Etude microstructurale des aciers ferritiques-martensitiques sous irradiation : impact des conditions d'irradiation.

Papa Modou Gueye

▶ **To cite this version:**

Papa Modou Gueye. Etude microstructurale des aciers ferritiques-martensitiques sous irradiation : impact des conditions d'irradiation.. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Normandie Université, 2022. Français. NNT : 2022NORMR014 . tel-03699464

HAL Id: tel-03699464
https://theses.hal.science/tel-03699464

Submitted on 20 Jun 2022

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

Etude microstructurale des aciers ferritiques-martensitiques sous irradiation : impact des conditions d'irradiation.

Présentée et soutenue par
PAPA MODOU GUEYE

Thèse soutenue le 15/03/2022 devant le jury composé de		
MME CHARLOTTE BECQUART	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, UNIVERSITE LILLE 1 SCIENCES TECHNOLOGIE	Rapporteur du jury
M. LORENZO MALERBA	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Complutence de Madrid (ESP)	Rapporteur du jury
M. XAVIER SAUVAGE	DIRECTEUR DE RECHERCHE, Université de Rouen Normandie	Président du jury
MME CRISTELLE PAREIGE	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Rouen Normandie	Directeur de thèse

Thèse dirigée par CRISTELLE PAREIGE (GROUPE DE PHYSIQUE DES MATERIAUX),

UNIVERSITÉ DE ROUEN NORMANDIE

ED 591 PSIME

GPM Groupe de Physique des Matériaux

Table des matières

Remerciements 6

Introduction générale 10

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique 18

1 Matériaux de structure pour les réacteurs GEN IV : choix des aciers ferritiques-martensitiques 18

2 Généralités sur les principes et effets d'irradiation 21

2.1 Interactions particule-matière 21

2.2 Dommage sous irradiation 22

2.2.1 Évaluation du dommage d'irradiation 22

2.2.2 Les auto-interstitiels 25

2.2.3 Les lacunes 26

2.2.4 Amas de défauts et boucles de dislocation 26

2.3 Diffusion accélérée et couplages de flux sous irradiation 26

2.3.1 Diffusion et précipitation accélérée par l'irradiation 26

2.3.2 Ségrégation induite par l'irradiation (SII) et couplages de flux 30

3 Les aciers ferritiques martensitiques et leurs alliages modèles FeCrNiSiP 33

3.1 Mécanismes de diffusion des atomes de soluté Ni, Si, P et Cr et leur influence sur les amas de défauts 35

3.1.1 Diffusion lacunaire 36

3.1.2 Diffusion interstitielle 36

3.1.3 Influence des atomes de soluté sur les amas de défauts 37

4 Évolution de la microstructure des alliages modèles FeCr-NiSiP sous irradiation : Influence des conditions d'irradiation 38

4.1 Influence des conditions d'irradiation sur l'évolution de la microstructure 38

4.1.1 Influence des conditions d'irradiation sur la précipitation 38

4.1.2 Influence des conditions d'irradiation sur la ségrégation induite par l'irradiation 39

4.2 Comparaison des effets d'irradiation aux ions et aux neutrons 40

4.2.1 Impacts des interstitiels injectés sur l'évolution de la microstructure 40

4.2.2 Évolution de la microstructure loin des effets de surface et du pic d'implantation 42

Chapitre 2 : Techniques d'analyses et caractérisation 58

1 La sonde atomique tomographique (SAT) 58

1.1 Principe de la technique et dispositif expérimental 58

1.2 Reconstruction 62
1.3 Résolution spatiale et en masse 66
1.3.1 Résolution spatiale 66
1.3.2 Résolution en masse 67
1.4 Artéfacts et limitations liés à la technique 68
1.4.1 Le recouvrement isotopique 69
1.4.2 L'évaporation préférentielle 69
1.4.3 Grandissement local et aberration chromatique 70
2 Caractérisation 72
2.1 Identification des phases par la méthode Iso-position 72
2.2 Caractérisation des phases identifiées 74
2.2.1 Mesure de la composition des précipités 74
2.2.2 Mesure de la taille des précipités 76
2.2.3 Détermination de la fraction volumique et de la densité des précipités 77
2.3 Traitements statistiques 78
2.3.1 Test d'homogénéité statistique : cas du test de Thuvander 78
2.3.2 Distribution de fréquence aux premiers voisins: 1NN (First Nearest Neighbours) 81
Chapitre 3 : Étude de l'évolution microstructurale des alliages FeCr sous irradiation aux ions : impact des conditions d'irradiation 88
1 Matériaux et conditions d'irradiation 88
1.1 Matériaux étudiés 88
1.2 Conditions d'irradiation aux ions 89
1.2.1 Préparation des échantillons 89
1.2.2 Conditions d'irradiations 90
2 Évolution de la microstructure en fonction de la dose et de la teneur en NiSiP dans les alliages Fe15Cr-X 94
2.1 Caractérisation avant irradiation 95
2.2 Rôle des impuretés sur la formation des amas d'impuretés NiSiPCr (SRCs) 96
2.3 Influence de la dose sur la formation des amas d'impuretés NiSiPCr 104
2.4 Influence de la dose sur la formation des zones riches en Cr ou zones de type α' 105
3 Influence de l'énergie des ions sur l'évolution microstructurale des alliages FeCr 107
3.1 Influence de l'énergie des ions sur la formation des amas de Ni, Si, P et Cr 107
3.2 Influence de l'énergie des ions sur la formation des zones riches en Cr 110

4 Influence du taux de dommage sur l'évolution de la microstructure 111
4.1 Influence du taux de dommage sur la formation des amas riches en impuretés 112
4.2 Influence du taux de dommage sur la formation des zones de type α' 113
5 Influence du balayage du faisceau sur la formation des amas d'impuretés et des zones de type α' 113
5.1 Influence du mode d'irradiation sur la formation des amas d'impuretés NiSiPCr 114
5.2 Influence du mode d'irradiation sur les zones de type α' 115
6 Discussion des résultats 115
6.1 Impacts des conditions d'irradiation sur la formation des amas d'impuretés 115
6.1.1 Influence de la dose d'irradiation 115
6.1.2 Influence de l'énergie des ions sur la formation des amas d'impuretés NiSiPCr 116
6.1.3 Influence du taux de dommage sur la formation des amas d'impuretés NiSiPCr 117
6.1.4 Influence du balayage du faisceau des amas d'impuretés NiSiPCr 117
6.2 Impacts des conditions d'irradiation sur les zones riches en Cr ou de type α' 118
7 Synthèse 119
Chapitre 4 : Étude de l'évolution microstructurale des alliages FeCr sous irradiation : comparaison neutrons/ions 126
1 Matériaux et conditions d'irradiations 126
2 Évolution de la microstructure des alliages FeCr sous irradiation aux neutrons 126
2.1 Les amas d'impuretés 127
2.2 Les zones riches en Cr 128
3 Évolution de la microstructure des alliages FeCr sous irradiation : ions versus neutrons 130
3.1 Les amas d'impuretés NiSiPCr 130
3.2 Les zones riches en Cr 133
4 Discussion des résultats 136
4.1 Comparaison des résultats après irradiation aux neutrons et aux ions 136
4.1.1 Amas d'impuretés NiSiPCr après irradiation aux neutrons 136
4.1.2 Amas d'impuretés NiSiPCr après irradiation aux neutrons et aux ions 136
4.2 Présence ou absence de zones riches en Cr après irradiations aux neutrons et ions 137
4.2.1 Zones riches en Cr après irradiations aux neutrons 137
4.2.2 Zones riches en Cr après irradiation aux neutrons et aux ions 138

