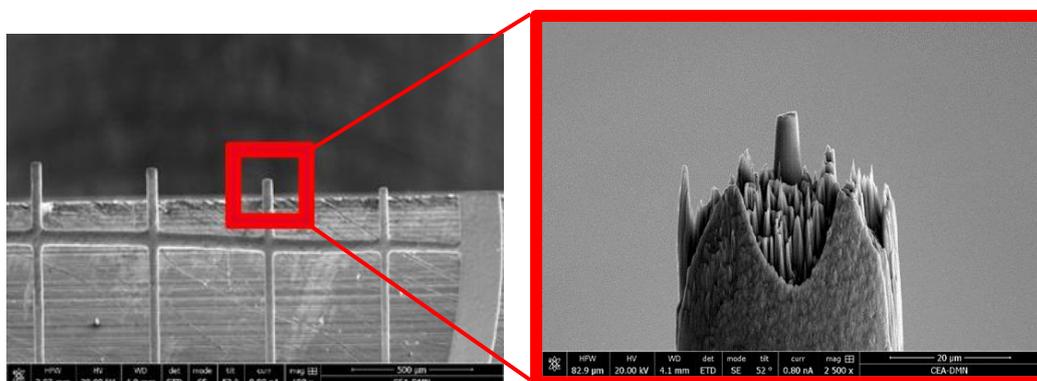


Figure 84 : Illustration d'une demi-grille de cuivre, découpée mécaniquement, attaquée chimiquement puis usinée au FIB afin d'accueillir un échantillon de matière en vue d'une analyse SAT.

Les demi-grilles de cuivre n'ont pas été choisies comme support pour les échantillons. Celles-ci sont très facilement déformables durant les différentes étapes de manipulation et se pulvérisent de manière inhomogène dans le FIB (Figure 84), provoquant l'apparition de micro-pointes pouvant parasiter l'analyse SAT.

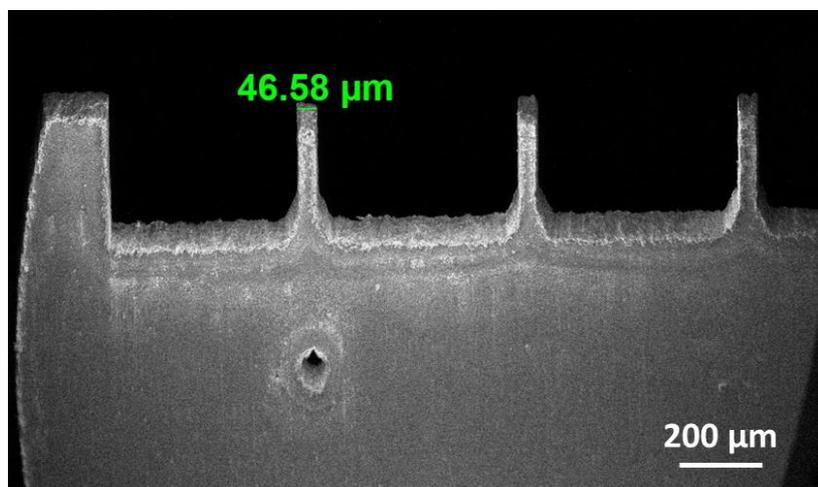


Figure 85 : Demi-grille de Si CAMECA pouvant servir de support aux échantillons en vue d'une analyse SAT.

Les demi-grilles de Si testées présentent une surface de dépôt bien trop grande, de l'ordre de plusieurs dizaines de micromètres, pour y déposer un prélèvement (Figure 85). Leur usinage est chronophage c'est pourquoi ce support a été écarté pour cette étude.

Dans un premier temps, l'emploi de micro-coupon pour la réalisation de cartographie TKD a été un échec. Aucun signal de diffraction ne parvenait jusqu'au détecteur. L'hypothèse d'un masquage du signal par le micro-coupon lui-même avait été avancée mais nous en reparlerons dans la suite de cette partie.

Les pré-pointes en acier inoxydable, bien que nécessitant plusieurs étapes préliminaires de préparation (présentées ci-après), sont les plus favorables à l'analyse par TKD car elles présentent peu d'encombrement, leurs approvisionnements n'est pas limité et l'acier inoxydable est un bon conducteur électrique et thermique. Il a donc été choisi d'utiliser des pré-pointes en acier inoxydable comme support pour nos échantillons en vue des analyses en SAT. Afin de faciliter le déplacement des pré-pointes, elles sont serties dans un capillaire de cuivre.

Les pré-pointes en inox sont dans un premier temps électro-polies une à une. Elles sont partiellement plongées partiellement dans une solution d'acide acétique à 75% et d'acide perchlorique à 25% et soumises à une tension comprise entre 5V et 12 V. Les pointes sont ainsi affinées jusqu'à un rayon d'environ 1 µm par un mouvement de va et vient dans la solution permettant d'obtenir cette forme de pointe.

Un contrôle est ensuite réalisé au FIB afin de vérifier le diamètre de la pointe (Figure 86.b) et d'usiner son sommet dans le but de former une terrasse (Figure 86.c). La zone plane formée permettra d'accueillir l'échantillon qui sera soudé avant usinage (cf. Figure 86).

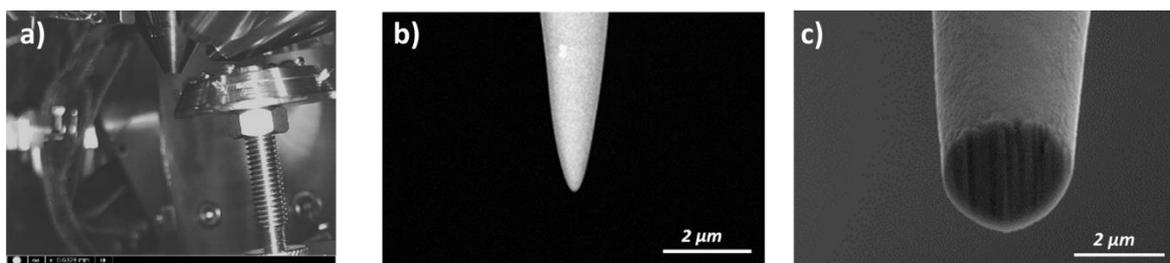


Figure 86 : Configuration de la chambre FIB pour contrôler les pré-pointe (à gauche), pré-pointe avant usinage FIB (centre), pré-pointe après usinage FIB (à droite).

La terrasse est un disque de 2 à 3 μm de diamètre, dimension semblable à un micro-coupon en silicium, offrant ainsi de bonnes conditions pour déposer et souder les prélèvements contenant le joint de grains. L'une des principales difficultés dans la préparation de ces pré-pointes réside dans le fait de conserver une pré-pointe droite dans le capillaire. Si la pré-pointe est tordue de quelques degrés (difficilement visible à l'œil), cela induira des difficultés lors de la préparation au FIB ainsi qu'une dérive de la pointe au cours de l'analyse en sonde atomique.

La mise en place du TKD sur pré-pointe en acier inoxydable nous a permis de mieux saisir les contraintes techniques nécessaires à l'obtention de ce signal de diffraction. Les pré-pointes nous ont permis de travailler sur une géométrie de révolution qui simplifie la visualisation et les déplacements dans la chambre du FIB. Une fois cette compétence acquise, de nouveaux essais sur micro-coupons ont été réalisés. Pour rappel, un micro-coupon présente 22 pré-pointes en silicium parfaitement taillées avec des repères spécifiques sur un support adapté au déplacement. Tous ces avantages représentent véritablement un luxe dans la préparation de pointe, comparé aux pré-pointes en acier inoxydable. Ces essais sur micro-coupon ont finalement été un succès. La procédure TKD a donc évolué au cours du travail de thèse en passant des pré-pointes en acier inoxydable au micro-coupon. Comme l'illustre la Figure 87, toutes les pointes du micro-coupon ne permettent pas d'obtenir un signal de diffraction. Seules les pointes positionnées au plus près de la caméra, les deux rangées du bas, sont dans une position permettant aux électrons d'atteindre la caméra.

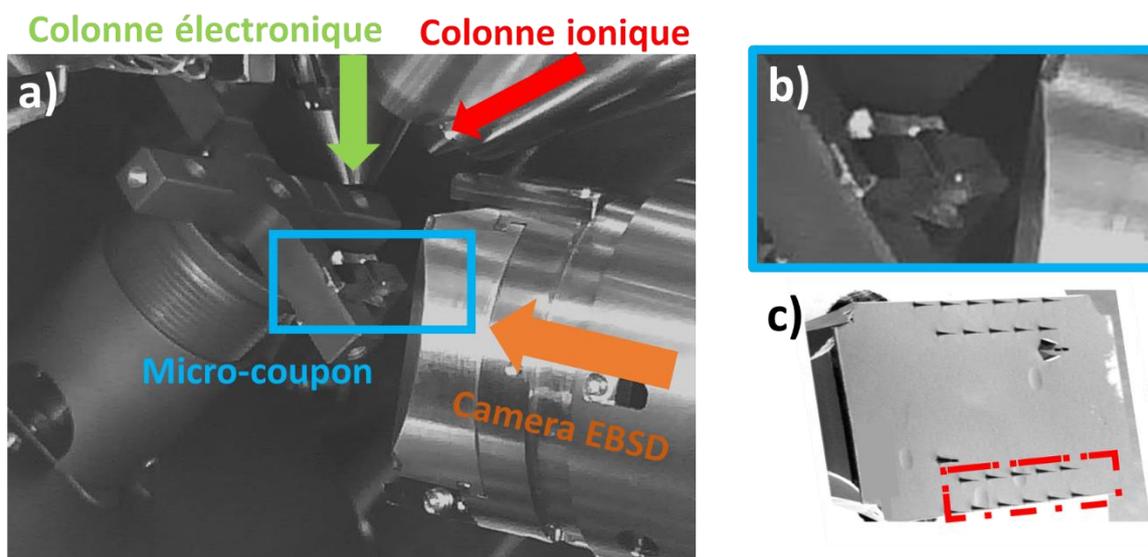


Figure 87 : a) Configuration de la chambre du FIB pour l'obtention d'une cartographie TKD sur micro-coupon, b) le micro-coupon en face de la camera EBSD, c) seules certaines pointes (dans le cadre rouge) sont en position de diffractions.

Les principaux problèmes inhérents au TKD sont la dérive du faisceau électronique durant l'acquisition, illustrés par la Figure 88, ainsi que la contamination de la surface sous faisceau électronique (cf. Chapitre 2)[16].

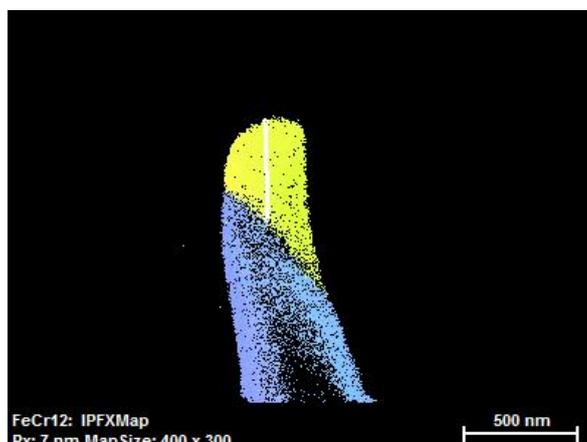


Figure 88: Cartographie TKD illustrant la dérive de la pointe sous faisceau électronique.

Afin de limiter l'impact de ces phénomènes sur nos analyses, des conditions de résolution « minimisée » ont été testées afin de trouver un compromis entre un temps d'exposition limité et une information cristalline suffisante. A titre indicatif, la durée d'acquisition de ce type de cartographie est de l'ordre de quelques minutes.

2. Incertitude de mesure

L'un des apports du TKD dans cette étude est l'identification des normales au plan des joints de grains étudiés. Ces normales au plan sont des directions cristallographiques définies avec les indices de Miller (h,k,l). Les valeurs de ces indices pouvant aller théoriquement jusqu'à l'infini, il convient de déterminer une valeur limite. Cette limite est une forme d'arrondi qui induit une incertitude, ou déviation angulaire, sur la détermination des normales au plan. La Figure 89 illustre la déviation angulaire (Θ) induite par cet arrondi en fonction des indices de Miller. Afin d'illustrer ce propos, des valeurs significatives sont reportées dans le tableau ci-dessous. De manière générale, en EBSD/TKD, les indices de Miller sont limités à des valeurs comprises entre 0 et 6 afin que celles-ci puissent aider l'expérimentateur à se représenter l'information qu'ils portent. Dans le cadre de cette étude, la limite a été fixée à 10, ce qui implique un écart maximum de 0,88°. Pour atteindre un écart similaire à la limite de détection d'une camera EBSD (0,1°), il faut augmenter la limite des indices de Miller à 29.

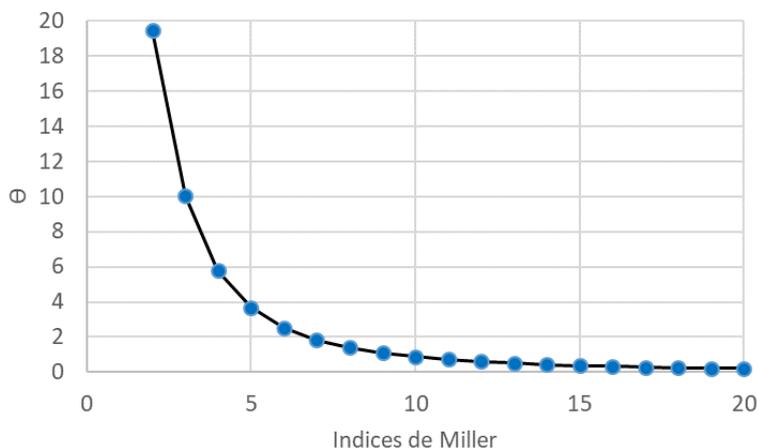


Figure 89 : Déviation angulaire en fonction de la valeur limite des indices de Miller.

3. Répétabilité de la structure des joints de grains

Comme il a été évoqué dans la première partie de ce chapitre, une des spécificités de ce travail de thèse est d'accroître la représentativité des résultats obtenus à la SAT en doublant ou triplant les analyses pour chaque condition. La SAT étant une technique d'analyse destructive, il est donc nécessaire de vérifier que pour une condition donnée les joints de grains présents dans les différentes pointes soient semblables. Bien que les pointes SAT soient prélevées sur un même joint de grains, il peut exister une variation d'orientation le long de celui-ci qui devra être quantifiée. Toutefois, il est important de noter que la résolution du TKD ne permet pas de rendre compte de variation très locale, telle que la formation de facettes nanométriques [17,18].

La Figure 90 présente les différentes cartographies TKD obtenues sur des pointes issues du même prélèvement. Elles sont comparées entre elles afin d'estimer la variation d'orientation du joint de grains à partir des cinq degrés de liberté.

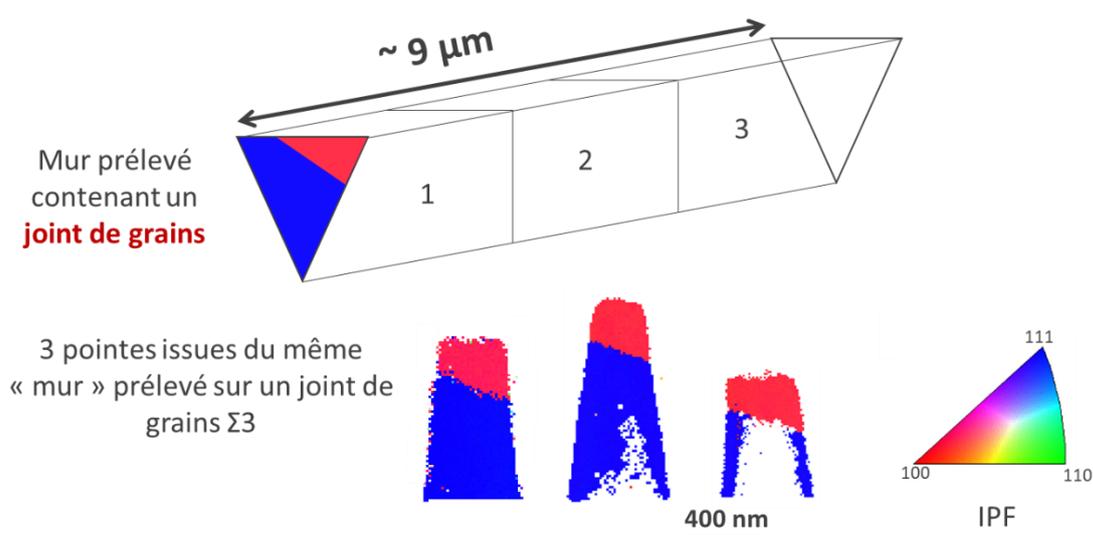


Figure 90 : Illustration du principe de l'étude de la variation d'orientation le long d'un joint de grains.

Les cartographies utilisées afin d'étudier la fluctuation d'orientation des joints de grains sont présentées ci-dessous en Figure 91 pour chacun des 4 joints de grains étudiés. Ces cartographies permettent de juger des différentes inclinaisons des joints de grains dans les pointes.

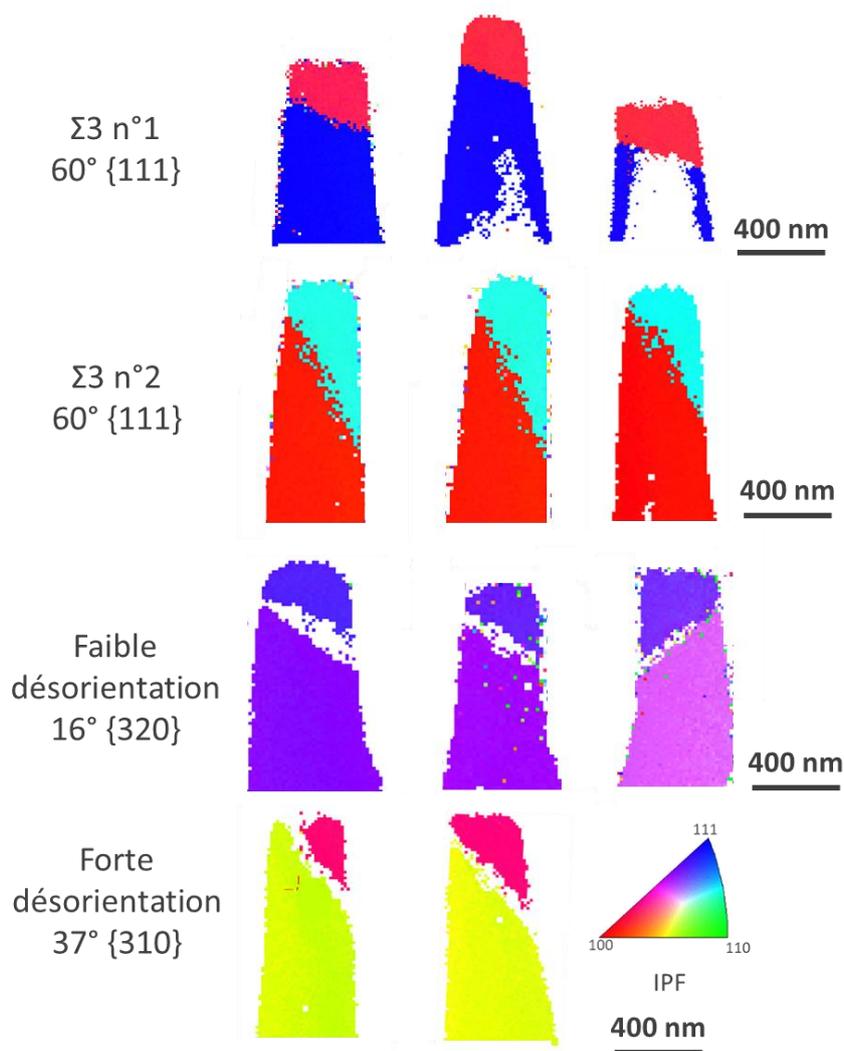


Figure 91 : Cartographies TKD sur les quatre joints de grains étudiés, deux $\Sigma 3$, un faiblement et un fortement désorientés dans l'alliage Fe-13%Cr.

Dans un premier temps, les angles d'Euler de chaque grain sont récupérés à partir des cartographies afin de calculer l'axe et l'angle de désorientation des joints de grains. Puis les indices de Miller des normales aux plans sont comparés entre eux. L'ensemble des données récoltées est présenté en Annexe 1. La synthèse de ces résultats est présentée dans le Tableau 10 qui reprend les cinq degrés de liberté et l'écart maximum observé entre les pointes issues d'un même joint de grains.

Tableau 10 : Synthèse de résultats de l'étude de la fluctuation des orientations des joints de grains à partir des cartographies TKD sur pointes SAT dans l'alliage Fe-13%Cr, seuls les écarts maximum entre les pointes issues du même joint de grains sont présentés ici.

| | $\theta\{hkl\}$ | n_1 | n_2 | écart θ | écart n_1 | écart n_2 |
|----------------------|----------------------|---------|---------|----------------|--------------|--------------|
| $\Sigma 3 n^\circ 1$ | $59,5^\circ\{111\}$ | 5.1.3 | -4.-5.2 | $0,68^\circ$ | $6,19^\circ$ | $4,24^\circ$ |
| $\Sigma 3 n^\circ 2$ | $59,8^\circ\{111\}$ | 3.1.1 | 5.-4.3 | $0,55^\circ$ | $4,47^\circ$ | $4,87^\circ$ |
| faible θ | $16,3^\circ\{032\}$ | 7.5.1 | 1.1.0 | $1,03^\circ$ | $3,18^\circ$ | $4,75^\circ$ |
| fort θ | $37,44^\circ\{310\}$ | 7.-4.-1 | 5.10.2 | $0,79^\circ$ | $6,65^\circ$ | $6,78^\circ$ |

L'écart maximum sur l'angle de désorientation reste faible (entre 0.5 et 1°) quel que soit le joint de grains. Comme on pouvait l'attendre cet écart est toujours inférieur à la tolérance de 2° accordée dans

l'identification des joints de grains. Concernant les normales aux plans (n_1 et n_2) ces mesures sont soumises à plusieurs sources d'incertitudes. Tout d'abord, l'échantillon peut subir une légère rotation à cause des contraintes mécaniques appliquées par le micromanipulateur lors de son dépôt sur la pré-pointe. Ensuite l'identification des normales aux plans peut être compliquée en raison de la présence d'une zone non indexée proche du joint de grains, comme le montre la zone blanche visible sur le joint de grains faiblement désorienté de la Figure 91. Ces différentes causes de variation s'ajoutent à la variation intrinsèque du joint de grains. Des variations allant de $3,2^\circ$ à $6,8^\circ$ sont visibles sur les normales au plans.

III. Analyses de joint de grains à la SAT

Dans cette partie nous allons voir dans quelles conditions sont analysés les joints de grains dans l'alliage Fe-13%Cr.

1. Changement de mode de sollicitation en SAT

Dans le cadre d'analyses SAT sur des métaux, le mode de sollicitation électrique est privilégié car les métaux sont de bons conducteurs électrique et thermique. Le mode électrique a donc été utilisé au début de cette étude.

Une fois le protocole de préparation des pointes maîtrisé, sur un total de 20 pointes contenant des joints de grains analysés en SAT par impulsion électrique, seules 4 analyses ont intercepté un joint de grains.

La plupart des autres pointes ont bien démarré mais ont subi des fractures prématurées soit dans le grain supérieur soit au niveau du joint de grains ne permettant pas d'avoir un volume suffisant pour faire la reconstruction et le post-traitement. Afin de réaliser un post-traitement recevable, il est nécessaire d'avoir suffisamment de matière avant et après le joint de grains pour obtenir une teneur en chrome représentative de celle de chacun des grains.

Plusieurs sources de ruptures prématurées ont déjà été évoquées dans ce manuscrit, comme la géométrie de la pointe et notamment la soudure entre l'échantillon et la pré-pointe qui peut être fragilisée par la pulvérisation dans le FIB. La présence du joint de grains en lui-même est également une source de rupture qui peut générer, suivant son orientation dans la pointe, une différence de champs d'évaporation importante et une faiblesse mécanique. Une autre difficulté rencontrée provient de l'oxydation rapide de l'échantillon lors du transfert entre la chambre du FIB et la SAT malgré le passage par une boîte sous vide (10^{-1} mbar). En effet, le passage d'une interface oxyde/métal lors de l'analyse engendre une transition brutale, due à la forte différence de champ d'évaporation. Ce changement de régime brutal provoque régulièrement des micro-fractures sur les pointes pouvant mener à la rupture.

Il a donc été choisi de passer d'une sollicitation électrique à une sollicitation laser qui utilise un champ électrique plus faible pour minimiser les ruptures prématurées. Dans la partie qui suit, l'influence de la puissance laser sur la qualité des données dans le cas du Fe-13%Cr sera étudiée afin d'obtenir les données les plus fiables possibles.

2. Choix de la puissance laser à appliquer au Fe-13%Cr

Sur une pointe électro-polie de l'alliage Fe-13%Cr, une analyse de l'influence de la puissance laser a été menée en faisant varier la puissance laser de 30 à 60 pJ par pas de 10 pJ tous les 500 000 ions afin de quantifier les effets de cette variation de puissance. Les autres paramètres sont restés constants : température de 50 K, taux de détection à 0,20% et fréquence d'impulsion à 200 kHz. L'évolution de la tension lors de ce test est présentée dans la Figure 92. Les données traitées par la suite sont issues de

la zone délimitée en vert sur la Figure 92, dans cette gamme le sommet de la pointe a eu le temps de se former sous champ et ainsi d'atteindre un régime d'évaporation stable.

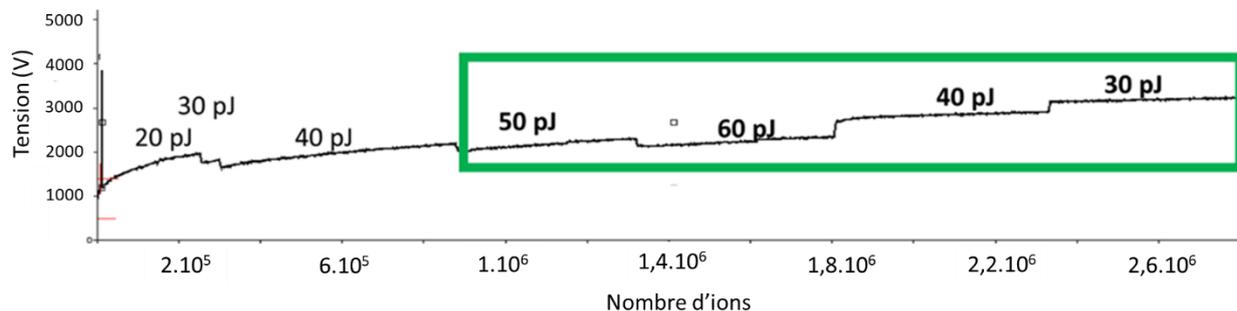


Figure 92 : Evolution de la tension au cours de l'analyse en mode laser avec une variation de la puissance laser par tranche de 500.000 ions sur un alliage Fe-13%Cr.

La Figure 93 présente l'évolution de la tension continue en fonction de la puissance laser. L'augmentation de la tension induite par l'évolution de la forme de la pointe a été soustraite dans les valeurs présentées dans ce graphique afin d'avoir des valeurs comparables.

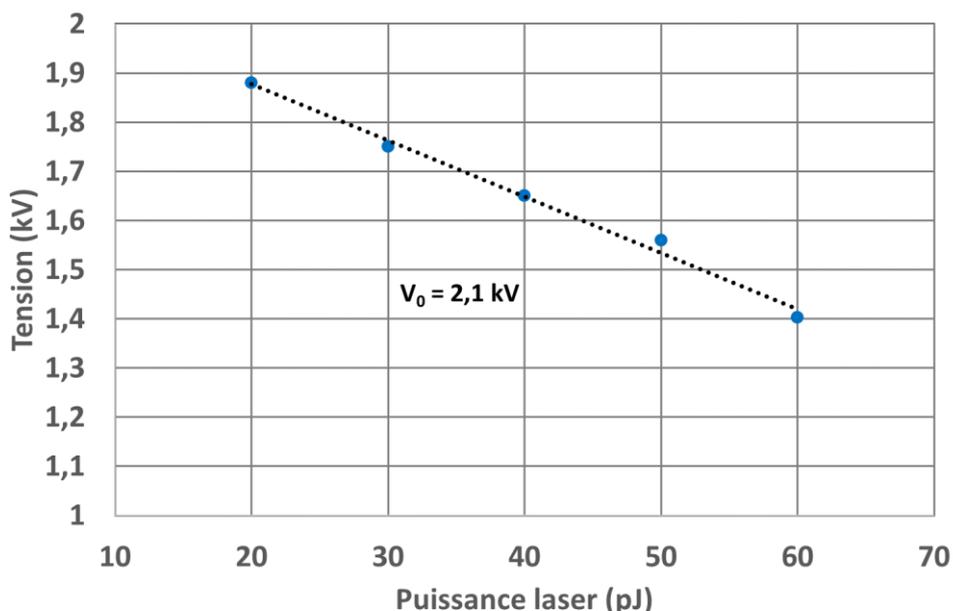


Figure 93 : Evolution de la tension en fonction de la puissance laser, avec une régression linéaire en pointillé.

Comme le présente la Figure 93, la tension électrique continue (V_{DC}) diminue avec l'augmentation de la puissance laser. En effet, à faible puissance laser, la tension est plus élevée afin de répondre à l'asservissement imposé par le taux de détection qui correspond au nombre d'ions détectés par impulsion. Cette courbe nous permet d'extraire la tension d'évaporation continue (V_0), tension permettant d'obtenir une évaporation sans impulsion laser ou électrique. Si on considère que la tension continue évolue linéairement avec la puissance laser, le V_0 est l'ordonnée à l'origine soit 2,1 kV dans le cas présenté.

Cette valeur de tension d'évaporation continue va nous permettre de faire un parallèle avec les analyses par impulsion électrique, la fraction d'impulsion équivalente peut être calculée. Ces calculs sont représentés en Figure 94 en fonction de la puissance laser.

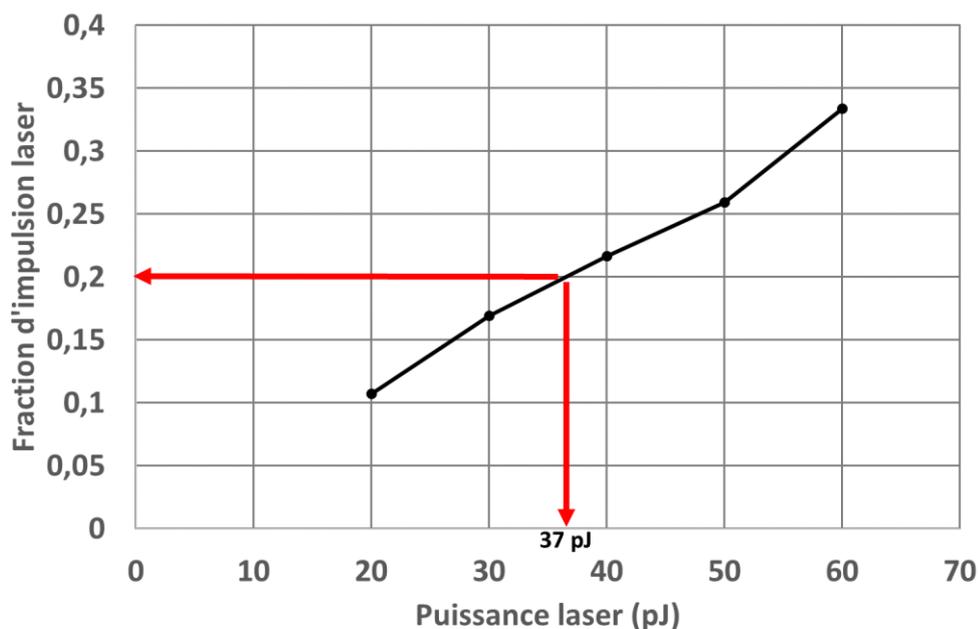


Figure 94 : Fraction d'impulsion laser calculée en fonction de la puissance laser.

Cette approche prend en compte plusieurs hypothèses et limitations. D'une part, les valeurs obtenues ne sont valables que pour la pointe analysée car les tensions mesurées sont dépendantes de la taille et de la forme de la pointe ainsi que des conditions de focalisation du laser sur la pointe. Nous supposons également une dépendance linéaire entre la tension continue et la puissance laser. Enfin la fraction d'impulsion équivalente est mesurée en début d'analyse sur un laps de temps court, hors celle-ci varie avec le temps. En effet, au cours de l'analyse, le rayon de la pointe augmente mais la puissance laser reste fixe, seule la tension varie afin de répondre à l'asservissement imposé par le taux de détection. La puissance laser n'évoluant pas au cours du temps, la fraction d'impulsion diminue.

Bien qu'imparfaite, cette approche permet d'obtenir des conditions similaires au mode électrique. Pour une fraction d'impulsion électrique de 20% la puissance laser associée est de 37 pJ (calculée autour de 2 kV). La fraction d'impulsion pour une puissance laser donnée est obtenue en comparant la tension nécessaire pour avoir une évaporation continue, à celle utilisée à la puissance laser employée. La puissance laser est ainsi fixée à 40 pJ dans le cadre de l'étude de l'alliage Fe-13%Cr.

Nous allons maintenant voir quels sont les effets de cette variation de puissance laser sur la qualité des données collectées en étudiant les rapports de charge des principaux ions ainsi que le spectre de masse. Les ratios de l'état de charge des ions fer et chrome en fonction de la puissance laser sont présentés en Figure 95.

Chapitre 3 : Démarche de préparation d'échantillon et d'analyse de joints de grains d'un alliage Fe-13%Cr à la sonde atomique tomographique

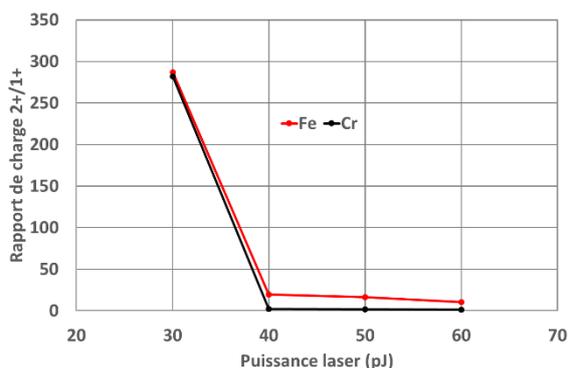


Figure 95 : Evolution du rapport de charge des ions Fe et Cr en fonction de la puissance laser.

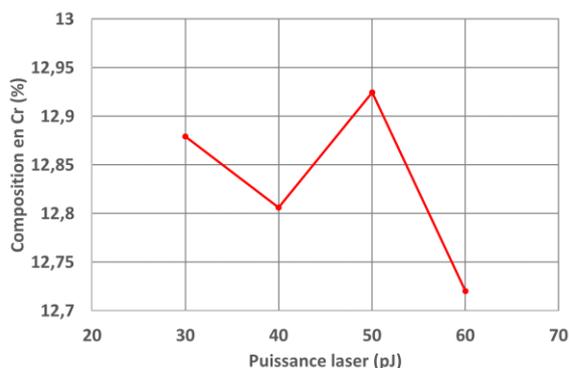


Figure 96 : Evolution de la composition en chrome en fonction de la puissance laser sur Fe-13%Cr

Les rapports de charges sont similaires, quelle que soit la puissance laser, excepté à 30 pJ où la post-ionisation est favorisée. En effet, à faible puissance laser, le champ électrique est plus important et la probabilité de post-ioniser des ions est favorisée [19]. D'autre part, les différences de compositions en chrome calculées sont très proches les unes des autres et comprises dans la fluctuation intrinsèque du matériau, autour de 13% atomiques (cf. Chapitre 2). L'état de charge de l'ion évaporé n'a pas d'effet sur la composition calculée à partir du spectre de masse (cf. Figure 96) les ions fer et chrome ne diffusant pas en surface.

L'évolution du spectre de masse autour des pics du Fe²⁺ et du Cr²⁺ est présentée en Figure 97 pour des puissances laser allant de 30 à 60 pJ.

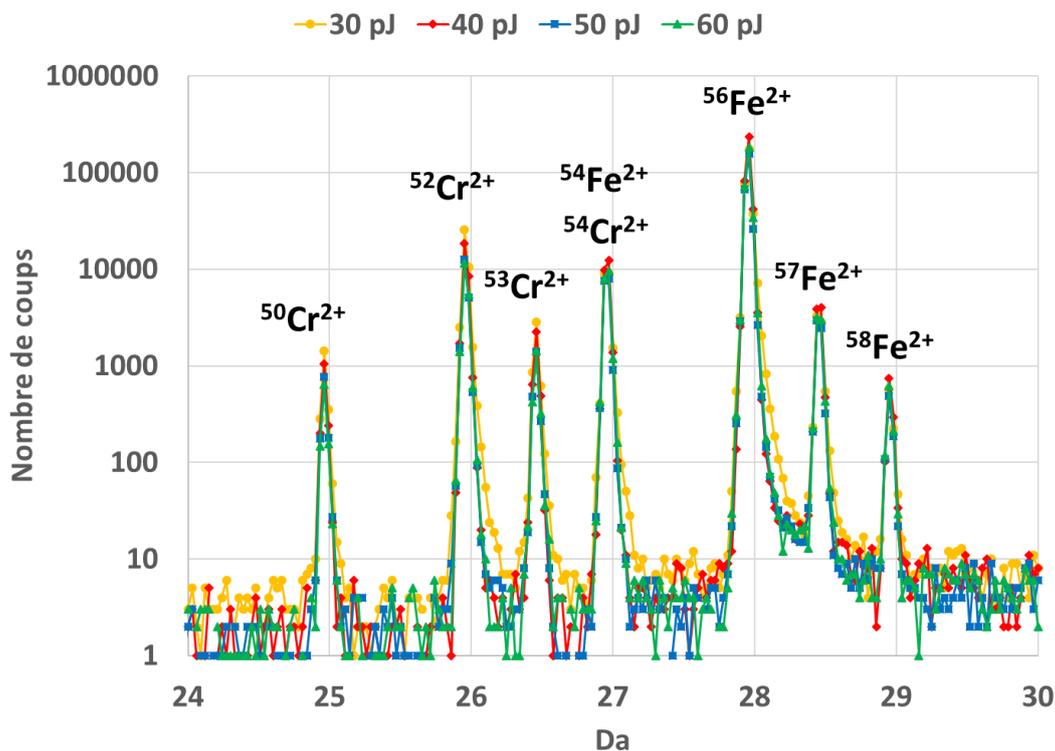


Figure 97 : Evolution du spectre de masse autour des pics du Fe²⁺ et du Cr²⁺ en fonction de la puissance laser.

Dans le cas du Fe-13%Cr, la variation de la puissance laser entre 30 et 60 pJ a peu d'effet sur le spectre de masse au cours de l'analyse, la proportion de chaque isotope du fer et du chrome est conservée (Figure 97).

En résumé, à faible puissance laser l'évaporation continue est favorisée alors qu'à forte puissance laser l'évaporation des ions pourrait se faire de manière inhomogène. Les différents résultats présentés dans cette partie mettent en évidence l'existence d'une gamme de puissance laser dans laquelle l'évaporation se produit de manière contrôlée sans avoir d'effet sur la qualité des résultats. La fraction d'impulsion équivalente nous suggère une puissance de 40 pJ. Ce choix de puissance laser est en accord avec les auteurs de la littérature travaillant sur des joints de grains dans des alliages Fe-Cr [20–22]. Toutes ces observations viennent confirmer le choix d'une puissance laser de 40 pJ.

3. Visualisation du passage du joint de grains lors d'analyse SAT

Le temps d'accès à la sonde atomique étant limité, il convient d'optimiser le temps d'analyse. Cette optimisation commence en amont lors de la préparation d'échantillon comme vu précédemment mais également lors de l'analyse. Dans certains cas une analyse peut dépasser un jour, il est alors nécessaire d'arrêter l'analyse une fois le joint de grains franchi. Les méthodes permettant de visualiser le passage du joint de grains en cours d'analyse en SAT dans l'alliage Fe-13%Cr seront présentées dans cette partie.

Un premier moyen de constater l'évaporation du joint de grains est d'observer l'évolution de la courbe de potentiel. Sur la Figure 98 sont présentées deux courbes de potentiel obtenues sur des analyses à la SAT sur deux pointes de l'alliage Fe-13%Cr contenant toutes deux un joint de grains comme présenté sur la reconstruction des volumes.

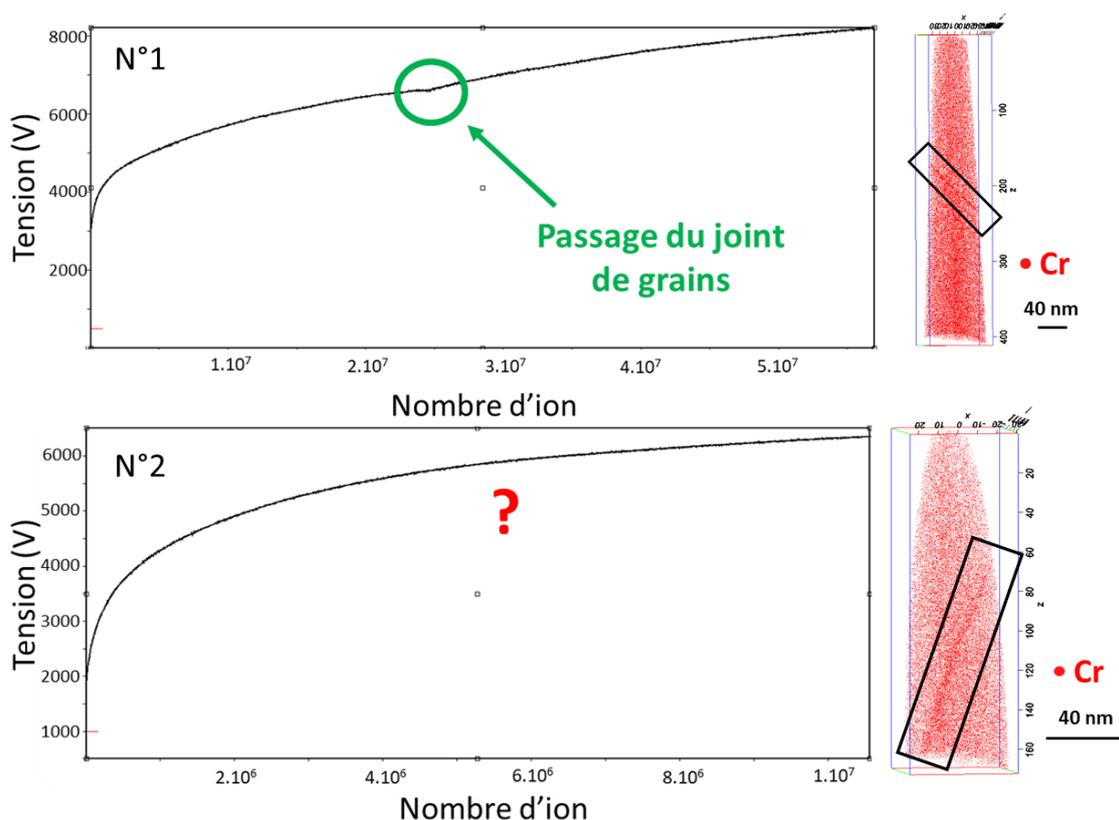


Figure 98 : Evolution de la tension continue au cours d'analyses par SAT sur deux pointes contenant un joint de grains, changement de pente au passage du joint de grains dans le cas N°1 (joint de grains 55°[344] traité 8h 450°C, impulsion électrique) et pas de changement dans le cas N°2 (joint de grains $\Sigma 3$ état de réception, impulsion électrique).