5 Synthèse 139

Conclusions et perspectives 146

Annexes 151

Résumé 154

Abstract 156

Remerciements

Ce travail est le fruit de plus de trois années de thèse passée au Groupe de Physique de Matériaux de l'Université de Rouen Normandie. Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Philippe PAREIGE ancien directeur du laboratoire pour son accueil chaleureux au sein du GPM. J'exprime toute ma gratitude à Xavier SAUVAGE actuel directeur du laboratoire pour m'avoir mis dans de très bonnes conditions de travail et d'avoir participé à mon jury de thèse. Je le remercie pour son soutien tout au long de cette thèse et pour le temps consacré à la lecture de mon manuscrit.

Je tiens à remercier Cristelle PAREIGE ma directrice de thèse pour le savoir qu'elle m'a transmis, tant théorique que pratique, pour son implication sans faille tout au long de cette thèse. Son abnégation et son soutien indélébile m'ont été d'un grand aide pour réaliser dans de bonnes conditions ces travaux. J'ai énormément appris à ses côtés, j'en suis très reconnaissant. Merci mille fois.

Je remercie également Lorenzo MALERBA professeur au CIEMAT Madrid et Charlotte BECQUART professeur à l'Université de Lille 1 d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse et donner vos points de vue et conseils sur ces travaux. Grace à vous la soutenance a été exceptionnelle.

Je tiens à remercier tous les chercheurs, ingénieurs et techniciens du laboratoire particulièrement Fabien Cuvilly et Auriane Etienne pour leurs disponibilités et leurs formations. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

Je souhaite également remercier tous les chercheurs, doctorants et post-doctorants du projet M4F avec qui nos échanges ont toujours été fructueux. Un grand merci à Conny pour les irradiations et pour l'accueil chaleureux à Dresde en 2019, à toute l'équipe du CIEMAT pour le « PhD EVENT» de Madrid 2019 et à tous les organisateurs d'EUROMAT 2019-Stockholm. Merci à Christophe et Par pour les conseils.

Je n'oublie pas également mes collègues doctorants et post-doctorants du GPM avec qui j'ai partagé de bons moments pour ne citer que Samba, Tristan dit Djégo, Aurélie, Souhaila, Grégory, Louis, Pierre-André, Aidar, Mykola, Raphael… Je garde de très bons souvenirs de vous.

Je souhaite enfin remercier mes amis et ma famille qui m'ont soutenu et apporté beaucoup de bonheur durant toutes ces années. Je pense à Sagaye, Lindor, Ndiogou, Mohamed dit Momo,

Pape Djiga, Thierno, Thomas, Serge, Serigne Saliou, Omar, Amath Ladiane... Merci Amath pour le soutien du master à la thèse t'as toujours été là. Je ne saurais terminer sans remercier ma moitié, celle qui partage ma vie et qui a su m'accompagner depuis le début de cette aventure. Merci mille fois Adama SAMB Mme GUEYE. Je fais un clin d'œil à mon fils Mamadou Rassoul.

« Papa, merci pour tout et que ton âme repose en paix !!!!»

Introduction générale

L'augmentation de la population à l'échelle de la planète ainsi que le développement économique de grands pays émergents comme la chine, l'Inde ou le Brésil entrainent une augmentation des besoins en ressources énergétiques. Certaines d'entre elles, non renouvelables ou fortement polluantes pour l'environnement, nécessitent une gestion sans émission de gaz à effets de serre, la France a choisi d'orienter dès les années 1970 la plus grande partie de sa production d'électricité vers le nucléaire. Le parc nucléaire français est actuellement composé de 56 réacteurs nucléaires de type REP (Réacteur à Eau Pressurisée) qui fournissent 63,13 GWe soit 70,6 % de l'électricité du pays en 2019. Dans le monde depuis les années 50 comme le montre la figure 1, quatre générations de réacteurs se sont succédées dont la plus récente le réacteur pressurisé européen (EPR) et une cinquième est envisagée à l'horizon 2080.

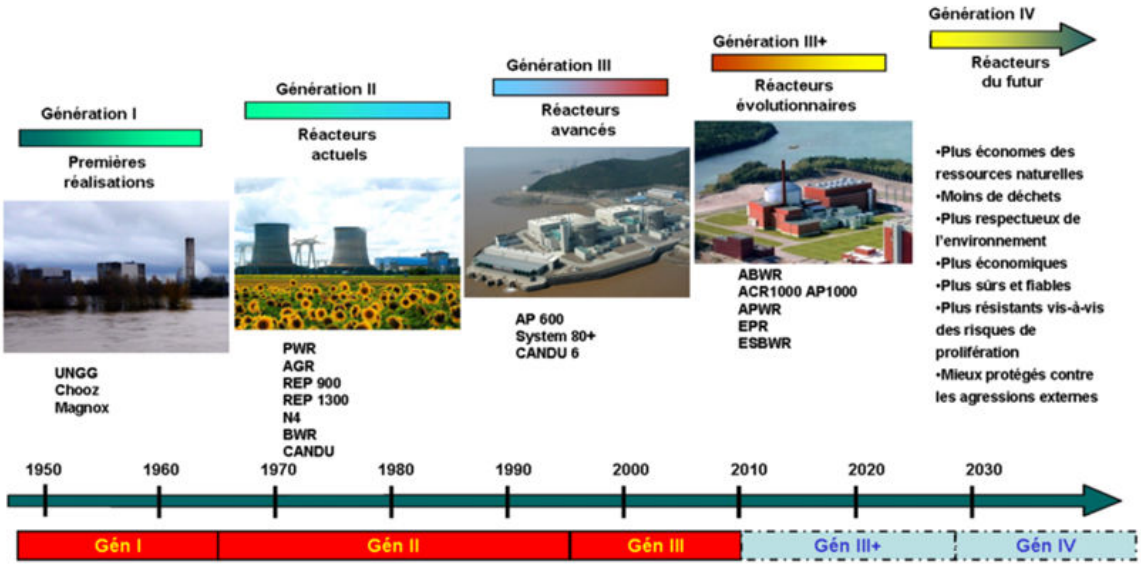


Figure 1 : Différentes générations de réacteurs nucléaires [1]

Les réacteurs nucléaires de génération I ont été majoritairement construits entre 1950 et 1970. En France, un prototype de puissance limitée de 40 MW a connu le jour le 07 janvier 1956 à Marcoule. Il s'en suit les réacteurs G2 en 1958 et G3 en 1959 qui constitueront la tête de série de la filière uranium naturel graphite gaz (UNGG). Entre les années 1970 et 1990, la France s'oriente vers la technologie des réacteurs de génération II de type REP. Ils représentent le parc nucléaire français avec au total 56 réacteurs répartis sur 18 sites de production. Les réacteurs de génération III sont une amélioration de la technologie de la 2ème génération. Ce sont des réacteurs conçus à partir des années 90. De la génération III voit naitre la génération III+ qui n'est qu'une amélioration de la Génération III dont la conception prend en compte le retour d'expérience des précédentes générations ; notamment les accidents de Three Mile Island aux

États-Unis en 1979, Tchernobyl en Ukraine en 1986 et plus récemment Fukushima au Japon en 2011. Trois réacteurs de génération III+ Taishan 1 & 2 et AP1000 Sanmen 1 de type EPR ont vu le jour en Chine et d'autres sont en phase de construction parmi lesquels on peut citer l'EPR de Flamanville, de Finlande et du Royaume-Uni.

Cependant, l'industrie nucléaire est impactée depuis plusieurs années par des bouleversements majeurs de son environnement économique avec la libération des marchés de l'électricité aux États-Unis puis en Europe, et surtout les accidents de réacteurs Three Mile Island et de Tchernobyl. Cela a conduit les politiciens à réévaluer la place du nucléaire dans leur pays. Ainsi, la France a décidé de réduire à 50 % sa production énergétique dépendant du nucléaire. Face à ces enjeux, dès le début des années 2000, la réflexion s'est intensifiée sur l'évolution du parc existant à travers un forum international Génération IV (GIF) [2] regroupant 14 partenaires dont la France dans une perspective de construction de nouvelles centrales en mettant l'accent sur des critères de sureté, de compétitivité et de gestion des déchets nucléaires. Le GIF initié par le ministère américain de l'énergie en 2000 a été formalisé par la signature d'une charte en Juillet 2001. Ce projet regroupe les États-Unis, la France, l'Afrique du Sud, l'Argentine, le Brésil, le Canada, la Corée du Sud, la Grande-Bretagne, le Japon, la Russie, la Suisse, l'Australie, la Chine et l'EURATOM afin de discuter des réacteurs de génération IV. Le GIF a aussi permis de classer les réacteurs selon différentes générations en fonction de la maturité des technologies qui leur est associée. Lors de ce forum, six concepts de réacteurs ont été aussi retenus comme montré sur le tableau 1.

Tableau1 : Les six concepts de réacteurs sélectionnés par GIF [2]

Nom des réacteurs	**Caractéristiques principales**
RNR-g ou GFR (Gas Fast Reactor)	Réacteur à neutrons rapides refroidi au gaz (Hélium)
RNR-Na ou SFR (Sodium Fast Reactor)	Réacteur à neutrons rapides au sodium liquide
RNR-Pb ou LFR (Lead Fast Reactor)	Réacteur à neutrons rapides refroidi au plomb sous forme liquide
VHTR (Very High Temperature Reactor)	Réacteur à neutrons thermiques avec modérateur graphite et refroidi au gaz (hélium)
SCWR (Supercritical Water Reactor)	Réacteur à neutrons thermiques refroidi à l'eau supercritique (T°=376 °C et P=221 bar)
MSR (Molten Salt Reactor)	Réacteur à neutrons thermiques avec modérateur graphite ou réacteurs à neutrons rapides refroidi à l'aide de sels fondus

Parmi ces six concepts de réacteur, trois sont des réacteurs à neutrons rapides (énergie de l'ordre du MeV) qui transforment l'uranium naturel (uranium 238) fertile en plutonium fissile. Un quatrième réacteur reprend la filière du thorium et de l'uranium 233 en utilisant soit des

neutrons rapides (sans modérateur) comme des neutrons thermiques. Sa principale caractéristique est que son combustible est dissout dans le liquide de refroidissement des sels fondus. Un concept de réacteur à haute température utilise des neutrons thermiques (énergie d'environ 0,025 eV) avec un rendement bien meilleur que celui des réacteurs classiques. Ce type de réacteur peut être utilisé non pas uniquement pour la production d'électricité mais pour la séparation de l'hydrogène pour remplacer le pétrole ou encore le dessalement de l'eau de mer. Un autre concept de réacteur refroidi à l'eau supercritique utilise les neutrons thermiques. Tous ces réacteurs ont pour objectif d'améliorer la suretés nucléaire, de diminuer le risque de prolifération nucléaire en brulant les stocks de plutonium, de minimiser les déchets nucléaires, d'économiser l'utilisation des ressources naturelles, de diminuer le coût de construction et d'exploitation des réacteurs nucléaires et permettre aussi d'autres usages comme la production d'hydrogène…. Cependant, ces réacteurs nécessitent d'importants efforts de recherche et développement (R&D). Par ailleurs pour répondre aux problématiques du GIF, l'Union Européenne à travers ses plateformes de technologies et d'innovation tels que l'ESNII (The European Sustainable Nuclear Industrial Initiative) qui répond aux besoins de démonstration des technologies de réacteurs nucléaires à neutrons rapides de génération IV et l'EERA (European Energy Research Alliance) dont les objectifs sont définis par le SETPlan (European Strategic Energy Technology Plan) qui s'appuie sur la stratégie de l'union de l'énergie afin de mettre sur le marché de nouvelles technologies efficaces et compétitives à faibles émissions de CO_2 a lancé des programmes joints de recherches allant des matériaux énergétiques aux technologies en passant par les sujets systémiques. Le JPNM (Joint Programme of Nuclear Materials) est un programme joint de l'EERA rassemblant de nombreuses organisations européennes pour soutenir la recherche de matériaux pour les réacteurs de génération IV. L'objectif de ce programme est d'améliorer la sureté et la durabilité de l'énergie nucléaire. Pour ce faire, le programme joint propose quatre grands défis à traiter et à résoudre pour tirer pleinement parti de la technologie nucléaire de la génération IV (GEN IV) en termes de sécurité, de performance et coût et pour assurer le déploiement au cours des prochaines décennies. Pour répondre aux défis du programme joint JPNM, des projets de recherches ont été établis tels que le projet MATISSE (Materials' Innovations for Safe and Sustainable nuclear in Europe) [3] qui s'articule sur la construction d'un programme européen de recherche intégrée sur l'innovation des matériaux pour un nucléaire sûr et durable, le projet GEMMA (Generation IV Materials Maturity) qui a pour objectif de qualifier et codifier les matériaux de structure pour la construction des réacteurs de GEN IV, le projet INSPYRE (Investigations Supporting MOX Fuel Licensing in ESNII Prototype Reactors) qui s'intéresse à l'étude du combustible MOX des réacteurs à neutrons rapides pour soutenir le développement et la qualification des combustibles pour les réacteurs du futur, le projet M4F (Multiscale modeling of fusion and fission materials) qui rassemble les communautés des matériaux de fusion et de fission pour travailler sur deux aspects spécifiques à savoir développer une compréhension physique et des modèles prédictifs de l'origine des déformations localisées sous irradiation dans les aciers ferritiques-

martensitiques (F/M) et développer les meilleures pratiques en progressant vers la définition de protocoles d'utilisation de l'irradiation aux ions comme outil d'évaluation des effets des irradiations sur les matériaux. M4F est un projet Euratom multidisciplinaire dans lequel plusieurs outils de science des matériaux sont intégrés pour comprendre et modéliser les phénomènes complexes associés à la formation et à l'évolution des défauts induits sous irradiation et leurs effets sur l'évolution microstructure du matériau. La structuration du projet est définie par trois principaux domaines dont deux de nature techniques et un troisième pour des questions de coordination de projet et de gestion de données tels que :