Sur la première courbe, l'évaporation du joint de grains est observée par une inflexion de la courbe. Cette variation de la tension continue témoigne d'un changement de champ d'évaporation entre les deux grains dû à une différence d'orientation cristallographique. L'apparition de cette inflexion peut

également être pondérée par l'orientation du joint de grains dans la pointe engendrant une transition plus ou moins abrupte. Toutefois, comme l'illustre la seconde courbe, lors de l'analyse de certaines pointes, le franchissement du joint de grains est indiscernable sur la courbe de potentiel.

Un second moyen de visualiser l'évaporation du joint de grains pendant l'analyse est l'étude d'histogramme 2D de la densité des impacts sur le détecteur également appelé cartographie de désorption. En effet à partir des données de SAT, il est possible d'obtenir des informations cristallographiques avec l'identification des pôles ou des lignes de désorption.

Le contraste d'intensité visible sur les cartographies de désorption provient des variations locales du champ électrique. Les directions cristallographiques émergeant à la surface de la pointe provoquent des aberrations de trajectoire des ions à proximité des pôles. Ces régions dans le cas du Fe-13%Cr apparaissent comme des régions moins denses sur le détecteur, comme cela apparaît sur la Figure 99.

Ainsi, il est possible de visualiser au moins un pôle cristallographique ainsi que des lignes de désorption sur le détecteur lors de l'analyse ou sur la figure de désorption à posteriori lors du traitement de données. Les lignes de désorption s'échappant de chaque pôle étant caractéristiques de ce dernier. C'est la visualisation des principaux pôles cristallographiques qui permettent d'observer le passage du joint de grains durant l'analyse SAT. L'illustration du passage d'un joint de grains sur la figure de désorption est présentée en Figure 99. On peut voir sur cette figure le passage du premier grain orienté proche de [200] au second grain orienté proche de [110].

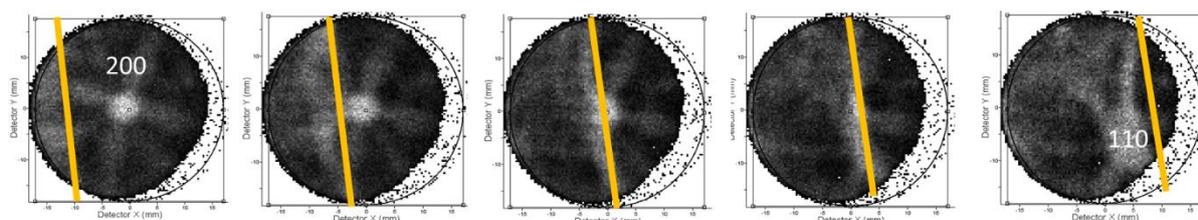


Figure 99 : Migration d'un joint de grains, illustré par une droite jaune, sur la figure de désorption au cours d'une analyse SAT passage du pôle [200] au pôle [110].

La présence de pôles cristallographiques permet également de calibrer les paramètres de reconstruction du volume analysé. A partir de la distribution des atomes dans la direction d'analyse (z) le long d'un pôle cristallographique, il est possible de retrouver les distances inter réticulaires au sein d'un pôle [23].

L'observation des pôles, bien que peu nombreux dans notre cas, permet de corréler les informations d'orientation obtenues par la figure de désorption et les cartographies TKD comme présenté en Figure 100.

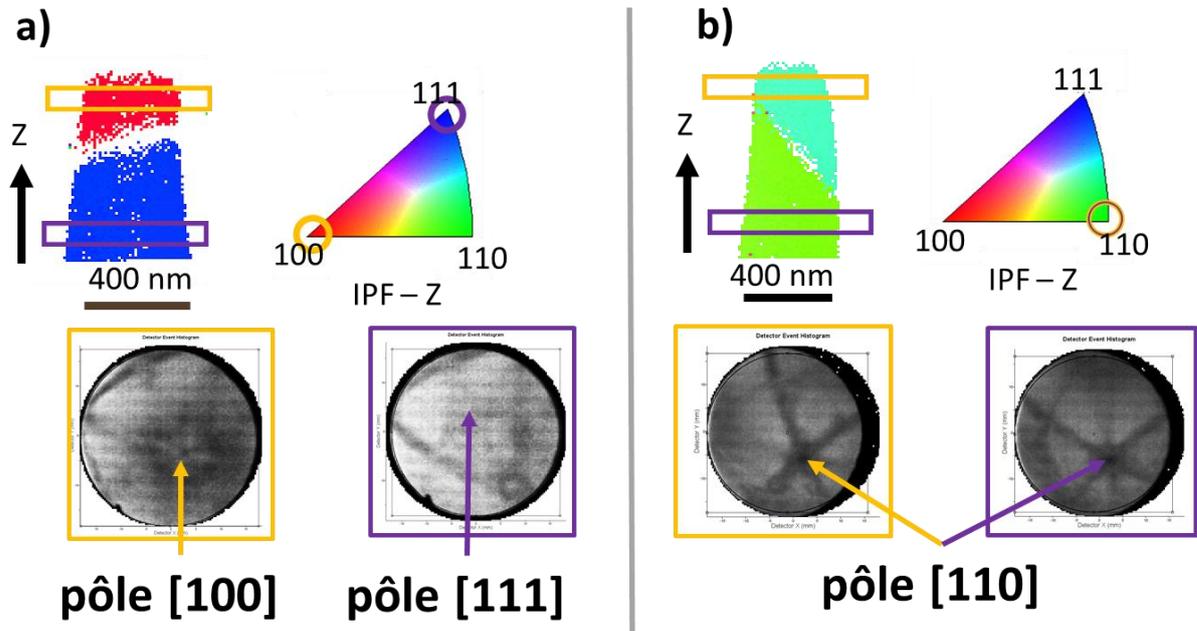


Figure 100 : Corrélation des informations d'orientations cristallographique des grains entre les cartographies TKD et les figures de désorption des grains issues de la SAT.

Les deux analyses présentées en Figure 100 mettent en évidence une bonne corrélation entre la cartographie TKD dont on extrait la direction cristallographique le long de l'axe z et les figures de désorption issues des analyses SAT. En Figure 100.a le grain supérieur est orienté proche de l'axe [100] et le grain inférieur proche de l'axe [111]. En Figure 100.b les deux grains sont orientés proche de l'axe [110].

En Figure 100.b, les deux grains sont orientés ,à quelques degrés près, selon la même direction cristallographique le long de la direction d'analyse, le long de l'axe [110]. La désorientation du joint de grains selon cet axe peut ainsi être estimée à partir des lignes de désorption (Figure 101).

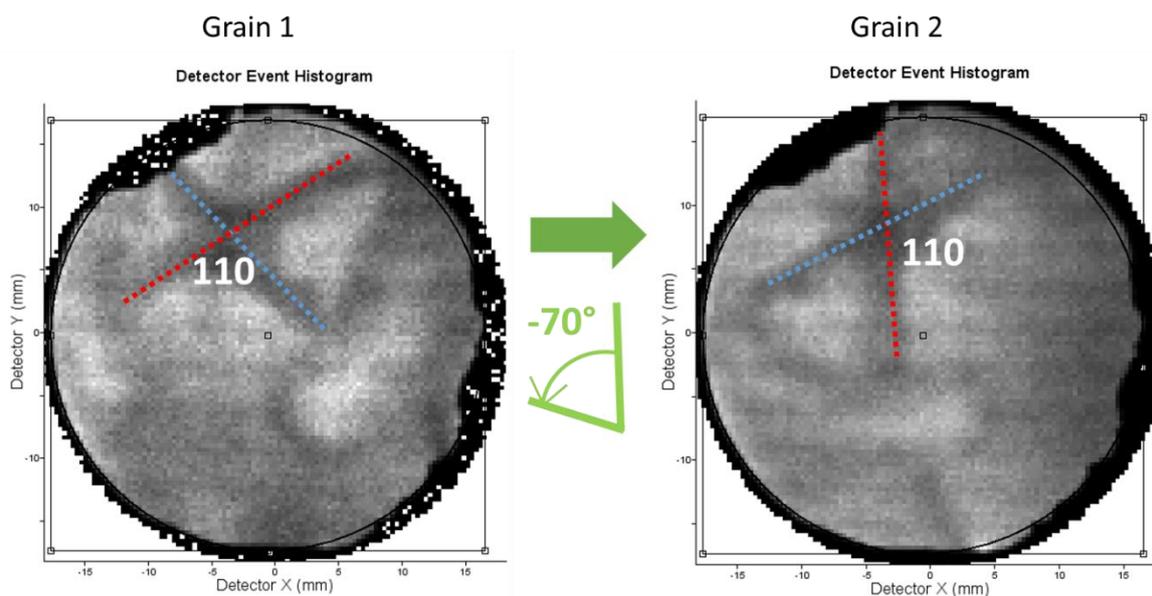


Figure 101 : Passage d'un joint de grains et conservation du pôle [110] avec une rotation de 70° joint de grains $\Sigma 3$ non irradié Fe-13%Cr.

Dans l'exemple présenté sur la Figure 101, la comparaison des deux figures de désorption permet de mesurer un angle de rotation autour de l'axe [110], celui-ci est de 70°. Comme indiqué dans le chapitre 1, par symétrie du réseau cubique, une rotation de 70° [110] est équivalente à une désorientation de 60° autour de l'axe [111], il s'agit donc bien d'un joint de grains $\Sigma 3$.

Il est important de noter que même si la présence de ces pôles présente des avantages pour visualiser le passage du joint de grains et faire une corrélation entre les orientations cristallographiques obtenues en SAT et en TKD, ils engendrent également des artefacts de reconstruction. En effet, autour des pôles cristallographiques, une sur ou sous densité d'ions est visible dans les reconstructions. Cette variation de densité induite par la présence de terrasse atomique au niveau des pôles induit des aberrations de trajectoires et modifie donc artificiellement la composition locale. C'est pour cette raison qu'il est nécessaire de les éviter lors des mesures réalisées à partir de profils de composition. La surface des joints de grains dans une pointe SAT étant relativement limitée, de l'ordre de 40*40 nm², cet artefact présent dans chacun des grains ne simplifie pas l'exploitation des données.

Bilan :

La démarche expérimentale mise en place pour la réalisation d'analyses sur des échantillons contenant des joints de grains à l'échelle nanométrique par SAT nécessite de nombreuses étapes de manipulation et de vérification. Chaque étape de préparation et de caractérisation a cependant été étudiée avec soin pour obtenir les résultats les plus rigoureux possibles tout en optimisant le temps.

Il a été montré que le critère de tolérance appliqué dans le traitement des cartographies EBSD pouvait engendrer une mauvaise caractérisation du joint de grains. Une tolérance de 2°, qui permet de caractériser le joint de grains sans être trop restrictif, a été choisie sur l'angle de désorientation pour identifier les joints de grains. Des critères morphologiques concernant la position du joint de grains par rapport à la surface ont également été fixés. Une étape de stockage des prélèvements de référence (non irradiés) a été mise en place avant l'irradiation des disques de matières afin d'éviter toute oxydation. Différentes pré-pointes servant de support aux échantillons avant leur usinage au FIB ont

été testées pour vérifier leur compatibilité avec l'analyse par TKD passant de la pré-pointe en acier inoxydable au micro-coupon. Les mesures faites par TKD ont montré une variation d'orientation du joint de grains sur plusieurs micromètres. Des variations non négligeables de l'orientation des normales aux plans allant jusqu'à $6,8^\circ$ ont été mesurées et plusieurs origines ont été proposées pour expliquer cette variation. L'analyse des joints de grains en SAT a nécessité de changer le mode de sollicitation passant de l'impulsion électrique initialement choisi à l'impulsion laser. Une étude de l'effet de la puissance laser, dans une gamme de 30 à 60 pJ, sur la qualité des données collectées a donc été menée. Peu de variations ont été observées dans cette gamme de puissance. La fraction d'impulsion laser équivalente à celle utilisée en électrique, à savoir 20%, a été calculée permettant de fixer la puissance laser à 40 pJ pour cette étude. Enfin, il a été montré que la visualisation de pôles cristallographiques au cours de l'analyse SAT, permet de déterminer le moment adéquat pour arrêter l'analyse (passage du joint de grains) afin d'optimiser le temps d'accès à l'installation. La présence de ces pôles cristallographiques engendre cependant des artefacts qui ne simplifient pas la réalisation des profils de composition dans le volume et donc l'extraction des données [24].

Références bibliographiques

- [1] V. Randle, Role of grain boundary plane in grain boundary engineering, *Mater. Sci. Technol.* 26 (2010) 774–780. <https://doi.org/10.1179/026708309X12567268926641>.
- [2] T. Baudin, J.-L. Pouchou, *L'analyse EBSD - Principes et applications*, EDP Sciences, 2002.
- [3] D.G. Brandon, The structure of high-angle grain boundaries, *Acta Metall. Mater.* 14 (1966) 1479–1484. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(66\)90168-4](https://doi.org/10.1016/0001-6160(66)90168-4).
- [4] M.A. Tschopp, K.N. Solanki, F. Gao, X. Sun, M.A. Khaleel, M.F. Horstemeyer, Probing grain boundary sink strength at the nanoscale: Energetics and length scales of vacancy and interstitial absorption by grain boundaries in alpha-Fe, *Phys. Rev. B.* 85 (2012) 064108. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.064108>.
- [5] D. Blavette, P. Duval, L. Letellier, M. Guttman, Atomic-scale APFIM and TEM investigation of grain boundary microchemistry in Astroloy nickel base superalloys, *Acta Mater.* 44 (1996) 4995–5005. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(96\)00087-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(96)00087-0).
- [6] E.A. Marquis, R. Hu, T. Rousseau, A systematic approach for the study of radiation-induced segregation/depletion at grain boundaries in steels, *J. Nucl. Mater.* 413 (2011) 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.03.023>.
- [7] P. Felfer, S.P. Ringer, J.M. Cairney, Shaping the lens of the atom probe: Fabrication of site specific, oriented specimens and application to grain boundary analysis, *Ultramicroscopy.* 111 (2011) 435–439. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2010.12.005>.
- [8] P.J. Felfer, T. Alam, S.P. Ringer, J.M. Cairney, A reproducible method for damage-free site-specific preparation of atom probe tips from interfaces, *Microsc. Res. Tech.* 75 (2012) 484–491. <https://doi.org/10.1002/jemt.21081>.
- [9] Y.J. Li, D. Ponge, P. Choi, D. Raabe, Atomic scale investigation of non-equilibrium segregation of boron in a quenched Mo-free martensitic steel, *Ultramicroscopy.* 159 (2015) 240–247. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2015.03.009>.
- [10] A. Akhatova, *Méthodologie instrumentale à l'échelle atomique pour une meilleure compréhension des mécanismes de ségrégation intergranulaire dans les aciers : application au phosphore*, Rouen, 2017.
- [11] J. Takahashi, K. Ishikawa, K. Kawakami, M. Fujioka, N. Kubota, Atomic-scale study on segregation behavior at austenite grain boundaries in boron- and molybdenum-added steels, *Acta Mater.* 133 (2017) 41–54. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.05.021>.
- [12] T. Schwarz, G. Stechmann, B. Gault, O. Cojocar-Mirédin, R. Wuerz, D. Raabe, Correlative transmission Kikuchi diffraction and atom probe tomography study of Cu(In,Ga)Se₂ grain boundaries, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 26 (2018) 196–204. <https://doi.org/10.1002/pip.2966>.
- [13] A. Akhatova, F. Christien, V. Barnier, B. Radiguet, E. Cadel, F. Cuvilly, P. Pareige, Investigation of the dependence of phosphorus segregation on grain boundary structure in Fe-P-C alloy: cross comparison between Atom Probe Tomography and Auger Electron Spectroscopy, *Appl. Surf. Sci.* 463 (2019) 203–210. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.085>.
- [14] L. Zhang, B. Radiguet, P. Todeschini, C. Domain, Y. Shen, P. Pareige, Investigation of solute segregation behavior using a correlative EBSD/TKD/APT methodology in a 16MND5 weld, *J. Nucl. Mater.* 523 (2019) 434–443. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.06.002>.
- [15] B.M. Jenkins, J.O. Douglas, H.M. Gardner, D. Tweddle, A. Kareer, P.S. Karamched, N. Riddle, J.M. Hyde, P.A.J. Bagot, G.R. Odette, M.P. Moody, A more holistic characterisation of internal interfaces in a variety of materials via complementary use of transmission Kikuchi diffraction and Atom probe tomography, *Appl. Surf. Sci.* 528 (2020) 147011. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147011>.
- [16] P. Hirsch, M. Kässens, M. Püttmann, L. Reimer, Contamination in a scanning electron microscope and the influence of specimen cooling, *Scanning.* 16 (1994) 101–110. <https://doi.org/10.1002/sca.4950160207>.
- [17] O. Hardouin Duparc, J.-P. Couzinié, J. Thibault-Pénisson, S. Lartigue-Korinek, B. Décamps, L. Priester, Atomic structures of symmetrical and asymmetrical facets in a near $\Sigma=9\{221\}$ tilt grain

- boundary in copper, *Acta Mater.* 55 (2007) 1791–1800. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.10.041>.
- [18] C.J. Marvel, M.R. Kracum, Z. Yu, M.P. Harmer, H.M. Chan, Observation of Cu-rich grain boundary nanoparticles and complexions in Cu/Ti-doped alumina, *Scr. Mater.* 157 (2018) 34–38. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.07.032>.
- [19] D.R. Kingham, The post-ionization of field evaporated ions: A theoretical explanation of multiple charge states, *Surf. Sci.* 116 (1982) 273–301. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(82\)90434-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(82)90434-4).
- [20] E.A. Marquis, S. Lozano-Perez, V. de Castro, Effects of heavy-ion irradiation on the grain boundary chemistry of an oxide-dispersion strengthened Fe–12wt.% Cr alloy, *J. Nucl. Mater.* 417 (2011) 257–261. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.12.251>.
- [21] R. Hu, G.D.W. Smith, E.A. Marquis, Atom probe study of radiation induced grain boundary segregation/depletion in a Fe-12%Cr alloy, *Prog. Nucl. Energy.* 57 (2012) 14–19. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2011.10.011>.
- [22] M. Bachhav, L. Yao, G. Robert Odette, E.A. Marquis, Microstructural changes in a neutron-irradiated Fe–6at.%Cr alloy, *J. Nucl. Mater.* 453 (2014) 334–339. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.06.050>.
- [23] M.P. Moody, B. Gault, L.T. Stephenson, D. Haley, S.P. Ringer, Qualification of the tomographic reconstruction in atom probe by advanced spatial distribution map techniques, *Ultramicroscopy.* 109 (2009) 815–824. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2009.03.016>.
- [24] B.M. Jenkins, F. Danoix, M. Gouné, P.A.J. Bagot, Z. Peng, M.P. Moody, B. Gault, Reflections on the Analysis of Interfaces and Grain Boundaries by Atom Probe Tomography, *Microsc. Microanal.* 26 (2020) 247–257. <https://doi.org/10.1017/S1431927620000197>.

Chapitre 4 : Caractérisation de la ségrégation induite par irradiation

La procédure de préparation et d'analyse des échantillons contenant un joint de grains en sonde atomique tomographique (SAT) a été présentée. Ces connaissances et compétences ont ensuite été employées à l'étude de l'effet de l'irradiation sur la ségrégation aux joints de grains. Les résultats obtenus durant ces travaux sont présentés dans ce chapitre.

Afin de réaliser une étude sur les joints de grains présents dans l'alliage étudié, Fe-13%Cr, différents joints de grains ont été sélectionnés afin de représenter les différentes familles évoquées dans le chapitre 1 : faiblement et fortement désorientés ainsi que les joints de grains de coïncidence.

Pour quantifier l'effet de l'irradiation sur la ségrégation aux joints de grains, des analyses avant et après irradiation ont été réalisées sur les mêmes structures de joints de grains. L'irradiation aux ions Fe⁵⁺ (5 MeV à 450°C) a été réalisée dans l'objectif d'observer un enrichissement aux joints de grains en favorisant le phénomène d'entraînement des interstitiels. Les analyses EBSD et TKD, précédemment présentées, permettent de décrire le joint de grains avec les cinq degrés de libertés. Les reconstructions 3D des volumes analysés en sonde atomique tomographique permettent, quant à eux, d'extraire les profils de composition chimique au travers des joints de grains et ainsi quantifier la ségrégation. Ces observations seront ensuite confrontées à des cartographies chimiques obtenues en STEM-EDX afin d'analyser de plus grandes surfaces. Par ailleurs, le MET sera également utilisé pour l'identification des défauts induits par l'irradiation. Le but final étant d'associer la ségrégation observée à la fois en SAT et au MET à une structure de joint de grains bien définis.

En résumé, l'objectif des travaux présentés dans ce chapitre sont :

- Associer le profil de composition et la structure du joint de grains selon les cinq degrés de liberté ;
- Isoler le phénomène de SII de la ségrégation présente en amont par la réalisation d'expériences le long d'un même joint de grains avant et après irradiation ;
- Observer la variation de ségrégation entre les différentes familles de joint de grains : faiblement désorienté, fortement désorienté et joint de grains de coïncidence ;
- Quantifier l'effet de la variation des normales aux plans sur deux joints de grains de coïncidence $\Sigma 3$ différents.

La première partie est consacrée aux joints de grains faiblement et fortement désorientés. L'effet des normales aux plans sera étudié en seconde partie par la caractérisation de deux joints de grains de coïncidence $\Sigma 3$. Enfin, une partie dédiée aux défauts d'irradiation caractérisés au MET sera présentée. Puis une synthèse sera faite sur l'ensemble des résultats obtenus.

1. Joints de grains faiblement et fortement désorientés

Dans un premier temps, un joint de grains faiblement désorienté sera analysé avant et après irradiation. Les joints de grains auront la même structure à quelques degrés de désorientation près, ces variations ont fait l'objet d'une étude dédiée (cf. Chapitre 3). Dans un second temps, un joint de grains fortement désorienté sera étudié après traitement thermique (8h à 450°C) afin de quantifier l'effet de la ségrégation thermique durant l'irradiation. Un autre joint de grains fortement désorienté

fera l'objet d'une étude sur la ségrégation induite par irradiation avec cette fois-ci une structure différente.

1. Joint de grains faiblement désorienté

Les joints de grains faiblement désorientés sont décrits dans la littérature comme ayant un angle de désorientation (Θ) inférieur ou égal à 15° [1,2]. Ils présentent un « mur de dislocations » périodique dans le plan du joint de grains. La nature des dislocations constituant ce mur dépend des composantes de flexion et de torsion du joint de grains (cf. Chapitre 1). Les résultats des travaux présentés ici seront comparés à des études précédentes faites sur des joints de grains faiblement désorientés dans des alliages Fe-Cr irradiés ou non [3–8], ce qui nous permettra de discuter nos résultats. Dans cette partie, la ségrégation sera dans un premier temps traitée d'un point de vue global sans tenir compte de l'hétérogénéité que peuvent apporter les dislocations. L'objectif de ces profils globaux est de pouvoir ensuite être comparés à d'autres techniques 2D tel que le MET. Dans un second temps, la présence des dislocations sera étudiée plus en détail.

a. Ségrégation avant irradiation

D'après les analyses EBSD et TKD (Figure 102) le joint de grains faiblement désorienté sélectionné pour cette étude est décrit comme $16^\circ[320](-7,-5,1)(1,0,0)$ selon les cinq degrés de liberté.

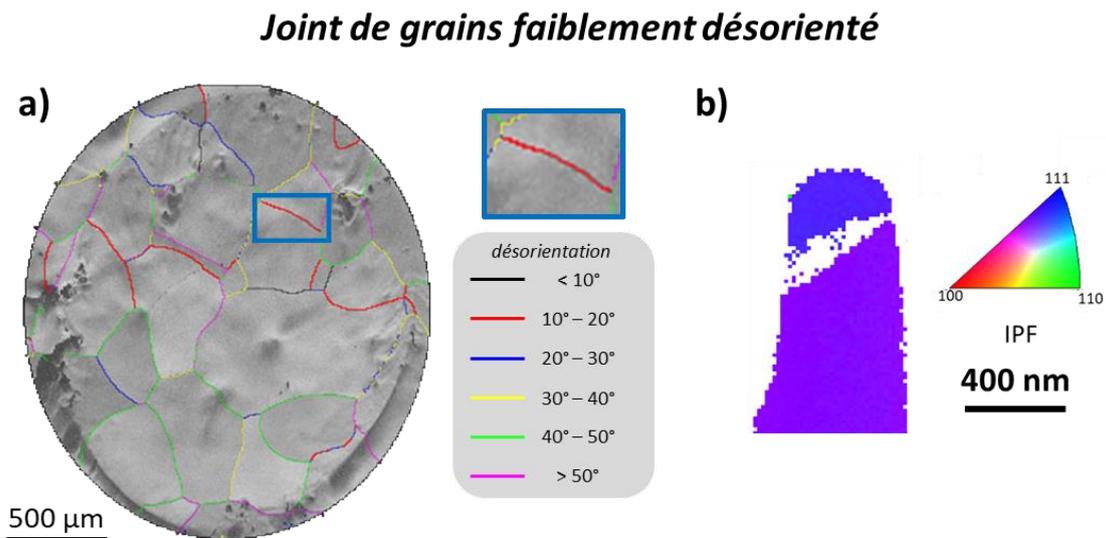


Figure 102 : a) cartographie EBSD illustrant la sélection du joint de grains faiblement désorienté b) cartographie TKD d'une pointe contenant le joint de grains faiblement désorienté (alliage Fe-13%at.Cr).

Trois échantillons contenant le joint de grains faiblement désorienté à l'état de réception ont pu être analysés avec succès en sonde atomique tomographique. Un exemple de volume reconstruit et d'un profil de composition sont présentés en Figure 103. La boîte dans laquelle est fait le profil est perpendiculaire au plan du joint de grains et représentée par la flèche noire sur la Figure 103.a. La composition est mesurée avec un volume d'échantillonnage de l'ordre $20 \times 20 \times 40 \text{ nm}^3$ déplacé par pas de $0,1 \text{ nm}$ afin d'obtenir un profil de composition comme celui présenté dans la Figure 103.b. La boîte ne doit pas sortir du volume de la pointe afin de ne pas induire de biais sur la densité, biais qui se répercuterait sur la mesure de l'excès de Gibbs. D'autre part, il convient de ne pas traverser de pôle cristallographique avec la boîte afin d'éviter la présence d'artefact lié au pôle (cf. Chapitre 3).

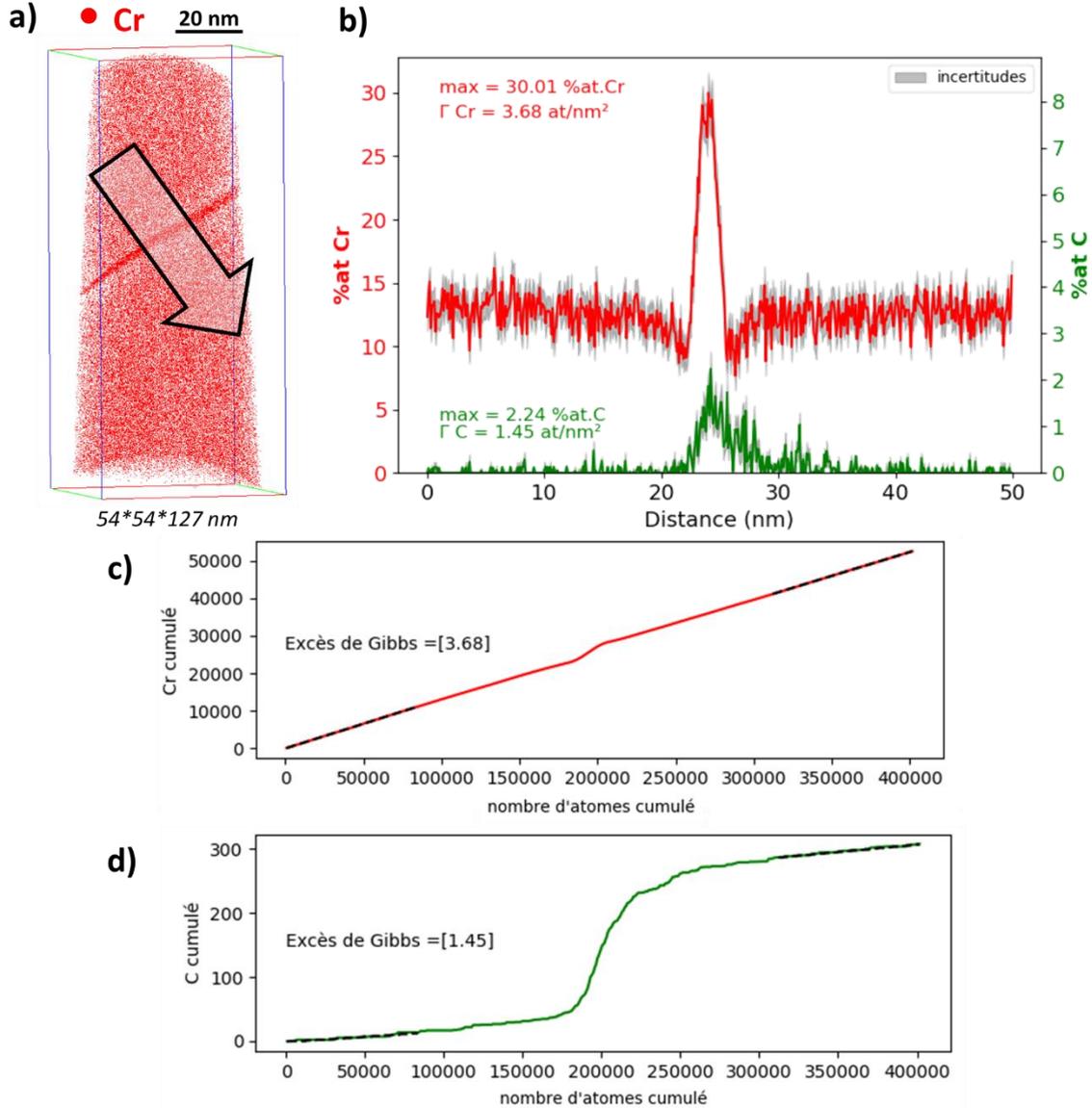


Figure 103 : a) Reconstruction d'un volume de SAT contenant le joint de grains faiblement désorienté $16^\circ[320](-7,-5,1)(1,0,0)$ dans un alliage Fe13%Cr à l'état de réception b) profil de composition du chrome et du carbone au travers du joint de grains, volume d'échantillonnage : $15 \times 25 \times 50 \text{ nm}^3$, profil cumulé des atomes de c) chrome et de d) carbone, les droites pointillées indiquent la zone où la composition de matrice a été sélectionnée dans chacun des grains.

Le profil de composition présenté en Figure 103 illustre une ségrégation en chrome et en carbone sur le joint de grains. Le profil est très marqué avec des compositions atteignant $(30,0 \pm 1,5) \%$ en chrome et $(2,2 \pm 0,4) \%$ en carbone. Cette ségrégation se produit sur environ 4 nm d'épaisseur. Cette distance est à prendre avec précautions du fait de l'orientation du joint de grains dans la pointe, de la résolution latérale et de l'artefact de grandissement local en sonde atomique tomographique. Tous ces effets combinés (cf. Chapitre 2), vont avoir pour effet d'élargir le profil de composition. L'excès de Gibbs, noté « Γ », permet de rendre compte du nombre d'atomes en excès comparé à la teneur dans la matrice sans être influencé par l'artefact de grandissement local. Les excès de Gibbs ainsi mesurés sont de $3,68 \text{ at.nm}^{-2}$ pour le chrome et $1,45 \text{ at.nm}^{-2}$ pour le carbone. Les deux informations tirées de ce profil, la composition maximale en Cr et en C et les excès de Gibbs, sont donc complémentaires et seront toutes deux présentées systématiquement dans ce chapitre dédié aux résultats. Les résultats des deux autres points issues du même joint de grains et analysées dans les mêmes conditions sont présentés en Figure 104.

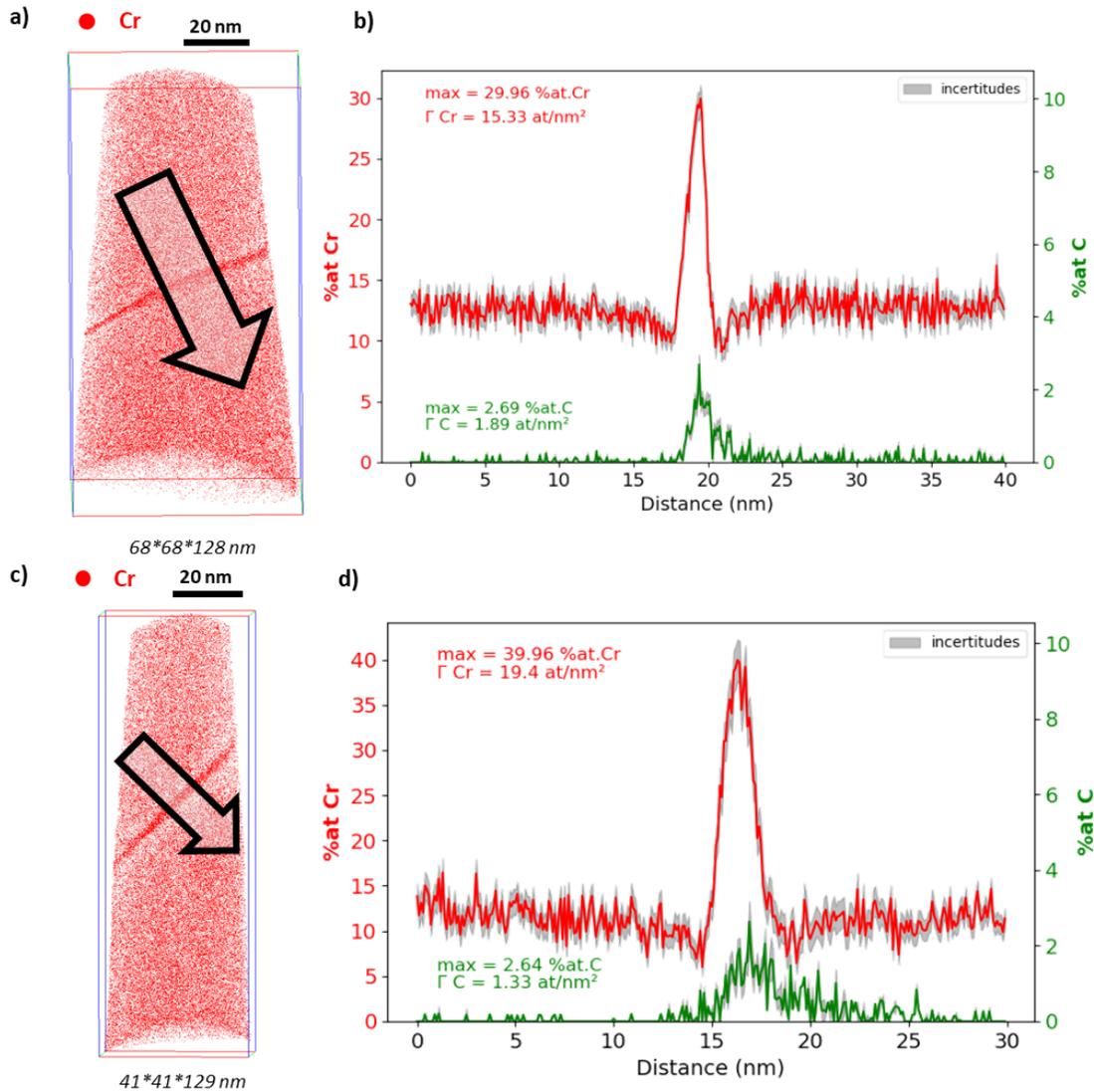


Figure 104 : a) et c) Reconstruction des deux autres volumes de SAT contenant le joint de grains faiblement désorienté $16^\circ[320](-7, -5, 1)(1, 0, 0)$ dans un alliage Fe13%at.Cr à l'état de réception b) et d) profil de composition du chrome et du carbone au travers des joints de grains, volume d'échantillonnage : $10 \times 20 \times 40 \text{ nm}^3$ et $12 \times 12 \times 30 \text{ nm}^3$.

L'ensemble des résultats sont repris dans le Tableau 11 concernant le joint de grains faiblement désorienté à l'état de réception.

Tableau 11 : Synthèse de la quantification de la ségrégation sur le joint de grains faiblement désorienté $16^\circ[320](-7, -5, 1)(1, 0, 0)$ à l'état de réception dans un alliage Fe13%at.Cr.

| N° pointe | %Cr max | Γ_{Cr} (at.nm ⁻²) | %C max | Γ_C (at.nm ⁻²) |
|-----------|------------------|--------------------------------------|-----------------|-----------------------------------|
| 1 | $30,01 \pm 1,57$ | 3,68 | $2,24 \pm 0,37$ | 1,45 |
| 2 | $29,96 \pm 1,12$ | 15,33 | $2,69 \pm 0,27$ | 1,89 |
| 3 | $39,96 \pm 2,29$ | 19,4 | $2,64 \pm 0,53$ | 1,33 |

Ces trois analyses permettent de montrer une co-ségrégation du chrome et du carbone dans un joint de grains faiblement désorienté à l'état de réception. La teneur maximum en chrome varie entre environ 30 à 40 %at. L'entendue du pic varie entre 3,1 et 4,3 nm et coïncide avec l'effet de l'orientation du joint de grains dans la pointe comme évoqué dans le Chapitre 2. L'excès de Gibbs témoigne également de la variation de l'amplitude la ségrégation aux abords du joint de grains. Concernant le

carbone, les valeurs extraites des trois points sont en bon accord tant sur le niveau maximum observé que sur l'excès de Gibbs. La teneur moyenne observée se situe à 2,52 %at. et l'excès de Gibbs moyen est de 1,56 at.nm⁻².

Comme évoqué précédemment, les joints de grains faiblement désorientés sont caractérisés par un mur de dislocations qu'il est possible d'observer en SAT dans le plan du joint de grains. Afin de mettre en évidence les dislocations, une iso-composition est réalisée. L'iso-composition est un outil de visualisation permettant de mettre en évidence les zones du volume reconstruit où la composition est supérieure à une valeur seuil. Dans notre cas, la valeur de l'iso-composition est fixée à 21 %at., ce qui permet une bonne visualisation des dislocations constituant le joint de grains. Un exemple de mise en évidence du mur de dislocations est présenté en Figure 105. Un profil de composition réalisé au travers du mur de dislocations permet de mettre en évidence la ségrégation présente sur ces puits.

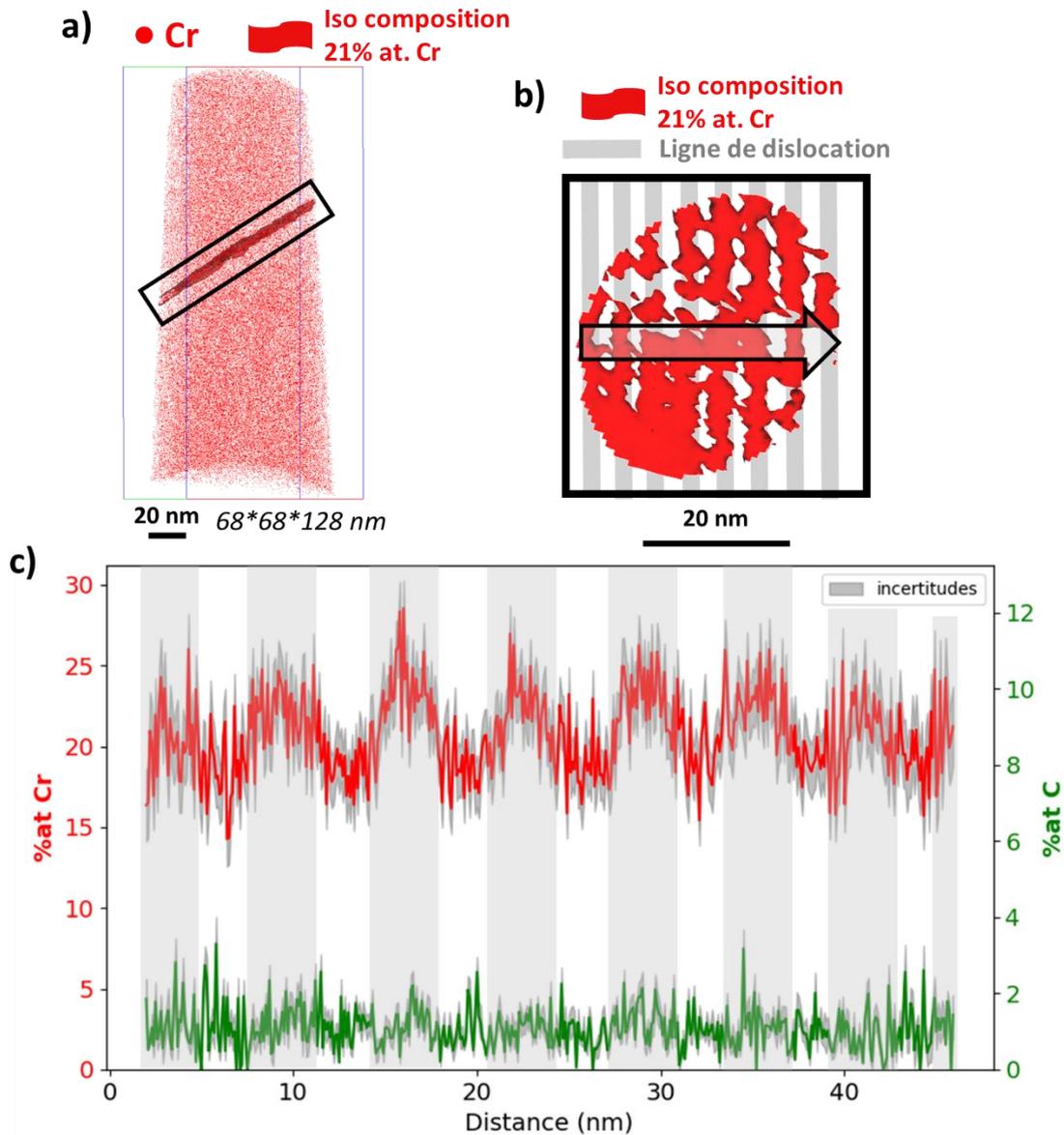


Figure 105 : a) Reconstruction 3D d'un volume de sonde contenant un joint de grains faiblement désorienté $16^\circ[320](-7,-5,1)(1,0,0)$ représentation de la distribution des atomes de Cr et une iso-composition à 21%at., dans un alliage Fe13%at.Cr à l'état de réception b) iso-composition dans le plan du joint de grains c) profil de composition dans le plan du joint de grains perpendiculaire au mur de dislocations illustré par la flèche noire en b), volume d'échantillonnage : 15x4x48 nm³.