- Le domaine 1 s'intéresse aux activités de modélisation et d'expérimentation portant sur l'étude de l'évolution de la microstructure sous irradiation et les problèmes de transférabilité entre les irradiations aux ions et aux neutrons.

- Le domaine 2 s'oriente vers les mécanismes de déformation des matériaux à différentes échelles et l'évolution de leur déformation ainsi que les processus de nano indentation pour étudier le durcissement sous irradiation et comprendre les effets de l'irradiation sur l'écoulement plastique.

- Le domaine 3 s'articule sur les projets de coordination et d'exploitation des données obtenues dans le cadre de projet M4F.

Ce travail de thèse portant sur l'étude de l'évolution de la microstructure sous irradiation d'alliages modèles FeCr des aciers ferritiques-martensitiques candidats comme matériaux de structure dans les réacteurs du futur est adossé au projet M4F afin de répondre aux objectifs du domaine 1. Les aciers ferritiques-martensitiques (F/M) à haute teneur en Cr (9 à 14%at.) sont envisagés pour les tubes hexagonaux et le gainage de combustible pour les réacteurs de Génération IV grâce à leur bonne conductivité thermique et leur excellente résistance au gonflement sous irradiation [4–6]. Ces matériaux seront soumis à des conditions extrêmes de fonctionnement en termes de température élevée, de flux de neutrons intenses, etc. Plusieurs études telles que la compréhension du rôle des éléments les constituant pour prédire leur comportement sous irradiation ; l'influence du Cr ainsi que le rôle des différentes impuretés Ni, Si et P sur la microstructure sous irradiation ont été menées sur les aciers ferritiques-martensitiques et en particulier sur leurs alliages modèles FeCr [3,7,8]. Ces alliages FeCr sont connus pour durcir et se fragiliser à basse température (< 400°C), les atomes de soluté Ni, Si, P et Cr augmentent le durcissement en créant des amas riches en solutés Ni, Si, P et Cr et des zones riches en Cr (de type α') sous irradiation [9–15]. Les zones riches en Cr et les amas d'impuretés dont leurs formations sont respectivement accélérée et induite par l'irradiation sont observés dans les alliages FeCr sous irradiation [10,11,14,16–18]. Cependant, il est nécessaire de comprendre les mécanismes à l'origine de l'évolution de la microstructure sous irradiation. Des irradiations aux ions sont souvent utilisées pour simuler les effets des irradiations aux

neutrons. Les irradiations aux ions permettent de contrôler les variables impliquées telles que la dose d'irradiation, l'énergie des ions, le taux de dommage ainsi que le balayage du faisceau. Elles offrent la possibilité d'atteindre des doses plus élevées que sous irradiation aux neutrons. De plus, elles ne modifient pas la chimie et n'activent pas les matériaux irradiés. Les inconvénients de l'irradiation aux ions résident du fait que les dommages engendrés par les irradiations aux ions ne sont pas homogènes et la profondeur d'irradiation est très limitée. Les taux de dommage sous irradiation aux ions sont plus élevés que ceux observés sous irradiation aux neutrons. Les différences observées dans les conditions d'irradiation influencent la microstructure des alliages FeCr. Les travaux de thèse s'inscrivent dans ce contexte. L'objectif de ce travail est de comprendre le comportement des impuretés Ni, Si, P et C dans les alliages modèles FeCrX (X=Ni, Si, P, NiSiP) sous irradiation et en fonction des conditions d'irradiation aux ions (température, flux, balayage du faisceau d'ions et énergie des ions) et de comparer les résultats entre irradiation aux neutrons et aux ions afin de s'attendre à une transférabilité entre ces irradiations.

Gomez-Ferrer et al. [10] ont étudié le rôle des impuretés sur la formation des amas d'impuretés dans les alliages Fe15CrX (X=Ni, Si, P et NiSiP) irradiés aux ions avec une énergie de 5 MeV pour une dose de 0,1 dpa et uniquement 0,5 dpa pour l'alliage Fe15CrNiSiP. Ils observent à faible dose que les impuretés Ni, Si et P forment des amas dans les alliages. Nous avons donc mené une première étude qui consiste à mieux comprendre le rôle des impuretés et de la teneur en NiSiP des alliages Fe15CrX(X=Ni, Si, P ou NiSiP) sous irradiation. Ces alliages ont été irradiés aux ions Fe^{2+} avec une énergie de 5 MeV à 300 °C pour des doses de 0,1 et 2,5 dpa. L'alliage Fe15CrNiSiP est uniquement irradié à 0,5 dpa. Les irradiations à différentes doses nous ont aussi permis de suivre la formation des zones de type α' dans les alliages avec la dose d'irradiation.

Pour mettre en évidence des mécanismes responsables de l'absence de la précipitation α' sur des alliages FeCr sous irradiation, Tissot et al. [19] ont mené des études sur des alliages Fe15Cr et Fe19Cr après irradiation aux ions lourds Fe^{2+} avec une énergie de 2 MeV et différents taux de dommage. Ces résultats ont permis de mettre en évidence la présence de zones de type α'. Il observe également une réduction de la précipitation α' par les interstitiels injectés. Il est donc essentiel d'éviter les zones impactées par les interstitiels injectés. Pour ce faire, il faut utiliser des ions de forte énergie de façon à obtenir une zone d'étude suffisamment éloignée à la fois de la surface et du pic d'implantation. Pour évaluer cet effet de l'énergie des ions, nous avons irradié des alliages Fe9CrNiSiP aux ions Fe^{3+} à 8 MeV à 0,1 dpa et Fe15CrNiSiP aux ions Fe^{2+} à 5 MeV pour des doses de 0,1 dpa et 2,5 dpa et à 8 MeV pour une dose de 2,5 dpa. Les irradiations à 8 MeV, nous permet d'étudier l'influence de l'énergie des ions sur la formation des amas riches en solutés NiSiPCr et des zones de type α'. Afin d'étudier l'influence du taux de dommage sur la formation des amas riches en solutés NiSiPCr et des zones de type α', l'alliage Fe15CrNiSiP a été irradié par des ions Fe^{2+} d'une énergie de 5 MeV à fort taux de

dommage 5.10^{-5} dpa/s et par des ions Fe^{3+} d'une énergie de 8 MeV à faible taux de dommage $2{,}5.10^{-6}$ dpa/s. Pour étudier l'influence du mode d'irradiation sur la formation des amas riches en solutés NiSiPCr et des zones de type α', l'alliage Fe15CrNiSiP est irradié aux ions Fe^{2+} avec des énergies de 5 MeV en mode balayé et 8 MeV en mode défocalisé pour une dose de 0,5 dpa à 300 °C. Les alliages Fe9Cr (F), Fe9CrNiSiP (F) et (M) et Fe15CrNiSiP (F) irradiés aux neutrons à 0,1 dpa sont comparés aux résultats obtenus après irradiation aux ions à la même dose.