Les dislocations sont présentes de manière périodique dans le plan du joint de grains avec une période d'environ 6,5 nm. En utilisant le modèle du mur de dislocation on peut calculer la désorientation attendue. Pour un espacement de 6,5 nm on obtient une désorientation de 2,5° ce qui ne correspond pas au 16° mesuré expérimentalement par EBSD. La caractérisation des normales au plan du joint de grains permet d'expliquer cette différence. Il ne s'agit ni d'un joint de grains de flexion pure, sa désorientation ne peut donc pas être calculé par le modèle du mur. Le joint de grains est orienté avec des composantes de flexion et de torsion. En comparant le vecteur de Rodrigue au vecteur moyen des deux normales au plan, il est possible de calculer les composantes de flexion et de torsion du joint de grains [9]. Dans le cas présenté ici, l'angle de flexion est de 32° et l'angle de torsion est de 6°. La composante de flexion est donc majoritaire. La visualisation des dislocations grâce à l'utilisation de l'iso-composition n'est pas toujours facile à cause des pôles cristallographiques qui, lorsqu'ils atteignent le joint de grains, perturbent la composition locale comme évoqué dans le chapitre 3. Les murs de dislocations présents dans les deux autres échantillons prélevés le long du même joint de grains sont présentés en Figure 106. Les profils de composition en chrome présentant des enrichissements périodiques permettent de confirmer la présence des dislocations.

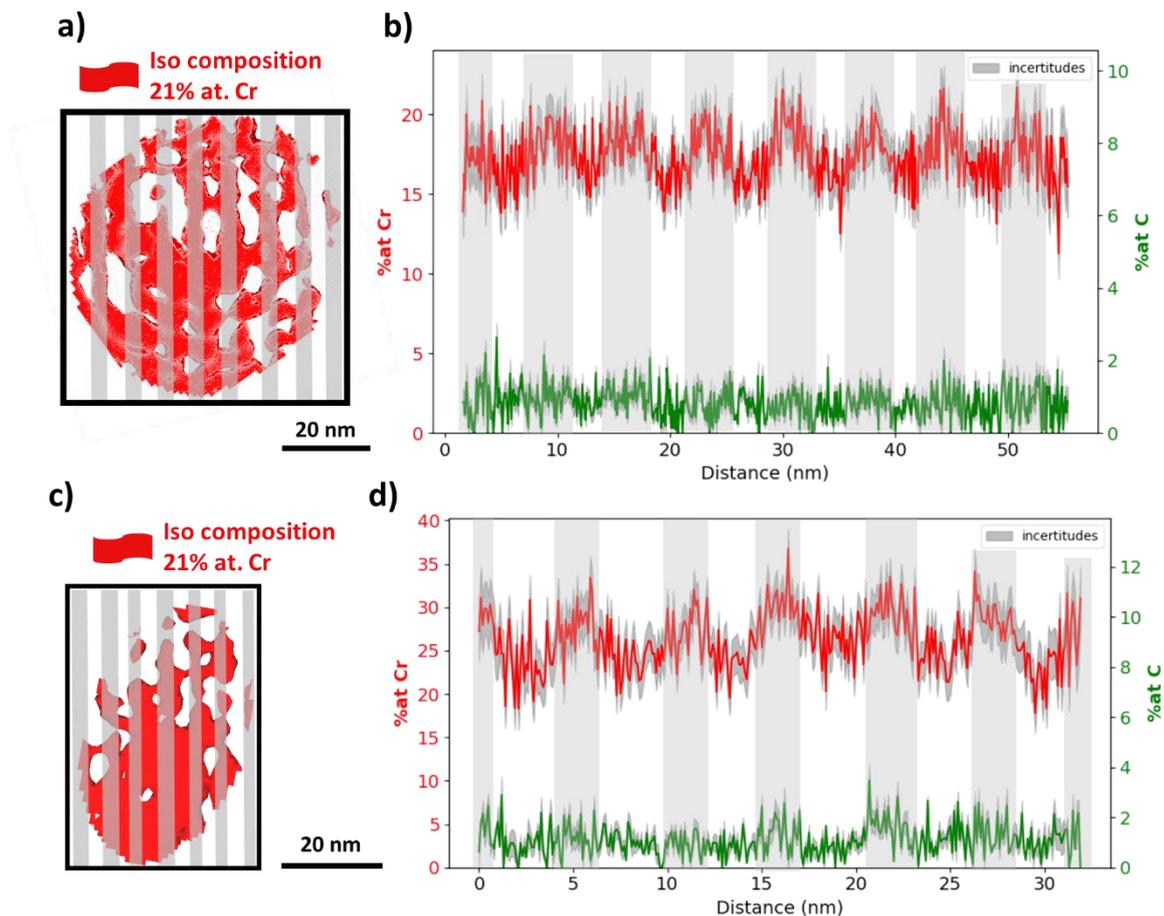


Figure 106 : a) et c) Mise en évidence du mur de dislocations dans le plan du joint de grains faiblement désorienté avec une iso-composition à 21%at. Cr, dans un alliage Fe13%at.Cr à l'état de réception b) et d) profils de composition en chrome et en carbone perpendiculaire aux dislocations, volume d'échantillonnage : 56x4,5x57 nm³ et 31x3x58 nm³.

Ces deux analyses complémentaires confirment les observations issues de la première analyse en Figure 105. La présence d'une ségrégation périodique dans les joints de grains faiblement désorientés confirme la présence d'un mur de dislocations. La composition en chrome oscille périodiquement dans une gamme de composition qui varie selon les échantillons allant de 12,2 % au plus bas à 33,2 % au plus haut pour les profils présentés ici. La ségrégation de carbone peut atteindre 3,4 % at. localement.

Des profils de compositions ont été réalisés perpendiculairement au plan du joint de grains et au travers de dislocations constituant le joint de grains faiblement désorienté. Ces profils traversant le cœur des dislocations permettent d'observer l'évolution de la composition en carbone en fonction de la composition en chrome, voir Figure 107.

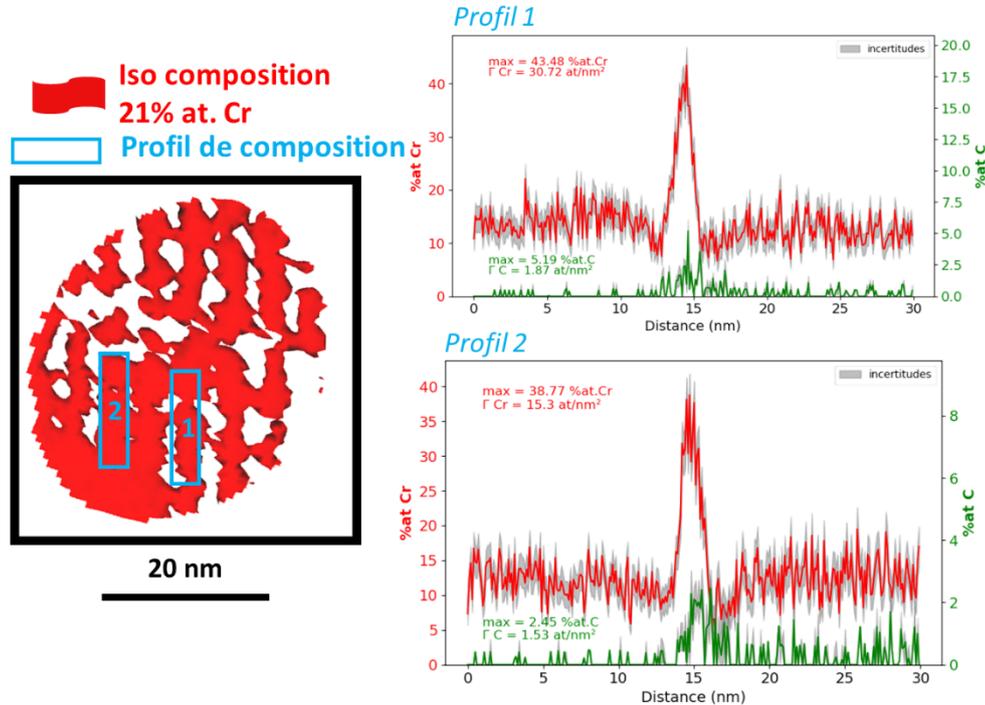


Figure 107 : Profils de composition en chrome et en carbone au travers de dislocations constituant le joint de grains faiblement désorienté $16^\circ[320](-7,-5,1)(1,0,0)$, dans un alliage Fe13%at.Cr à l'état de réception, volume d'échantillonnage : $18 \times 4 \times 25 \text{ nm}^3$ et $16 \times 3 \times 25 \text{ nm}^3$.

Ces profils montrent que c'est sur ces dislocations que la ségrégation est la plus forte avec des compositions atteignant localement 43,5 %at.Cr et 5,2 %at.C.

La ségrégation périodique observée dans cette étude sur le plan des joints de grains faiblement désorientés a également été rapportée par Bachhav et al. [5] ainsi que Zhang et al. [8] dans le cas d'alliages ferritiques ce qui est en accord avec nos résultats. Bachhav et al. [5] observent aussi une ségrégation périodique de chrome sur un joint de grains faiblement désorienté dans un alliage Fe-6%at.Cr. Plusieurs impuretés sont présentes dans l'alliage (Si, C, P, Mn, V) mais seul le silicium est présenté et oscille avec la même période que le chrome avec un espacement de 9 nm entre les dislocations. Zhang et al. [8] ont étudiés des joints de grains faiblement désorientés dans le 16MnD5. Ils observent également des fluctuations périodiques de composition en carbone et molybdène dans le plan de ces joints de grains. Le chrome étant présent en très faible quantité dans le 16MnD5, environ 0,18 %at., aucune ségrégation de chrome sur les lignes de dislocations n'est observable. Seule l'étude de Hu et al. [6], sur un alliage sursaturé Fe-15,2%at. Cr, présentant un joint de grains noté « $\Sigma 1 \theta = 12^\circ$ » n'évoque pas la présence d'hétérogénéités dans le plan des joints de grains faiblement désorientés, sachant que les conditions d'élaboration et de traitement thermiques sont semblables à celles de l'alliage Fe-13%Cr que nous avons caractérisé.

Bilan :

La ségrégation sur un joint de grains faiblement désorienté à l'état de réception a été quantifiée dans cette sous partie. La structure du joint de grains a été identifiée et décrite selon ces cinq degrés de

liberté comme $16^\circ[320](-7,-5,1)(1,0,0)$ grâce aux données EBSD et TKD (cf. Chapitre 2 & 3). Les analyses de SAT ont permis de mettre en évidence une ségrégation en chrome et en carbone au joint de grains. Le niveau de ségrégation pouvant atteindre ponctuellement 43,5 %at. de Cr et 5,2 %at. C. Bien que très marqué, le profil de ségrégation s'étend sur environ 4 nm. Ces forts niveaux de ségrégation s'expliquent par la présence de dislocations dans le plan du joint de grains. La présence de ce mur de dislocations dans le joint de grains confirme que ce dernier fait bien partie de la classe des joints de grains de faible désorientation bien que sa désorientation de 16° soit au-delà des limites couramment évoquée entre 12 et 15° selon les auteurs [1,2]. Ces observations, confirmées sur 3 volumes de sonde, semblent indiquer que la valeur limite de désorientation pour un joint de grains faiblement désorienté pourrait dépendre de la nature des dislocations le constituant. Le calcul des angles de flexion et de torsion nous indique que le joint de grains est constitué de dislocations mixtes.

Après confirmation que le joint de grains était bien un joint de grains faiblement désorienté, les résultats présentant un enrichissement périodique sur les dislocations pouvaient être attendu. Certains résultats présentés dans la littérature évoquent également la présence de ces dislocations ainsi que la présence de ségrégation périodique dans le plan dans les joints de grains faiblement désorientés [5,8]. Nos résultats sont donc en accord avec la littérature.

Afin de limiter l'effet d'artéfact, les excès de Gibbs du chrome et du carbone ont été calculés et seront comparés à l'état irradié sur la même structure de joint de grains faiblement désorienté dans la prochaine partie.

b. Ségrégation après irradiation

Dans cette partie, des pointes extraites le long du même joint de grains faiblement désorienté ont été analysées en SAT après irradiation de l'échantillon à 2 dpa et à 450°C . La procédure est décrite dans le chapitre 3. Trois pointes ont pu être analysées dans cette condition.

Un profil de composition représentatif des trois volumes reconstruits est présenté en Figure 108. Le profil de composition en chrome présente une forme en W déjà observé dans la littérature sur des alliages ferritiques [5,6,10–13].

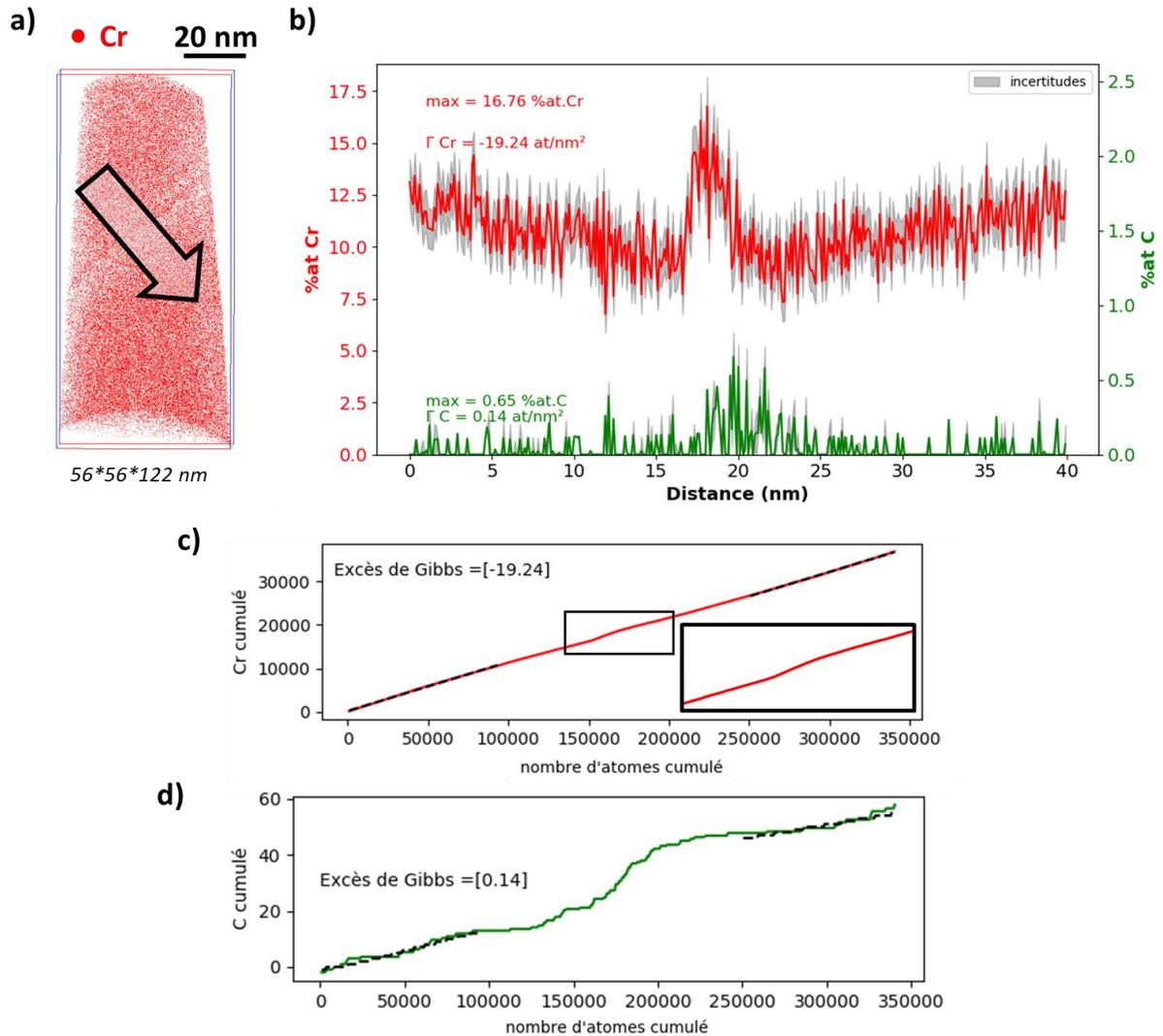


Figure 108 : a) Reconstruction d'un volume de SAT contenant le joint de grains faiblement désorienté $16^\circ[320](-7,-5,1)(1,0,0)$ irradié aux ions Fe^{5+5} MeV à $450^\circ C$ pour une dose de 2 dpa, dans un alliage Fe13%at.Cr, b) profil de composition du chrome et du carbone au travers du joint de grains, volume d'échantillonnage : $15 \times 15 \times 40 \text{ nm}^3$, profil cumulé des atomes de c) chrome et de d) carbone, les droites pointillées indiquent la zone où est mesurée la composition de matrice de chacun des grains.

L'ensemble des résultats portant sur le joint de grains faiblement désorienté à l'état irradié sont synthétisés dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Synthèse de la quantification de la ségrégation sur le joint de grains faiblement désorienté $16^\circ[320](-7,-5,1)(1,0,0)$ à l'état irradié, dans un alliage Fe13%at.Cr.

| N° pointe | %Cr max | Γ_{Cr} (at.nm ⁻²) | %C max | Γ_C (at.nm ⁻²) |
|-----------|--------------|--------------------------------------|-------------|-----------------------------------|
| 1 | 16,76 ± 1,42 | -19,24* | 0,65 ± 0,16 | 0,14 |
| 2 | 16,17 ± 1,43 | -14,27* | 0,60 ± 0,15 | 0,32 |
| 3 | 15,92 ± 2,19 | -12,31* | 0,58 ± 0,29 | 0,18 |

* : appauvrissement sous-évalué profil trop étroit

Après irradiation, les trois volumes analysés présentent des résultats très similaires. En moyenne le pic de concentration en chrome se situe à 16,28 %at. avec un écart type de 0,43 %at. La valeur du pic de composition au joint de grains ne permet pas à elle seule de rendre compte de l'environnement du joint de grains, car la forme du profil en W est très marquée de part et d'autre du joint de grains. Un

schéma de profil en W induisant un excès de Gibbs négatif est présenté en Figure 109. L'aire de la zone rouge représentant l'appauvrissement en chrome aux abords du joint de grains est supérieure à l'aire en vert représentant le pic d'enrichissement au joint de grains. Toutefois, les valeurs marquées d'une étoile (*) dans le Tableau 12 sont sous évaluées. En effet, les volumes reconstruits à partir des analyses SAT ne permettent pas d'obtenir un profil comprenant toute l'étendue du phénomène, les zones d'appauvrissement sont tronquées comme illustré sur la Figure 109 par l'intervalle délimité par les droites pointillées bleues. Sur cet intervalle, la composition en chrome n'atteint que 11% alors que la matrice est à 13%.

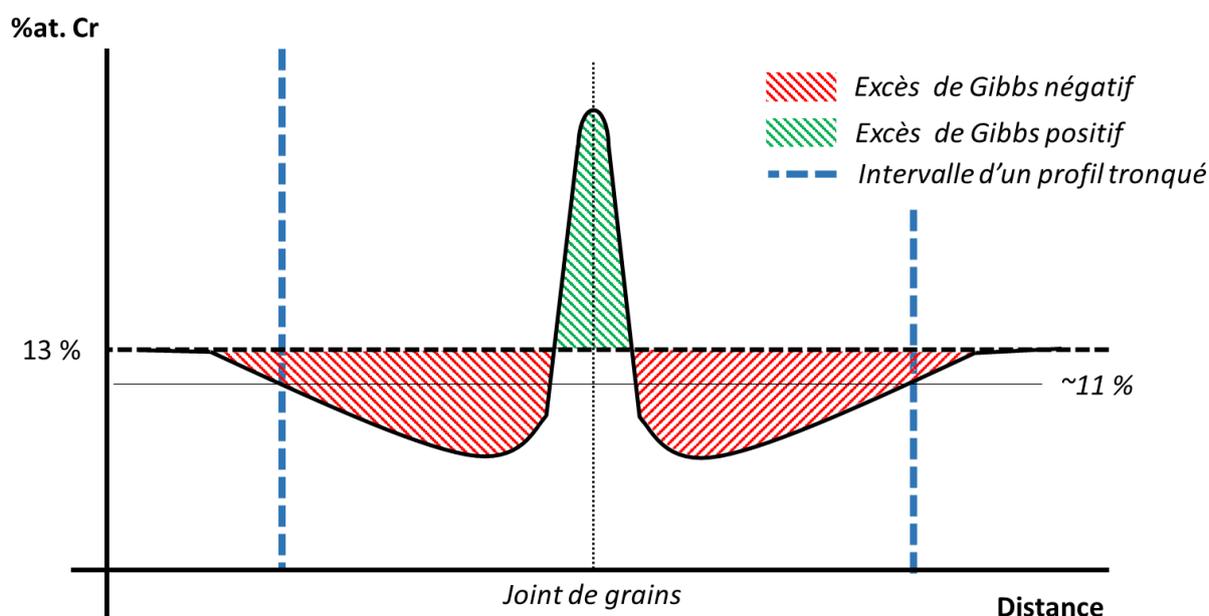


Figure 109 : Schéma permettant d'illustrer l'obtention d'un excès de Gibbs négatif malgré un enrichissement au joint de grains, ainsi que la sous-estimation de l'appauvrissement induit par la SII sur un profil tronqué.

C'est ce profil en W très marqué qui induit des valeurs d'excès de Gibbs négatives. En moyenne, l'excès de Gibbs en chrome est de $-15,27 \text{ at.nm}^{-2}$ avec un écart type de $3,57 \text{ at.nm}^{-2}$. Localement, la composition en chrome peut descendre à 7 %at dans la zone appauvrie. Concernant le carbone, la similitude des résultats est également remarquable avec en moyenne un pic de concentration à 0,61 %at. pour un écart type de 0,03 %at. L'excès de Gibbs moyen en carbone est quant à lui de $0,21 \text{ at.nm}^{-2}$ avec un écart type de $0,09 \text{ at.nm}^{-2}$.

Le mur de dislocations caractéristique des joints de grains faiblement désorientés est indiscernable dans les reconstructions à l'état irradié. L'iso-composition ne permet pas de mettre en évidence des hétérogénéités remarquables dans le plan des joints de grains irradiés. L'étude de la densité dans le plan du joint de grains n'a pas permis d'observer nettement la présence des dislocations. Des profils de composition réalisés selon la même orientation que dans les pointes non irradiées n'ont également pas permis de mettre en évidence la présence des dislocations intrinsèques au joint de grains. Toutefois, dans la littérature des auteurs travaillant sur des alliages similaires Fe-Cr contenant du phosphore et du silicium ont réussi à mettre en évidence les murs de dislocations dans des alliages irradiés aux neutrons [5,14]. Bien qu'il ne s'agisse pas du même le type d'irradiation, nous faisons l'hypothèse que la visualisation des dislocations constituant le joint de grains est davantage dépendante des solutés présents dans la matrice, de leur capacité à ségréger au joint de grains et donc la force de puits du joint de grains au regard des autres puits présents dans l'échantillon.

Le profil en W observé sur le joint de grains faiblement désorienté après irradiation dans les trois volumes analysés a également été évoqué dans la littérature par Bachhav et al. [5] ainsi que Hu et al. [6] avec une plus faible amplitude. Dans le cadre de cette étude le profil en W est très marqué, au point d’avoir un excès de Gibbs négatif. Dans le cadre du travail de Bachhav et al. [5] le joint de grains faiblement désorienté irradié aux neutrons (290°C – 1,82 dpa) présente un excès de Gibbs de 10,5 at.nm⁻² pour le chrome dans un alliage Fe-6%at.Cr. Kuksenko et al. [14] ont mesuré un excès de Gibbs en chrome de 16 at.nm⁻² sur un joint de grains faiblement désorienté dans un alliage Fe-9%Cr irradié aux neutrons 0,6 dpa à 300°C [14]. Dans l’étude de Hu et al. [6] deux joints de grains faiblement désorientés ont été analysés après une irradiation aux ions fer à 350°C pour une dose et 0,6 et 6 dpa dans un alliage Fe-15,2%at.Cr. Contrairement aux analyses présentées dans cette partie, les excès de Gibbs du chrome dans l’étude de Hu et al. sont positifs, respectivement de 19,8 et 9,9 at.nm⁻² pour les doses de 0,6 et 6 dpa. Ces résultats sont à l’opposé de nos observations.

Des hypothèses peuvent être avancées avec de tenter d’expliquer cette différence de ségrégation avec les résultats de la littérature. Dans le cadre des analyses réalisées par Bachhav et al. [5] et Kuksenko et al. [14] les alliages étudiés contiennent une quantité non négligeable de Si qui ségrège davantage au joint de grains que le carbone. De plus, une interaction répulsive entre le carbone et le silicium permet d’expliquer ce phénomène [15]. D’autre part, les profils de ségrégation obtenus présentent un profil en W de faible amplitude ce qui renforce l’idée que le carbone joue un rôle dans la formation des profil en W sur la composition en chrome [16].

Bilan :

La ségrégation sur un joint de grains faiblement désorienté après irradiation a été quantifiée dans cette seconde partie. L’irradiation a été réalisée aux ions Fe⁵⁺ (5 MeV) à 450°C et les joints de grains ont été prélevés à une profondeur équivalente à 2 dpa (cf. Chapitre 3). La structure du joint de grains est la suivante : 16°[320](- 7,- 5,1)(1,0,0). Les analyses de SAT ont permis de mettre en évidence une ségrégation en chrome sous la forme d’un profil en W. Le niveau de composition en chrome atteint une valeur moyenne maximale de 16,28 %at. sur le joint de grains. Malgré des conditions d’irradiation favorisant le mécanisme d’entraînement des interstitiels et donc l’enrichissement en chrome des puits de défauts. Une zone d’environ 20 nm de part et d’autre du joint de grains présente un appauvrissement en chrome avec des compositions pouvant localement atteindre 7 %at. La mesure de l’excès de Gibbs témoigne de la présence du profil en W avec des valeurs négatives, -12,87 at.nm⁻² en moyenne pour le chrome. Le carbone atteint en moyenne 0,61 %at. sur le joint de grains et un excès de Gibbs de 0,23 at.nm⁻². Contrairement à l’état de référence, la présence des dislocations intrinsèques dans le plan du joint de grains est indiscernable dans l’état irradié.

Le Tableau 13 synthétise les résultats des quantifications moyennés sur les différentes pointes pour les états avant et après irradiation.

Tableau 13 : Quantification des ségrégations avant et après irradiation sur un même joint de grains faiblement désorienté 16°[320](- 7,- 5,1)(1,0,0), dans un alliage Fe13%at.Cr.

| | Teneur max. en Cr (%at) moyennée sur les 3 pointes | Teneur max. en C (%at) moyennée sur les 3 pointes | Excès de Gibbs (at.nm⁻²) moyen en Cr | Excès de Gibbs (at.nm⁻²) moyen en C |
|--------------------------|---|--|--|---|
| <i>Avant irradiation</i> | 33,31 | 2,52 | 12,80 | 1,56 |
| <i>Après irradiation</i> | 16,28 | 0,61 | -15,27 | 0,21 |

L'irradiation a pour effet d'appauvrir en chrome et en carbone le joint de grains faiblement désorienté ainsi que ses abords sur plusieurs dizaines de nanomètres malgré des conditions d'irradiation favorables à l'enrichissement d'après la littérature [17,18]. En comparant nos analyses à la littérature, il semblerait que le silicium prenne la place du carbone sur les joints de grains faiblement désorientés et réduise l'amplitude du profil en W sur le chrome.

2. Joint de grains fortement désorienté

Cette partie est consacrée aux joints de grains fortement désorientés. Dans un premier temps, un joint de grains sera présenté après traitement thermique (8h-450°C) afin de distinguer la contribution thermique de celle induite par irradiation, 8 h correspondant à la durée de l'irradiation. La seconde partie sera dédiée à la caractérisation d'un autre joint de grains fortement désorienté à l'état irradié.

Dans cette partie, le joint de grains avant irradiation est manquant. L'état de référence est alors réalisé sur un joint de grains traité thermiquement ayant une structure « proche ». Les deux joints de grains ont été sélectionnés de manière à ne pas avoir de joint de grains de coïncidence (Σ), qui sont des cas particuliers, en comparant leurs structures aux tables de Mykura [19].

a. Ségrégation avant irradiation d'un échantillon traité thermiquement 8h à 450 °C

Les conditions de réalisation du traitement thermique ont été choisies afin d'être identiques à celles réalisées durant l'irradiation en température. Un traitement thermique de 8h à 450°C sous un vide secondaire a été réalisé sur des disques électropolés de 3 mm de diamètre. La structure du joint de grains analysé dans cette première partie est la suivante : $55^\circ [3-4-4](-8,1,-4)(10,4,1)$, c'est un joint de grains général. Ce joint de grains avait été identifié par le critère de Brandon [20] comme un joint de grains $\Sigma 3$. Après vérification de sa structure, il s'est avéré qu'il s'agissait d'un « faux positif » induit par la tolérance du critère utilisé. C'est ce résultat qui a motivé la recherche d'un nouveau critère d'identification des joints de grains $\Sigma 3$, dont les résultats ont été présentés dans le chapitre 3. Un exemple de profil au travers du joint de grains est présenté en Figure 110. Deux pointes ont été analysées dans cette condition.

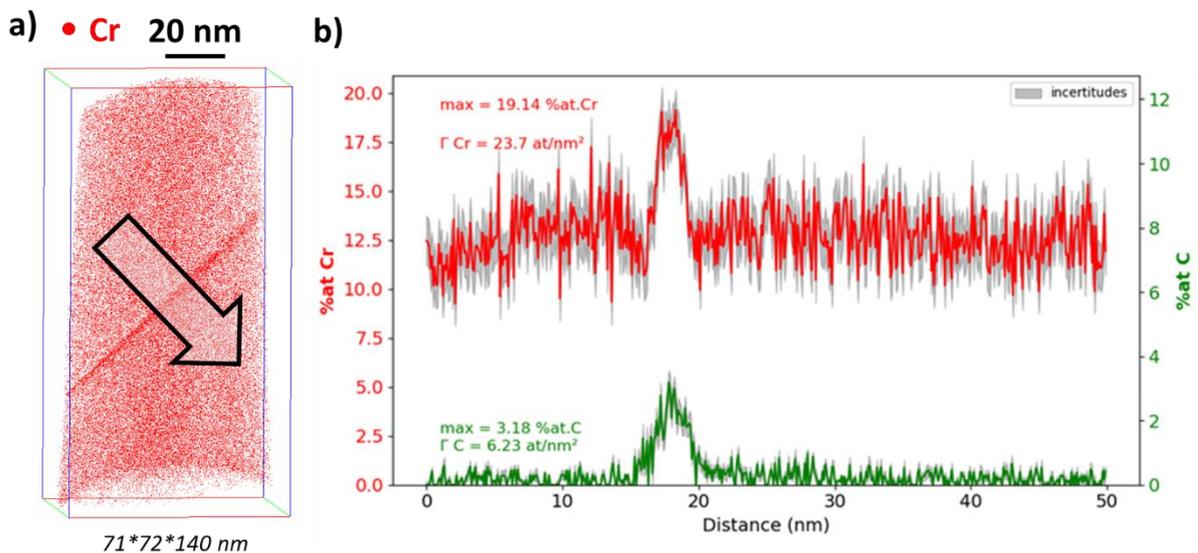


Figure 110 : a) Reconstruction d'un volume de SAT contenant le joint de grains fortement désorienté $55^\circ [3-4-4](-8,1,-4)(10,4,1)$, dans un alliage Fe13%at.Cr après traitement thermique 8h à 450°C, b) profil de composition du chrome et du carbone au travers du joint de grains, volume d'échantillonnage : $15 \times 15 \times 40 \text{ nm}^3$.

L'ensemble des résultats des deux analyses réalisées sur joints de grains fortement désorientés après traitement thermique sont repris dans le Tableau 14 .

Tableau 14 : Synthèse de la quantification de la ségrégation sur le joint de grains fortement désorienté $55^\circ [3-4-4](-8,1,-4)(10,4,1)$, dans un alliage Fe13%at.Cr après traitement thermique 8h à 450°C.

| N° pointe | %Cr max | Γ_{Cr} (at.nm ⁻²) | %C max | Γ_C (at.nm ⁻²) |
|-----------|--------------|--------------------------------------|-------------|-----------------------------------|
| 1 | 19,14 ± 1,02 | 23,7 | 3,18 ± 0,38 | 6,23 |
| 2 | 19,98 ± 1,14 | 15,8 | 3,60 ± 0,46 | 7,0 |

Sur ces deux échantillons issus du même joint de grains traité thermiquement, une ségrégation en chrome et en carbone est observable. La teneur maximale en chrome est en moyenne à 19,56 %at. avec un écart type de 0,59 %at. Les valeurs d'excès de Gibbs montrent toutefois un écart plus important entre les deux pointes avec une moyenne de 19,75 at.nm⁻² et un écart type de 5,59 at.nm⁻². Le joint de grains étant un puits de défauts, il était attendu qu'une ségrégation en soluté (chrome et carbone) ait lieu [2,21]. Si on s'en tient à l'aspect stérique, il a été prouvé que dans le molybdène, un alliage cubique centré, le carbone ségrége au cœur des unités structurales dans le joint de grains [22]. La composition maximale en carbone sur le joint de grains est en moyenne de 3,39 %at avec un écart type de 0,30 %at. Les excès de Gibbs pour le carbone sont en moyenne de 6,62 at.nm⁻² et un écart type de 0,54 at.nm⁻².

En résumé :

Le traitement thermique appliqué à l'échantillon contenant les joints de grains fortement désorientés engendre une co-ségrégation de chrome et de carbone sur le joint de grains. Aucune hétérogénéité n'est visible dans le plan du joint de grains ou dans la matrice. Ces résultats serviront de référence pour les mesures après irradiation.

b. Ségrégation après irradiation

Le joint de grains fortement désorienté après irradiation n'est pas le même que celui présenté dans la partie précédente. La structure du joint de grains irradié, 2 dpa à 450°C, est la suivante : $37^\circ [310](7-4-1)(5.10.2)$. Deux pointes ont pu être analysées dans cette condition. Les deux volumes sont présentés en Figure 111.

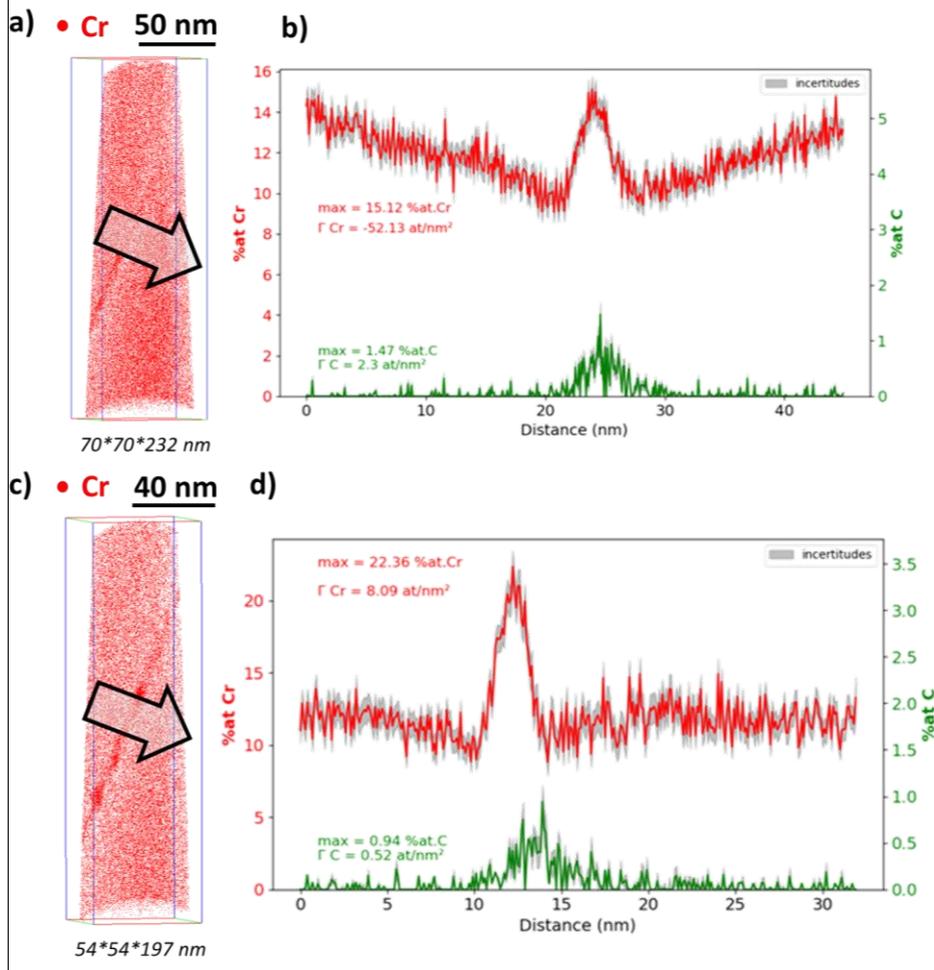


Figure 111 : a) et c) Reconstitutions des volumes de SAT contenant le joint de grains fortement désorienté $37^\circ[310](7-4-1)(5.10.2)$ irradié $Fe^{5+}5$ MeV à $450^\circ C$ pour une dose de 2 dpa, dans un alliage $Fe13\%at.Cr$, b) et d) profils de composition du chrome et du carbone au travers du joint de grains, volume d'échantillonnage : $30 \times 30 \times 45 \text{ nm}^3$ et $16 \times 22 \times 32 \text{ nm}^3$.

L'ensemble des résultats des deux analyses réalisées sur joints de grains fortement désorientés après irradiation sont repris dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Synthèse de la quantification de la ségrégation sur le joint de grains fortement désorienté $37^\circ[310](7-4-1)(5.10.2)$ à l'état irradié, dans un alliage $Fe13\%at.Cr$.

| N° pointe | %Cr max | Γ_{Cr} (at.nm ⁻²) | %C max | Γ_c (at.nm ⁻²) |
|-----------|------------------|--------------------------------------|-----------------|-----------------------------------|
| 1 | $15,12 \pm 0,64$ | -52,13 | $1,47 \pm 0,22$ | 2,3 |
| 2 | $22,36 \pm 1,14$ | 8,09 | $0,94 \pm 0,18$ | 0,52 |

Les deux profils réalisés au travers des joints de grains présentent des résultats très différents avec un profil en W plus ou moins marqué. Rappelons que les deux joints de grains contenus dans ces volumes présentent la plus grande différence d'orientation des normales au plan du joint de grains quantifié le long d'un même joint de grains (cf. Chapitre 3 & Annexe 1). Cette différence d'orientation des normales au plan est d'environ $6,7^\circ$ bien que l'axe et l'angle de désorientation soient identiques à $0,8^\circ$ près. Les variations de ségrégation après irradiation entre ces deux points peuvent s'expliquer par cette variation angulaire qui induit des différences de structure au sein des joints de grains. Les reconstitutions présentées sur la Figure 111 permettent de visualiser des hétérogénéités dans le plan des joints de grains. La répartition des atomes de chrome est très inhomogène. Le plan du joint de

grains d'un des deux volumes est présenté en Figure 112.a et témoigne de cette hétérogénéité de la distribution des atomes de chrome.

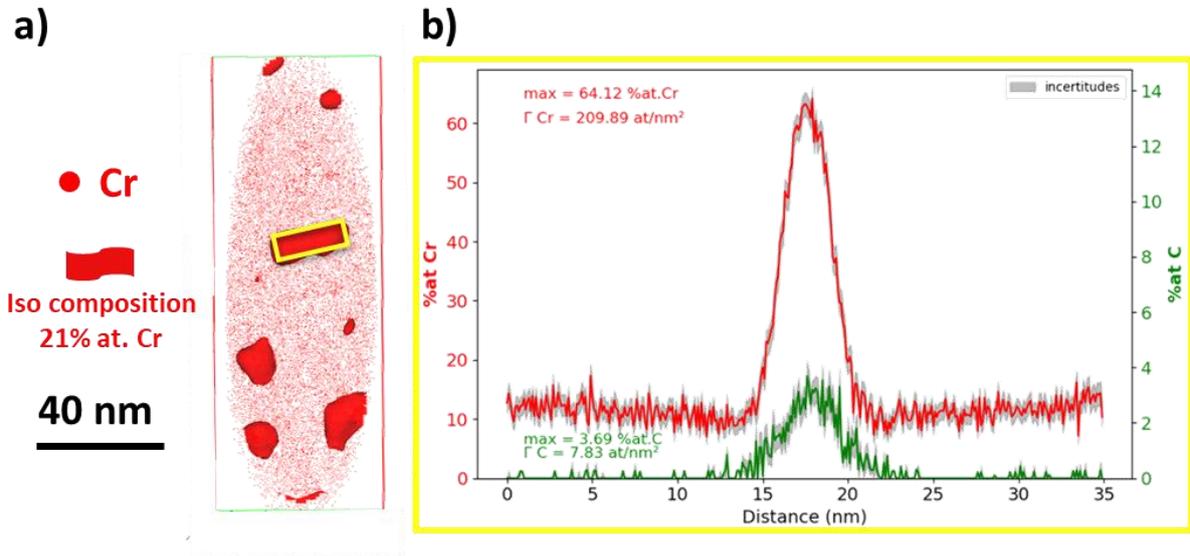


Figure 112 : a) atomes de chrome et iso-composition à 21%at Cr dans le plan du joint de grains $37^\circ[310](7-4-1)(5.10.2)$ irradié Fe^{5+5} MeV à $450^\circ C$ pour une dose de 2 dpa, dans un alliage $Fe_{13}at.Cr$, b) profil de composition du chrome et du carbone tracés perpendiculairement au joint de grains au travers d'une zone enrichie identifiée par l'iso-composition, volume d'échantillonnage : $16 \times 6 \times 35$ nm³.

Grâce à l'iso-composition, des profils traversant le joint de grains sur des zones enrichies ont été extraits des deux volumes analysés, un exemple de profil est présenté en Figure 112.b. Au total, 4 profils ont pu être obtenus, la composition moyenne en chrome atteint $(64,7 \pm 5,38)$ %at. et $(3,9 \pm 0,8)$ %at. de carbone. C'est la présence et la répartition de ces zones enrichies qui crée de tels écarts en termes de ségrégation dans les profils traversant les joints de grains en Figure 111.