Pour répondre aux problématiques d'étude, ce manuscrit s'articule en 4 chapitres. Le chapitre 1 correspond à une synthèse bibliographique des études menées sur l'évolution de la microstructure des aciers ferritiques-martensitiques et de leurs alliages modèles FeCr. Le chapitre 2 présente les moyens techniques mis en œuvre pour cette étude. Nous discutons dans ce chapitre de la technique de sonde atomique tomographique utilisée et des méthodes de caractérisation de la microstructure à partir de cette dernière. Le chapitre 3 est consacré aux impacts des conditions d'irradiation aux ions sur la microstructure de ces alliages FeCr. Nous étudions l'influence de la dose et de la teneur en NiSiP, l'influence de l'énergie des ions, du taux de dommage et du balayage du faisceau des ions sur l'évolution de la microstructure des alliages FeCr. Le chapitre 4 est consacré à la compréhension des différences entre irradiations aux neutrons et irradiations aux ions afin d'identifier les problèmes de transférabilité entre ces irradiations.

Références bibliographiques

[1] G. VAN GOETHEM, Fission nucléaire, aujourd'hui et demain de la renaissance au saut technologique (Génération IV), Journal Des Ingénieurs de La FABI. (2009) 22.

[2] P. Bernard, F. Carré, Le programme de coopération internationale Generation IV, (2003) 4.

[3] C. Pareige, C. Heintze, M. Hernandez-Mayoral, F. Bergner, B. Gomez-Ferrer, E. Onobre, M. Konstantinović, E. Meslin, O. Tissot, B. Décamps, P. Desgardin, R. Coppola, L. Malerba, Microstructural and mechanical characterisation of selected ion and neutron irradiated alloys, 2017.

[4] 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, Journal of Nuclear Materials. 276 (2000) 123–142. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(99)00225-1.

[5] R.L. Klueh, A.T. Nelson, Ferritic/martensitic steels for next-generation reactors, Journal of Nuclear Materials. 371 (2007) 37–52. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.05.005.

[6] A. Kohyama, A. Hishinuma, D.S. Gelles, R.L. Klueh, W. Dietz, K. Ehrlich, Low-activation ferritic and martensitic steels for fusion application, Journal of Nuclear Materials. 233–237 (1996) 138–147. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(96)00327-3.

[7] M. Hernández-Mayoral, V. Kuksenko, C. Pareige, P. Pareige, P. Desgardin, M.F. Barthe, A. Nordlund, P. Cartemo, A. Idhil, C. Borca, C. Heintze, Microstructure and microchemistry characterisation of ion- irradiated FeCr alloys (concentration, dose and temperature effect): TEM, PAS, APT and Synchrotron techniques, (2013) 76.

[8] M. Hernández-Mayoral, L. Malerba, M. Lambrecht, V. Kuksenko, C. Pareige, F. Bergner, C. Heintze, A. Ulbricht, T. Toyama, M. Ramesh, B. Minov, M.J. Konstantinović, Microstructural and mechanical characterisation of neutron- irradiated FeCr alloys (concentration and dose effect): TEM, PAS, TAP, SANS and mechanical tests, (2013) 90.
[9] F. Bergner, C. Pareige, M. Hernández-Mayoral, L. Malerba, C. Heintze, Application of a three-feature dispersed-barrier hardening model to neutron-irradiated Fe–Cr model alloys, Journal of Nuclear Materials. 448 (2014) 96–102. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.01.024.
[10] B. Gómez-Ferrer, C. Heintze, C. Pareige, On the role of Ni, Si and P on the nanostructural evolution of FeCr alloys under irradiation, Journal of Nuclear Materials. 517 (2019) 35–44. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.01.040.
[11] 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.
[12] V. Kuksenko, Model oriented irradiation experiments in Fe-Cr model alloys, (n.d.) 222.
[13] C. Pareige, V. Kuksenko, P. Pareige, Behaviour of P, Si, Ni impurities and Cr in self ion irradiated Fe–Cr alloys – Comparison to neutron irradiation, Journal of Nuclear Materials. 456 (2015) 471–476. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.10.024.
[14] V. Kuksenko, C. Pareige, P. Pareige, Cr precipitation in neutron irradiated industrial purity Fe–Cr model alloys, Journal of Nuclear Materials. 432 (2013) 160–165. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.07.021.
[15] 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.
[16] M. Bachhav, G. Robert Odette, E.A. Marquis, α′ precipitation in neutron-irradiated Fe–Cr alloys, Scripta Materialia. 74 (2014) 48–51. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.10.001.
[17] M. Bachhav, L. Yao, G. Robert Odette, E.A. Marquis, Microstructural changes in a neutron-irradiated Fe–6 at.%Cr alloy, Journal of Nuclear Materials. 453 (2014) 334–339. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.06.050.
[18] O. Tissot, C. Pareige, E. Meslin, B. Décamps, J. Henry, Influence of injected interstitials on α′ precipitation in Fe–Cr alloys under self-ion irradiation, Materials Research Letters. 5 (2017) 117–123. https://doi.org/10.1080/21663831.2016.1230896.
[19] O. Tissot, Effets de l'irradiation sur la démixtion du Cr dans les alliages FeCr, Thèse de doctorat, Université de Rouen Normandie, 2016.