Cette étude sur un joint de grains fortement désorienté irradié permet de mettre en évidence un profil en W avec une co-ségrégation du chrome et du carbone. Ces résultats sont en accord avec les auteurs de la littérature ayant travaillé sur la même famille de joint de grains [6,12,17,23,24]. Seul le rapport de Marquis et al. [25] présente des observations de SAT semblables. Un volume de SAT contenant un joint de grains issu d'un alliage Fe-15%Cr irradié aux ions à $300^\circ C$ (10 dpa) présente une hétérogénéité dans le plan sous la forme de précipité carrés identifiés comme étant des carbures. Dans notre cas, le rapport C/M est de 0,04 ce qui ne permet pas d'identifier clairement les zones enrichies comme des carbures. Cependant, ces zones pourraient être des germes de carbures induit par l'irradiation.

Bilan :

La ségrégation sur un joint de grains fortement désorienté après irradiation a été quantifiée dans cette sous-partie. Les échantillons sont tous issus de l'irradiation présentée au chapitre 2, réalisée à $450^\circ C$ pour une dose de 2 dpa à 300 nm sous la surface, là où sont prélevés les joints de grains. La structure du joint de grains est la suivante $37^\circ[310](7-4-1)(5.10.2)$. Les deux volumes analysés en SAT ont permis de mettre en évidence une ségrégation en chrome sous la forme d'un profil en W. Les niveaux de composition moyen en chrome au joint de grains est de 18,74 %at. avec un écart type de 5,12 % at. La mesure de l'excès de Gibbs en chrome témoigne de la différence de ségrégation en chrome entre les deux volumes avec $-52,13$ at.nm⁻² dans le premier cas et $8,09$ at.nm⁻² dans le seconde cas. Le carbone atteint en moyenne 1,2 % at. sur le joint de grains avec un écart de 0,37 %at. et un excès de Gibbs de $1,4$ at.nm⁻². De telles variations en chrome dans la quantification des excès de Gibbs peuvent s'expliquer

par la fluctuation d'orientation quantifiée au chapitre 3 entre les deux volumes analysés. Cette variation d'orientation, d'environ $6,7^\circ$ sur les normales au plan, induit une variation dans la structure du joint de grains. Des hétérogénéités de composition en chrome ont également été observées dans le plan des joints de grains à partir de la reconstruction en trois dimensions des volumes analysés. Plusieurs profils de composition traversant une zone enrichie présente une composition moyenne de $(64,7 \pm 5,38)$ %at de chrome et $(3,9 \pm 0,8)$ %at de carbone sur le joint de grains. A première vue, il se pourrait que ces objets soient des germes de carbures.

II. Joint de grains de coïncidence $\Sigma 3$

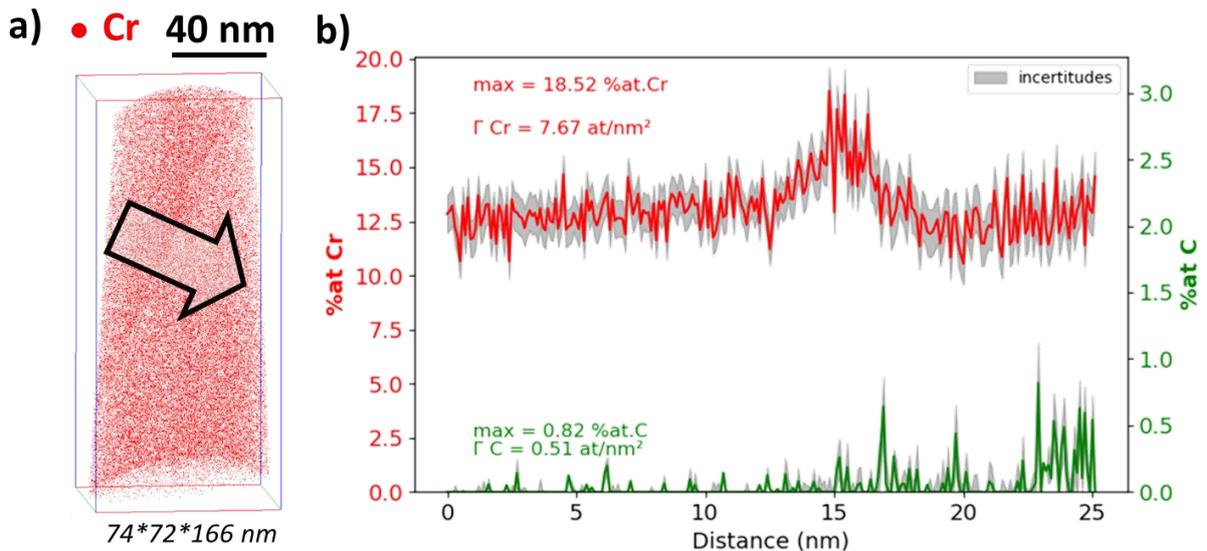
Parmi les joints de grains fortement désorientés, les joints de grains de coïncidence (Σ) sont des joints de grains « spéciaux » caractérisés par une structure périodique à l'image de la macle [1,2,19]. Dans cette partie, l'étude d'un joint de grains de coïncidence va permettre de compléter la précédente analyse en le comparant aux joints de grains fortement désorientés. Les joints de grains Σ étant connu pour leur plus faible énergie d'interface, la ségrégation en sera impactée. L'étude sera réalisée avant et après irradiation sur la même structure de joint de grains (cf. Chapitre 3). Un second joint de grains $\Sigma 3$ sera étudié dans les mêmes conditions, avant et après irradiation, afin de quantifier l'effet d'une variation des normales au plan. Pour les deux joints de grains $\Sigma 3$, des analyses réalisées en STEM-EDX viennent compléter les quantifications réalisées à la SAT.

1. Premier joint de grains $\Sigma 3$

Le premier joint de grains étudié sera noté « $\Sigma 3-1$ ». Comme dans les cas précédents, sa structure a été définie par EBSD et TKD à savoir $60^\circ[111](10.3.4)(-8.6.5)$. La composante de flexion est de 29° et la composante de torsion de 16° .

a. Joint de grains $\Sigma 3-1$ avant irradiation

Avant irradiation, deux échantillons contenant le joint de grains $\Sigma 3-1$ ont été analysés avec succès. Un exemple de profil de composition au travers du joint de grains est présenté en Figure 113.



L'ensemble des résultats sont repris dans le Tableau 16 concernant le joint de grains $\Sigma 3-1$ à l'état de réception.

Tableau 16 : Synthèse de la quantification de la ségrégation sur le joint de grains de coïncidence $\Sigma 3$ -1 $60^\circ[111](10.3.4)(-8.6.5)$, dans un alliage Fe13%at.Cr à l'état de réception.

| N° pointe | %Cr max | Γ_{Cr} (at.nm ⁻²) | %C max | Γ_C (at.nm ⁻²) |
|-----------|--------------|--------------------------------------|-------------|-----------------------------------|
| 1 | 18,52 ± 1,09 | 7,67 | 0,82 ± 0,31 | 0,51 |
| 2 | 18,05 ± 1,21 | 3,94 | 0,29 ± 0,05 | 0,05 |

A l'état de réception, les échantillons issus du joint de grains $\Sigma 3$ -1 présentent un faible niveau de ségrégation en chrome ainsi qu'en carbone. Sur le joint de grains la composition en chrome est en moyenne de 18,28 %at. et de 0,28 %at. en carbone.

L'observation de ce faible niveau de ségrégation est en accord avec les auteurs ayant également étudié spécifiquement le $\Sigma 3$ [5–8]. Le mode d'identification des joints de grains Σ n'étant pas toujours explicité dans les articles, il est possible que le critère de Brandon (cf. Chapitre 3) ait été employé dans le passé. Ce critère étant largement intégré dans les logiciels commerciaux, il peut induire de fausses identifications des joints de grains de coïncidence de bas indice. C'est pourquoi, il est nécessaire d'indiquer systématiquement le critère d'identification des joints de grains de coïncidence. Le joint de grains $\Sigma 3$ étant un joint de structure définis et connu pour son faible niveau énergétique favorisant la ségrégation.

Bilan :

L'étude sur le joint de grains $\Sigma 3$ -1 à l'état de réception a permis de mettre en évidence un faible niveau de ségrégation sur le plan du joint de grains. Aucune hétérogénéité chimique notable n'a été observée dans le plan du joint de grains. Ces analyses vont nous servir d'état de référence permettant de les comparer à l'état irradié.

b. Joint de grains $\Sigma 3$ -1 après irradiation

Cette partie est consacrée au joint de grains $\Sigma 3$ -1 dont la structure a été décrite précédemment mais cette fois-ci dans son état irradié, 2 dpa à 450°C (cf. Chapitre 2). Trois échantillons contenant ce joint de grains ont été analysés à la SAT. Afin de pouvoir être comparés avec d'autres techniques de caractérisation, tel que le MET, un profil « global » du joint de grains est présenté en Figure 114.

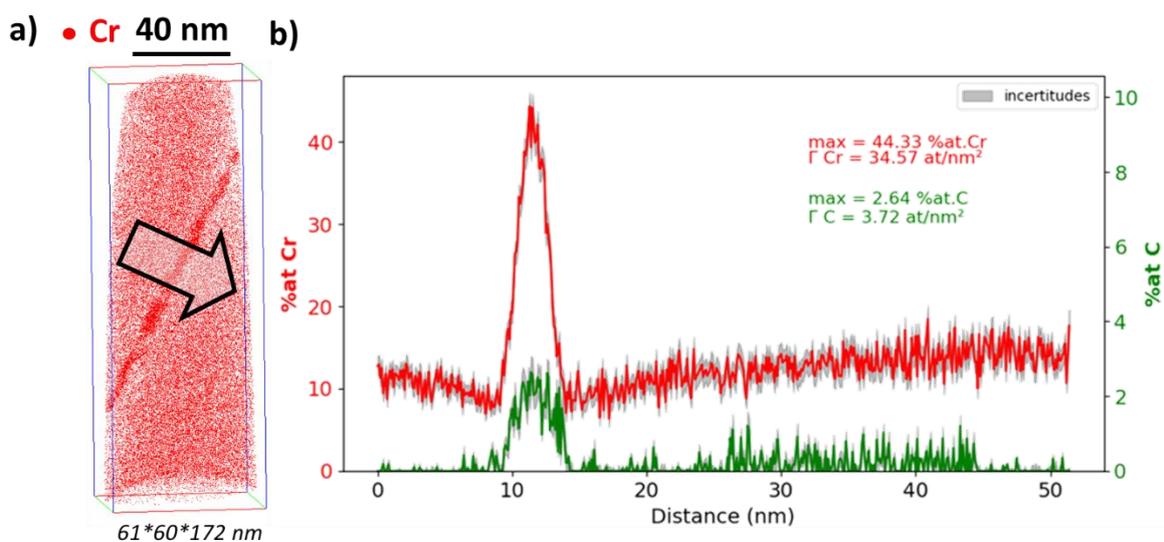


Figure 114 : a) Reconstruction d'un volume de SAT contenant le joint de grains $\Sigma 3$ -1 $60^\circ[111](10.3.4)(-8.6.5)$ irradié à 2dpa et 450°C dans un alliage Fe13%at.Cr, b) profil de composition du chrome et du carbone au travers du joint de grains, volume d'échantillonnage : 15x15x51 nm³.

L'ensemble des résultats des trois analyses réalisées sur le joint de coïncidence $\Sigma 3$ -1 après irradiation sont repris dans le Tableau 17 .

Tableau 17 : Synthèse de la quantification, en SAT, de la ségrégation sur le joint de grains $\Sigma 3$ -1 $60^\circ[111](10.3.4)(-8.6.5)$, dans un alliage Fe13%at.Cr irradié.

| N° pointe | %Cr max | Γ_{Cr} (at.nm ⁻²) | %C max | Γ_C (at.nm ⁻²) |
|-----------|--------------|--------------------------------------|-------------|-----------------------------------|
| 1 | 44,33 ± 2,64 | 34,57* | 2,64 ± 0,44 | 3,72 |
| 2 | 47,35 ± 2,64 | 44,95* | 3,80 ± 0,6 | 3,84 |
| 3 | 34,44 ± 1,49 | 43,43 | 2,51 ± 0,35 | 5,88 |

* : appauvrissement sous-évalué profil trop étroit

La Figure 114 permet de clairement visualiser le profil en W constitué d'un pic de composition sur le joint de grains et d'un appauvrissement en chrome, celle-ci pouvant atteindre $(6,36 \pm 1,01)$ %at.Cr aux abords du joint de grains. Une co-ségrégation chrome-carbone est visible avec des valeurs de $(44,33 \pm 1,67)$ %at.Cr et $(2,64 \pm 0,44)$ %at.C sur le joint de grains. Les excès de Gibbs sont de 34,57 at.nm⁻² pour le chrome et 3,72 at.nm⁻² pour le carbone. On peut également voir que le phénomène de ségrégation induite au joint de grains entraîne un gradient de composition en chrome sur plusieurs dizaines de nanomètres aux abords du joint de grains.

Comme évoqué dans l'introduction de ce chapitre, des lames minces ont été réalisées au FIB le long des deux joints de grains $\Sigma 3$. L'épaisseur des lames a été mesurée par EELS (cf. Chapitre 2). Une cartographie EELS permettant de mesurer l'épaisseur de la zone analysée est présentée en Figure 115. Grâce à ces mesures, l'épaisseur de la lame est estimée à 140 nm.

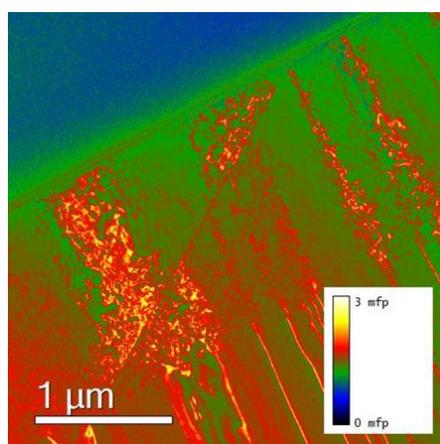


Figure 115 : Cartographie EELS permettant de mesurer l'épaisseur de la lame mince, $t/\lambda \approx 1.3$.

La cartographie EDX obtenue en MET dans les mêmes conditions, à 300 nm de profondeur soit 2 dpa, vient confirmer les observations réalisées à la SAT. Ces résultats sont présentés en Figure 116.

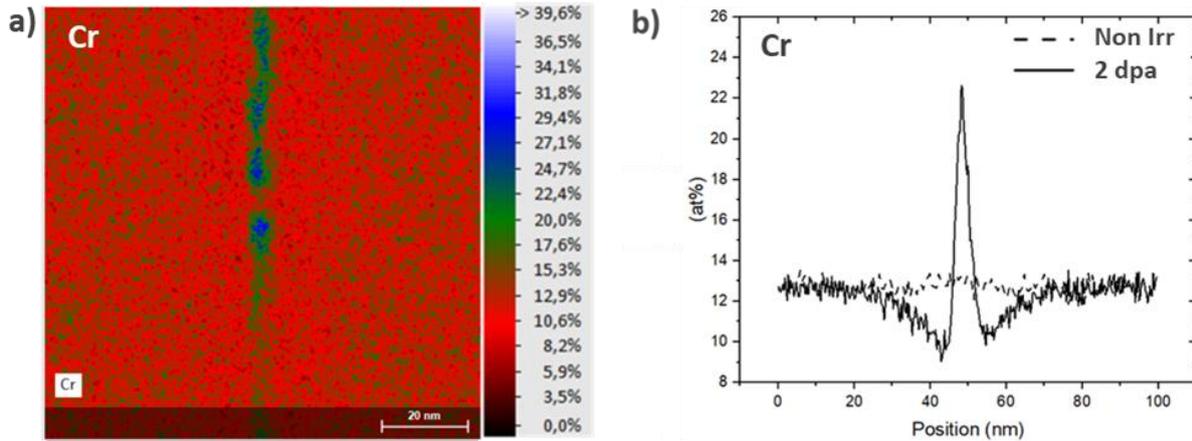


Figure 116 : a) Cartographie chimique du chrome obtenue par STEM-EDX ($100 \times 110 \text{ nm}^2$) au travers du joint de grains $\Sigma 3-1$ à 300 nm b) le profil de composition associé ainsi que le profil non irradié issu d'une cartographie réalisée hors de la zone de dommage, dans un alliage Fe-13%Cr irradié à 450°C.

Sur cette cartographie, le joint de grains est nettement discernable de la matrice avec un net enrichissement en chrome sur le joint de grains comme en témoignent les profils de composition. Le profil en W visible sur le profil de composition a une étendue d'environ 40 nm de part et d'autre du joint de grains, ce qui correspond aux résultats obtenus en SAT. Le pic de composition extrait du profil est d'environ 23 %at. en chrome sur le joint de grains. Cette différence de résultat entre STEM-EDX et SAT s'explique par le fait que la taille du faisceau électronique utilisé pour les analyses de STEM-EDX était égal à 1 nm, contre un pas de 0,1 nm sur les profils obtenus en SAT. Les pointés en STEM-EDX intègre donc un volume de matière plus important ce qui explique que le pic de composition en chrome perçu en STEM-EDX soit inférieur à la valeur extraite de l'analyse SAT. Toutefois, il est important de remarquer que la cartographie présentée en Figure 116 présente localement des zones fortement enrichies, environ 40 %at, illustrées par des pixels bleus, ce qui coïncide davantage avec les résultats de SAT. A contrario, le profil réalisé en STEM-EDX hors de la zone irradiée sur le joint de grains ne permet pas de discerner une quelconque ségrégation à l'état de réception, là où la SAT permet de quantifier une ségrégation en chrome sur quelques nanomètres.

Ces résultats mettent en évidence la complémentarité entre les analyses de STEM-EDX et de SAT. La SAT permet une analyse très locale de la teneur en Cr tandis que le STEM-EDX intègre un plus grand volume analysé et permet d'accroître la statistique.

Des mesures réalisées plus proches de la surface permettent de confirmer une ségrégation hétérogène le long du joint de grains. Toutefois, les défauts d'irradiation générés trop proches de la surface ont diffusé jusqu'à cette dernière afin de s'annihiler. Cet effet de la surface jouant le rôle de puits de défaut est observable en Figure 117. Connus de la littérature, on estime que cet effet peut se produire sur une centaine de nanomètres sous la surface [26–28].

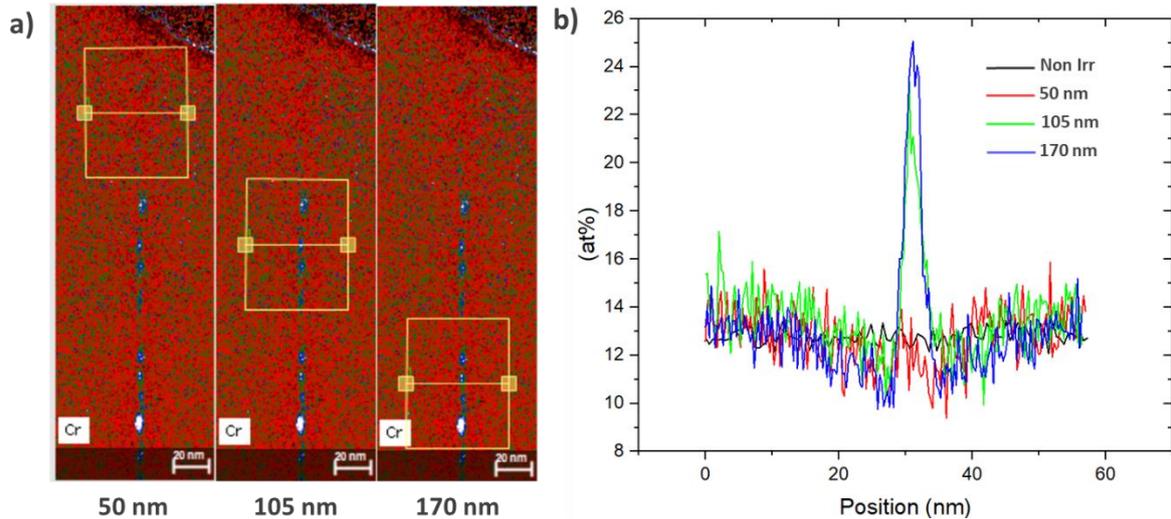


Figure 117 : a) Cartographies EDX du chrome sur des zones proches de la surface, 50, 106 et 171 nm ainsi que b) les profils associés au travers du joint de grains $\Sigma 3-1$ après irradiation aux ions Fe^{5+} à $450^{\circ}C$ sur un alliage Fe-13%Cr.

Jusqu'à une profondeur d'environ 90 nm sous la surface, le joint de grains ne présente pas de ségrégation d'après la cartographie présentée en Figure 117.a. Ce qui vient confirmer l'effet de la surface comme puits de défaut. Cette valeur est en accord avec les profils de composition réalisés à différentes profondeurs le long du joint de grains (Figure 117.b). En effet le profil à 50 nm (en rouge) ne présente pas de ségrégation marquée contrairement au profil extrait à 105 nm (vert) où le profil en W est déjà visible. A une profondeur plus importante, la dose augmente, la ségrégation est davantage marquée à 170 nm. Notons tout de même que dès 50 nm sous la surface, une déplétion de part et d'autre du joint de grain est visible. Bien que des discontinuités soient visibles dans le joint de grains en MET, il est difficile de les caractériser finement avec cette technique.

L'étude des hétérogénéités le long du joint de grains, dans la zone d'intérêt des 300 nm sous la surface, a donc fait l'objet d'un travail approfondi en SAT bénéficiant de la répartition en trois dimensions des atomes dans le plan du joint de grains. Une illustration de ces hétérogénéités est présentée en Figure 118. Une iso-composition fixée à 21 %at. Cr permet de clairement visualiser les zones enrichies réparties sur toute la surface de joint de grains analysé.

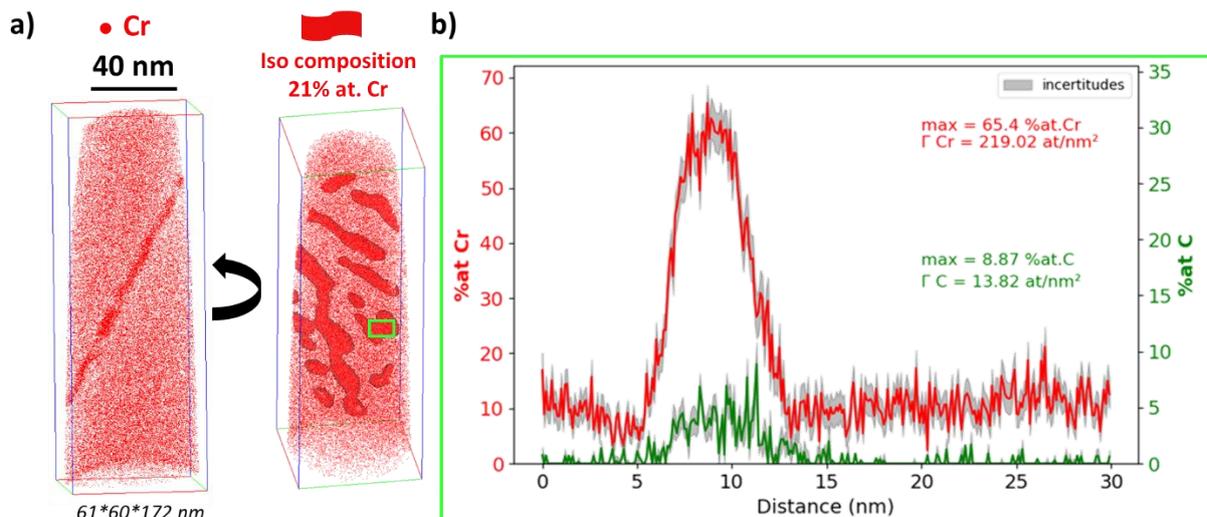


Figure 118 : a) Reconstruction du joint de grains $\Sigma 3-1$ $60^{\circ}[111](10.3.4)(-8.6.5)$ irradié (2 dpa et $450^{\circ}C$) illustrant la répartition des atomes de chrome ainsi qu'une iso-composition à 21%at.Cr, dans un alliage Fe13%at.Cr, b) profil de composition au travers d'une zone enrichie indiquée par un rectangle vert sur la reconstruction, volume d'échantillonnage : $6 \times 6 \times 30$ nm³.

Un profil de composition obtenu au travers d'une zone enrichie, perpendiculairement au joint de grain, est présenté en Figure 118.b. Dans cette zone, la composition en chrome atteint $(65,4 \pm 3,36)$ %at. et $(8,87 \pm 1,93)$ %at. pour le carbone. Ces zones d'enrichissement locales dans le plan du joint de grains sont visibles dans chacune des trois pointes analysées. Des profils de composition ont été réalisés dans chacune des pointes dans différentes zones enrichies afin d'avoir la composition moyenne de ces objets. Les résultats sont présentés sur l'histogramme de la Figure 119.

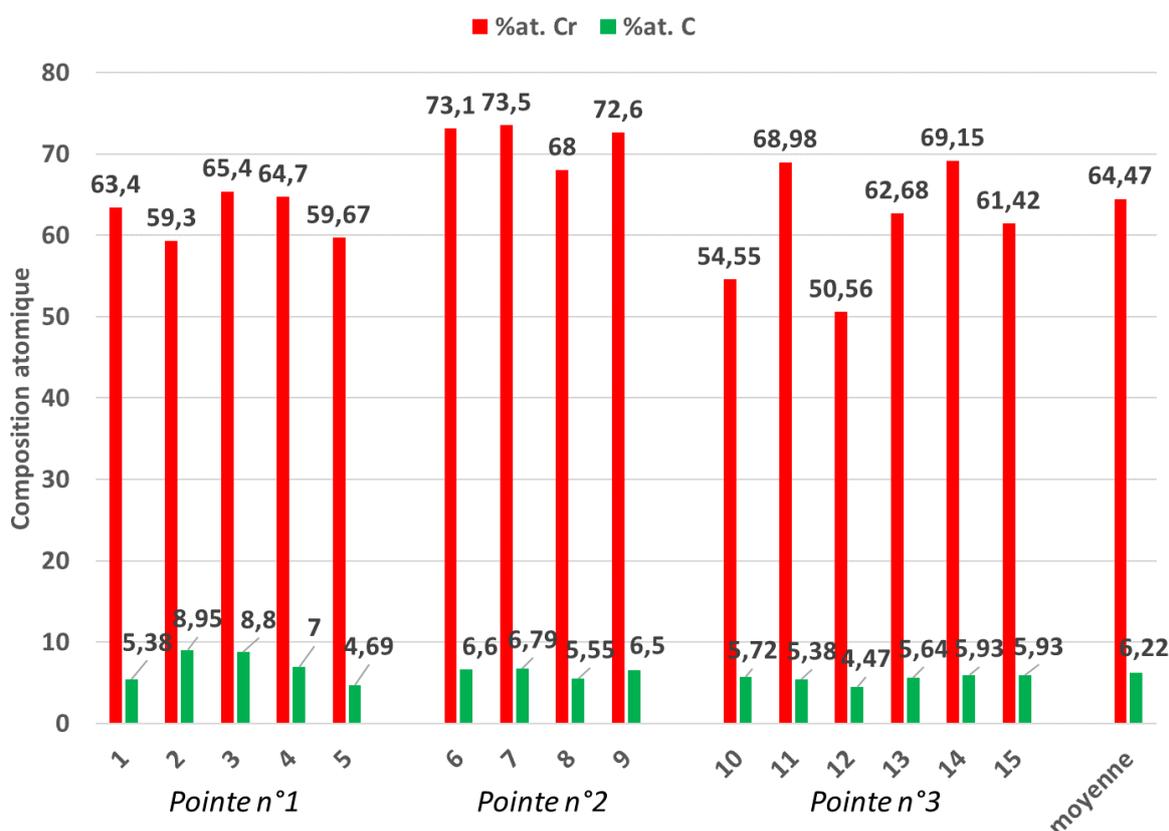


Figure 119 : Synthèse de l'ensemble des profils de composition réalisés dans les zones enrichies des joints de grains $\Sigma 3-1$, dans un alliage Fe13%at.Cr à l'état irradié.

L'ensemble de ces profils permet d'évaluer la composition à cœur de ces zones enrichies dans le plan du joint de grains $\Sigma 3-1$ irradié. La composition moyenne est de $(64,47 \pm 6,72)$ %at. Cr et $(6,22 \pm 1,29)$ %at.C (le reste étant du fer). La composition en carbone est trop élevée pour former de la phase α' et trop faible pour être un carbure à l'équilibre [29]. En l'état actuel, la structure de ces objets reste inconnue. Certains auteurs de la littérature ont identifié de tels objets comme étant des carbures [6,25], en comparant la composition des carbures connus de la littérature à la composition de ces objets. Les rapports carbone métal (C/M) des carbures connus de la littérature sont présentés dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Rapport carbone-métal (C/M) des carbures identifiés dans la littérature [29].

| Carbure | Rapport C/M |
|-------------|-------------|
| $M_{23}C_6$ | 0,26 |
| M_3C | 0,33 |
| M_7C_3 | 0,43 |
| M_3C_2 | 0,67 |

Si l'on considère la composition moyenne à cœur des objets présents dans le joint de grains $\Sigma 3-1$, le rapport C/M est de 0,06 ce qui est très loin des valeurs stœchiométriques des carbures connus de la littérature. Ces objets pourraient être des germes de carbures induits par l'irradiation comme vu dans le joint fortement désorienté.

Afin d'avoir une estimation de la proportion de ces objets dans le plan du joint de grains. Un traitement d'image a été réalisé à partir des iso-compositions afin d'obtenir une densité surfacique de zones enrichies au-delà du seuil de l'iso-composition. La distribution de fréquence de la concentration en chrome, calculée à partir de volumes contenant 100 atomes, dans une pointe non irradiée ne contenant pas de joint de grains est présentée en Figure 120. Cette distribution va nous permettre de fixer le seuil de l'iso-composition. L'histogramme en trait plein représente la distribution expérimentale et la ligne en pointillés représente la distribution binomiale qui permet de juger de la répartition aléatoire de la composition en chrome au sein du volume. Les distributions étant très proches, le chrome est donc distribué aléatoirement dans le volume à l'état de réception. L'iso-composition a été fixée à 21 %at. de chrome qui représente la limite supérieure des fluctuations de composition de la matrice. Tout volume ayant une valeur supérieure au seuil de l'iso-composition représente un écart à la composition de la matrice.

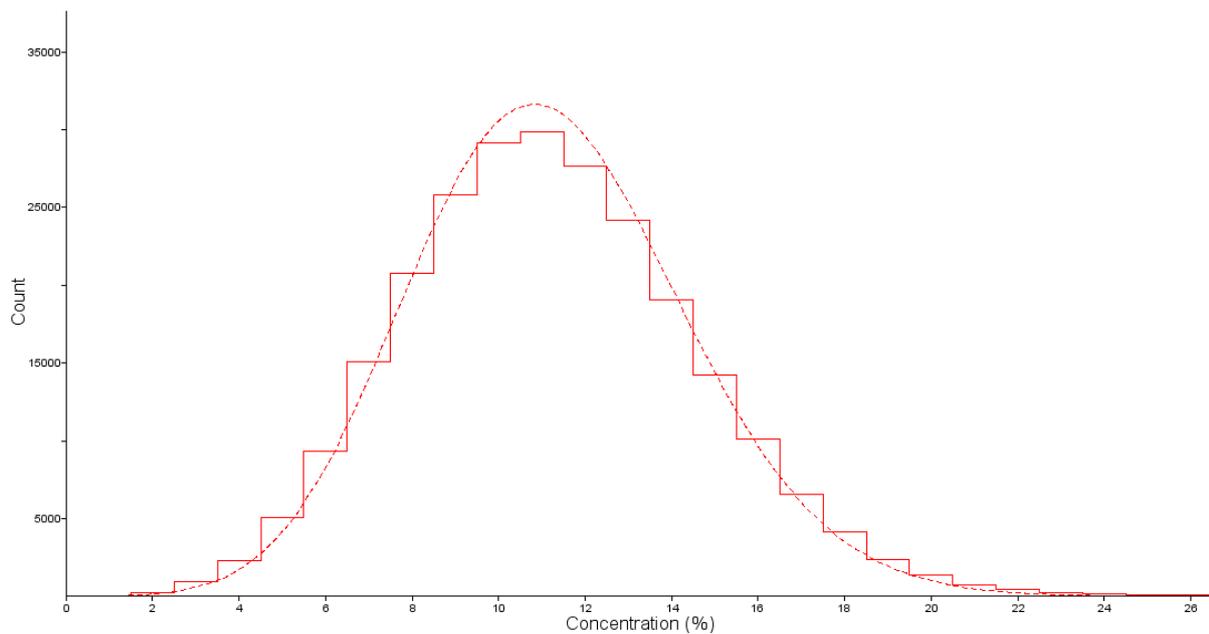


Figure 120 : Répartition en fréquence des atomes de chrome dans la matrice de l'alliage Fe-13%Cr, analyse réalisée à partir d'un échantillon non irradié ne contenant pas de joint de grains sur environ 30 millions d'atomes.

Les résultats issus du traitement d'images sont présentés en Figure 121 pour les trois joints de grains $\Sigma 3$ -1 irradié.

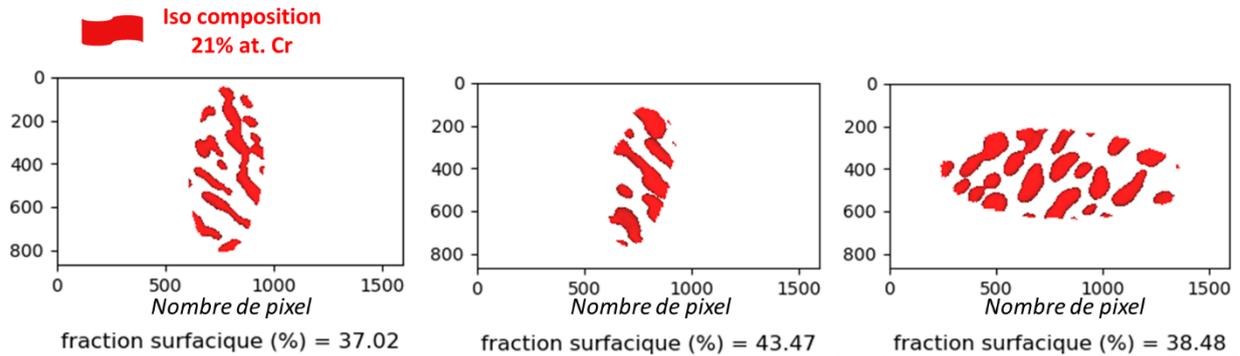


Figure 121 : Évaluation de la fraction surfacique de recouvrement des zones enrichies en chrome à partir du seuil de l'iso-composition à 21% atomique, sur les trois joints de grains $\Sigma 3$ -1, dans un alliage Fe13%at.Cr irradié.

La fraction surfacique de recouvrement des zones enrichies sur le joint de grains dont la composition est supérieure à 21 %at. de chrome est de 39,66 % avec un écart type de 3,38 %. Ces résultats seront comparés et discutés dans la partie consacrée au joint de grains $\Sigma 3$ -2 irradié.

A titre de comparaison, un profil au travers du joint de grains dans une zone dont la composition en chrome est en dessous du seuil de 21 %at. est présenté en Figure 122.

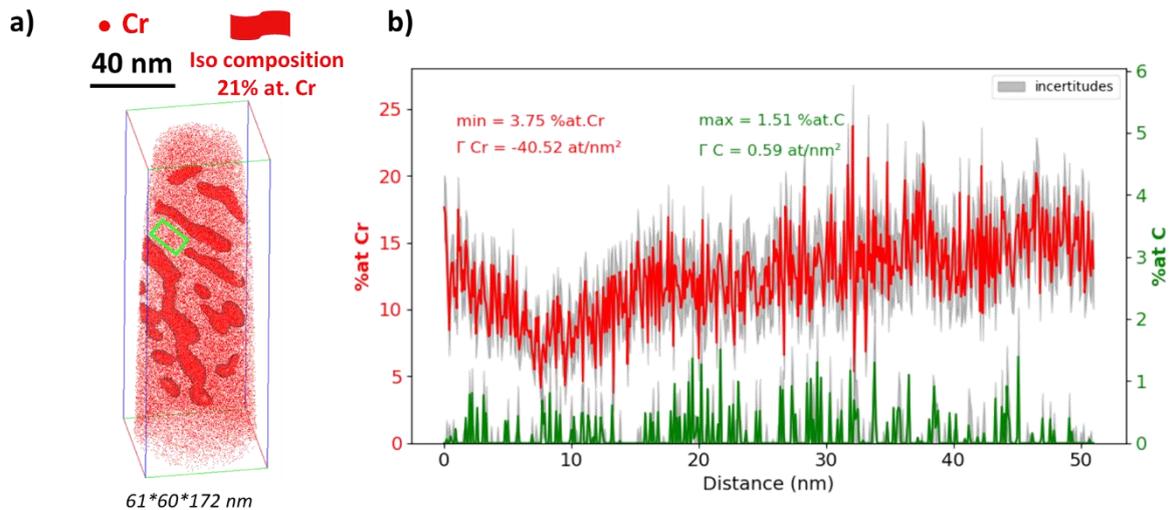


Figure 122 : a) Reconstruction du joint de grains $\Sigma 3$ -1 $60^\circ[111](10.3.4)(-8.6.5)$ irradié (2 dpa et 450°C) illustrant la répartition des atomes de chrome et une iso-composition à 21%at.Cr, dans un alliage Fe13%at.Cr, b) profil de composition au travers d'une zone sous le seuil de 21% at. (en vert, $V=11 \times 7 \times 50 \text{ nm}^3$).

Un appauvrissement du joint de grains en chrome est visible entre les zones riches en Cr et C. Sur ce profil, la composition en chrome atteint un minimum de $(3,75 \pm 1,31) \text{ %at.}$ sur le plan du joint de grains. La concentration en carbone fluctue le long du profil sans avoir une tendance marquée. Ces observations sont caractéristiques des autres zones appauvries en Cr quelle que soit la pointe concernée.

Afin de rendre compte de la fluctuation de la composition dans le joint de grains, un profil a été réalisé dans le plan du joint de grains au travers de plusieurs zones enrichies, voir Figure 123.

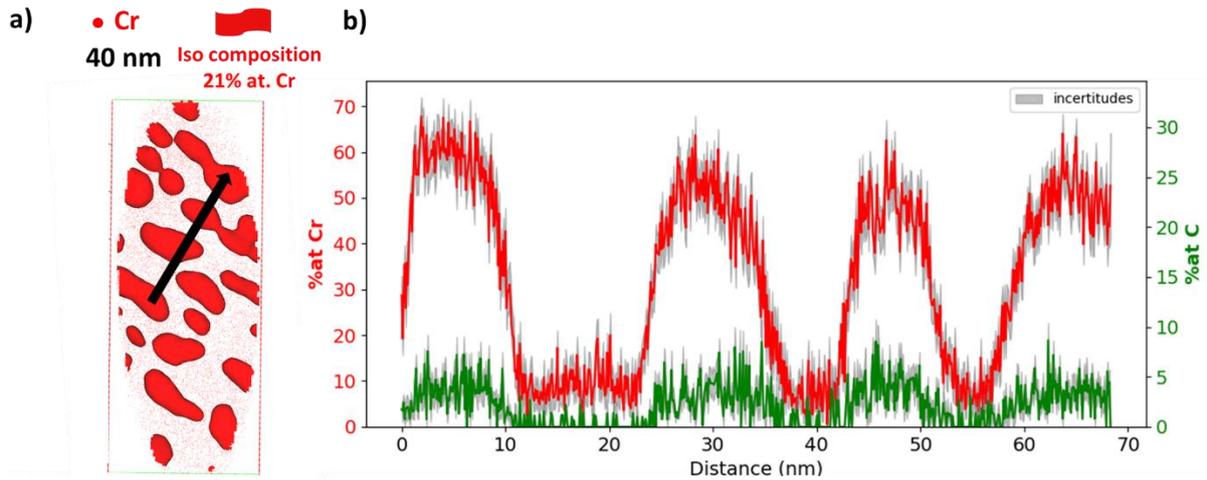


Figure 123 : a) Illustration du plan du joint de grains $\Sigma 3-1$ $60^\circ[111](10.3.4)(-8.6.5)$ irradié illustrant la répartition des atomes de chrome et une iso-composition à 21%at.Cr, dans un alliage Fe13%at.Cr, b) profil de composition du chrome et du carbone dans le plan du joint de grains (flèche noire : $7 \times 4 \times 68$ nm³).

On observe des variations de concentration en Cr abruptes, avec dans certains cas l'existence d'un plateau de concentration en Cr. Des moyennes de composition en chrome ont été calculées sur les intervalles des zones appauvries mettant en évidence un plateau de composition autour de 8 %at. dans les trois pointes.

Bilan :

La SII sur le joint de grains $\Sigma 3-1$ $60^\circ[111](10.3.4)(-8.6.5)$ engendre une répartition complexe des atomes de chrome et de carbone. Un profil en W est visible au travers du joint de grains avec un fort enrichissement en chrome et en carbone sur le plan du joint de grains et une déplétion en chrome de part et d'autre de ce dernier. Mais, la distribution du Cr et du C dans le plan du joint est hétérogène. Le plan du joint de grains est ainsi composé de zones enrichies en chrome et en carbone dont la composition moyenne est de $(64,47 \pm 6,72)$ %at. Cr et $(6,22 \pm 1,29)$ %at.C. La nature de ces objets reste incertaine. Afin d'obtenir un ordre d'idée de la population de ces objets, une analyse d'image a permis de mesurer un recouvrement surfacique de près de 39,66 % en moyenne. Entre ces zones enrichies se trouvent des zones appauvries en chrome présentant une composition inférieure à celle de la matrice de l'alliage Fe-13%Cr. Les profils réalisés dans le plan du joint de grains mettent en évidence un palier de composition autour des 8 %at. entre les zones enrichies. Cette hétérogénéité très marquée n'a jamais été observée auparavant dans la littérature.

Le Tableau 19 synthétise les résultats des quantifications moyennées sur les différentes pointes pour les états avant et après irradiation du joint de grains $\Sigma 3-1$.

Tableau 19 : Quantification des ségrégations avant et après irradiation sur un même joint de grains $\Sigma 3-1$, dans un alliage Fe13%at.Cr.

| | Teneur max. en Cr (%at) moyennée sur les 3 pointes | Teneur max. en C (%at) moyennée sur les 3 pointes | Excès de Gibbs (at.nm ⁻²) moyen en Cr | Excès de Gibbs (at.nm ⁻²) moyen en C |
|-------------------|--|---|---|--|
| Avant irradiation | 18,28 | 0,55 | 5,8 | 0,28 |
| Après irradiation | 42,6 | 2,98 | 40,98 | 4,48 |

Après irradiation, les compositions de chrome et de carbone ont nettement augmenté comme le montrent les teneurs maximales moyennées sur les trois points ainsi que les excès de Gibbs. Malgré une forte hétérogénéité dans le plan des joints de grains irradiés, la tendance est à l'enrichissement d'un point de vue général. L'irradiation a pour effet de créer un profil en W marqué en chrome ainsi qu'un enrichissement en carbone sur le joint de grains. Ces résultats sont en accord avec la littérature [5,6,25] bien qu'aucune mention n'ait été faite sur l'hétérogénéité dans le plan du joint de grains $\Sigma 3$.

2. Second joint de grains $\Sigma 3$

L'étude d'un second joint de grains de coïncidence $\Sigma 3$ va permettre de quantifier l'effet d'une variation des normales au plan. Ces deux degrés de liberté (n_1 et n_2) sont les seules caractéristiques qui diffèrent entre les deux joints de grains $\Sigma 3$ dans leur état initial et irradié.

Le second joint de grains étudié sera noté « $\Sigma 3-2$ ». Il est défini comme $60^\circ[111](5.1.3)(-4.-5.2)$. La composante de flexion est de 40° et la composante de torsion de 13° . Dans la synthèse, une comparaison sera faite avec le joint de grains $\Sigma 3-1$, défini comme $60^\circ[111](10.3.4)(-8.6.5)$.

a. Joint de grains $\Sigma 3-2$ avant irradiation

Avant irradiation, trois échantillons contenant le joint de grains $\Sigma 3-2$ ont été analysés avec succès. Un exemple de profil au travers du joint de grains est présenté en Figure 124.

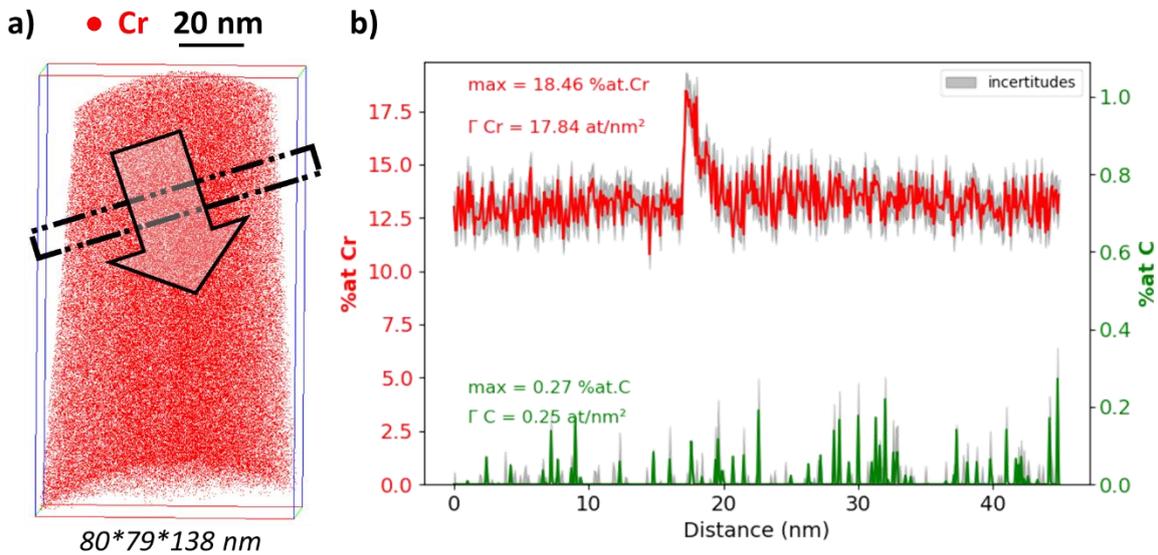


Figure 124 : a) Reconstruction d'un volume de SAT contenant le joint de grains $\Sigma 3-2$ $60^\circ[111](5.1.3)(-4.-5.2)$, dans un alliage Fe13%at.Cr à l'état de réception, b) profil de composition du chrome et du carbone au travers du joint de grains, volume d'échantillonnage : $25 \times 25 \times 45 \text{ nm}^3$.

L'ensemble des résultats sont repris dans le Tableau 20 concernant le joint de grains $\Sigma 3-2$ à l'état de réception.

Tableau 20 : Synthèse de la quantification de la ségrégation sur le joint de grains de coïncidence $\Sigma 3-2$ $60^\circ[111](5.1.3)(-4.-5.2)$ dans un alliage Fe13%at.Cr à l'état de réception.

| N° pointe | %Cr max | $\Gamma_{\text{Cr}} (\text{at.nm}^{-2})$ | %C max | $\Gamma_{\text{C}} (\text{at.nm}^{-2})$ |
|-----------|------------------|--|-----------------|---|
| 1 | $18,46 \pm 0,88$ | 17,84 | $0,18 \pm 0,10$ | 0,25 |
| 2 | $22,84 \pm 2,47$ | -0,04 | $0,40 \pm 0,23$ | -0,08 |
| 3 | $26,59 \pm 3,36$ | 10,86 | - | $0,02^3$ |

³ Bien que n'ayant pas pu mesurer un pic de composition au joint de grains, la mesure de l'excès de Gibbs utilise des profils cumulés plus sensible aux variations de composition

A l'état de réception, les échantillons issus du joint de grains $\Sigma 3-2$ présentent un faible niveau de ségrégation en chrome ainsi qu'en carbone. Sur le joint de grains la composition en chrome est en moyenne de 22,63 %at. et de 0,19 %at. en carbone. Ces résultats sont en bon accord avec le joint de grains $\Sigma 3-1$ présenté précédemment (20,0 %at.Cr et de 1,06 %at.C).

Sur l'un des volumes reconstruit, du joint de grains $\Sigma 3-2$ à l'état de réception, figure une dislocation dans le plan du joint de grains comme l'illustre la Figure 125. Un profil de composition a été réalisé au travers de cette dislocation.

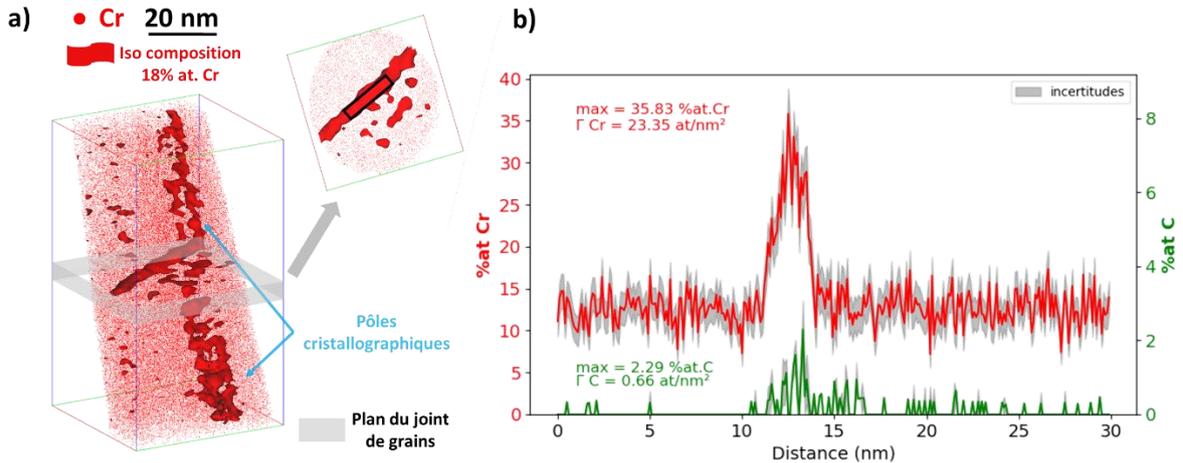


Figure 125 : a) Position des atomes de Cr et iso-composition à 18 %at.Cr sur joint de grains $\Sigma 3-2$ $60^\circ[111](5.1.3)(-4.-5.2)$ à l'état de réception contenant une dislocation dans le plan du joint de grains, dans un alliage Fe13%at.Cr, b) profil de composition du chrome et du carbone au travers de la dislocation présente dans le plan du joint de grains, volume d'échantillonnage : $20 \times 4 \times 30 \text{ nm}^3$.

Un enrichissement en solutés associé à cette dislocation est visible avec une composition de $(35,83 \pm 3,01) \text{ %at.}$ de chrome et $(2,29 \pm 0,79) \text{ %at.}$ de carbone.

Bilan :

L'étude sur le joint de grains $\Sigma 3-2$ à l'état de réception a permis de confirmer le faible niveau de ségrégation sur le plan du joint de grains. La seule hétérogénéité visible sur ces joints de grains est la présence d'une ligne de dislocation dans le plan engendrant un enrichissement en solutés en son cœur. Ces analyses vont servir d'état de référence permettant la comparaison avec l'état irradié.

b. Joint de grains $\Sigma 3-2$ après irradiation

Le joint de grains $\Sigma 3-2$ à l'état irradié, 2 dpa à 450°C fera l'objet de cette partie. Trois échantillons contenant ce joint de grains ont été analysés avec succès à la SAT. Un profil « global » du joint de grains est présenté en Figure 126.

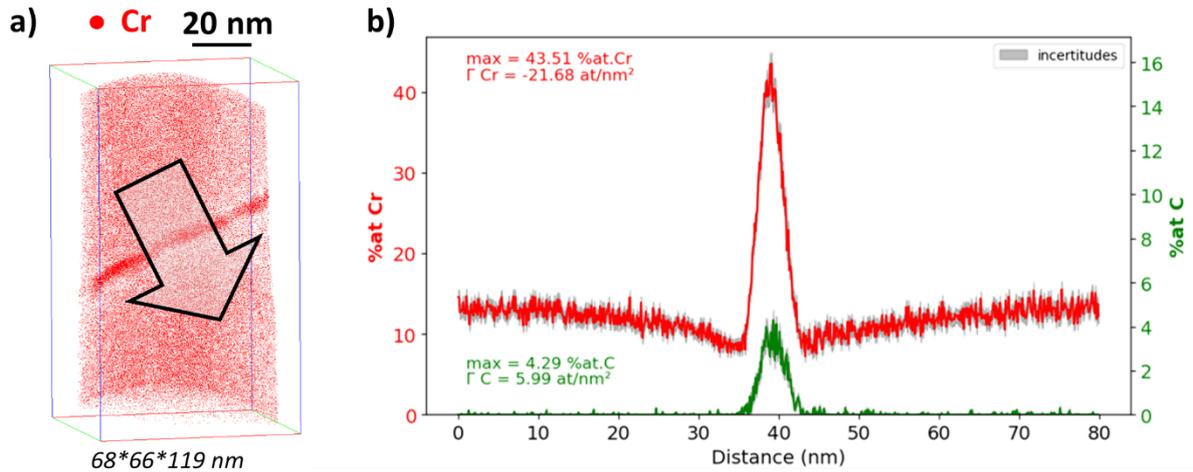


Figure 126 : a) Reconstruction d'un volume de SAT contenant le joint de grains $\Sigma 3-2 \ 60^\circ[111](-4.-5.2)$, dans un alliage Fe13%at.Cr irradié, b) profil de composition du chrome et du carbone au travers du joint de grains, volume d'échantillonnage : 15x25x78 nm³.

L'ensemble des résultats des trois analyses réalisées sur joints de coïncidence $\Sigma 3-2$ après irradiation sont repris dans le Tableau 21.

Tableau 21 : Synthèse de la quantification de la ségrégation sur le joint de grains $\Sigma 3-2 \ 60^\circ[111](-4.-5.2)$, dans un alliage Fe13%at.Cr irradié.

| N° pointe | %Cr max | $\Gamma_{Cr} \text{ (at.nm}^{-2}\text{)}$ | %C max | $\Gamma_C \text{ (at.nm}^{-2}\text{)}$ |
|-----------|--------------|---|-------------|--|
| 1 | 43,51 ± 1,41 | -21,68 | 4,29 ± 0,47 | 5,99 |
| 2 | 43,0 ± 1,95 | -28,93 | 5,66 ± 0,68 | 9,47 |
| 3 | 34,75 ± 1,92 | -39,38 | 3,33 ± 0,55 | 4,27 |

Comme sur le précédent joint de grains $\Sigma 3$, un profil en W est visible suite à l'irradiation. Une co-ségrégation chrome-carbone est visible avec des valeurs de $(40,42 \pm 4,92) \text{ %at.Cr}$ et $(4,42 \pm 1,17) \text{ %at.C}$ en moyenne sur le joint de grains. Les excès de Gibbs sont de $-30,0 \text{ at.nm}^{-2}$ pour le chrome et $6,6 \text{ at.nm}^{-2}$ pour le carbone en moyenne. On peut également voir que le phénomène de ségrégation induite entraîne un gradient de composition en chrome sur environ 30 nm de chaque côté du joint de grains. La cartographie chimique du chrome obtenue en STEM-EDX à 300 nm vient confirmer ces observations de la même manière que pour le joint de grains $\Sigma 3-1$. La lame FIB présente également une épaisseur de l'ordre de 140 nm. Ces résultats sont présentés en Figure 127. La cartographie EDX du chrome et le profil de composition associé viennent confirmer la ségrégation en chrome sous la forme d'un profil en W s'étendant sur plusieurs dizaines de nanomètres.

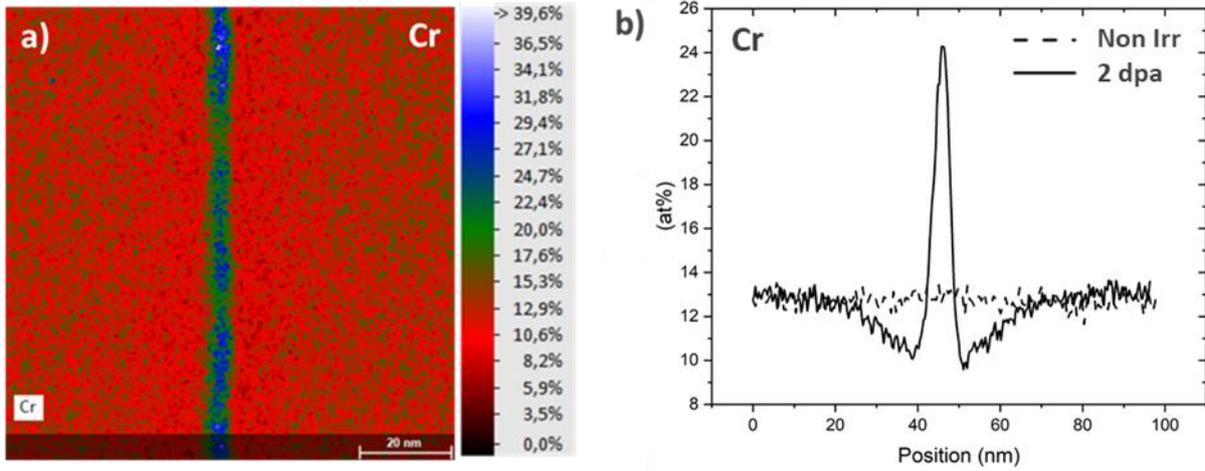


Figure 127 : Cartographie chimique du chrome obtenue en STEM-EDX ($100 \times 100 \text{ nm}^2$) au travers du joint de grains $\Sigma 3-2$ à 300 nm b) le profil de composition associé, le profil non irradié est issu d'une cartographie hors de la zone de dommage, dans un alliage Fe-13%Cr irradié à 450°C.

Comme mentionné ci-dessus, des hétérogénéités de composition en chrome sont visibles le long du joint de grains. Cette observation se confirme tout le long du joint de grains dans la zone irradiée comme en témoignent les différentes cartographies EDX prises le long du joint de grains à différentes profondeurs.

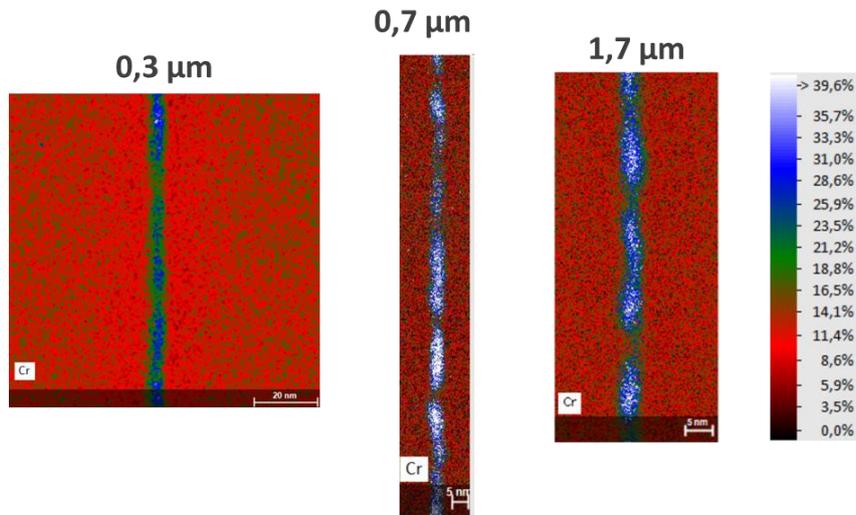


Figure 128 : Cartographies EDX du chrome le long du joint de grains présentant des hétérogénéités de composition dans la zone irradiée aux ions Fe^{5+} à 450°C dans un alliage Fe-13%at.Cr.

La répartition des espèces chimiques dans le plan du joint de grains est hétérogène comme sur le joint de grains $\Sigma 3-1$ irradié. Cette hétérogénéité est visible dans chacune des trois pointes analysées. Des profils de composition ont été réalisés en SAT dans chacune des pointes dans différentes zones enrichies afin d'avoir la composition moyenne de ces objets. Les résultats sont présentés en Figure 129.

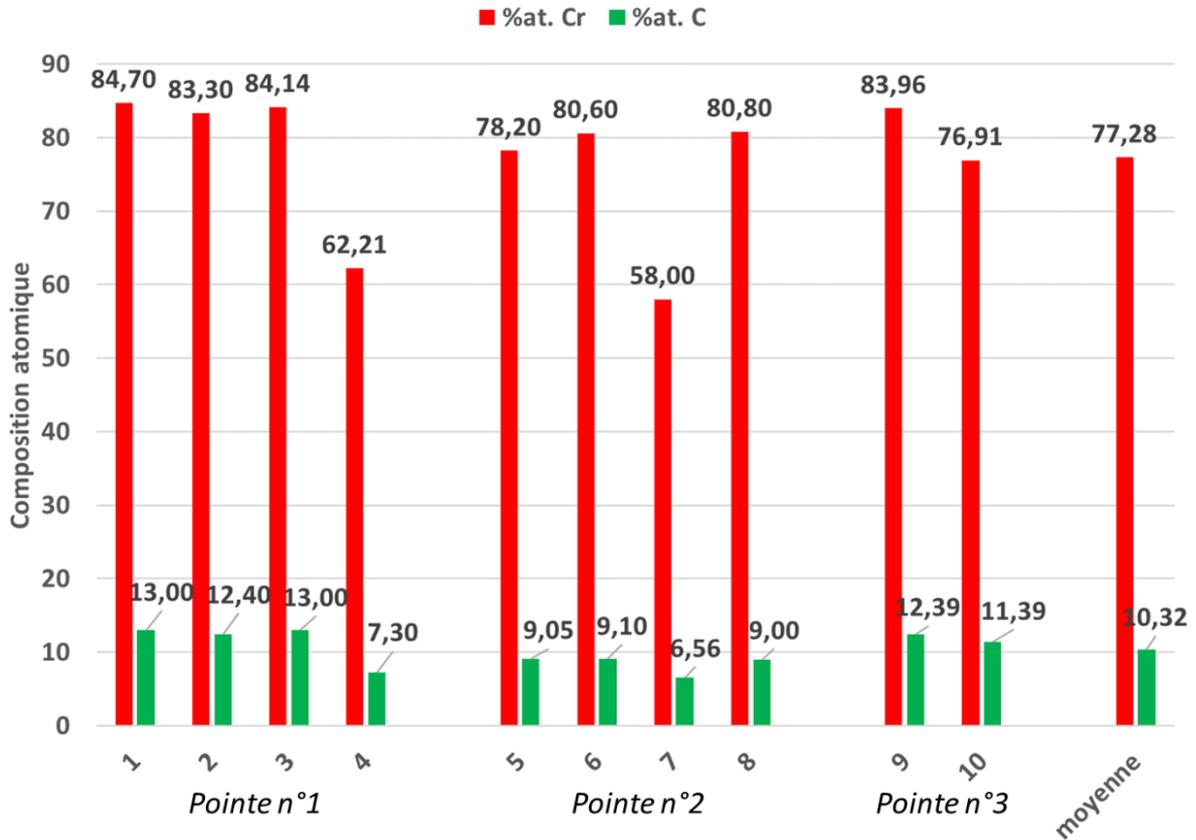


Figure 129 : Synthèse de l'ensemble des profils de composition réalisés dans les zones enrichies des joints de grains $\Sigma 3-2$ à l'état irradié, dans un alliage Fe13%at.Cr.

La composition moyenne de ces objets est de $(77,28 \pm 9,46)$ %at. Cr et $(10,32 \pm 2,41)$ %at.C. Le rapport C/M est cette fois de 0,10. Il est donc dans le cas du $\Sigma 3-2$ plus élevé que pour le $\Sigma 3-1$, pour rappel dans le $\Sigma 3-1$ la composition moyenne des objets présente un rapport de 0,06. L'hypothèse la plus probable reste la formation de germe de carbure pouvant aboutir à un carbure de type $M_{23}C_6$.

La densité surfacique de zones enrichies au-delà du seuil de l'iso-composition fixé à 21 %at. de chrome est donnée en Figure 130 pour les trois joints de grains $\Sigma 3-2$.

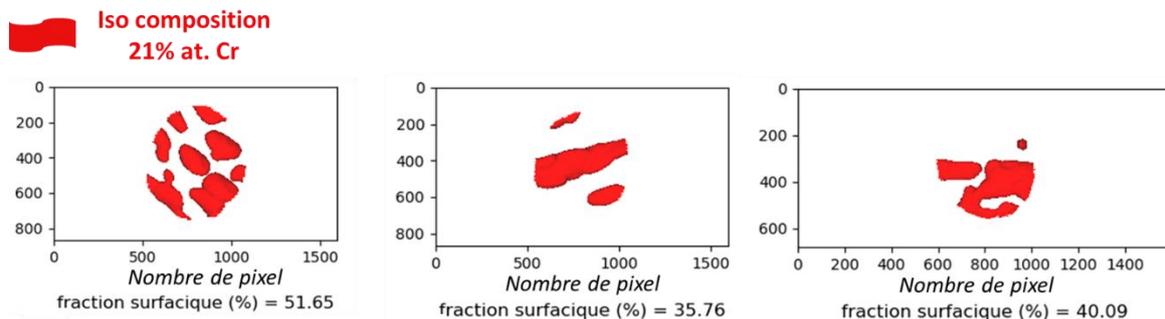


Figure 130 : Evaluation de la fraction surfacique de recouvrement des zones enrichies en chrome à partir du seuil de l'iso-composition à 21% atomique, sur les trois joints de grains $\Sigma 3-2$ irradiés, issus d'un alliage Fe13%at.Cr.

La fraction surfacique de recouvrement des zones enrichies à plus de 21 % atomique de chrome est de 42,5 % avec un écart type de 8,21 %. Alors que la morphologie des zones enrichies dans le joint de grains $\Sigma 3-1$ semblait identique d'une pointe à l'autre, présentant des objets sous la forme de globule et des fractions surfaciques proches : 39,66 % avec un écart type de 3,38 %. Dans le cas du joint de grains $\Sigma 3-2$ la morphologie des objets n'est pas régulière d'une pointe à l'autre passant de globule à

lamelles enrichies. De plus, dans ce second cas, les fractions surfaciques sont davantage étalées avec un écart type plus important, 8,21 %. D'un point de vue critique, ces analyses d'images sont réalisées sur de petites surfaces avec un petit nombre d'objets pour chaque cas. La représentativité de ces résultats peut être mise en doute par le manque de statistique.

A titre de comparaison avec la zone enrichie en soluté, un profil au travers du joint de grains dans une zone dont la composition en chrome est en dessous du seuil de 21 %at. est présenté en Figure 131.

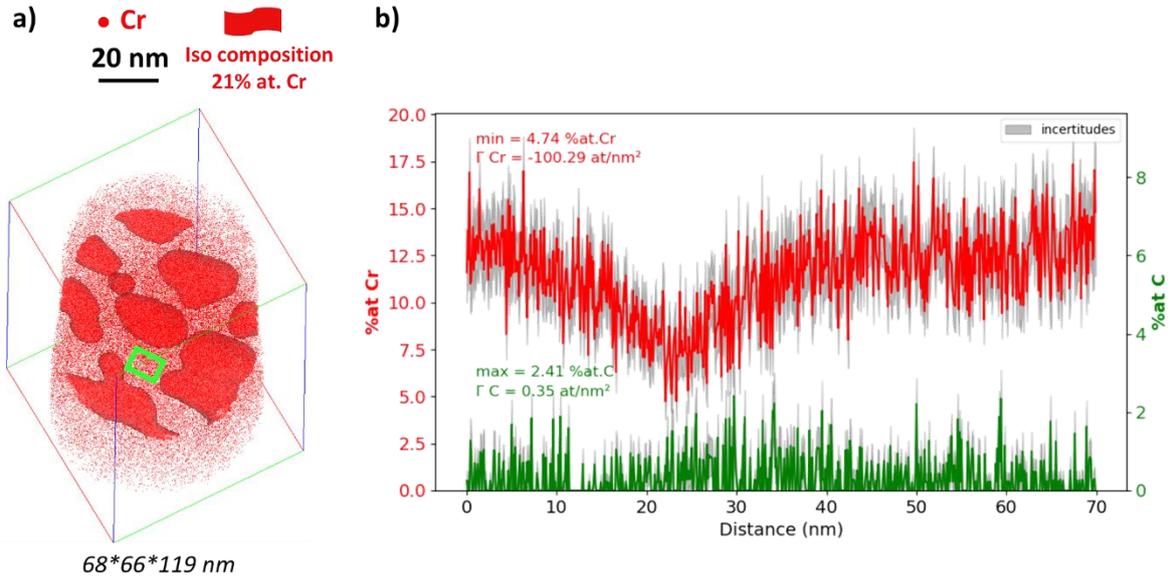


Figure 131 : a) Reconstruction orientée face au plan du joint de grains $\Sigma 3-2$ $60^\circ[111](5.1.3)(-4.-5.2)$ irradié illustrant la répartition des atomes de chrome et une iso-composition à 21%at.Cr, dans un alliage Fe13%at.Cr, b) profil de composition au travers d'une zone sous le seuil de 21% at.(en vert, V=10x10x70 nm).

Un appauvrissement du joint de grains en chrome est visible entre les zones où a eu lieu la co-ségrégation Cr-C. Sur ce profil, la composition en chrome atteint un minimum de $(4,74 \pm 0,99)$ %at. sur le plan du joint de grains.

Afin de rendre compte de la fluctuation de la composition au sein du joint de grains, un profil a été réalisé dans le plan du joint de grains traversant plusieurs zones enrichies, voir Figure 132.

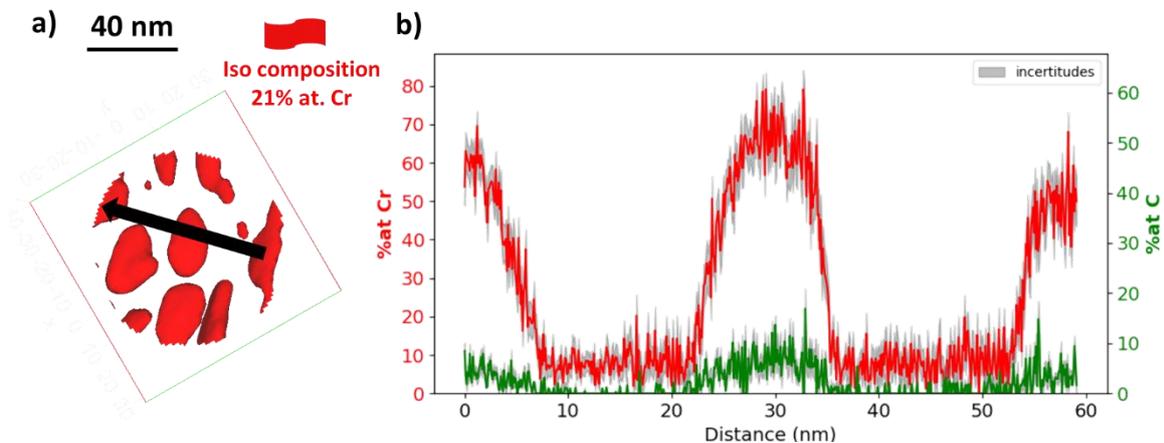


Figure 132 : a) Illustration du plan du joint de grains $\Sigma 3-2$ $60^\circ[111](5.1.3)(-4.-5.2)$ irradié illustrant la répartition des atomes de chrome et une iso-composition à 21%at.Cr, dans un alliage Fe13%at.Cr, b) profil de composition du chrome et du carbone dans le plan du joint de grains (flèche noire, V=5x4x45 nm³).

Dans le plan du joint de grains le profil de composition permet de visualiser les mêmes observations que celles réalisées sur le joint de grains $\Sigma 3-1$ à l'état irradié. La transition entre les différentes zones enrichies ou non est abrupte sur quelques nanomètres. La co-ségrégation Cr-C n'est visible que dans les zones enrichies. Un plateau de composition autour des 8 %at se forme entre les zones enrichies, en accord avec ce qui avait été mis en évidence sur le joint de grains $\Sigma 3-1$ à l'état irradié.

Bilan :

La SII sur le second joint de grains de coïncidence, $\Sigma 3-2$ $60^\circ[111](5.1.3)(-4.-5.2)$, engendre une répartition complexe des atomes de chrome et de carbone semblable au premier joint de grains $\Sigma 3$ étudié. Un profil en W est visible au travers du joint de grains avec un fort enrichissement en chrome et carbone sur le plan du joint de grains et une déplétion en chrome de part et d'autre de ce dernier. La distribution du Cr et du C dans le plan du joint est hétérogène. Le plan du joint de grains est ainsi composé de précipités Cr-C dont la composition moyenne est de $(77,28 \pm 9,46)$ %at. Cr et $(10,32 \pm 2,41)$ %at.C. La nature de ces objets semble être un germe de carbure mais cela reste à vérifier en étudiant des joints de grains ayant perçu une dose plus importante par exemple. Afin d'obtenir un ordre d'idée de la population de ces objets, une analyse d'image a permis de mesurer un recouvrement surfacique de près de 42,5 % en moyenne mais cette valeur se base sur une faible statistique d'échantillonnage. Entre ces zones enrichies se trouvent des zones appauvries en chrome présentant une composition inférieure à celle de la matrice de l'alliage Fe-13%Cr. Les profils réalisés dans le plan du joint de grains mettent en évidence un palier de composition autour des 8 %at. entre les zones enrichies. Rappelons que cette hétérogénéité très marquée dans le plan du joint de grains n'a jamais été observée auparavant dans la littérature sur un joint de grains $\Sigma 3$.

Le Tableau 22 synthétise les résultats des quantifications moyennées sur les différentes pointes pour les états avant et après irradiation du joint de grains $\Sigma 3-2$.

Tableau 22 : Quantification des ségrégations avant et après irradiation sur un même joint de grains $\Sigma 3-2$, issu d'un alliage Fe13%at.Cr.

| | Teneur max. en Cr (%at) moyennée sur les 3 pointes | Teneur max. en C (%at) moyennée sur les 3 pointes | Excès de Gibbs (at.nm⁻²) moyen en Cr | Excès de Gibbs (at.nm⁻²) moyen en C |
|--------------------------|---|--|--|---|
| <i>Avant irradiation</i> | 22,63 | 0,19 | 9,53 | 0,06 |
| <i>Après irradiation</i> | 40,41 | 4,29 | -30,0 | 6,58 |

Après irradiation les compositions de chrome et de carbone ont nettement augmenté. Toutefois, l'excès de Gibbs de chrome est négatif, ce qui témoigne d'un profil en W marqué où les zones appauvries de part et d'autre du joint de grains compensent l'enrichissement visible sur le plan du joint. L'excès de Gibbs de carbone va dans le sens de la co-ségrégation Cr-C.

III. Défauts d'irradiation

L'irradiation induit la formation de défauts dans les matériaux, certains d'entre eux vont migrer vers les puits afin de s'annihiler et ainsi entraîner une ségrégation, d'autres vont s'agréger en amas et devenir des puits à leur tour. Les boucles de dislocations sont des défauts caractéristiques de l'irradiation dans les métaux. La caractérisation du vecteur de Burgers des boucles de dislocations formées fait l'objet de cette partie.

Pour cela, le « critère d'invisibilité » a été utilisé [30]. Ce critère consiste à imager une même zone de l'échantillon avec différentes orientations correspondant à plusieurs vecteurs de diffraction \vec{g} . Un tableau de visibilité/invisibilité est ensuite réalisé pour identifier le vecteur de Burgers \vec{b} des boucles analysées.

Les différents vecteurs de diffraction utilisés sont présentés en Figure 133 avec les clichés de diffraction et les images en champ clair associés.

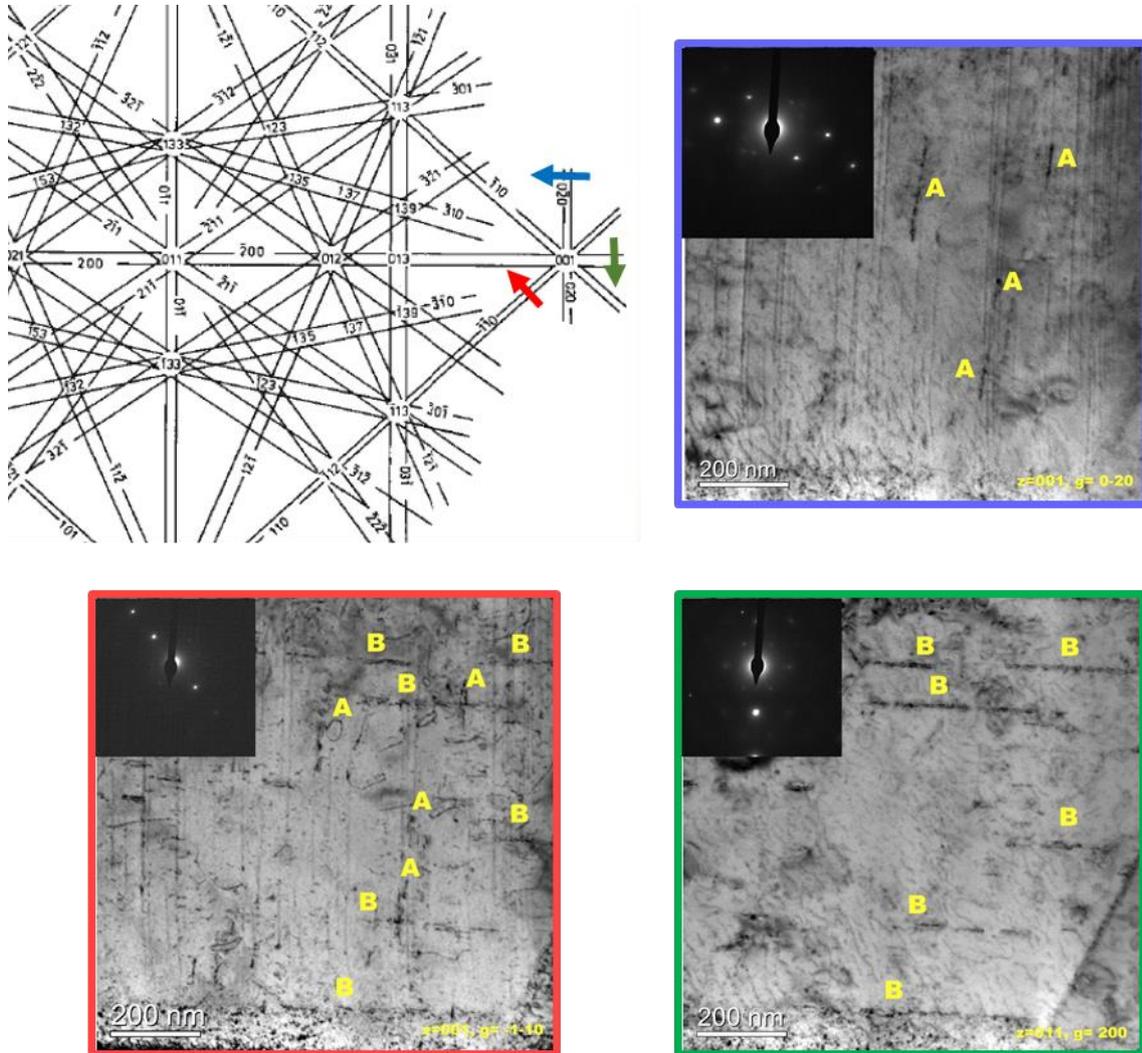


Figure 133 : Cartographie schématique des bandes de Kikuchi pour un cristal cubique centré, centrée sur la direction [011], trois micrographies ont été réalisées pour déterminer les vecteurs de burgers des boucles dans l'alliage Fe-13%Cr irradié aux ions à 450°C.

A partir de ces observations, il est possible de dresser un tableau d'identification des boucles de dislocations, voir Tableau 23.

Chapitre 4 : Caractérisation de la ségrégation induite par irradiation

Tableau 23 : Critères d'invisibilité $\vec{g} \cdot \vec{b}$ des différentes familles de boucles pour l'alliage Fe-13%Cr irradié aux ions à 450°C
V: visible (en contraste), I: invisible (hors contraste).

| b | Pôle 001 | | |
|------------|----------|------|-------|
| | g | | |
| | -200 | 0-20 | -1-10 |
| a[100] | V | I | V |
| a[010] | I | V | V |
| a[001] | I | I | I |
| a/2[111] | V | V | V |
| a/2[11-1] | V | V | V |
| a/2[1-1-1] | V | V | I |
| a/2[-11-1] | V | V | I |

Les boucles notées « A » en Figure 133 sont visibles sur le vecteur de diffraction $\langle -1-10 \rangle$ et $\langle 0-20 \rangle$ mais invisibles selon le vecteur $\langle -200 \rangle$. En comparant ces observations expérimentales au Tableau 23, il est possible d'identifier les boucles A comme des boucles de dislocation de vecteur de Burgers $\pm a[010]$. Elles sont les seules à remplir ces conditions d'extinctions. En suivant le même raisonnement, les boucles « B » sont identifiées comme des boucles de dislocation de vecteur de Burgers $\pm a[100]$.

Les boucles de dislocations $\langle 100 \rangle$ présentent des configurations en croix, deux boucles de dislocations $\langle 100 \rangle$ sont superposées et désorientées de 90° l'une de l'autre, comme il est souvent observé dans les Fe-Cr irradiés [3,31,32]. Ce phénomène est illustré en Figure 134. D'autre part, l'identification des boucles de dislocations ayant été réalisée sur une petite surface, il est possible que des boucles $\langle 111 \rangle$ soient présentes en faible quantité.

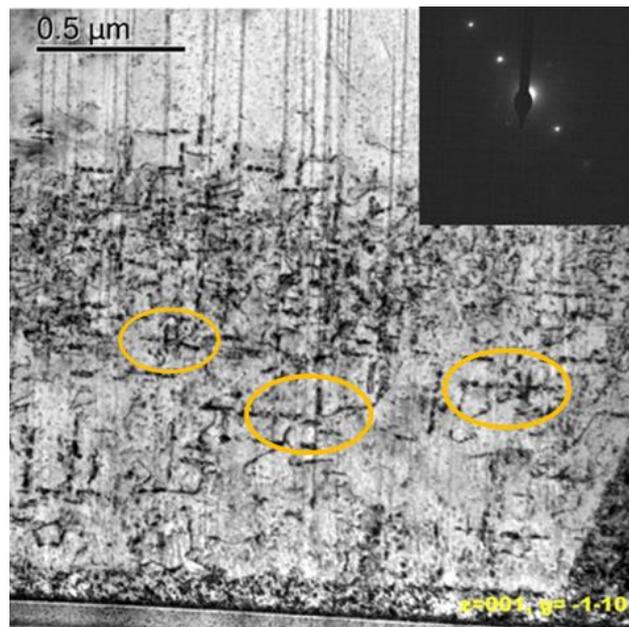


Figure 134 : Micrographie champ clair réalisée dans l'alliage Fe-13%Cr irradié aux ions à 450°C en condition de diffraction des boucles $\langle 100 \rangle$ ($z = [001]$, $g = [-1-10]$), encerclées en orange les boucles forment des croix. Les lignes verticales traversant tout l'échantillon sont du dommage dû à la préparation au FIB.

Des cartographies EDX ont également été réalisées sur des boucles de dislocations proches du joint de grains. Une cartographie représentative des observations réalisées est présentée en Figure 135.

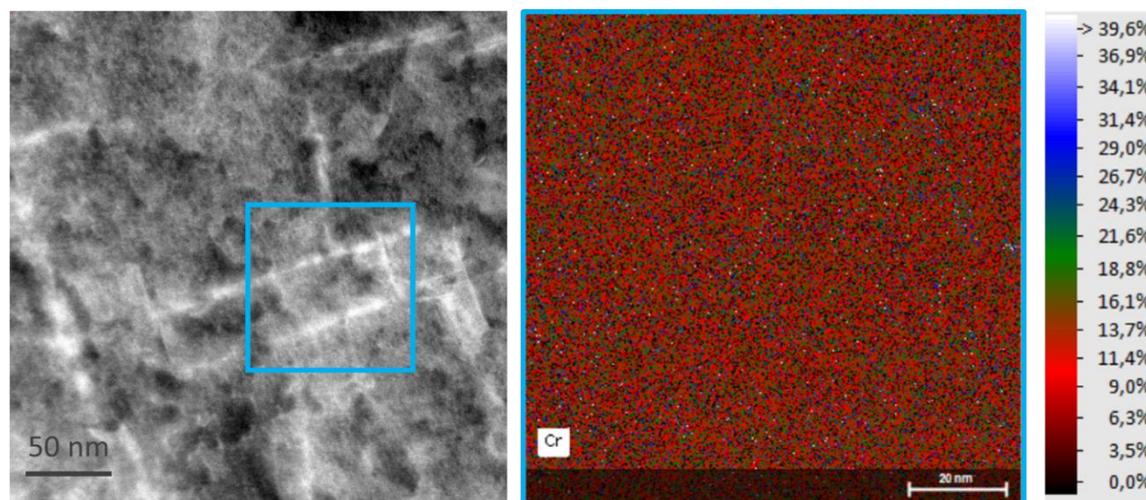


Figure 135 : Image de STEM/HAADF (à gauche), cartographie EDX du chrome (à droite), réalisées sur un ensemble de boucles de dislocations $\langle 100 \rangle$ dans la zone irradiée 450°C – 2 dpa, proche du joint de grains $\Sigma 3-1$, dans un alliage Fe-13%Cr.