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

1 Matériaux de structure pour les réacteurs GEN IV : choix des aciers ferritiques-martensitiques

Le développement de systèmes nucléaires innovants nécessite des recherches approfondies pour trouver, qualifier et codifier des matériaux capables de résister aux exigences extrêmes en termes de température élevée, de flux neutronique élevé, d'environnement corrosif et de durée de vie. Dans la plupart des cas, la viabilité de ces concepts repose sur la capacité d'obtenir de tels matériaux. Le développement et la mise en œuvre d'alliages métalliques avancés, de composites et de céramiques nécessiteront des percées en science des matériaux, du développement de processus (fabrication de matériaux, assemblage, etc.) à l'évaluation des performances (contraintes thermomécaniques et irradiation). Ces défis nécessitent des tests complets et des études approfondies des matériaux de structure. C'est dans cette optique que les matériaux doivent répondre à des critères pour être candidats comme matériaux de structure pour les tubes hexagonaux et le gainage de combustible des réacteurs de GEN IV. Ils doivent avoir des propriétés très performantes à savoir une bonne résistance au fluage thermique et au gonflement sous irradiation et une compatibilité avec le liquide de refroidissement du réacteur. La résistance à l'irradiation est souvent une exigence difficile à évaluer car les principaux mécanismes de dégradation sont sensibles aux conditions d'irradiation. La figure 2 compare les températures de fonctionnement proposées en fonction des doses d'irradiation pour les matériaux de structure dans les six concepts de génération IV et les trois systèmes d'énergie de fusion avec une base de données existantes.

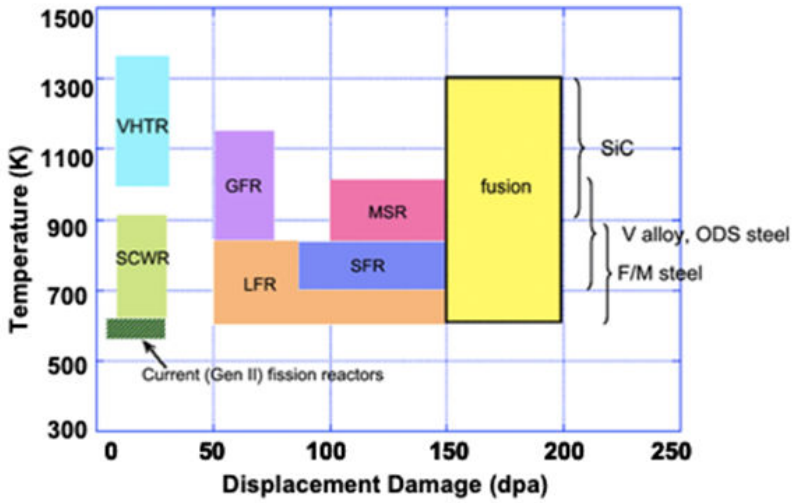


Figure 2 : Température de fonctionnement en fonction de la dose en dpa (nombre de déplacements par atome) pour différents systèmes de réacteurs [1].

Les systèmes de réacteurs innovants répondent à un objectif commun qui consiste à fournir des centrales nucléaires plus sures, plus durables, résistantes à la prolifération et économiquement viables. Dans ces systèmes de réacteurs innovants, le choix des matériaux de structure est le principal problème. Les critères d'exigences de ces matériaux sont beaucoup plus complexes que ceux des réacteurs commerciaux en exploitation. Comme le montre la figure 2, les matériaux de structure doivent supporter des températures beaucoup plus élevées, des doses de neutrons plus élevées et un environnement corrosif qui dépassent le retour d'expérience des centrales actuelles. Un autre défi qui complexifie le choix des matériaux repose sur la capacité à trouver des matériaux compatibles avec certains fluides de refroidissement envisagés dans certains systèmes. La combinaison des contraintes, haute température, dose de neutrons élevées et environnement corrosif pourraient être un obstacle majeur pour la viabilité de certains systèmes. Les matériaux actuellement à l'étude pour une utilisation dans différents composants des réacteurs sont les aciers ferritiques-martensitiques, des aciers inoxydables austénitiques, les superalliages à base nickel, etc. comme le montre le tableau 2.

Tableau 2 : Résumé de divers matériaux de structure candidats pour les réacteurs GEN-IV [2,3]

Systèmes de réacteurs innovants	Aciers ferritiques-martensitiques	Alliages renforcés par dispersion d'oxyde	Aciers austénitiques inoxydables	Alliages base Ni
RNR-g	P	P	P	P
RNR-Pb	P	S	P	-
MSR	-	-	-	P
RNR-Na	P	P	P	-
SCWR	P	S	P	S
VHTR	S	-	-	P

Dans le tableau 2, les lettres P (option de première intention) correspondent au classement d'utilisation des matériaux pour lesquels une base de données raisonnable est constituée, et seule une qualification doit être effectuée. La lettre S (option secondaire) fait référence à des matériaux prometteurs qui nécessitent une recherche et un développement approfondis pour la génération de bases de données et la qualification ultérieure.

Les différentes caractéristiques de quelques matériaux candidats comme matériaux de structure sont brièvement résumées ci-dessous :

- Les aciers ferritiques-martensitiques

Les aciers ferritiques-martensitiques de haute teneur en chrome (7 à 14% at.) sont envisagés comme matériaux de structure pour les tubes hexagonaux et le gainage de combustible dans les réacteurs du futur grâce à leur excellente résistance au gonflement sous irradiation et leurs bonnes propriétés thermiques. Ils ont tendance à avoir une bonne résistance à la corrosion. Cependant, des problèmes clés limitent leur fenêtre d'utilisation tels que la fragilisation à basse

température (T < 400 °C) et le fluage sous irradiation. (T > 550°C) [4–6]. L'évolution de la microstructure de ses aciers est développée par la suite.

- Les alliages renforcés par dispersion d'oxyde (ODS : Oxide dispersion-strengthened alloys)

Ces alliages renforcés par dispersion d'oxydes sont envisagés pour les gaines de combustible des réacteurs à neutrons rapides à taux de combustion élevé et certaines autres structures des réacteurs du futur [7]. Les dispersions nanométriques d'oxyde d'yttrium ou de Titane confèrent à ces alliages une bonne résistance au fluage à haute température [8]. Cependant, ces alliages pourraient présenter certaines limitations en termes de corrosion interne (réaction de gaine d'oxyde) et de température (transition de phase ferrite α/austénite γ autour de 1075 K). Les ODS de microstructure ferritique ou ferritique-martensitique avec une concentration de Cr allant de 9 à 18% at. sont les seuls matériaux présentant à la fois une résistance au gonflement et au fluage par l'irradiation en raison de leur structure cubique centrée et de leur résistance à une haute température due à la dispersion de nanoparticules d'oxydes (Y-Ti-O). La figure 3 montre les avantages des aciers ODS par rapport au gonflement.