Bien qu'étant dans la zone irradiée, les boucles de dislocations proches du joint de grains ne présentent pas de ségrégation en chrome. Les boucles de dislocations sont des puits de défauts comme les joints de grains, mais ces derniers semblent avoir une force de puits supérieure aux boucles de dislocations. Ce résultat est en accord avec les volumes analysés en SAT. Aucune boucle de dislocations n'a pu être identifiée dans les différents volumes de SAT issues d'échantillons irradiés en utilisant les outils d'iso-composition par exemple. Dans le cas d'une autre boucle de dislocation, caractérisée au MET pour un même niveau de dose, mais cette fois éloignée du joint de grains d'environ 1,2 μm , une ségrégation en chrome est discernable. Le niveau de chrome sur ces boucles est d'environ 17 %at. Cr. Ce qui indique que les boucles de dislocations jouent bien leur rôle de puits de défaut en l'absence de joint de grains à proximité. Toutefois, d'autres mesures sont nécessaires pour confirmer ce résultat.

Des amas de boucles de dislocations sont également observés. La morphologie de ceux-ci est remarquable. Les amas se présentent sous la forme de raft de petites boucles alignées comme l'illustre la Figure 136. De telles observations ont déjà été rapportées dans la littérature [26,27]. Wen et al. [33] ont étudié la formation de ces raft de dislocations par simulation Monte-Carlo. Ils ont ainsi pu prouver que les dislocations pouvaient se réorienter et s'épingler mutuellement afin de former des rafts orientés selon une même direction. La formation de ces raft est provoquée par les interactions élastiques entre boucles de dislocations.

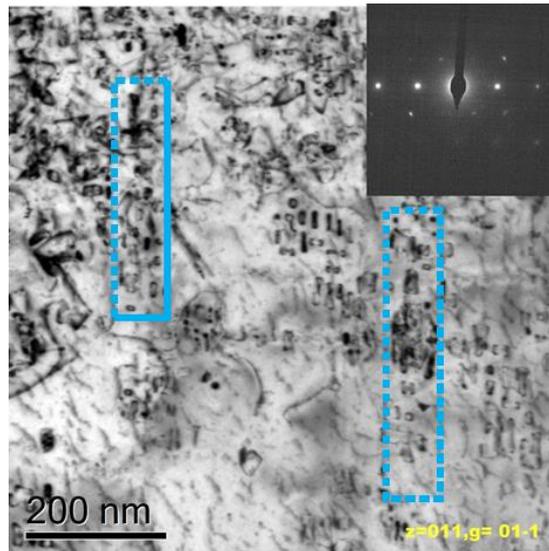


Figure 136 : Micrographie champ clair ($z = [011]$, $g = [01-1]$) illustrant des amas de boucles de dislocations $\langle 110 \rangle$ alignées en raft, dans un alliage Fe-13Cr irradié 450°C.

Des boucles présentant des franges d'interférence ont été observées dans la lame mince contenant le joint de grains $\Sigma 3-2$. De telles observations ont déjà été illustrées dans la littérature [34,35] dans le cas de l'étude d'alliage Fe-Cr irradié aux ions fer et aux électrons.

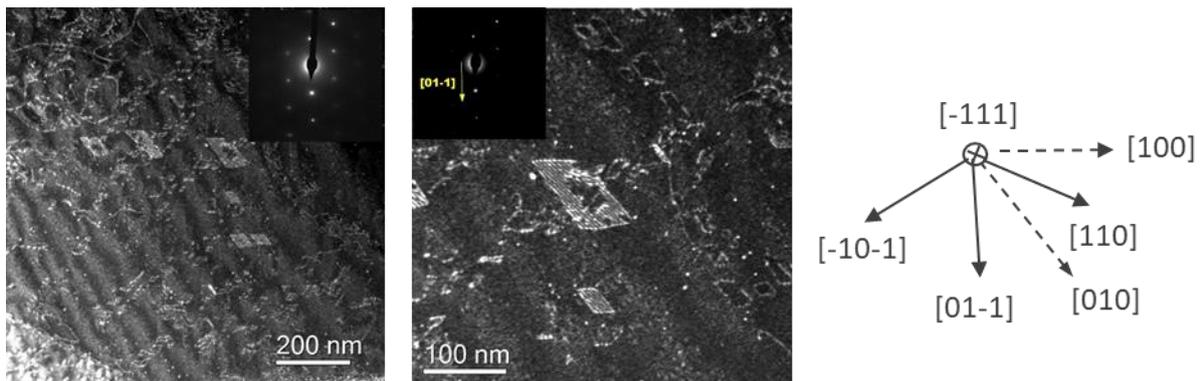


Figure 137 : Cartographie réalisée en faisceau faible avec $z = [-111]$, $g = [01-1]$. Les côtés des boucles de dislocations sont alignés suivant des directions de type $\langle 100 \rangle$.

Un mécanisme a été proposé par Bhattacharya et al. [35] pour expliquer la formation de ces franges d'interférences dans les boucles de dislocations. Une illustration de ce mécanisme est présentée en Figure 138. Les boucles de dislocations étant des puits de défauts, un flux de défauts ponctuels induit par l'irradiation venant s'annihiler sur ces dernières est engendré. Dans le cas où ce défaut est un dumbbell mixte Fe-Cr, cela entraîne une ségrégation de chrome sur la boucle. Sous flux d'irradiation, les boucles de dislocations croissent et continuent d'accumuler du chrome en leur cœur (Figure 138). L'effet que peut avoir le carbone dans ce mécanisme est également évoqué et notamment sur la formation de complexe Cr-C. La formation de ces complexes empêche la redistribution du chrome dans la matrice, le chrome est alors piégé. A la fin de l'irradiation, le plan des boucles de dislocations sont enrichies en chrome et en carbone. C'est la différence de paramètre de maille entre les régions enrichies en Cr et en C situées sur le plan de la boucle de dislocation et la matrice environnante qui est à l'origine de ce contraste de franges d'interférences. Ces enrichissements ne sont pas homogènes sur le plan des boucles, ce qui explique que les franges visibles sur les plans de boucles de dislocation en Figure 137 ne soient pas continues.

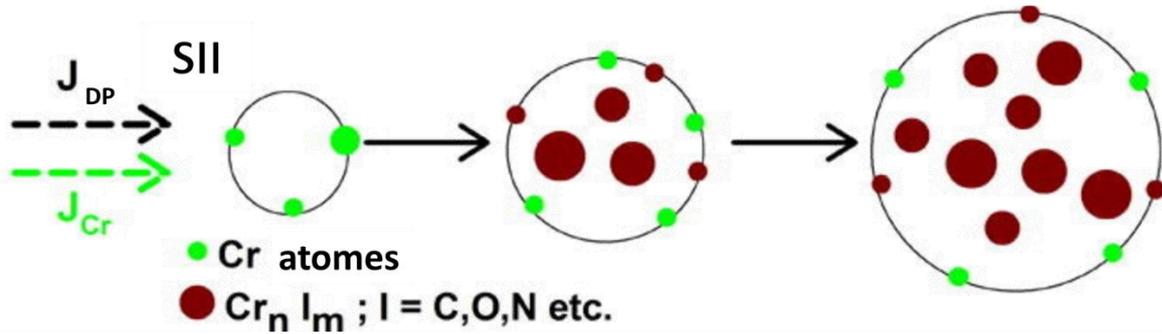


Figure 138 : Mécanisme de formation des franges d'interférence sur les boucles de dislocations, tiré de Bhattacharya et al. [35].

IV. Synthèse

Dans ce chapitre de résultats consacrés à la quantification de la ségrégation induite par irradiation (SII), des échantillons contenant des joints de grains avant et après irradiation ont été étudiés à la SAT et au MET. La reconstruction de ces volumes de SAT a permis l'étude des joints de grains en trois dimensions. Les analyses MET ont permis d'analyser des zones plus étendues qu'en SAT avec l'exploitation de cartographies EDX ainsi que la caractérisation des défauts d'irradiation. Cette étude s'est portée dans un premier temps sur les deux grandes familles de joints de grains à savoir les faiblement et les fortement désorientés. Puis, dans un second temps, l'étude de l'effet de la variation des normales aux plans sur deux joints de grains de coïncidence $\Sigma 3$ a été menée.

Joint de grains faiblement désorienté

Le joint de grains faiblement désorienté présente un niveau d'enrichissement relativement élevé à l'état de réception. Cela s'explique par la présence de dislocations intrinsèques au joint de grains. La présence de ce mur de dislocations engendre une fluctuation périodique dans le plan du joint de grains. Localement, la composition à cœur des dislocations peut atteindre ponctuellement 43 %at. Cr et 5,19 %at. C. Après irradiation, un profil en W est présent sur les profils traversant le joint de grains. La superposition des profils de composition avant et après irradiation permet une visualisation claire de l'évolution de la composition sur le joint de grains faiblement désorienté, voir Figure 139.

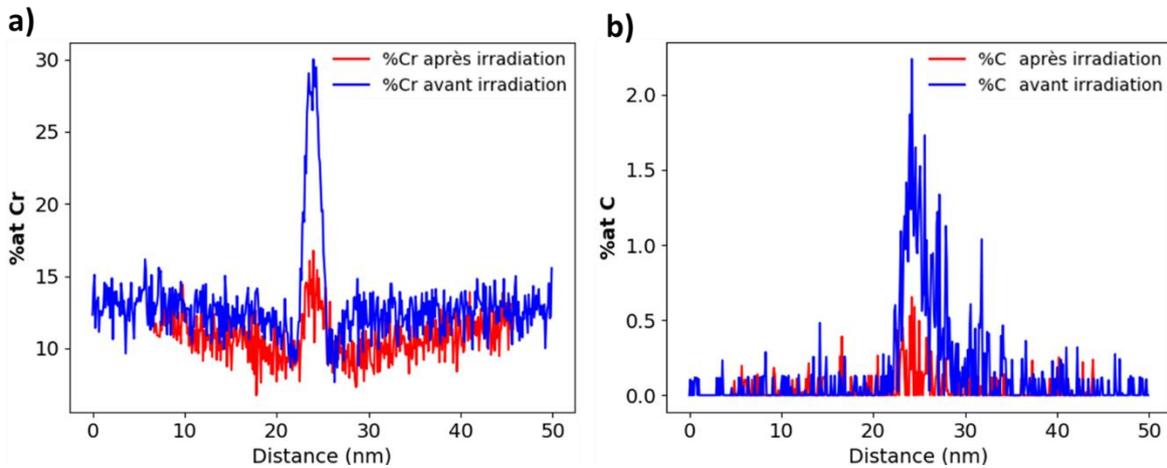


Figure 139 : Superposition de profils avant et après irradiation (450°C, 2 dpa) pour a) le chrome et b) le carbone sur un joint de grains faiblement désorienté $16^\circ[320](-7, -5, 1)(1, 0, 0)$, dans un alliage Fe13%at.Cr.

Le plan du joint de grains s'est appauvri en chrome et en carbone. Les excès de Gibbs du chrome sont négatifs ce qui indique que la déplétion aux abords du joint de grains l'emporte sur le pic d'enrichissement dans le calcul de l'excès de Gibbs. La SII a gommé les variations de composition qui permettraient la visualisation du mur de dislocations. Bien que les conditions d'irradiation aient été sélectionnées pour favoriser le phénomène d'entraînement par les interstitiels et donc l'enrichissement des puits en chrome [17,18], le joint de grains faiblement désorienté s'est globalement appauvri en chrome et en carbone. L'effet de la SII est visible sur près de 25 nm de part et d'autre du joint de grains.

Joint de grains fortement désorienté

Deux joints de grains fortement désorientés ont été étudiés. Un premier joint de grains traité thermiquement a été analysé afin de connaître l'impact de la ségrégation thermique isolée de la SII. Les deux échantillons contenant des joints de grains fortement désorientés et traités thermiquement présentent un enrichissement en chrome et en carbone sur le plan du joint de grains. Les compositions de ces deux éléments peuvent atteindre localement 19,9 %at.Cr et 3,60 %at.C. La diffusion thermique permet donc au carbone de migrer jusqu'aux joints de grains. Rappelons que dans la matrice le carbone est présent à hauteur de 6 ppm.

Le second joint de grains fortement désorienté a été analysé, après irradiation, à la SAT. Deux échantillons ont pu être évaporés. Des profils en W sont observables sur les profils traversant les joints de grains. Les compositions de chrome et de carbone quantifiées présentent de fortes différences. Alors que le carbone s'enrichit systématiquement au joint de grains, les excès de Gibbs en chrome indiquent dans un cas un fort appauvrissement ($-52,13 \text{ at.nm}^{-2}$) et dans le second cas un faible enrichissement ($8,09 \text{ at.nm}^{-2}$). Cette différence de ségrégation peut être attribuée à la différence d'orientation quantifiée dans le chapitre 3 sur les mesures des normales au plan. En effet, il existe une différence d'orientation de près de $6,7^\circ$ entre les deux portions de joint de grains analysés à la SAT. D'autre part, dans les deux joints de grains irradiés, des hétérogénéités de composition en chrome et en carbone sont présentes dans le plan du joint de grains sous la forme de petits précipités, avec des compositions moyennes de 66,74 %at. en chrome et de 3,95 %at. en carbone. Ces objets sont trop riches en carbone pour former un précipité α' et au contraire trop pauvres en carbone pour être un carbure de type $M_{23}C_6$. L'hypothèse la plus probable est qu'il s'agisse d'un germe de carbure de type $M_{23}C_6$.

Bien que n'ayant pas la même structure, les joints de grains traités thermiquement et irradié sont comparés dans cette étude en Figure 140. Les deux joints de grains traités thermiquement présentent des résultats semblables, un seul profil est présenté en Figure 140. En ce qui concerne les joints de grains fortement désorientés et irradiés leur différence de normales aux plans sont notables c'est pourquoi ils sont tous deux présentés. Bien que les trois joints de grains présentés en Figure 140 aient des structures différentes, ils sont comparés car ceux sont tous des joints de grains fortement désorientés. Concernant le chrome, la composition sur le plan du joint de grains ne varie pas de manière significative. Le joint de grains traité thermiquement se trouve entre les deux joints de grains irradiés. Ce sont les abords des joints de grains irradiés qui sont largement appauvris en chrome sur plusieurs dizaines de nanomètres. En ce qui concerne le carbone, celui-ci s'est davantage ségrégré au joint de grains dans le cas traité thermiquement, en accord avec les mesures d'excès de Gibbs. Enfin les deux échantillons contenant le joint de grains irradié présentent les hétérogénéités dans le plan précédemment évoquées.

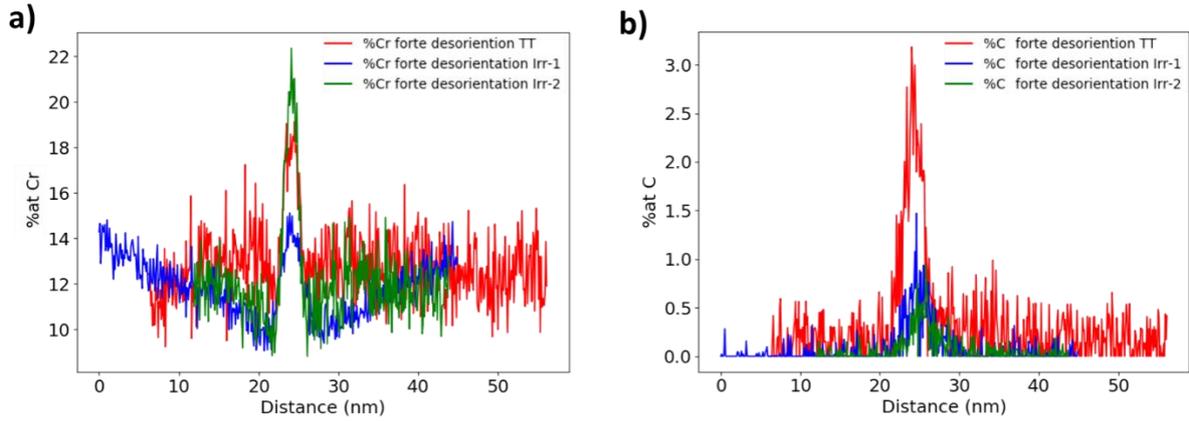


Figure 140 : Superposition de profils traités thermiquement (TT) et irradiés (Irr) pour a) le chrome et b) le carbone sur les joints de grains fortement désorientés, dans un alliage Fe13%at.Cr (450°C, 2 dpa).

Joint de grains de coïncidence $\Sigma 3$

Les deux joints de grains $\Sigma 3$ présentent des niveaux de ségrégation avant irradiation qui restent inférieurs aux joints de grains faiblement désorientés. Les profils de composition sont similaires pour les deux $\Sigma 3$. Seules des fluctuations sur les niveaux de composition sont discutables. En moyenne, le $\Sigma 3$ -1 a un niveau de carbone supérieur et un niveau de chrome inférieur au $\Sigma 3$ -2. La différence notable est la présence d'une dislocation traversant le plan d'un joint de grains $\Sigma 3$ -2 à l'état de réception. Dislocation provoquant un enrichissement local en soluté. Les profils avant et après irradiation du chrome et du carbone dans le cas des deux joints de grains $\Sigma 3$ sont présentés en Figure 141.

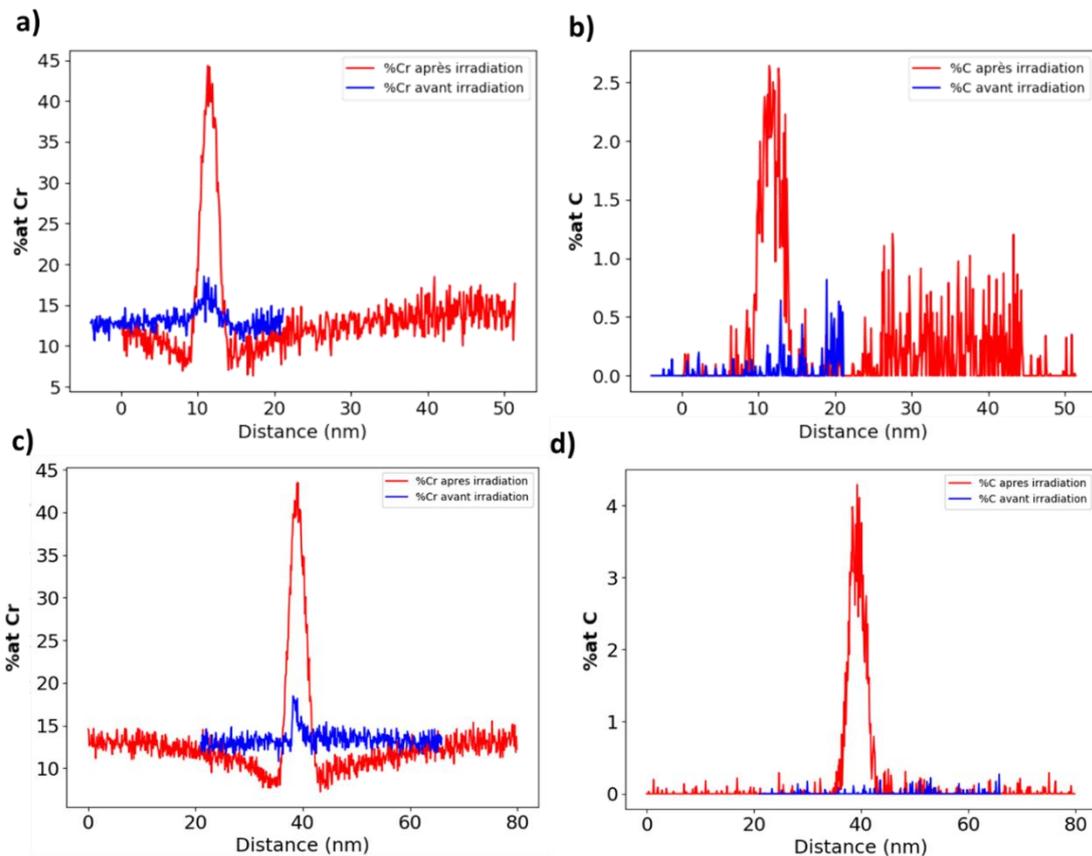


Figure 141 : Superposition de profils avant et après irradiation (450°C – 2 dpa) pour a et c) le chrome et b et d) le carbone sur le joint de grains $\Sigma 3$ -1 (a et b) et $\Sigma 3$ -2 (b et d), issu d'un alliage Fe13at.%C

Après irradiation la SII provoque systématiquement un profil en W au travers des joints de grains $\Sigma 3$. Cette forme de profil est en accord avec la littérature [5,6,16,25]. La présence du carbone dans ces profils vient renforcer l'hypothèse que le carbone piège le chrome sur le joint de grains. Une co-ségrégation Cr-C est visible sur les joints de grains au travers d'hétérogénéité. Des hétérogénéités de composition dans le plan des joints de grains $\Sigma 3$ sont visibles. Ces observations sont confirmées par les analyses MET. Aucune référence de la littérature ne fait état de ce type de ségrégation dans le plan du joint de grains $\Sigma 3$. De nombreux profils ont été réalisés dans les différentes pointes. Une synthèse de ces résultats est présentée en Figure 142 où la composition moyenne en chrome et en carbone au cœur de ces hétérogénéités sont reportées.

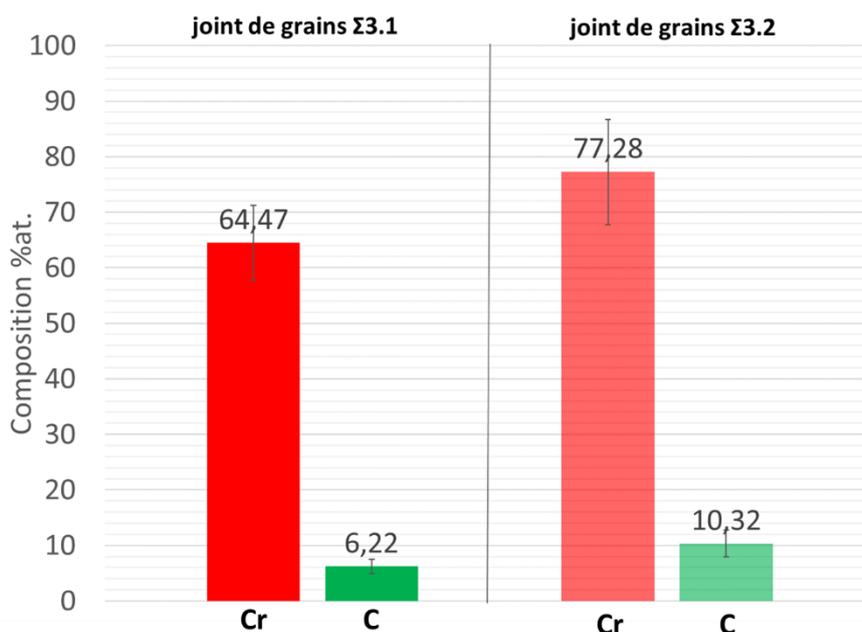


Figure 142 : Synthèse des moyennes des compositions de cœur des hétérogénéités dans le plan des joints de grains $\Sigma 3.1$ et $\Sigma 3.2$ tous deux issus d'un échantillon Fe13%at.Cr irradié (450°C, 2 dpa).

Le joint de grains $\Sigma 3.1$ présente des hétérogénéités moins enrichies en chrome et en carbone que le joint de grains $\Sigma 3.2$. Cette différence de ségrégation peut être attribuée à la différence de structure entre les deux joints de grains, à savoir leurs normales aux plans. Pour rappel, les normales au plan sont les deux seuls degrés de liberté qui différencient ces deux joints de grains. Les joints de grains présentent également des zones où la composition minimale vaut environ 8 %at. de chrome entre les zones enrichies précédemment évoquées. L'étendue de la ségrégation reste toutefois difficilement discutable du fait d'artefacts liés aux conditions d'analyse (orientation du joint de gains dans la pointe cf. Chapitre 2).

Comparaison des différents joints de grains pour un état donné

L'intérêt de ce travail est de voir l'évolution de la ségrégation avant et après irradiation sur une même structure de joint de grains afin d'isoler l'effet de SII comme nous venons de le voir. Il est également important de pouvoir comparer la réponse des différents types de joints de grains comme nous allons le voir. Pour ce faire, les différents profils du chrome et du carbone extrait des joints de grains ont été superposés dans les états avant et après irradiation afin d'en tirer les grandes tendances. Afin de réaliser ces figures, les profils les plus représentatifs ont été choisis. Les incertitudes ne sont pas affichées volontairement pour ne pas surcharger les graphiques. Les profils d'un joint de grains faiblement désorienté ainsi que des deux $\Sigma 3$ sont présentés en Figure 143 à l'état de réception.

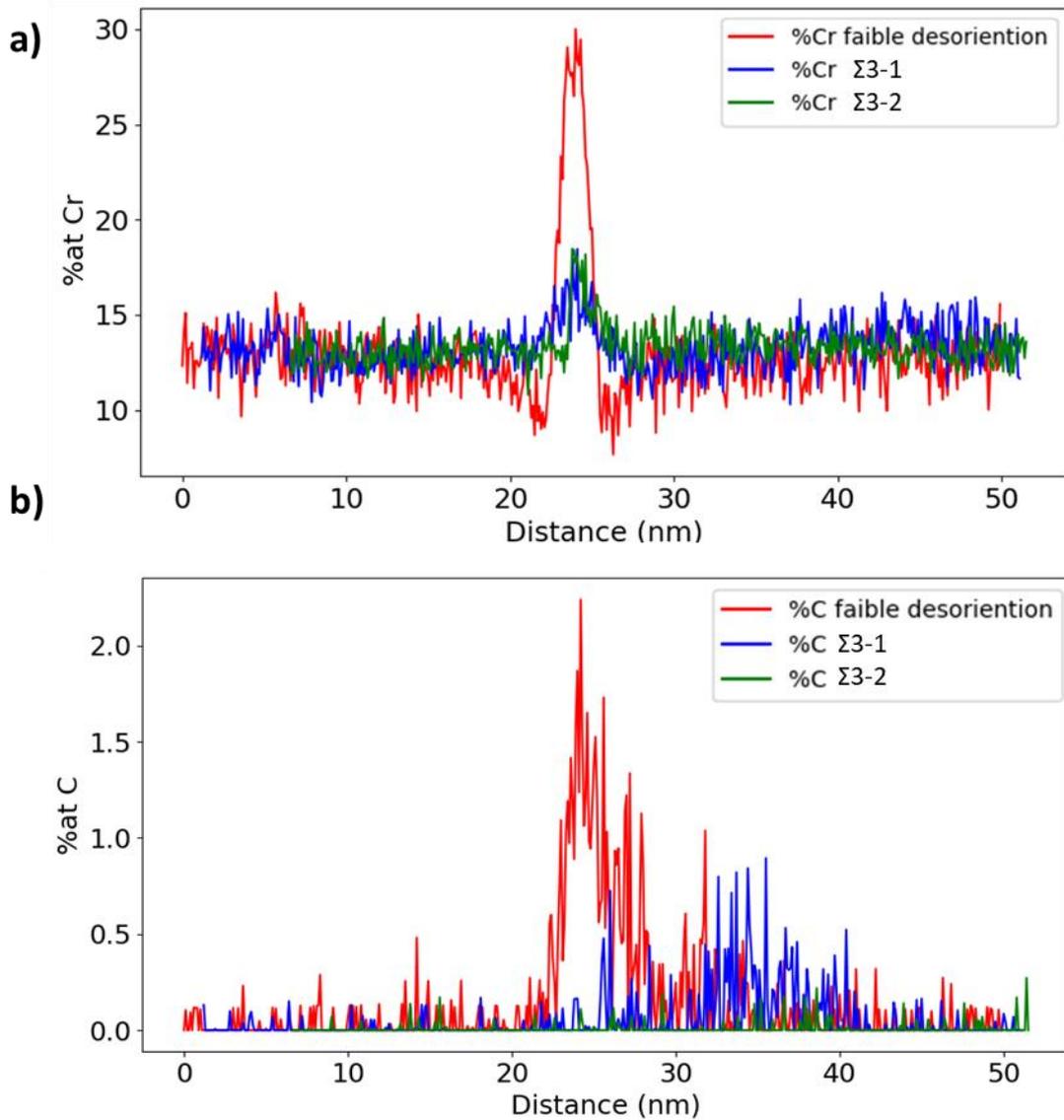


Figure 143 : Profils de composition a) du chrome et b) du carbone pour les joints de grains étudiés à l'état de réception dans un alliage Fe13%at.Cr.

Avant irradiation, le joint de grains faiblement désorienté présente un niveau de ségrégation en chrome et en carbone supérieur aux joints de grains $\Sigma 3$. La présence du mur de dislocations est à l'origine de cette forte ségrégation. Malgré leurs différences de normales au plan, les deux joints de grains $\Sigma 3$ sont confondus avant irradiation.

Les profils d'un joint de grains faiblement désorientés, des deux joints de grains fortement désorientés ainsi que des deux $\Sigma 3$ sont présentés en Figure 144 à l'état irradié. Les deux joints de grains fortement désorientés ayant une fluctuation d'orientation non négligeable, ils ne peuvent pas être considérés comme identiques c'est pourquoi ils sont tous deux présentés en Figure 144.

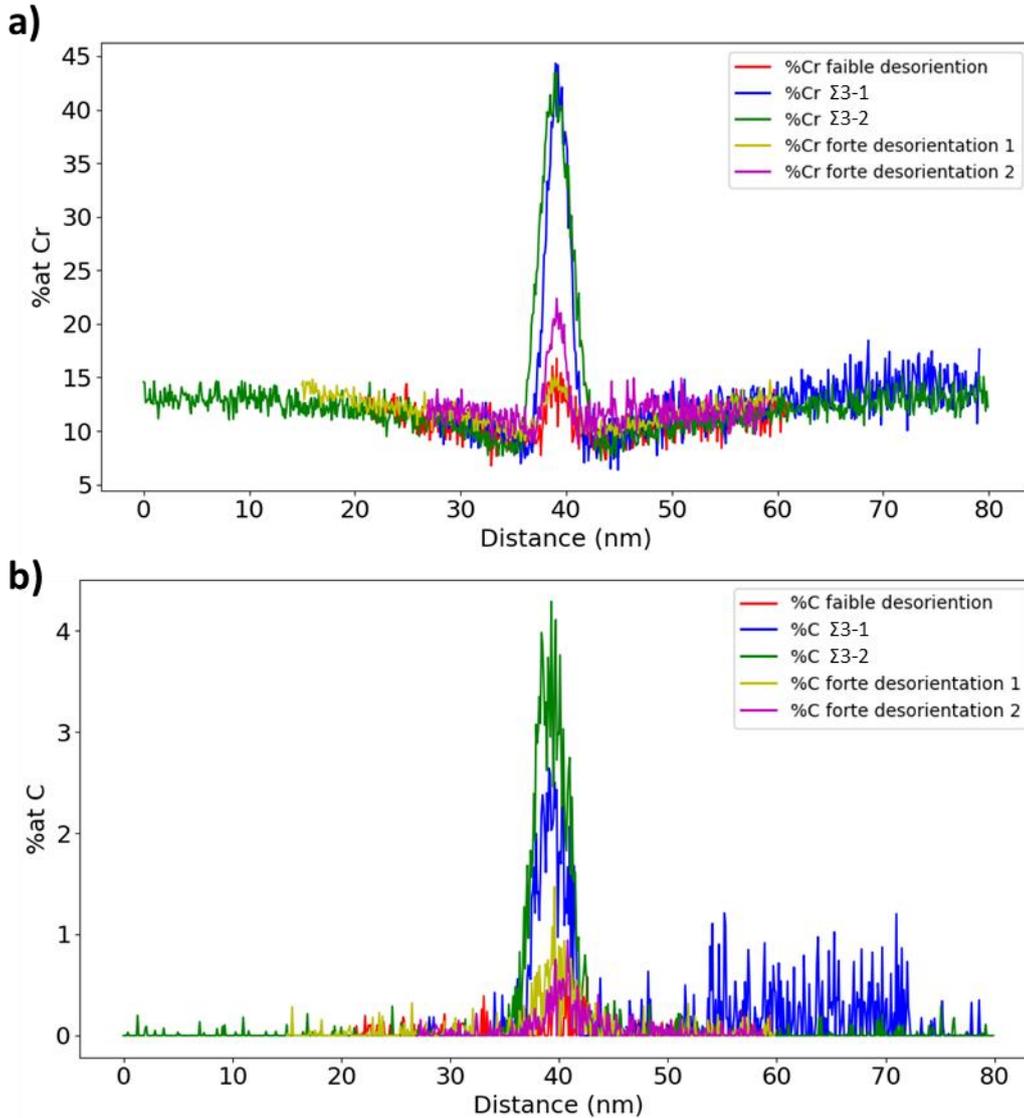


Figure 144 : Profils de composition a) du chrome et b) du carbone pour les joints de grains étudiés à l'état irradié (450°C, 2 dpa) dans un alliage Fe13%at.Cr.

Tous les joints de grains irradiés et présentés dans ce chapitre sont issus du même alliage pourtant les niveaux de ségrégation mesurés sont très variables après irradiation. Ces résultats mettent en évidence une forte dépendance de la SII à la structure des joints de grains. Ces fluctuations de ségrégation sont liées à la structure des joints de grains et donc à leur énergie. Dans le chapitre 1, un exemple de l'évolution de l'énergie des joints de grains en fonction de la désorientation dans le fer pur avait été présenté [36]. En plus de la désorientation, les autres degrés de liberté du joint de grains ont également un effet comme en témoignent les différences mesurées entre les excès de Gibbs entre les deux Σ3 étudiés. Rappelons que dans le Σ3-1 sur la moyenne des trois pointes analysées l'excès de Gibbs du chrome est de +40,98 at.nm⁻² alors que pour le Σ3-2 il est de -30,0 at.nm⁻². Des simulations réalisées dans le cuivre et dans l'aluminium pur sur différents joints de grains Σ3 asymétriques témoignent de la fluctuation d'énergie des joints de grains en fonction des normales aux plans [37]. La grande dispersion des résultats pour une même condition d'irradiation vient également ajouter une incertitude sur la réalisation des courbes en cloches représentant la dépendance de la SII à la température d'irradiation. Cette courbe telle que présentée par Wharry et Was [18] par exemple, présente une barre d'erreur d'environ 0,4 %at. dans le cas des mesures du chrome pour une condition

donnée. Dans notre étude la composition en chrome sur les joints de grains irradiés fluctue entre 15,1 %at. et 42,6 %at. selon la nature des joints de grains. Ce qui pourrait d'ailleurs donner un début d'explication aux grandes variations de composition observées par Lu et al. [38] ainsi que Was et al. [39] dans leurs travaux de synthèse. De tels résultats viennent pondérer les précédents résultats de la littérature. La délimitation entre zone d'enrichissement et d'appauvrissement en chrome est certainement impactée par la nature du joint de grains considéré.

Références bibliographiques

- [1] L. Priester, *Les joints de grains - de la théorie à l'ingénierie*, EDP Sciences, 2006.
- [2] P. Lejcek, *Grain Boundary Segregation in Metals*, Springer, 2010.
- [3] V. Kuksenko, *Model oriented irradiation experiments in Fe-Cr model alloys*, phdthesis, Université de Rouen, 2011. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00664570> (accessed February 11, 2020).
- [4] V. Kuksenko, C. Pareige, C. Genevois, F. Cuvilly, M. Roussel, P. Pareige, Effect of neutron-irradiation on the microstructure of a Fe–12at.%Cr alloy, *Journal of Nuclear Materials*. 415 (2011) 61–66. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.05.042>.
- [5] M. Bachhav, L. Yao, G. Robert Odette, E.A. Marquis, Microstructural changes in a neutron-irradiated Fe–6at.%Cr alloy, *Journal of Nuclear Materials*. 453 (2014) 334–339. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.06.050>.
- [6] R. Hu, G.D.W. Smith, E.A. Marquis, Effect of grain boundary orientation on radiation-induced segregation in a Fe–15.2at.% Cr alloy, *Acta Materialia*. 61 (2013) 3490–3498. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.02.043>.
- [7] X. Zhou, X. Yu, T. Kaub, R.L. Martens, G.B. Thompson, Grain Boundary Specific Segregation in Nanocrystalline Fe(Cr), *Sci Rep*. 6 (2016) 34642. <https://doi.org/10.1038/srep34642>.
- [8] L. Zhang, B. Radiguet, P. Todeschini, C. Domain, Y. Shen, P. Pareige, Investigation of solute segregation behavior using a correlative EBSD/TKD/APT methodology in a 16MND5 weld, *Journal of Nuclear Materials*. 523 (2019) 434–443. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.06.002>.
- [9] A.P. Sutton, R.W. Balluffi, *Interfaces In Crystalline Materials*, Clarendon Press Oxford, 1995.
- [10] E.A. Little, Microstructural evolution in irradiated ferritic-martensitic steels: transitions to high dose behaviour, *Journal of Nuclear Materials*. 206 (1993) 324–334. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(93\)90131-H](https://doi.org/10.1016/0022-3115(93)90131-H).
- [11] E.A. Marquis, S. Lozano-Perez, V. de Castro, Effects of heavy-ion irradiation on the grain boundary chemistry of an oxide-dispersion strengthened Fe–12wt.% Cr alloy, *Journal of Nuclear Materials*. 417 (2011) 257–261. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.12.251>.
- [12] R. Hu, G.D.W. Smith, E.A. Marquis, Atom probe study of radiation induced grain boundary segregation/depletion in a Fe-12%Cr alloy, *Progress in Nuclear Energy*. 57 (2012) 14–19. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2011.10.011>.
- [13] M. Nastar *, Segregation at grain boundaries: from equilibrium to irradiation induced steady states, *Philosophical Magazine*. 85 (2005) 641–647. <https://doi.org/10.1080/14786430412331320035>.
- [14] V. Kuksenko, C. Pareige, C. Genevois, P. Pareige, Characterisation of Cr, Si and P distribution at dislocations and grain-boundaries in neutron irradiated Fe–Cr model alloys of low purity, *Journal of Nuclear Materials*. 434 (2013) 49–55. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.11.027>.
- [15] M. Guttman, Ph. Dumoulin, M. Wayman, The thermodynamics of interactive co-segregation of phosphorus and alloying elements in iron and temper-brittle steels, *Metall Mater Trans A*. 13 (1982) 1693–1711. <https://doi.org/10.1007/BF02647825>.
- [16] M. Nastar, F. Soisson, 1.18 - Radiation-Induced Segregation, in: R.J.M. Konings (Ed.), *Comprehensive Nuclear Materials*, Elsevier, Oxford, 2012: pp. 471–496. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00035-5>.
- [17] J.P. Wharry, G.S. Was, A systematic study of radiation-induced segregation in ferritic–martensitic alloys, *Journal of Nuclear Materials*. 442 (2013) 7–16. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.07.071>.
- [18] J.P. Wharry, G.S. Was, The mechanism of radiation-induced segregation in ferritic–martensitic alloys, *Acta Materialia*. 65 (2014) 42–55. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.09.049>.

- [19] M. Mykura, Grain Boundary Structure and Kinetics : a checklist of Cubic Coincidence Site Lattice Relations, Ed. R.W. Balluffi, Pub. ASM, Metals Park Ohio, 1980.
- [20] D.G. Brandon, The structure of high-angle grain boundaries, *Acta Metallurgica*. 14 (1966) 1479–1484. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(66\)90168-4](https://doi.org/10.1016/0001-6160(66)90168-4).
- [21] D. Raabe, M. Herbig, S. Sandlöbes, Y. Li, D. Tytko, M. Kuzmina, D. Ponge, P.-P. Choi, Grain boundary segregation engineering in metallic alloys: A pathway to the design of interfaces, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 18 (2014) 253–261. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2014.06.002>.
- [22] A.M. Tahir, R. Janisch, A. Hartmaier, Ab initio calculation of traction separation laws for a grain boundary in molybdenum with segregated C impurities, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 21 (2013) 075005. <https://doi.org/10.1088/0965-0393/21/7/075005>.
- [23] E.A. Marquis, R. Hu, T. Rousseau, A systematic approach for the study of radiation-induced segregation/depletion at grain boundaries in steels, *Journal of Nuclear Materials*. 413 (2011) 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.03.023>.
- [24] S. Ohnuki, H. Takahashi, T. Takeyama, Void swelling and segregation of solute in ion-irradiated ferritic steels, *Journal of Nuclear Materials*. 104 (1981) 1121–1125. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(82\)90751-6](https://doi.org/10.1016/0022-3115(82)90751-6).
- [25] E. Marquis, B. Wirth, G. Was, Characterization and Modeling of Grain Boundary Chemistry Evolution in Ferritic Steels under Irradiation, Univ. of Michigan, Ann Arbor, MI (United States), 2016. <https://doi.org/10.2172/1248953>.
- [26] D. Brimbal, Evolution microstructurale du fer pur et d'un alliage Fe-Cr sous irradiation avec injection simultanée d'hélium : étude expérimentale et modélisation, These de doctorat, Paris 11, 2011. <http://www.theses.fr/2011PA112278> (accessed August 23, 2020).
- [27] M. Hernández-Mayoral, Z. Yao, M.L. Jenkins, M.A. Kirk, Heavy-ion irradiations of Fe and Fe–Cr model alloys Part 2: Damage evolution in thin-foils at higher doses, *Philosophical Magazine*. 88 (2008) 2881–2897. <https://doi.org/10.1080/14786430802380477>.
- [28] A. Bhattacharya, Ion irradiation effects on high purity bcc Fe and model FeCr alloys, phdthesis, Université Paris Sud - Paris XI, 2014. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01252243> (accessed May 4, 2020).
- [29] M. Venkatraman, J.P. Neumann, The C-Cr (Carbon-Chromium) System, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 11 (1990) 152–159. <https://doi.org/10.1007/BF02841701>.
- [30] A. Howie, M.J. Whelan, N.F. Mott, Diffraction contrast of electron microscope images of crystal lattice defects. III. Results and experimental confirmation of the dynamical theory of dislocation image contrast, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. 267 (1962) 206–230. <https://doi.org/10.1098/rspa.1962.0093>.
- [31] E. Meslin, Mécanismes de fragilisation sous irradiation aux neutrons d'alliages modèles ferritiques et d'un acier de cuve : amas de défauts, These de doctorat, Rouen, 2007. <http://www.theses.fr/fr/2007ROUES077> (accessed August 19, 2020).
- [32] O. Tissot, Effets de l'irradiation sur la démixtion du Cr dans les alliages FeCr, Rouen, 2016.
- [33] M. Wen, N.M. Ghoniem *, B.N. Singh, Dislocation decoration and raft formation in irradiated materials, *Philosophical Magazine*. 85 (2005) 2561–2580. <https://doi.org/10.1080/14786430500154281>.
- [34] E. Wakai, A. Hishinuma, Y. Kato, H. Yano, S. Takaki, K. Abiko, Radiation-Induced α' Phase Formation on Dislocation Loops in Fe-Cr Alloys During Electron Irradiation, *J. Phys. IV France*. 05 (1995) C7-277-C7-286. <https://doi.org/10.1051/jp4:1995733>.
- [35] A. Bhattacharya, E. Meslin, J. Henry, C. Pareige, B. Décamps, C. Genevois, D. Brimbal, A. Barbu, Chromium enrichment on the habit plane of dislocation loops in ion-irradiated high-purity Fe–Cr alloys, *Acta Materialia*. 78 (2014) 394–403. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.06.050>.
- [36] M.A. Tschopp, K.N. Solanki, F. Gao, X. Sun, M.A. Khaleel, M.F. Horstemeyer, Probing grain boundary sink strength at the nanoscale: Energetics and length scales of vacancy and interstitial absorption by grain boundaries in alpha-Fe, *Phys. Rev. B*. 85 (2012) 064108. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.064108>.