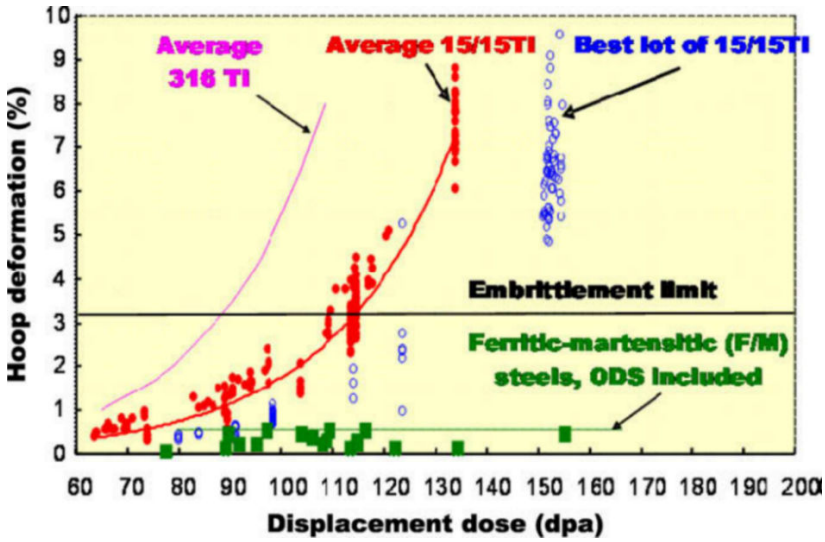


Figure 3 : Déformation en fonction de la dose d'irradiation pour différentes familles d'alliages irradiés aux neutrons entre 400 et 550°C [9].

Comme observé sur la figure 3, les ODS gonflent peu jusqu'à 120 dpa. Les ODS de microstructure ferritique ont des limitations en raison de leur anisotropie [9]. De plus, ils sont difficiles à produire industriellement.

- Les aciers austénitiques inoxydables :

Les aciers austénitiques ont une bonne résistance au fluage à haute température. Cependant, ils ont tendance à gonfler à des doses élevées, ce qui limite leurs performances. Les aciers austénitiques sous irradiation sont également sujets à la corrosion sous contrainte assistée par l'irradiation aux joints de grain dans les systèmes refroidis à l'eau ou aux alliages de plomb en raison de l'appauvrissement du Cr [10].

- Les alliages à base de Ni

Les alliages à base de nickel ont de bonnes propriétés de rupture par fluage et sont souvent utilisés pour des applications à haute température tels que les composants du système primaire refroidis au gaz (échangeur de chaleur, …) [11]. Leurs applications dans des zones épargnées des flux neutroniques permettent d'éviter la fragilisation et l'instabilité des phases sous irradiation aux neutrons.

Les aciers austénitiques sont choisis comme matériaux de structure notamment dans les tubes hexagonaux des réacteurs actuels. La principale force des aciers F/M par rapport aux aciers austénitiques les plus couramment utilisés est la forte résistance au gonflement sous irradiation comme observé sur la figure 3, la bonne conductivité thermique et la faible dilatation thermique et, surtout pour la fusion, la possibilité d'ajuster leur composition afin de réduire leur activation [12]. Les aciers ferritiques-martensitiques grâce à leurs bonnes propriétés sont envisagés pour les tubes hexagonaux des réacteurs de GEN IV et de la couverture d'élevage d'un démonstrateur de fusion [13]. Dans le cas des réacteurs GEN IV, on s'attend à ce que les démonstrateurs soient construits avec des aciers austénitiques, en raison du retour d'expérience des réacteurs déjà construits, mais les aciers F / M restent l'objectif des réacteurs commerciaux de cette classe [13]. Par conséquent, ces matériaux font l'objet de vastes efforts de recherche et de développement pour les deux applications et plusieurs défis restent à relever tels que son élaboration, son comportement lors des sollicitations thermomécaniques et la compréhension des effets de l'irradiation sur sa microstructure [12].

2 Généralités sur les principes et effets d'irradiation

2.1 Interactions particule-matière

Une particule incidente énergétique envoyée sur une cible (matériau) interagit avec les atomes du réseau cristallin de celle-ci. Cette collision est accompagnée d'un transfert d'énergie E_T de la particule incidente à un atome du réseau cristallin. Ce premier atome frappé est appelé PKA (Primary knock-on Atoms). Si l'énergie cédée par la particule incidente est suffisante, l'atome

frappé (PKA) peut-être éjecté de son site d'origine créant ainsi une lacune. Il y a alors création d'une paire lacune + interstitiel appelée paire de Frenkel. L'énergie de la particule incidente nécessaire pour éjecter un atome de son site est appelée « énergie seuil de déplacement E_d ». En d'autres termes, si :

- $E_T < E_d$, l'atome de la cible ne sortira pas de son site cristallin. L'énergie transférée par la particule incidente le fera vibrer à sa position initiale et se dissipera sous forme de chaleur.

- $E_d < E_T < 2E_d$, l'atome sera éjecté de son site en créant une paire de Frenkel stable.

- $E_T \geq 2E_d$, le premier atome frappé (PKA) reçoit suffisamment d'énergie pour être éjecter de son site cristallin. Il pourra à son tour éjecter d'autres atomes.

Ce processus ne s'arrête que si l'énergie du dernier atome frappé est inférieure à E_d. Ce qui conduit à des cascades de déplacements engendrant des dégâts dans le matériau. Ce processus de cascades peut être décomposé en deux phases : une première phase appelée phase de collision et une deuxième appelée phase de recombinaison.

- La phase de collision ne dure qu'une picoseconde et permet le transfert d'énergie de la particule incidente à la cible : création du PKA. Le PKA créé déplace les atomes du réseau en cascade de déplacement. Au cours de cette cascade, le maximum de défauts ponctuels tels que les lacunes et interstitiels ainsi que des amas de défauts est créé : c'est le pic balistique.

- Lors de la phase de recombinaison, la grande majorité des atomes déplacés se recombine avec les lacunes du réseau et seulement quelques défauts persistent : elle ne dure qu'une dizaine de picosecondes. A l'issue de cette phase, un résidu de cascades constitué de défauts ponctuels libres et d'amas sera présent. Ce résidu de cascades correspond au dommage induit par l'irradiation.

2.2 Dommage sous irradiation

2.2.1 Évaluation du dommage d'irradiation

Les dégâts induits par l'irradiation sont caractérisés par le nombre de déplacements par atome noté dpa. Le nombre de dpa correspond au nombre de déplacements moyen fait par un atome suite aux collisions subies [14]. Ce nombre de déplacements par atome est généralement estimé par la méthode de Kinchin-Pease [15]:

$$N_d = 0 \qquad E_T < E_d$$
$$N_d = 1 \qquad E_d \leq E_T < 2E_d$$

$$N_d = \frac{E_T}{2E_d} \qquad E_T > 2E_d$$

Avec :

N_d : le nombre de déplacements d'un atome ou de paires lacune-interstitiel
E_T : énergie transférée par la particule incidente
E_d : énergie seuil de déplacement