- [37] M.A. Tschopp, D.L. McDowell, Structures and energies of Σ 3 asymmetric tilt grain boundaries in copper and aluminium, *Philosophical Magazine*. 87 (2007) 3147–3173. <https://doi.org/10.1080/14786430701255895>.
- [38] Z. Lu, R.G. Faulkner, G. Was, B.D. Wirth, Irradiation-induced grain boundary chromium microchemistry in high alloy ferritic steels, *Scripta Materialia*. 58 (2008) 878–881. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.01.004>.
- [39] G.S. Was, J.P. Wharry, B. Frisbie, B.D. Wirth, D. Morgan, J.D. Tucker, T.R. Allen, Assessment of radiation-induced segregation mechanisms in austenitic and ferritic–martensitic alloys, *Journal of Nuclear Materials*. 411 (2011) 41–50. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.01.031>.

Chapitre 5 : Simulations de ségrégation et de précipitation induite par l'irradiation dans un alliage Fe-Cr

L'objectif de ce chapitre est de présenter les travaux de simulation réalisés par F.Soisson (CEA/SRMP) dans le cadre d'une collaboration sur l'étude des alliages Fe-Cr irradiés afin d'étudier la SII. Le but de cette collaboration est de comparer les résultats expérimentaux obtenus à la SAT et au MET aux simulations. Ces simulations AKMC sur le binaire Fe-Cr sont basées sur le modèle initialement élaboré par O.Senninger [1], et modifié pour cette étude.

L'une des principales difficultés de ce travail réside dans le fait que le matériau étudié est très proche de la lacune de miscibilité $\alpha + \alpha'$ comme on peut le voir sur le diagramme de phase en Figure 145. En effet, l'alliage binaire étudié est un Fe-13%at. Cr à une température d'irradiation de 450°C (723 K). De plus, le modèle est basé sur le binaire Fe-Cr alors que l'alliage étudié peut contenir jusqu'à 20 ppm at. de C, ce qui est très faible mais, comme nous le verrons par la suite peut avoir des effets sur la ségrégation. En effet, le carbone interagissant fortement avec le chrome ainsi qu'avec les défauts, son rôle dans les phénomènes de ségrégation et de précipitation ne pourra donc pas être étudié dans ces simulations.

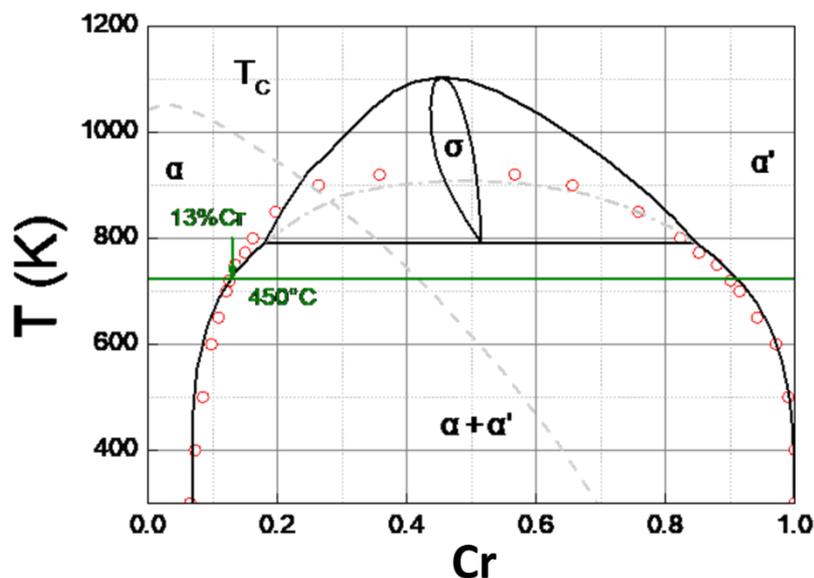


Figure 145 : Diagramme de phases Fe-Cr tiré de [1], le Fe-13%Cr à 450°C se situe à la limite de sursaturation de la phase α .

I. Le couplage de flux

1. Présentation du modèle

La ségrégation induite par irradiation est provoquée par une sursaturation de défauts dans la matrice. Les défauts ainsi créés par l'irradiation vont migrer dans la matrice et s'annihiler sur les puits de défauts (joints de grains, dislocations...). Ce flux de défauts vers les puits induit des flux d'éléments chimiques (Fe, Cr) qui peuvent localement modifier la composition de l'alliage. L'enrichissement ou

l'appauvrissement en soluté du puits dépend des mécanismes mis en œuvre. Dans les alliages ferritiques Fe-Cr, deux mécanismes existent. L'effet Kirkendall inverse induit un appauvrissement du joint de grains en Cr alors que l'effet de drainage (ou d'entraînement) des interstitiels provoque un enrichissement sur les puits [2]. L'amplitude de ces deux mécanismes dépend notamment de la température d'irradiation, comme évoqué dans le chapitre 1 [2,3].

Le modèle employé pour décrire ce phénomène est celui établi par O. Senninger et al. [1,4,5] : les différentes barrières d'énergie sont décrites dans ses travaux par un modèle de « liaisons coupées » ajusté sur des calculs DFT. Le couplage de flux des interstitiels (les « dumbbells », ou haltères) et des lacunes avec le fer et le chrome est décrit par les coefficients d'Onsager (L_{ij}). L'étude des coefficients d'Onsager permet de déterminer quel mécanisme prédomine pour une condition donnée (Eq.36). Dans cette étude, les défauts interstitiels sont uniquement représentés par des dumbbells alignés selon l'axe $\langle 110 \rangle$, qui sont les plus stables dans le Fe-Cr [1].

$$\begin{aligned} \text{entraînement par les interstitiels si : } & \frac{L_{CrV}}{L_{FeV}} - \frac{L_{CrI}}{L_{FeI}} < 0 \\ \text{effet Kirkendall inverse si : } & \frac{L_{CrV}}{L_{FeV}} - \frac{L_{CrI}}{L_{FeI}} > 0 \end{aligned} \quad (\text{Eq.36})$$

L'évolution du rapport des coefficients d'Onsager pour les lacunes et les interstitiels est présentée en Figure 146 en fonction de la température et de la composition en chrome [1].

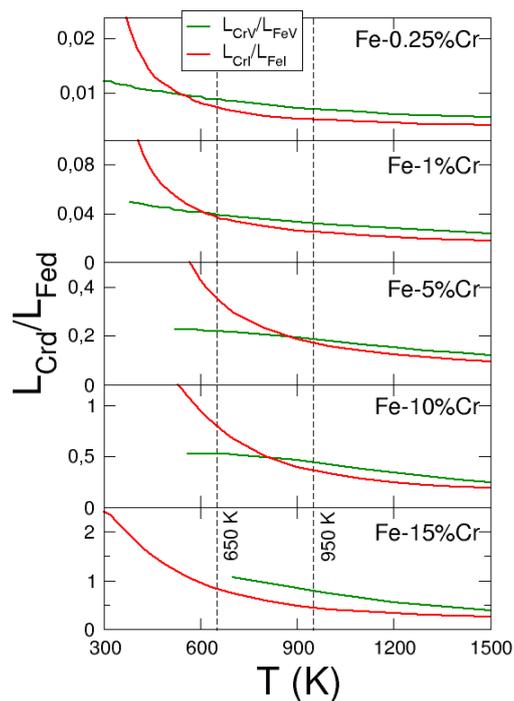


Figure 146 : Evolution du rapport des coefficients d'Onsager pour les interactions lacunes-atomes et interstitiels-atomes en fonction de la température (300-1500k) et de la composition en chrome 0,25 et 15% (d= défauts, V=lacune, I=interstitiel) [1].

L'enrichissement à basses températures et l'appauvrissement à hautes températures sont bien décrits par les coefficients d'Onsager. La température du point de croisement entre les deux mécanismes varie avec la concentration en chrome. Il est également important de noter que, quel que soit la prédominance, les deux courbes restent très proches, ce qui entraîne une grande sensibilité de la SII (enrichissement ou appauvrissement) aux barrières de migration.

Dans les conditions étudiées expérimentalement, à savoir un alliage Fe-13%Cr irradié à 450°C (723 K), le point de basculement entre enrichissement et appauvrissement en Cr est très proche, $\left(\frac{L_{CrV}}{L_{FeV}} - \frac{L_{CrI}}{L_{FeI}}\right) \sim 0$, il n'y a pas de réelle tendance à l'enrichissement ou à l'appauvrissement. C'est pourquoi certains paramètres de la simulation ont été ajustés afin de reproduire l'enrichissement en chrome observé expérimentalement à 450°C.

2. Modification du modèle

Différentes modifications ont été apportées au modèle et font l'objet de cette partie.

- Amélioration du modèle de diffusion des lacunes

Dans le modèle de O. Senninger la liaison chrome-lacune dans le fer était légèrement répulsive (-0,001 eV). Cela entraîne une surestimation du coulage négatif entre Cr et V et on obtient $L_{CrV}/L_{CrCr} \approx -2$ presque indépendamment de la température. Or, dans la littérature, il a été démontré que ce rapport donne $L_{CrV}/L_{CrCr} \approx -1$ au-dessus de 500K, et pouvant devenir nul (voire positif) à très basse température (Messina et al. [6]).

Pour améliorer le modèle, une dépendance linéaire des interactions de paires au col, en fonction de la composition locale (définie sur les 1^{ers} et 2^{èmes} voisins de la paire lacune-atome échangée) a été ajoutée. Les barrières de migration (ΔG_0 et ΔG_2 , mais aussi $\Delta G_3'$ et $\Delta G_4'$, selon les notations standards de LeClaire [7]) sont correctement reproduites entraînant une attraction entre chrome et lacune dans le fer et des valeurs de L_{CrV} très proches de celle de Messina et al. [6].

- Amélioration du modèle de diffusion des interstitiels

Le modèle de diffusion des auto-interstitiels, les dumbbells <110>, a été amélioré en prenant en compte la composition locale de l'objet. Les 14 barrières de migration sont décrites dans la zone riche en fer et maintenant dans la partie riche en chrome également. Cet ajustement du paramétrage peut être important dans le cas de précipitation α' sur les puits.

- Ajustement supplémentaire

Avec les modifications apportées, les simulations donnent une tendance à l'enrichissement nettement plus forte qu'avec le précédent paramétrage, principalement parce que le couplage négatif Cr-V a été atténué. D'autre part, on voit sur la Figure 147 que la compétition appauvrissement/enrichissement est très dépendante de petites variations des barrières de migration (moins de 0,1 eV). L'ajustement sur des calculs ab initio d'un nombre limité de configurations n'est pas suffisant pour construire un modèle prédictif.

C'est pourquoi une énergie de col particulière a été choisie comme paramètre ajustable pour régler la tendance à la ségrégation. Ce paramètre a été choisi de façon à obtenir un enrichissement en Cr sur les puits pour $T < 1000$ K, et un appauvrissement pour $T > 1000$ K. Ce qui correspond aux observations expérimentales du Fe-13%Cr à 450°C.

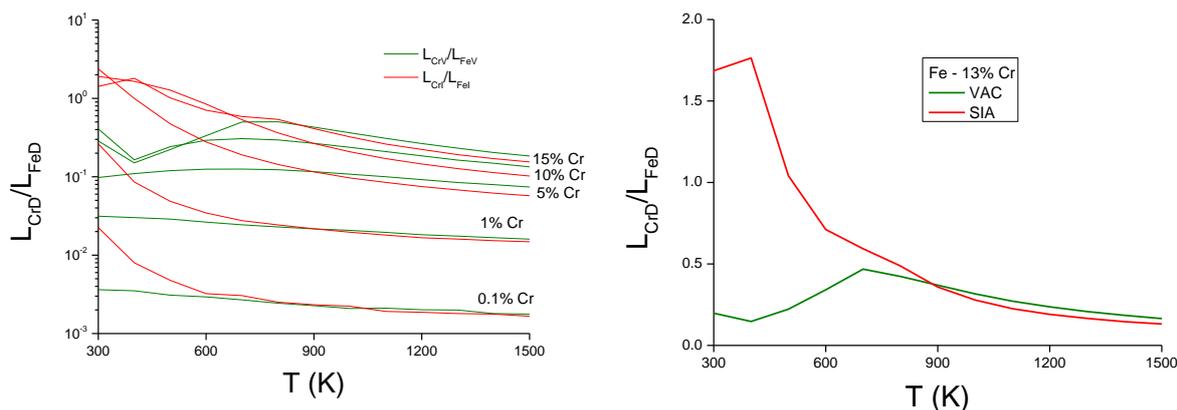


Figure 147 : (a) Mesures des L_{ij} avec les nouveaux paramètres en fonction de la composition, (b) Mesures des L_{ij} dans un alliage Fe-13%Cr.

Avec ce nouveau paramétrage, le basculement enrichissement/appauvrissement a lieu vers 900K comme l'illustre la Figure 147.b. dans un alliage Fe-13%Cr.

II. Les résultats de simulation

Les simulations de SII dans des conditions semblables à celles explorées expérimentalement sont sensibles à de nombreux paramètres. Dans la partie précédente, des paramètres tels que la composition de l'alliage, la température ainsi qu'une forte dépendance aux barrières de migrations ont été évoqués comme influençant la tendance à l'enrichissement ou à l'appauvrissement. La quantité ségrégée va quant à elle dépendre de la microstructure et de la densité des puits ainsi que de la simulation de l'irradiation (taux d'irradiation, mélange balistique...). Tous les paramètres ne peuvent être pris en compte et la taille de boîte est limitée. C'est pourquoi, ce modèle nous permet d'obtenir uniquement des tendances qualitatives.

Le modèle a été ajusté afin d'induire volontairement de l'enrichissement dans le cas d'un alliage Fe-13%Cr à 450°C. Dans cette partie, sera présentée l'incidence de différents paramètres sur ces simulations.

1. Effet de température et de la dose

Les simulations présentées ici, ont été réalisées avec un puits constitué d'un plan [100] devant représenter un joint de grains. Tous les sites de ce plan sont des puits parfaits. Les dimensions de la boîte de simulations sont : $9 \times 9 \times 37 \text{ nm}^3$, ce qui représente un nombre d'atomes (N) de $2 \times 2 \times 32 \times 128 = 16\,384$ atomes.

L'irradiation est réalisée en créant des paires de Frenkel au hasard dans la matrice. La création se déroule en deux étapes :

- la création d'une lacune sur un site du réseau cubique centré (CC) qui va venir chasser l'atome présent sur ce site ;
- une séquence de 10 remplacements, représentant une cascade, qui aboutira à la formation d'un dumbbell sur le 10^{ème} site. La séquence de remplacement se produit le long de la direction $\langle 111 \rangle$ car c'est la direction la plus favorable, la plus dense, dans le réseau CC.

L'évolution du profil de ségrégation sur le puits en fonction de la température et de la dose est présentée en Figure 148.

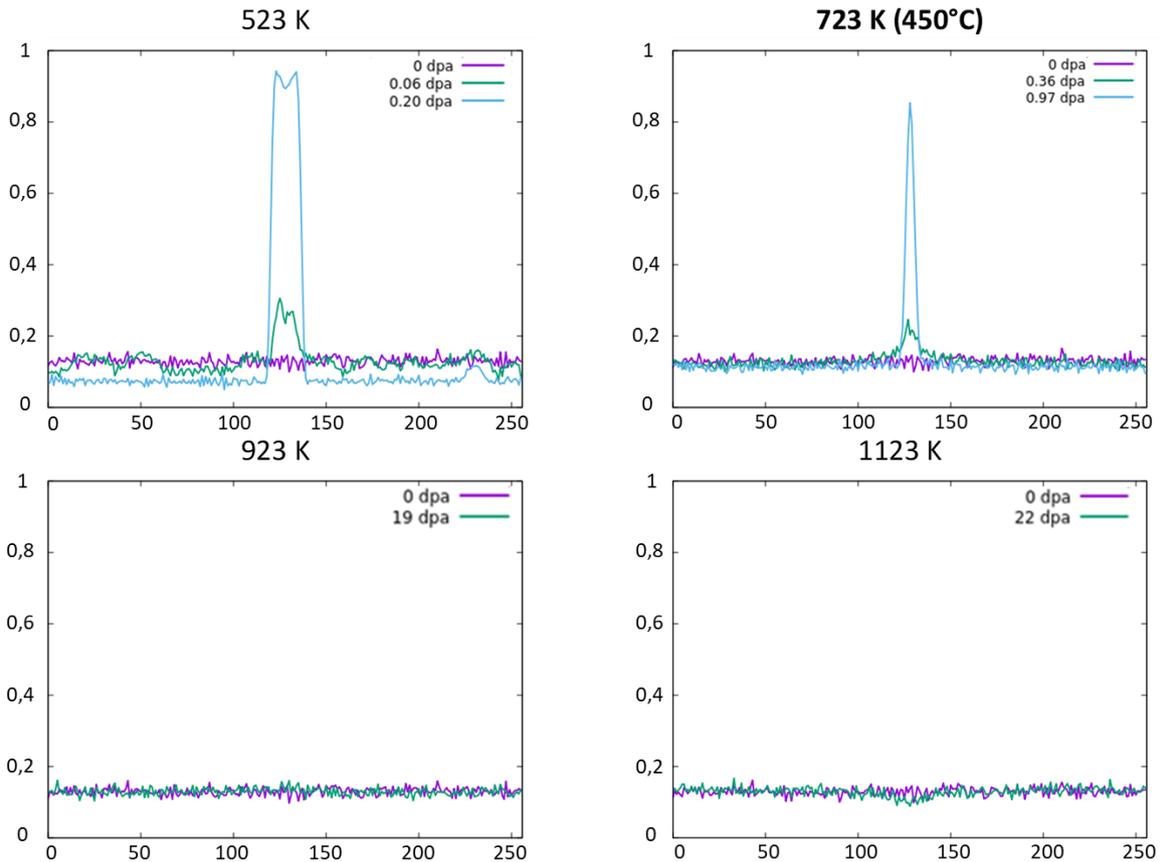


Figure 148 : Evolution du profil de ségrégation sur un plan [100] (contenant uniquement des puits parfaits) en fonction de la température, pour un alliage Fe-13%Cr sous flux d'irradiation avec un taux de dommage de 5.10^{-5} dpa.s⁻¹, simulation AKMC.

Ces simulations ont permis de confirmer que le nouveau paramétrage permet de favoriser le phénomène de drainage des interstitiels (enrichissement, $X_{Cr}^{GB} - X_{Cr}^{Bulk} > 0$) à 450°C. On observe également qu'il faut dépasser les 850°C pour entraîner un appauvrissement en Cr. L'effet de l'augmentation de la dose d'irradiation est également visible. Plus la dose est importante et plus de phénomène de ségrégation, à l'enrichissement ou à l'appauvrissement, est favorisé. Aucun état stationnaire ne semble être atteint.

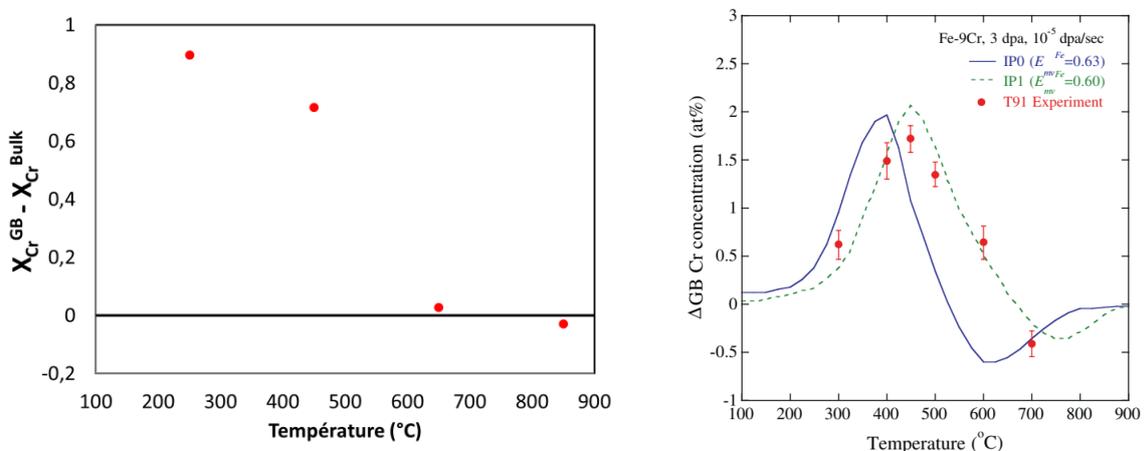


Figure 149 : Evolution de l'enrichissement en chrome au joint de grains ($X_{Cr}^{GB} - X_{Cr}^{bulk}$) en fonction de la température, comparaison avec Wharry et al. [3].

En comparant les tendances obtenues par ce modèle aux résultats publiés par Wharry et al. [3], on observe qu'il y a un décalage en température (Figure 149). Ce décalage peut se justifier par la

différence de composition en chrome (13% dans cette étude contre 9% dans l'étude [2]) comme montrée en Figure 146. L'augmentation de la ségrégation en fonction de la dose est quant à elle en accord avec les résultats expérimentaux et de simulation présents dans la littérature [3,8].

Afin de quantifier cette ségrégation, deux grandeurs vont être utilisées (Figure 150) :

- X_{Cr}^{GB} , la concentration maximale (lors d'un enrichissement) ou minimale (lors d'un appauvrissement) par plan sur le profil de Cr au voisinage du puits.

- S_{Cr}^{tot} , le nombre de plans pouvant être formés par du Cr pur à partir de la quantité totale ségrégée en intégrant le profil de Cr. La valeur de 1 correspondant à l'obtention d'un plan atomique [100] entièrement constitué de Cr, soit 84 nm².

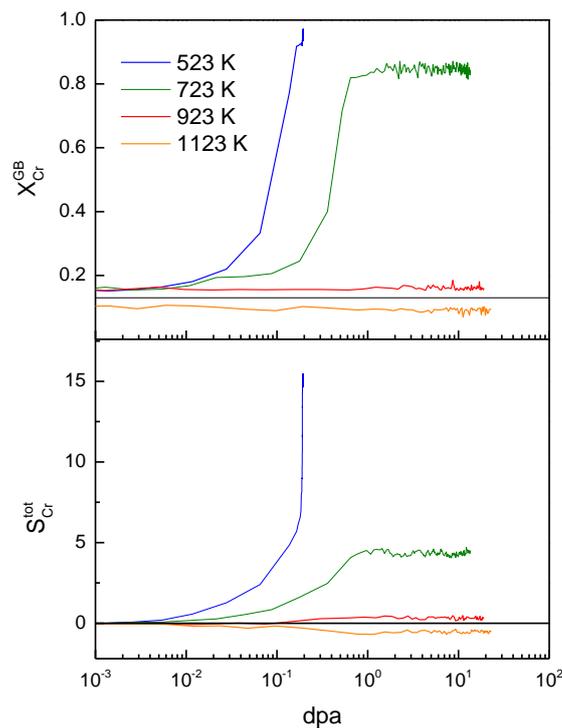


Figure 150 : Evolution X_{Cr}^{GB} et S_{Cr}^{tot} en fonction de la dose à 450°C pour un alliage Fe-13%Cr avec un puits plan parfait à un flux de 5.10^{-5} dpa.s⁻¹.

L'évolution de l'enrichissement en chrome en fonction de la dose et de la température permet de montrer qu'un plateau est atteint autour de 1 dpa quelle que soit la température. Ces résultats sont en accord avec le modèle de Wharry et al. [3] dans le cas où la densité de défauts n'est pas prise en compte, ce qui est également le cas des simulations présentées dans cette partie.

Les simulations AKMC permettent d'avoir une représentation spatiale de la distribution de chrome sur le puits. Le cas d'un puits irradié à 450°C et 13 dpa est présenté en Figure 151.

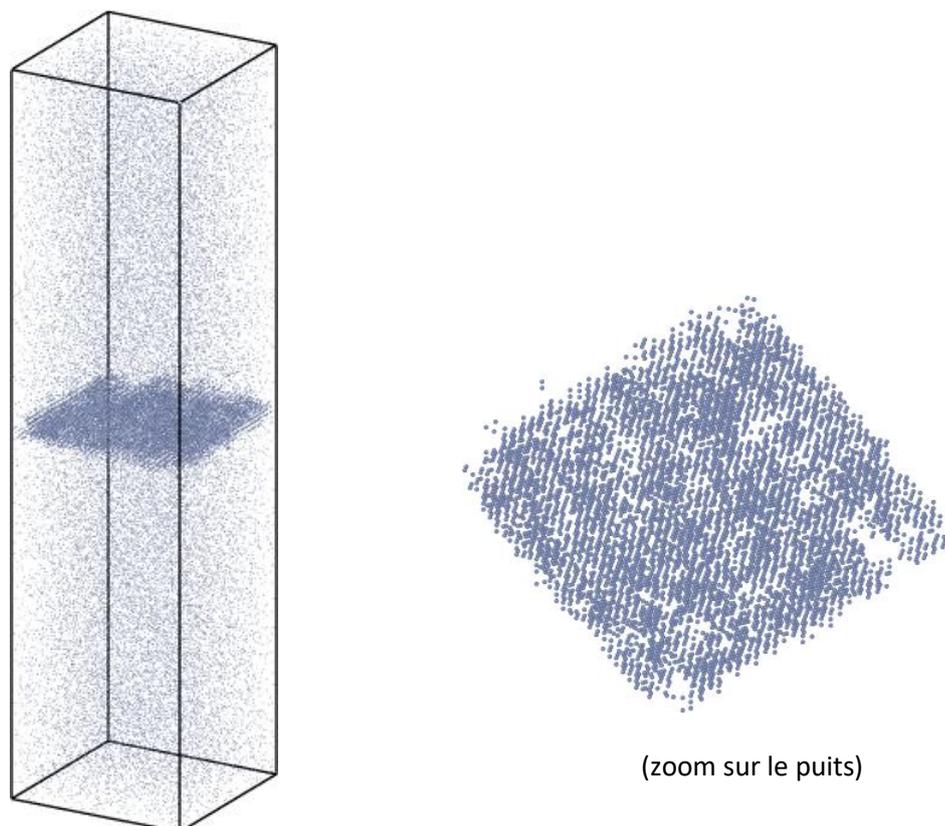


Figure 151 : Distribution des atomes de chrome au sein de la boîte de simulation pour un alliage Fe-13%Cr irradié à 450°C ($5.10^{-5} \text{dpa.s}^{-1}$) pour une dose de 13 dpa sur un puits plan.

Un film quasi continu de chrome se forme sur le puits avec quelques hétérogénéités de concentration. Etant donné que le modèle ne prend en compte que le binaire Fe-Cr, il s'agirait de la formation de phase α' sur le puits. Cela s'explique par le fait que le joint de grains est représenté par un plan. Tous les sites de ce plan sont des puits parfaits, il n'existe donc pas de site préférentiel de ségrégation au sein du joint de grains comme on peut le retrouver sur des simulations reproduisant la structure atomique du joint de grains [9,10]. Ce type de puits « plan » ne permet donc pas de reproduire le phénomène observé expérimentalement.

2. Effet de longueur de boîte

Maintenant que nous avons vu l'effet de la température et de la dose sur la ségrégation, ce paragraphe s'intéresse à l'effet de la longueur de la boîte de simulation. En effet, la quantité de chrome ségrégé dépend en particulier de la distance entre puits qui est inversement proportionnelle à la force de puits. Une comparaison quantitative directe avec les expériences est difficile, principalement pour deux raisons. La première raison est que la taille de grains, d'environ 300 μm dans l'alliage étudié, ne peut pas être reproduite dans ce type de simulation, le temps de calcul deviendrait gigantesque. Deuxièmement, la densité de défauts n'a pas été caractérisée expérimentalement et donc n'est pas implémentée dans le modèle. Dans cette partie, différentes longueurs de boîte ont été simulées afin de qualitativement voir l'effet de cette grandeur sur les résultats de simulation. Cinq longueurs de boîte ont été testées, de longueur 32a, 64a, 128a, 256a et 512a (a étant le paramètre de maille).

L'évolution du niveau de ségrégation en fonction de la dose d'irradiation pour différentes longueurs de boîtes est présentée en Figure 152. Ces simulations ont été réalisées à 450°C pour un puits plan [100]. On peut voir que plus la boîte est longue plus la concentration en chrome au joint de grains, exprimée par X_{Cr}^{GB} , sature rapidement en fonction de la dose. Dans le cas d'une plus petites boîte, 64a, le plateau de saturation en chrome est décalé vers des concentrations inférieures, proches des 60% Cr

pour 64a contre environ 80% pour les longueurs de boîtes supérieures. Dans le cas le plus extrême, 32a, la ségrégation est même difficilement discernable de la matrice. Ces tendances sont confirmées par l'observation du nombre de plans saturés en chrome au joint de grains, S_{Cr}^{tot} . Plus la longueur de boîte est importante plus le nombre de plans saturés en chrome augmente rapidement avec la dose. Cette grandeur atteint également en plateau autour de 1 dpa.

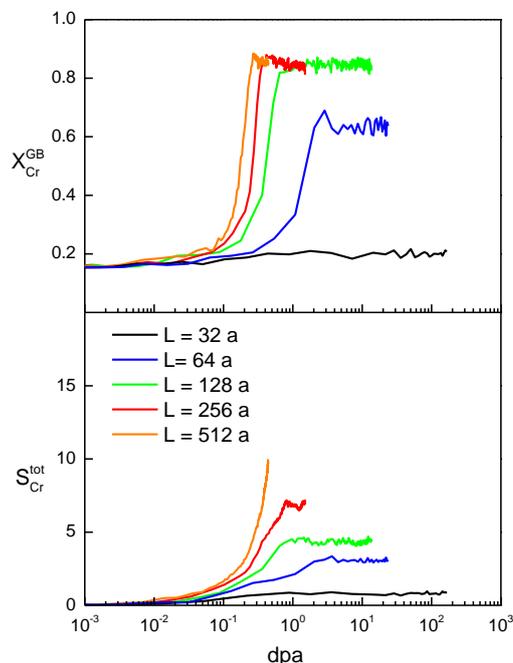


Figure 152 : Evolution de X_{Cr}^{GB} et S_{Cr}^{tot} en fonction de la dose, pour différentes tailles de boîtes, pour un alliage Fe-13%Cr irradié à 450°C ($5.10^{-5} dpa.s^{-1}$).

Les simulations montrent que X_{Cr}^{GB} et S_{Cr}^{tot} évoluent linéairement avec L . Plus L est grand, plus la densité de puits est petite et plus le niveau de ségrégation du chrome est important au joint de grains. Ce phénomène est bien expliqué grâce à des résultats de simulation notamment par Martinez et al. [11] comme on peut le voir sur la Figure 153. Sur cette figure, l'évolution de la concentration de chrome, de lacunes et d'interstitiels est représentée pour différentes densités d'interfaces dans un alliage Fe-3%Cr irradié. La densité de puits a un fort impact sur la concentration des différentes espèces présentes.

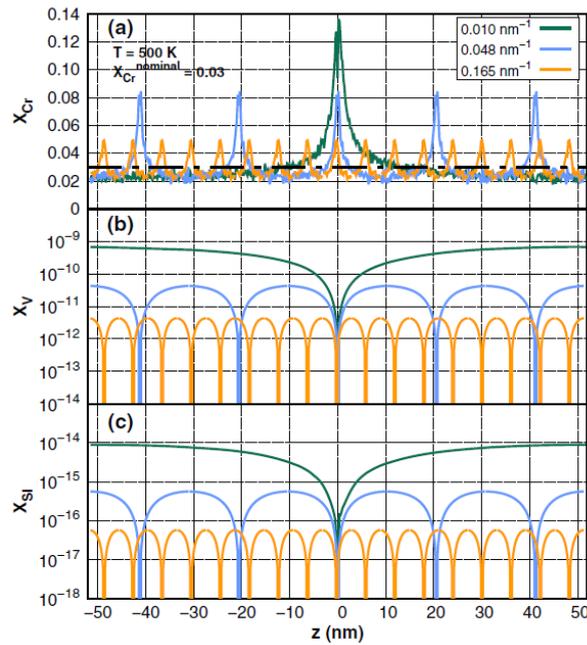


Figure 153 : Evolution de la concentration a) de chrome, b) de lacune et c) d'interstitiels aux interfaces pour différentes densités de puits, d'après des résultats simulés sur un alliage Fe-3%Cr irradié à 500 K (10^{-6} dpa.s $^{-1}$) [11].

En effet, plus L est grand, plus la différence entre la concentration de défauts dans le volume et sur le puits est prononcée. Plus cette différence de concentration de défauts est importante plus la concentration en chrome est élevée.

En effet, le gradient de concentration en chrome aux abords du joint de grains est proportionnel au gradient de concentration de défauts :

$$\nabla x_{Cr} = \alpha_V \left(\frac{L_{CrV}}{L_{FeV}} - \frac{L_{CrI}}{L_{FeI}} \right) \nabla x_V \quad (\text{Eq.37})$$

Avec : ∇x_{Cr} , le gradient de concentration en chrome ;

∇x_V , le gradient de concentration de lacune.

3. Effet de structure du puits

Au lieu d'un plan [100] où tous les sites sont des puits parfaits, la structure du puits est modifiée dans cette partie afin de créer des hétérogénéités au sein du puits. Cette fois-ci, le joint de grains est représenté par des lignes de puits parallèles entre elles, espacées dans le plan d'une distance d . Une représentation de cette structure est présentée en Figure 154. Cette structure est identique aux joints de grains faiblement désorientés constitués d'un mur de dislocations.

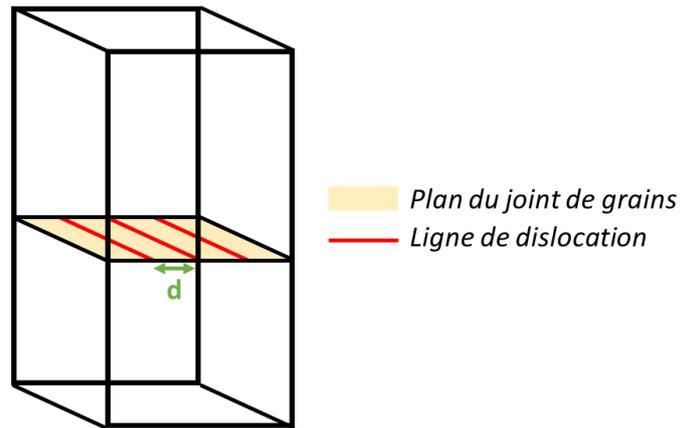


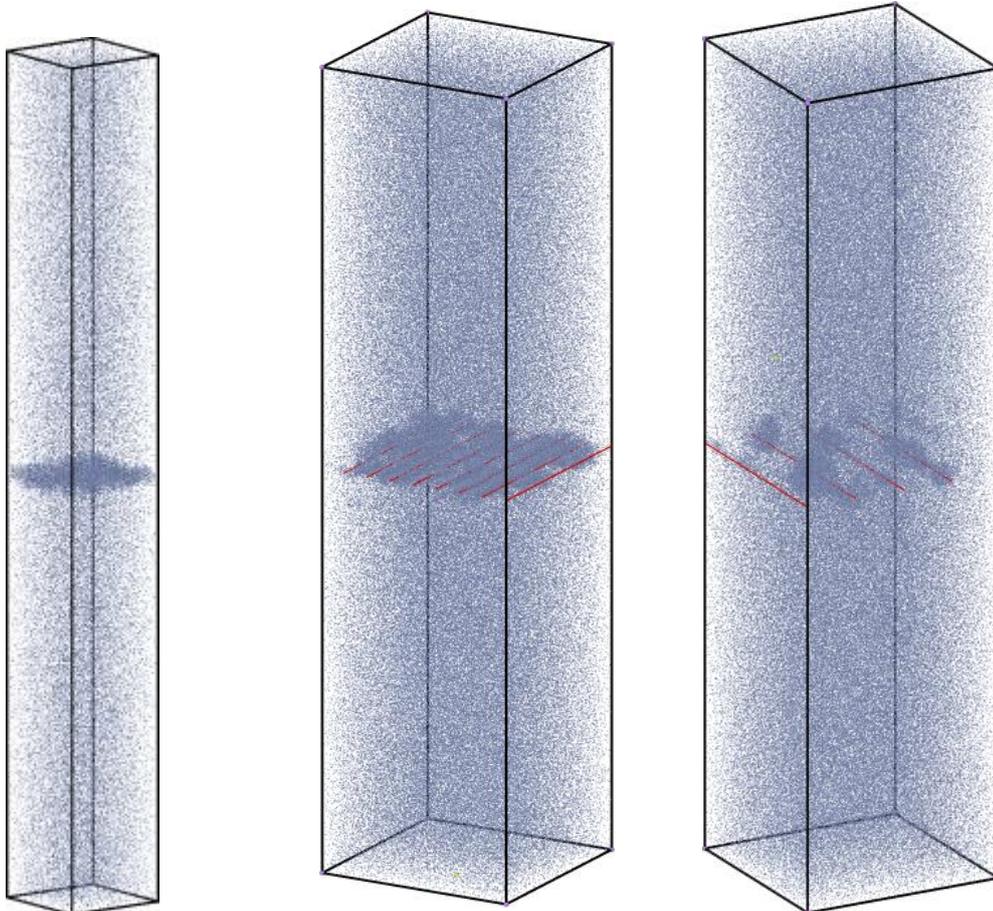
Figure 154 : Schéma de la boîte de simulation contenant un joint de grains illustré par la présence d'un mur de dislocation avec « d » la distance séparant les dislocations

Dans cette partie, deux nouvelles structures de puits ont été étudiées avec des espacements différents entre les lignes de puits, 8a et 16a. Ces deux structures seront comparées au puits plan [100]. Les différentes structures sont présentées en Figure 155. Le temps de simulation pour chacun des volumes étant très variables, ces derniers sont représentés pour le haut niveau de dose simulé.

N = 2 x 32 x 32 x 256
Puits : plan [100]
Dose : 1,5 dpa

N = 2 x 64 x 64 x 256
Puits : 8 dislocations
Espacement : d = 8 a
Dose : 0,617 dpa

N = 2 x 64 x 64 x 256
Puits : 4 dislocations
Espacement : d = 16 a
Dose : 0,371 dpa



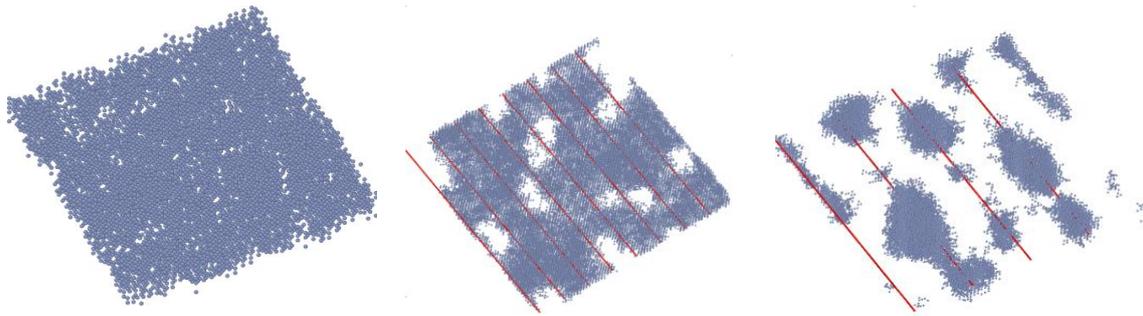


Figure 155 : Distribution des atomes de chrome pour les trois configurations étudiées, le plan [100], les dislocations espacées de 8a et les dislocations espacées de 16a, dans la boîte de simulation et dans le plan du joint de grains, les lignes de dislocations sont représentées par des droites rouges, étude d'un alliage Fe-13%Cr irradié à 450°C ($5.10^{-5} \text{dpa.s}^{-1}$).

Les distributions des atomes de chrome dans le plan du joint de grains permettent de mettre en évidence une forte dépendance de la morphologie de la ségrégation en chrome à la structure du puits. Contrairement à ce qui pouvait être attendu, à partir des simulations avec les plans complets, les dislocations ne sont pas totalement recouvertes d'un cylindre de soluté. La ségrégation sur les dislocations est hétérogène le long de ces dernières. Une fois les premiers atomes de chrome ségrégés, la ségrégation tend à devenir de la précipitation. Les atomes de chrome se rassemblent pour former un précipité (α') en trois dimensions sans être influencé par la morphologie des puits. Les précipités croissent systématiquement sur les lignes de dislocations et peuvent coalescer en grandissant. La quantification de cette ségrégation est présentée en Figure 156 avec l'évolution de la concentration en chrome sur le puits ainsi que le nombre de plans remplis de chrome en fonction de la dose. La structure du puits plan est prise comme référence afin de pouvoir être comparée aux deux structures, 8a et 16a, constituées de mur de dislocations.

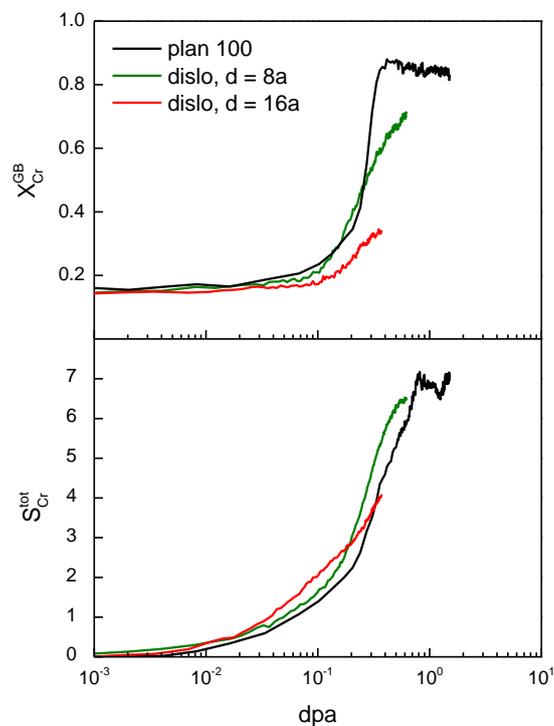


Figure 156 : Evolution du niveau de ségrégation en chrome au joint de grains (X_{Cr}^{GB} et S_{Cr}^{tot}) pour un puits constitué d'un plan [100] entier (noir), ou de puits semblables à des dislocations pour différents espacements 8a (vert) et 16a (rouge), en fonction de la dose pour un alliage Fe-13%Cr irradié à 450°C à un taux de dommage de $5.10^{-5} \text{dpa.s}^{-1}$.

Le pic de composition au joint de grains X_{Cr}^{GB} est impacté par la structure du puits. Du fait de la discontinuité du puits dans le plan dans le cas des lignes de puits (ou dislocations), la concentration en chrome n'a pas encore atteint le régime stationnaire à 1 dpa comme dans le cas du puits plan. Cette discontinuité de puits impacte la force de puits du joint de grains. Les simulations ayant été réalisées pour une même taille de boîte, la discontinuité du plan va avoir pour effet de diminuer la force de puits du joint de grains.

4. Effet de mélange balistique

Toutes les simulations ont été réalisées avec des séquences de 10 remplacements ($n_{rep} = 10$), le long d'une direction $\langle 111 \rangle$ tirée au hasard, pour chaque paire interstitiel-lacune (I/L). Pour étudier les effets de mélanges balistiques, des cascades de $n_{rep} = 1$ et $n_{rep} = 100$ pour chaque paire I/L (remplacements aléatoires de deux atomes, dans une sphère de 5 nm) ont été testées.

Le mélange balistique et la diffusion induite des défauts d'irradiation sont constamment en compétition. Alors que la ségrégation induite tend à diminuer l'énergie du système en annihilant les défauts ponctuels aux joints de grains, le mélange balistique tend, quant à lui, à homogénéiser la composition en soluté. Comme nous l'avons vu en Figure 153 (tirée de Martinez et al. [11]), aux abords des puits, la densité de défauts est plus faible que dans le volume, il y a donc moins de migration de soluté. C'est dans cette zone, aux abords des puits, que la compétition entre mélange balistique et ségrégation induite se fait le plus ressentir. La faible densité de défauts permettant aux espèces chimiques de migrer, ici les interstitiels entraîne la migration du chrome au joint de grains, est ralentie par l'effet balistique. Un retard à la ségrégation des espèces chimiques est attendu suite à cet effet balistique.

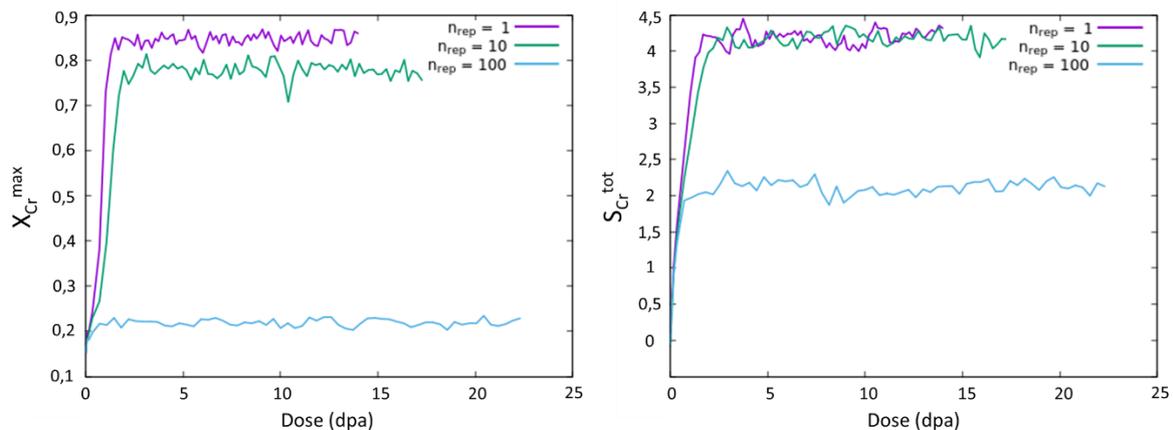


Figure 157 : Evolution de X_{Cr}^{GB} et S_{Cr}^{tot} , pour différents nombre de remplacements par paires de Frenkel, en fonction de la dose, pour un alliage Fe-13%Cr irradié à 450°C à un taux de dommage de $5 \cdot 10^{-5} dpa \cdot s^{-1}$ (puits plan, $N=2 \times 32 \times 32 \times 128$ atomes).

Bien que les conditions d'irradiations induisent un flux modéré, un effet balistique est visible sur les simulations réalisées avec différentes séquences de remplacement. L'évolution de la teneur maximale au joint de grains en chrome (X_{Cr}^{GB}) ainsi que le nombre de couches saturées en chrome au joint de grains (S_{Cr}^{tot}) sont présentés en Figure 157 en fonction de la dose. L'effet de la dose est semblable pour chacune des conditions, atteignant un plateau à partir de quelques dpa. Toutefois un léger retard sur la dose est observable avant d'atteindre le plateau, le retard est croissant avec la longueur de la séquence de remplacement.

L'effet balistique se fait davantage ressentir sur les niveaux stationnaires atteints (dose > 5 dpa), plus la séquence de remplacement est grande, plus l'effet balistique est important et moins la ségrégation

est marquée. La teneur maximale en Cr ainsi que le nombre de couches saturées en Cr au joint de grains décroissent avec l'augmentation de l'effet balistique.

III. Conclusion

Afin de reproduire les tendances à l'enrichissement observées expérimentalement, des modifications du paramétrage des barrières d'énergie des défauts ponctuels ont été réalisées dans le modèle d'Oriane Senninger [1]. Bien que ne pouvant pas prendre en compte les effets du carbone, le modèle reproduit les tendances à la ségrégation en chrome au joint de grains en fonction de la température et de la dose.

L'une des limitations de ces simulations est la forte dépendance à la taille de boîte. Deux raisons peuvent être identifiées. Premièrement, la taille de la boîte a un effet sur la force de puits. Deuxièmement, la quantité de chrome pouvant ségréger dépend de la longueur de la boîte ce qui joue un rôle important sur la quantité de chrome disponible dans la boîte ainsi que sur la densité de puits. Or, les longueurs de boîte sont limitées à quelques dizaines de nanomètres, très en dessous de la taille des grains étudiés expérimentalement (environ 300 μm). C'est pour cette raison que les résultats présentés dans ce chapitre sont traités de manière qualitative afin d'observer les phénomènes de ségrégation qui s'opèrent ainsi que les tendances globales. Toutefois, les ordres de grandeurs observés sont raisonnables au vu des résultats publiés dans la littérature [3]. Un autre paramètre n'est pas pris en compte dans ces simulations, il s'agit de la densité d'amas de défauts. Des simulations ont ainsi été réalisées en faisant varier la longueur de boîte afin d'observer les variations que cela induit sur la ségrégation. Comme attendu, plus la boîte est petite et moins la ségrégation est marquée sur les joints de grains. Ces résultats sont en accord avec Martinez et al. [11], la distance entre les puits est directement reliée au gradient de défauts qui engendre la ségrégation.

En remplaçant la structure du puits, passant d'un puits plan [100] complet à des lignes de puits semblables à des lignes de dislocations, une précipitation induite est visible sur le plan du joint de grains. La précipitation hétérogène dans le plan du joint de grains dépend de l'espacement des lignes de dislocations. A contrario, le puits plan induit des couches quasi-homogène de chrome sur les puits s'apparentant à de la phase α' .

L'influence de l'effet balistique a également été observée en faisant varier la séquence de remplacement, simulant des cascades de déplacements. Une séquence de remplacement de 1 simulant des dégâts semblables aux irradiations aux électrons puis 10 et 100 afin de se rapprocher d'irradiations aux particules lourdes. L'effet balistique vient concurrencer la diffusion des défauts ponctuels qui provoquent la ségrégation de soluté par effet d'entraînement. Ainsi, plus l'effet balistique est prononcé, plus la ségrégation est ralentie et atténuée sur les puits de défauts tels que les joints de grains.

A partir de ces simulations sur un alliage binaire Fe-Cr, la SII ne permet pas d'obtenir un profil en W après irradiation, comme présenté en Figure 158. Les différences de résultats entre les calculs et les expériences montrent que les profils en W pourraient être induits par d'autres mécanismes n'étant pas pris en compte dans ce modèle, tels que les effets du carbone par exemple. Expérimentalement, le carbone ségrége systématiquement avec le chrome sur les joints de grains. Le carbone participerait à la formation d'un précurseur de carbure et modifierait les couplages de flux entraînant un appauvrissement en chrome au joint de grains.

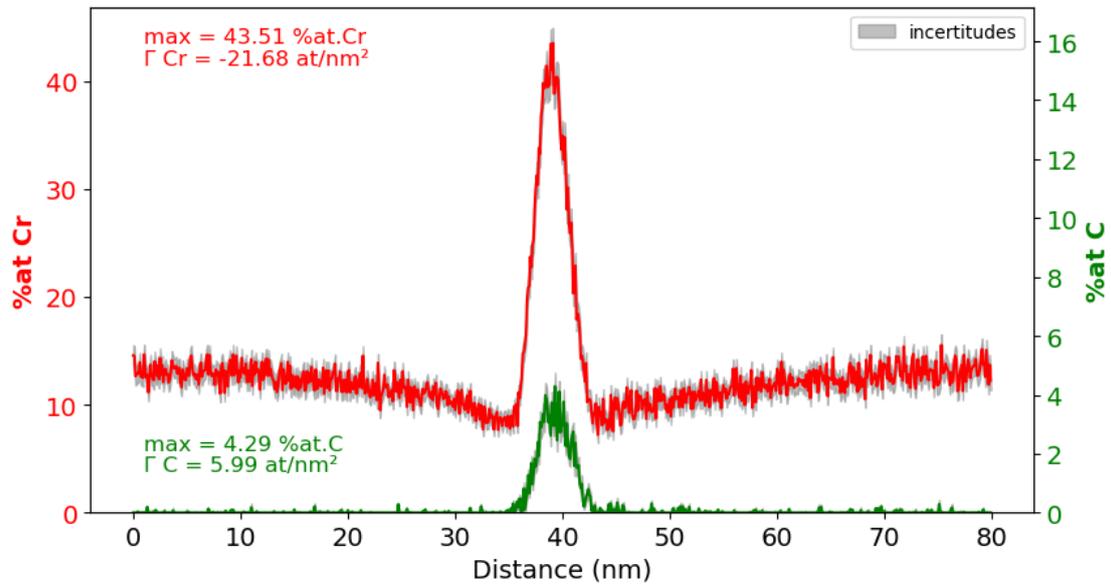


Figure 158 : Profil de composition en chrome (rouge) et carbone (vert) au travers d'un joint de grains irradié 450°C à 2 dpa dans un alliage Fe-13%Cr.

Références bibliographiques

- [1] O. Senninger, F. Soisson, E. Martínez, M. Nastar, C.-C. Fu, Y. Bréchet, Modeling radiation induced segregation in iron–chromium alloys, *Acta Materialia*. 103 (2016) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.09.058>.
- [2] M. Nastar, F. Soisson, 1.18 - Radiation-Induced Segregation, in: R.J.M. Konings (Ed.), *Comprehensive Nuclear Materials*, Elsevier, Oxford, 2012: pp. 471–496. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00035-5>.
- [3] J.P. Wharry, G.S. Was, The mechanism of radiation-induced segregation in ferritic–martensitic alloys, *Acta Materialia*. 65 (2014) 42–55. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.09.049>.
- [4] E. Martínez, O. Senninger, C.-C. Fu, F. Soisson, Decomposition kinetics of Fe-Cr solid solutions during thermal aging, *Phys. Rev. B*. 86 (2012) 224109. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.224109>.
- [5] Senninger, *Ségrégation et précipitation dans les alliages fer*, 2013.
- [6] L. Messina, M. Nastar, T. Garnier, C. Domain, P. Olsson, Exact ab initio transport coefficients in bcc Fe–X (X=Cr, Cu, Mn, Ni, P, Si) dilute alloys, *Phys. Rev. B*. 90 (2014) 104203. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.104203>.
- [7] A.D. LeClaire, *Correlation Effects in Diffusion in Solids*, New York, 1970.
- [8] J.P. Wharry, G.S. Was, A systematic study of radiation-induced segregation in ferritic–martensitic alloys, *Journal of Nuclear Materials*. 442 (2013) 7–16. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.07.071>.
- [9] M.A. Tschopp, K.N. Solanki, F. Gao, X. Sun, M.A. Khaleel, M.F. Horstemeyer, Probing grain boundary sink strength at the nanoscale: Energetics and length scales of vacancy and interstitial absorption by grain boundaries in alpha-Fe, *Phys. Rev. B*. 85 (2012) 064108. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.064108>.
- [10] S. Watanabe, Y. Takamatsu, N. Sakaguchi, H. Takahashi, Sink effect of grain boundary on radiation-induced segregation in austenitic stainless steel, *Journal of Nuclear Materials*. 283–287 (2000) 152–156. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(00\)00204-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(00)00204-X).
- [11] E. Martínez, O. Senninger, A. Caro, F. Soisson, M. Nastar, B.P. Uberuaga, Role of Sink Density in Nonequilibrium Chemical Redistribution in Alloys, *Phys. Rev. Lett.* 120 (2018) 106101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.106101>.

Conclusion et perspectives

Cette étude avait pour objectif de caractériser l'effet de la structure du joint de grains, au travers des 5 degrés de liberté, sur le phénomène de ségrégation induite par irradiation dans un alliage modèle Fe-13Cr. En effet, lors d'une irradiation les défauts créés migrent vers des puits tel que les joints de grains afin de s'annihiler. La migration de ces défauts entraîne un flux d'atomes modifiant la composition sur et au bord des joints de grains. Cette modification de composition entraînera une altération des propriétés du matériau. Dans le passé, la SII sur joints de grains a déjà été analysée et quantifiée dans différents matériaux et par différentes méthodes. Ces études ont montrées qu'un grand nombre de variable influençait l'apparition et l'amplitude du phénomène de SII et qu'il était également difficile d'extraire des tendances claires sur l'effet de chaque variables [1,2]. C'est pourquoi des études paramétriques sur matériaux modèles sont nécessaires. Celle-ci est consacrée à l'effet de la structure du joint de grains.

Pour réaliser cette étude, un protocole expérimental rigoureux a dû être mis en place afin de réussir la préparation d'échantillons en forme de pointe contenant un joint de grains préalablement caractérisé en vue d'une analyse en sonde atomique tomographique. La sélection du joint de grains à analyser passe par différents critères : le premier basé sur son orientation, obtenu à partir de cartographies EBSD, le deuxième est géométrique et le dernier est l'orientation du joint de grains sous la surface de l'échantillon. La caractérisation du joint de grains se poursuit par l'obtention des normales aux plans, pour laquelle le TKD [3] a été mis en place au laboratoire. Cette technique permet également de visualiser la position du joint de grains dans la pointe au cours des étapes de préparation quand le contraste électronique n'est plus discernable. Enfin, une courte étude de la puissance laser a été menée afin de s'assurer d'évaporer les échantillons dans de bonnes conditions.

Dans un premier temps, afin de d'isoler la SII de la ségrégation présente à l'état de réception, des analyses ont été menées avant et après irradiation le long du même joint de grains. Afin de contrôler l'orientation du joint de grains entre les différents prélèvements, des cartographies EBSD et TKD ont été réalisées systématiquement. De plus, chaque condition d'analyse a été doublée ou triplée afin d'améliorer la représentativité de nos résultats. Dans un second temps, une fois le protocole expérimental maîtrisé, l'étude de l'effet de la structure des joints de grains sur la SII a pu être menée.

Pour rappel, nos échantillons Fe-13%Cr ont été irradiés à 450°C aux ions Fe⁵⁺ (6.10^{-5} dpa.s⁻¹) et les joints de grains ont été prélevés à 300 nm pour une dose de 2 dpa. Quatre structure de joints de grains ont ainsi pu être caractérisées par SAT, et en MET pour les $\Sigma 3$, après irradiation. Chaque joint de grains irradié présente une forme de W sur le profil de composition en chrome, accompagné d'une ségrégation en carbone de plusieurs pourcents. Dans certains cas, le profil en W s'étend sur plusieurs dizaines de nanomètres entraînant la mesure d'un excès de Gibbs négatif. Au sein des joints de grains fortement désorientés ainsi que les deux $\Sigma 3$ une précipitation hétérogène est visible dans le plan des joints de grains. Ces précipités s'apparentent à des germes de carbures avec des compositions de cœur pouvant atteindre 84 %at.Cr et 13 %at.C. Cette ségrégation hétérogène dans le plan n'est toutefois pas présente sur le joint de grains faiblement désorienté qui ne présente pas de fluctuation de composition dans le plan. La dépendance du phénomène de SII à la structure des joints de grains a pu être mis en évidence par la caractérisation de ces quatre joints de grains avec des pics de composition en chrome fluctuant entre 15,1 et 42,6 %at. L'effet de la variation des normales aux plan du joint de grains a également été caractérisé par l'étude de deux joints de grains $\Sigma 3$. La différence la plus notable est la différence de composition des précipités dans le plan.

Les simulations Monté Carlo réalisées en collaboration avec F. Soisson (SRMP) intégrant les paramètres d'irradiations de nos expériences sur un alliage binaire Fe-Cr ont permis de reproduire l'effet de différentes variables. Un re-paramétrage de certaines barrières de migration a été réalisé sur le modèle afin de reproduire la dépendance en température des mécanismes de ségrégation. L'effet de la structure du joint de grains sur la SII a été confirmée. La croissance de phase α' a notamment été observée sur les lignes de dislocations représentant un joint de grains faiblement désorienté. Un changement de densité de puits, a permis de démontrer l'impact que peut avoir la compétition entre joints de grains ou avec d'autres puits de défauts. La distance entre les puits influe sur le gradient de défaut aux abords du joint de grains et donc l'amplitude de la ségrégation. L'étude de l'effet balistique en changeant les séquences de remplacement a permis d'illustrer la compétition entre effet balistique et ségrégation induite. Toutefois, les simulations ne permettent pas de reproduire le profil en W observé expérimentalement. Les expérimentations ont démontré que le carbone ségrége systématiquement avec le chrome, le carbone pourrait ainsi modifier les couplages de flux induit par l'irradiation. Le modèle se limitant à un alliage binaire Fe-Cr, l'hypothèse imputant la formation du profil en W à la présence du carbone est soutenue par les résultats de simulation obtenus dans cette étude.

Afin d'aller plus loin dans la caractérisation et la compréhension de la SII aux joints de grains différentes pistes sont proposées. La caractérisation des joints de grains a été menée par deux techniques de diffraction 2D, l'EBSA et le TKD, afin d'avoir la caractérisation 3D du joint de grains par les 5 degrés de liberté. Ces techniques sont limitées en résolution et ne peuvent détecter de fines variations de l'orientation du joint de grains telles que des facettes par exemple. Il serait intéressant de mener une étude sur des bi-cristaux, caractérisés en MET-HR afin d'obtenir une définition plus précise de l'orientation des joints de grains analysés.

Afin d'obtenir une transposition directe entre expérimentation et simulation, un travail sur des joints de grains symétriques ($n_1 = n_2$) permettra une meilleure compréhension des interactions joints de grains-défauts. Ces joints de grains peuvent être simulés en dynamique moléculaire afin d'obtenir l'énergie d'interface du joint de grains pour chaque site atomique. Une fois le paysage énergétique du joint de grains caractérisé celui-ci pourrait être intégré aux simulations Monté Carlo par exemple afin d'avoir une meilleure description de la structure de puits du joint de grains.

Afin de statuer sur la nature des précipités présent dans le plan des joints de grains fortement désorientés et $\Sigma 3$, des analyses SAT pourraient être réalisées sur des joints de grains ayant perçu une plus forte dose d'irradiation. Les précipités devraient continuer de croître, dépasser le stade de germe, ce qui permettra de mesurer une composition de cœur plus fiable. Il serait également imaginable d'obtenir un cliché de diffraction au MET permettant d'identifier une structure cristalline.

Dans l'objectif de savoir si la SII est réellement induite ou accélérée par l'irradiation, un traitement thermique sur un échantillon déjà irradié contenant un joint de grains caractérisé dans cette étude pourrait être réalisé. Le joint de grains dans son état irradié puis traité thermiquement pourrait ensuite être analysé en SAT. Si la ségrégation est remise en solution après le traitement thermique c'est que ce phénomène est réellement induit par l'irradiation. A l'inverse, si la ségrégation stagne ou se poursuit c'est que le phénomène est accéléré par l'irradiation.

Références bibliographiques

- [1] Z. Lu, R.G. Faulkner, G. Was, B.D. Wirth, Irradiation-induced grain boundary chromium microchemistry in high alloy ferritic steels, *Scripta Materialia*. 58 (2008) 878–881. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.01.004>.
- [2] J.P. Wharry, G.S. Was, A systematic study of radiation-induced segregation in ferritic–martensitic alloys, *Journal of Nuclear Materials*. 442 (2013) 7–16. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.07.071>.
- [3] K. Babinsky, R. De Kloe, H. Clemens, S. Primig, A novel approach for site-specific atom probe specimen preparation by focused ion beam and transmission electron backscatter diffraction, *Ultramicroscopy*. 144 (2014) 9–18. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2014.04.003>.

Annexe 1 : Etude de la fluctuation des cinq degrés de liberté sur les données TKD

Dans cette annexe, l'ensemble des données permettant de réaliser l'étude de la fluctuation d'orientation des joints de grains à partir des cartographies TKD sur pointes SAT dans l'alliage Fe-13%Cr (cf. Chapitre 3.II.3) sont présentés. Pour chacun des quatre types de joint de grains étudiés, les deux joints de grains $\Sigma 3$, le faiblement désorienté et le fortement désorienté, les cartographies ainsi qu'un tableau récapitulatif des informations cristallographique sont présentés.

Pour le joint de grains $\Sigma 3$ n°1 les cartographies sont présentées en Figure 159, les résultats sont repris dans le Tableau 24 et le Tableau 25. En gras sont indiqués les valeurs maximales observées pour chaque composante.

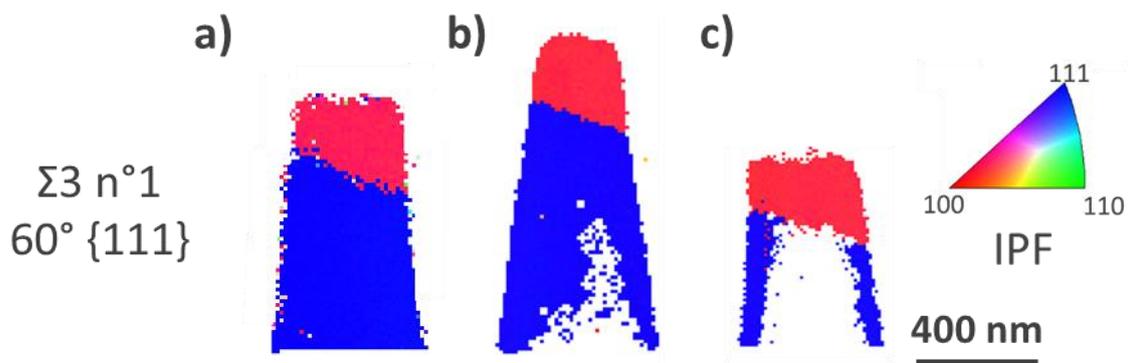


Figure 159 : Cartographies TKD des différentes pointes allant être prélevée le long du joint de grains $\Sigma 3$ n°1.

Tableau 24 : Caractéristiques cristallographiques issues des cartographies TKD, joint de grains $\Sigma 3$ n°1

| Joint de grains | | | | | |
|-----------------|----------------|-------|-----|-----|----|
| $\Sigma 3$ n°1 | Θ [hkl] | (hkl) | | | |
| a) | 59,78[111] | n1 | 46 | 14 | 29 |
| | | n2 | -35 | -50 | 18 |
| b) | 59,1[111] | n1 | 35 | 7 | 20 |
| | | n2 | -40 | -49 | 20 |
| c) | 59,67[111] | n1 | 38 | 7 | 21 |
| | | n2 | -41 | -50 | 20 |

Tableau 25 : Différences entre les pointes contenant le joint de grains $\Sigma 3$ n°1

| Différence entre les pointes | | | |
|------------------------------|-------------|-------------|------|
| $\Sigma 3$ n°1 | a/b | a/c | b/c |
| $\Delta\theta$ (°) | 0,68 | 0,11 | 0,57 |
| $\Delta n1$ (°) | 5,19 | 6,19 | 1,06 |
| $\Delta n2$ (°) | 4,20 | 4,24 | 0,38 |

Pour le joint de grains $\Sigma 3$ n°2 les cartographies sont présentées en Figure 160, les résultats sont repris dans le Tableau 26 et le Tableau 27. En gras sont indiqués les valeurs maximales observées pour chaque composante.

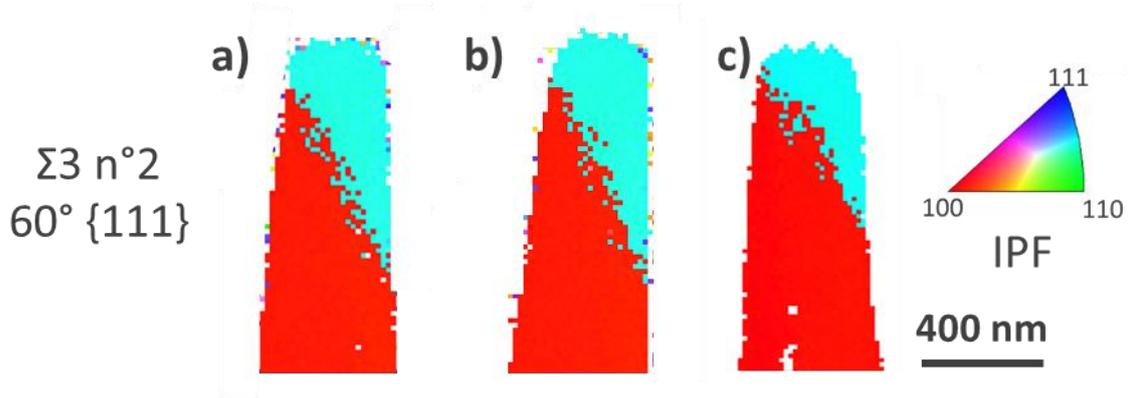


Figure 160 : Cartographies TKD des différentes pointes allant être prélevée le long du joint de grains $\Sigma 3 n^{\circ} 2$.

Tableau 26 : Caractéristiques cristallographiques issues des cartographies TKD, joint de grains $\Sigma 3 n^{\circ} 2$

| Joint de grains | | | | | |
|------------------------|---------------|-------|----|-----|----|
| $\Sigma 3 n^{\circ} 2$ | $\Theta[hkl]$ | (hkl) | | | |
| a) | 59,42[111] | n1 | 41 | 12 | 15 |
| | | n2 | 12 | -9 | 8 |
| b) | 59,95[111] | n1 | 50 | 17 | 19 |
| | | n2 | 50 | -35 | 32 |
| c) | 59,97[111] | n1 | 47 | 12 | 19 |
| | | n2 | 49 | -40 | 29 |

Tableau 27 : Différences entre les pointes contenant le joint de grains $\Sigma 3 n^{\circ} 2$

| Différence entre les pointes | | | |
|------------------------------|------|-------------|-------------|
| $\Sigma 3 n^{\circ} 2$ | a/b | a/c | b/c |
| $\Delta\Theta$ | 0,53 | 0,55 | 0,02 |
| $\Delta n1$ | 2,36 | 2,77 | 4,47 |
| $\Delta n2$ | 1,71 | 4,04 | 4,87 |

Pour le joint de grains faiblement désorienté ($\Theta \sim 16^\circ$) les cartographies sont présentées en Figure 161, les résultats sont repris dans le Tableau 28 et le Tableau 29. En gras sont indiqués les valeurs maximales observées pour chaque composante.

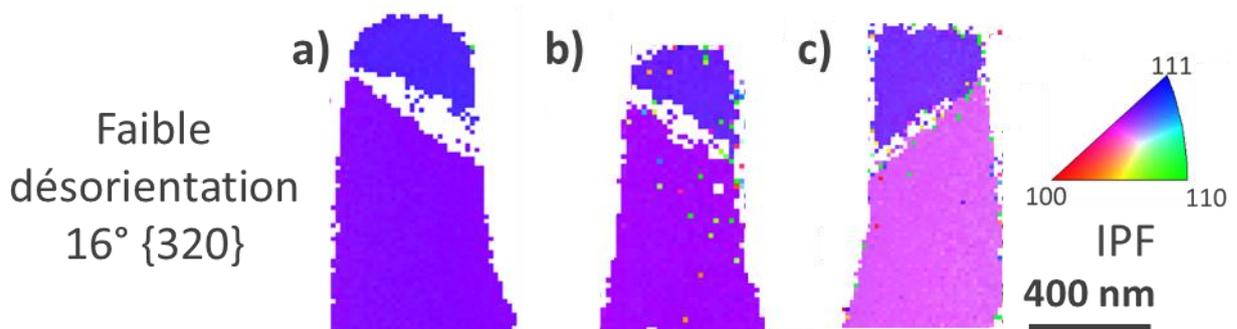


Figure 161 : Cartographies TKD des différentes pointes allant être prélevée le long du joint de grains faiblement désorienté.

Annexe 1 : Etude de la fluctuation des cinq degrés de liberté sur les données TKD

Tableau 28 : Caractéristiques cristallographiques issues des cartographies TKD, joint de grains faiblement désorienté

| Joint de grains | | | | | |
|-----------------|----------------|-------|----|----|----|
| Faible Θ | Θ [hkl] | (hkl) | | | |
| a) | 16,7[096] | n1 | 47 | 38 | 8 |
| | | n2 | 24 | 25 | -1 |
| b) | 16,4[096] | n1 | 42 | 31 | 7 |
| | | n2 | 50 | 48 | 3 |
| c) | 15,67[096] | n1 | 25 | 18 | 4 |
| | | n2 | 25 | 24 | 1 |

Tableau 29 : Différences entre les pointes contenant le joint de grains faiblement désorienté

| Différence entre les pointes | | | |
|------------------------------|-------------|-------------|------|
| Faible Θ | a/b | a/c | b/c |
| $\Delta\Theta$ | 0,3 | 1,03 | 0,73 |
| $\Delta n1$ | 2,51 | 3,18 | 0,71 |
| $\Delta n2$ | 4,75 | 4,05 | 0,83 |

Pour le joint de grains fortement désorienté ($\Theta \sim 37^\circ$) les cartographies sont présentées en Figure 162, les résultats sont repris dans le Tableau 30 et le Tableau 31. En gras sont indiqués les valeurs maximales observées pour chaque composante.

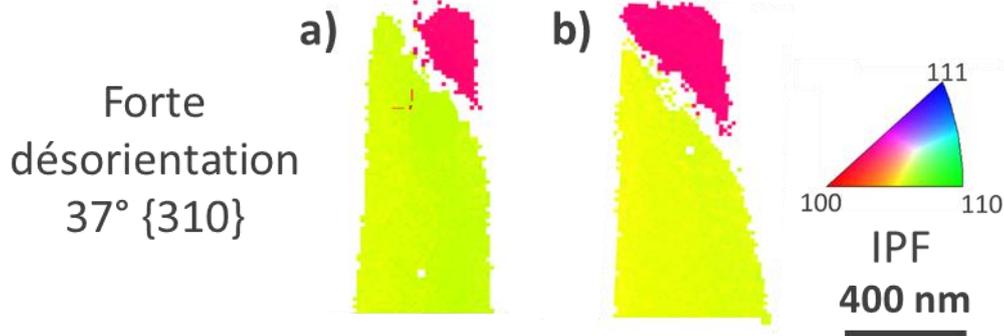


Figure 162 : Cartographies TKD des différentes pointes allant être prélevée le long du joint de grains fortement désorienté.

Tableau 30 : Caractéristiques cristallographiques issues des cartographies TKD, joint de grains fortement désorienté

| Joint de grains | | | | | |
|-----------------|----------------|-------|----|----|---|
| Forte Θ | Θ [hkl] | (hkl) | | | |
| a) | 37,84{310} | n1 | 45 | 26 | 7 |
| | | n2 | 20 | 39 | 9 |
| b) | 37,05{310} | n1 | 43 | 31 | 4 |
| | | n2 | 16 | 42 | 7 |

Tableau 31 : Différences entre les pointes contenant le joint de grains fortement désorienté

| Différence entre les pointes | |
|------------------------------|-------------|
| Forte Θ | a/b |
| $\Delta\Theta$ | 0,79 |
| $\Delta n1$ | 6,65 |
| $\Delta n2$ | 6,78 |

Annexe 2 : Calcul des composantes de flexion et de torsion d'un joint de grains à partir des 5 degrés de liberté

Dans cette annexe, les calculs permettant d'obtenir les composantes de flexion et de torsion d'un joint de grains vont être présentés. Ces composantes sont un moyen de venir compléter la description du joint de grains et sont souvent employées dans les simulations [1]. Cela peut permettre le cas échéant d'identifier si un joint de grains à une composante purement de torsion ou de flexion à l'image des macles par exemple. Ces calculs sont tirés du livre de Sutton et Balluffi « Interfaces In Crystalline Materials » [2].

Contrairement aux données EBSD et TKD qui sont habituellement traitées à partir des angles d'Euler selon la convention de Bunge [3], ici une autre convention est utilisée, celle du vecteur de Rodrigue [4].

- Le vecteur de Rodrigue

Le vecteur de Rodrigue permet de décrire le couple axe/angle de rotation à partir d'un vecteur à trois dimensions. La définition mathématique du vecteur de Rodrigue (**R**) est exprimé par l'équation ci-dessous (Eq.38) :

$$R = \tan\left(\frac{\theta}{2}\right) \cdot r_n \quad (\text{Eq.38})$$

Avec : θ l'angle de rotation et r_n l'axe de rotation normalisé.

Toutes ces données sont comprises dans la matrice de désorientation (**M**) du joint de grains présentée dans le chapitre 2 et sont présentée ci-dessous :

$$M = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{Eq.39})$$

$$r = \begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{23} - M_{32} \\ M_{13} - M_{31} \\ M_{12} - M_{21} \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad r_n = \frac{r}{\|r\|} \quad (\text{Eq.40})$$

$$\theta = (M_{11} + M_{22} + M_{33} - 1)/2 \quad (\text{Eq.41})$$

- Composantes de flexion et de torsion

Afin de déterminer les composantes de flexion et de rotation, le vecteur de Rodrigue (**R**) va être comparé au vecteur moyen des normales au plan (**N**).

$$N = (n_1 + n_2)/2 \quad (\text{Eq.42})$$

Annexe 2 : Calcul des composantes de flexion et de torsion d'un joint de grains à partir des 5 degrés de liberté

Avec : n_1 et n_2 les normales au plan du joint de grains pour les deux grains 1 et 2.

Il est alors possible d'obtenir les composantes de flexions ($\theta_{flexion}$) et de torsion ($\theta_{torsion}$) du joint de grains à partir des deux équations ci-dessous.

$$\theta_{flexion} = 2. \tan^{-1}(N \wedge R) \quad (\text{Eq.43})$$

$$\theta_{torsion} = 2. \tan^{-1} \left(\sqrt{\frac{(R \cdot N)^2}{N^2 + (N \wedge R)^2}} \right) \quad (\text{Eq.44})$$

Un exemple d'identification des composantes du joint de grains $\Sigma 3$ -1 est donnée ci-dessous. Le joint de grains présentes des composantes de torsion et de flexion non négligeable, il ne peut pas être rapporté à un cas simulé dans la littérature. Les simulations ne prenant en compte qu'une composante à la fois.

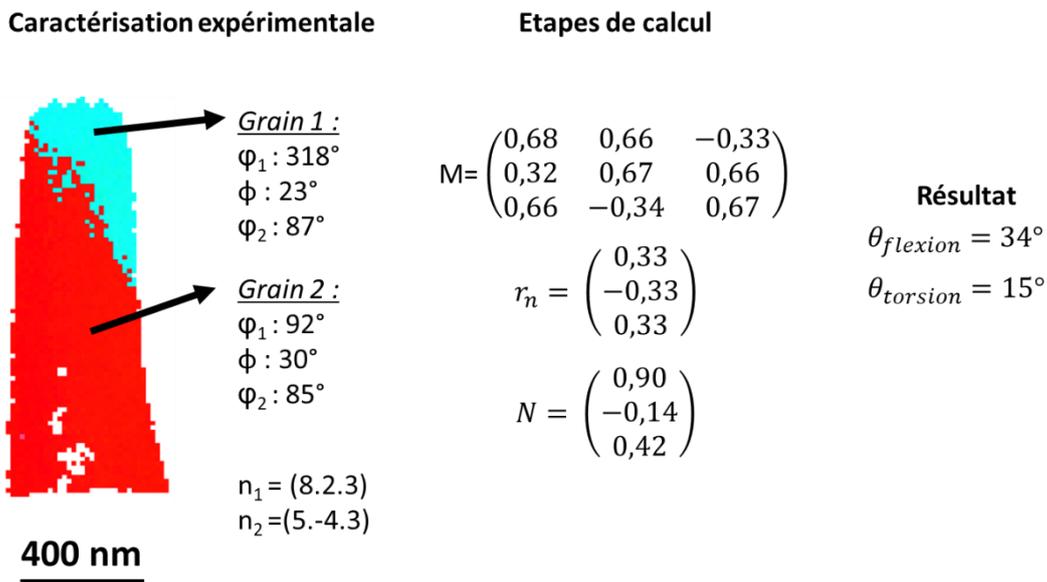


Figure 163 : Exemple d'application du calcul des composantes de flexion et de torsion d'un joint de grains.

Références bibliographiques

- [1] M.A. Tschopp, D.L. McDowell, Structures and energies of $\Sigma 3$ asymmetric tilt grain boundaries in copper and aluminium, Philosophical Magazine. 87 (2007) 3147–3173. <https://doi.org/10.1080/14786430701255895>.
- [2] A.P. Sutton, R.W. Balluffi, Interfaces In Crystalline Materials, Clarendon Press Oxford, 1995.
- [3] T. Baudin, J.-L. Pouchou, L'analyse EBSD - Principes et applications, EDP Sciences, 2002.
- [4] V. Randle, O. Engler, Texture Analysis Macrotexture, Microtexture & Orientation Mapping, Gordon and Breach Science Publishers, 2000.

Résumé

Les aciers Ferritiques/Martensitiques (F/M) ainsi que leurs homologues, renforcés par des particules d'oxydes (ODS), sont envisagés comme matériaux de structure et de grainage pour les futures générations de réacteurs (GEN IV & Fusion). En effet, ces alliages ont une très bonne résistance mécanique ainsi qu'à la corrosion. Toutefois, sous irradiation, ils sont soumis à un flux de défauts qui engendre une ségrégation induite par l'irradiation (SII). Cette ségrégation hors équilibre a pour effet de changer la composition locale du matériau aux abords des puits de défauts, tels que les joints de grains. Cette modification de la composition altère la réponse du matériau face aux différentes sollicitations auquel il est soumis en fonctionnement. La SII peut être influencée par de nombreux paramètres liés au matériau ainsi qu'aux conditions d'irradiation. Cette étude s'est concentrée sur l'un de ces paramètres : la structure des joints de grains. L'objectif est de quantifier les effets de la structure des joints de grains sur la SII dans un alliage modèle Fe-13%Cr.

Dans un premier temps, un protocole expérimental a été mis en place afin de pouvoir caractériser un joint de grains en sonde atomique tomographique (SAT). Le joint de grains est entièrement caractérisé selon ses cinq degrés de liberté grâce au couplage de deux techniques de diffraction des électrons : l'EBSD et le TKD. Des analyses sont réalisées avant et après irradiation afin de dissocier la SII de la ségrégation d'équilibre sur les joint de grains. Enfin, chaque condition a été doublée ou triplée afin d'améliorer la représentativité des résultats.

Une irradiation aux ions Fe⁵⁺ à 450°C a été réalisée à faible taux de dommage (6.10^{-5} dpa.s⁻¹) afin de favoriser l'enrichissement des joints de grains en chrome. Les analyses réalisées à la SAT ont permis de mettre en évidence le phénomène de SII dans un alliage Fe-13%Cr sur différents types de joints de grains pour une dose de 2 dpa. La structure du joint de grains a un net effet sur la SII. L'effet des normales aux plan a également été observé à la SAT sur deux joints de grains $\Sigma 3$ ($60^\circ \langle 111 \rangle$). Un profil de composition en W est systématiquement visible sur les profils en Cr réalisés au travers des joints de grains irradiés. Cette ségrégation en chrome est accompagnée d'une ségrégation en carbone pouvant amener à une ségrégation/précipitation hétérogène dans le plan des joints de grains. Ces précipités riches en chrome et en carbone sont susceptibles d'être des germes de carbures.

Des simulations Monté Carlo (AKMC) ont permis de mettre en évidence le phénomène de SII sur un alliage Fe-Cr dans les mêmes conditions d'irradiation que celles sélectionnées expérimentalement. Ces simulations ont permis d'explorer l'effet de la structure du joint de grains, de la densité de puits et des effets balistiques. Toutefois la simulation de cet alliage binaire ne permet pas de reproduire le profil en W du chrome, ce qui amène à penser que le carbone jouerait un rôle important dans la formation de ce profil atypique.

Mots Clés : FeCr, sonde atomique tomographique (SAT), ségrégation induite par irradiation, joint de grains, diffraction des électrons.

Abstract

Ferritic / Martensitic steels (F/M) and ODS steels are candidates as structural and cladding materials for future generations of reactors (GEN IV & Fusion). Indeed, these alloys have very good mechanical properties and corrosion resistance. However, under irradiation, materials are subjected to a flux of defects which promote Irradiation-Induced Segregation (IIS) at sinks. This non-equilibrium segregation change the local composition of the material around sinks, such as grain boundaries. This modification of the composition will have drastic effects on materials properties. Many parameters related to the material as well as the irradiation conditions can influence IIS. This study focused on the effect of grain boundaries structure on IIS in a Fe-Cr model alloy. The aim is to quantify the effects of grain boundary structure on IIS in a Fe-13at.%Cr alloy.

The first step was to set up an experimental process in order to be able to characterize a grain boundary using atom probe tomography (APT). The grain boundary need to be fully characterized according to its five degrees of freedom (5 DoF) using electron diffraction techniques EBSD / TKD. Analyzes are performed before and after irradiation in order to dissociate IIS from the equilibrium segregation on grain boundaries. Finally, to improve the representativeness of the results, each analyze was doubled or tripled.

To reach an enrichment of chromium at grain boundaries, ions irradiation have been conducted with Fe^{5+} ions, at 450 °C, and at low damage rate (6.10^{-5} dpa. s^{-1}). Effects of grain boundaries structure on IIS have been shown by APT analyzes in a Fe-13%Cr alloy. Different kind of grain boundaries structure have been test for a dose of 2 dpa. Effects of grain boundaries plans orientation have been quantify on APT in two different $\Sigma 3$ ($60^\circ \langle 111 \rangle$) coincidence grain boundaries. A W-shape composition profile is systematically observed on Cr profiles made across grain boundaries. This chromium segregation is paired to a carbon segregation that lead to heterogeneous segregation / precipitation in the plane of the grain boundaries. These precipitates rich in chromium and carbon are likely to be the first step of carbide formation.

Monte Carlo simulations (AKMC) can reproduce IIS phenomenon on a Fe-Cr alloy under the same irradiation conditions as explored experimentally in this study. Grain boundary structure, sinks density and ballistic effects have been prove qualitatively by these simulations. However, chromium W-shape composition profile can't be obtain with this binary Fe-Cr simulation. This supports the hypothesis that carbon plays an important role in the formation of this atypical profile.

Keywords: FeCr, atom probe tomography (APT), Irradiation-induced segregation (IIS), grain boundary, electron diffraction.