Lorsque $E_T > 2E_d$, le formalisme de Kinchin-Pease repose sur le principe que le nombre de déplacements varie linéairement avec l'énergie transférée jusqu'à une valeur critique E_c au-dessus de laquelle les interactions sont purement électroniques. Norgett, Robinson and Torrens (NRT) ont proposé un modèle de correction basé sur le formalisme de Kinchin-Pease [15] qui permet de déterminer le nombre de déplacement par atome ν_{NRT} induit par un PKA d'énergie E_T :

$$\nu_{NRT} = 0{,}8\frac{E_T}{2E_d} \text{ avec } 2E_d < E_T < E_c$$

E_c : énergie au-dessus de laquelle les interactions sont purement électroniques

Le formalisme de Kinchin-Pease est utilisé dans les calculs de simulations SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) [16]. La méthode de calcul « ion distribution and quick calculation damage » basée sur le formalisme de Kinchin-Pease et prenant en compte l'énergie seuil de déplacement permet de calculer le spectre de PKA par ion incident et de remonter au nombre de déplacements par atome induit par ces PKAs. Selon la norme ASTM, l'énergie de transfert nécessaire pour déplacer un atome de Fe de sa position initiale du réseau est de 40 eV [17]. Cette valeur d'énergie seuil de déplacement est la plus utilisée pour les calculs de simulation SRIM. Elle est basée sur des simulations de Erginsoy et al. [18]. Des résultats de simulation de Lucasson et al. [19] ont montré une valeur d'énergie seuil de déplacement de 24 eV. Olsson et al. [20] ont trouvé par des calculs DFT et de dynamique moléculaire (MD) une faible valeur d'énergie seuil de déplacement proche de 30 eV pour le fer. Cette énergie seuil de déplacement dépend fortement de l'orientation cristallographique du matériau [21]. Dans le cas des alliages à base de fer, il est conseillé d'utiliser la méthode « ion distribution and quick calculation damage » utilisant le formalisme de Kinchin-Pease avec une valeur d'énergie seuil de 40 eV pour calculer les doses d'irradiation avec SRIM [16].
L'évaluation du taux de dommage repose donc sur la mesure du dommage engendré par la particule incidente à la cible. Selon la nature de la particule incidente et de son énergie, le dommage est différent. Ce qui signifie que la taille, le nombre de cascades et la profondeur d'irradiation dépendent de la nature de la particule incidente et de son énergie. Comme le montre la figure 3, chaque type de particule a ses effets sur la morphologie des défauts, leur

densité ainsi que leur répartition dans le matériau. Les interactions de chaque type de particule d'énergie 1 MeV avec des atomes de nickel sont décrites sur la figure 4.

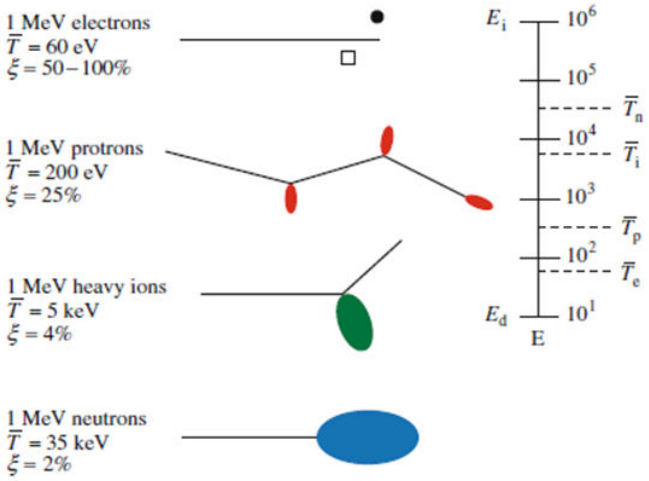


Figure 4 : Morphologie des dommages suivant le type de particule incidente de même énergie 1 MeV dans le Nickel [14,22].

$\overline{T}$: énergie moyenne des PKA

Ɛ :ordre de grandeur de l'efficacité de cascade qui correspond à la fraction de paires de Frenkel stables créées balistiquement et qui survivent et sont donc disponibles à la dispersion des atomes.

- Les électrons de 1 MeV sont juste capables de produire des paires de Frenkel espacées qui ont une très faible probabilité de recombinaison. Les électrons génèrent environ 50% à 100% de défauts libres.

- Les neutrons sont des particules neutres et de petite taille. Le neutron étant une particule très énergétique, sa faible section efficace lui permet de pénétrer dans le matériau et d'irradier de manière homogène une grande profondeur. Les neutrons génèrent des cascades denses de défauts donnant lieu à de nombreuses recombinaisons avec un taux de défauts libres très faible 2%.

- Les ions lourds chargés électriquement et de grande taille ont une grande section efficace. Ce qui limite la distance de pénétration de la cible. Ils provoquent également des cascades de défauts denses avec un taux de défauts libres d'environ 4%.

- Les protons cédant 200 eV de leur énergie initiale (1 MeV) produisent de petites cascades de défauts éloignées les unes des autres et de nombreuses paires de Frenkel en raison de l'interaction coulombienne. La création de défauts libres se situe entre ceux des électrons et des neutrons soit 25%.

2.2.2 Les auto-interstitiels

Des études de simulations DFT [23–26] et DM [18,27] ont montré que dans le fer α, les auto-interstitiels se présentent sous la forme d'haltère (dumbbell en anglais) orientée <110> (figure 5.a). Dans les autres métaux de transition, les auto-interstitiels ont la configuration <111> (figure 5.b).

Figure 5 : Schémas des dumbbells de direction <110> dans le fer-α (a) et <111> (b) dans les autres métaux de transition.

La diffusion des dumbbells <110> dans le fer pur se fait par translation-rotation avec les proches voisins comme le montre la figure 6.

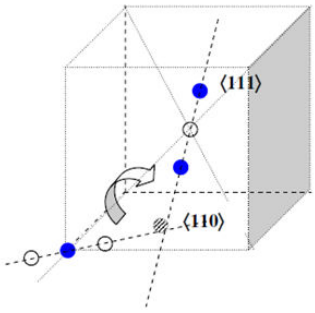


Figure 6 : Représentation schématique du mécanisme de migration du dumbbell <110> dans le fer-α par translation-rotation vers le premier voisin [28].

Des résultats de calculs ab initio [23,24,28–31] montrent que ce mouvement de translation-rotation nécessite une énergie de migration $E_m = 0{,}34\ eV$ qui est en accord avec la valeur expérimentale de 0,3 eV. D'après la littérature, dans le fer α la configuration <110> est la plus stable [23–26,32–34]. Mais au-delà de 5 interstitiels, Willaime et al. [24] et Terentyev et al. [29], ont montré que les amas d'interstitiels sont formés de collection de crowdions <111>.

D'après la littérature [25,26,30,35,36], la migration des dumbbells mixtes FeCr dans les alliages FeCr est légèrement plus rapide que celle des dumbbells Fe-Fe. Les dumbbells mixtes FeCr sont plus stables que les dumbbells Fe-Fe. En effet, des résultats de calculs DFT ont montré que l'énergie de migration du dumbbell mixte $E_m = 0{,}23$ eV [30] par mécanisme translation-rotation est très faible comparée à la valeur trouvée dans le cas du fer pur $E_m = 0{,}34$ eV. Le dumbbell mixte présente alors la plus faible énergie de migration. Cette faible énergie de migration par rapport au fer lui permettra de migrer sans se dissocier.

2.2.3 Les lacunes

Des résultats expérimentaux et des calculs de simulations [23,26,36–39] montrent que l'énergie de formation des lacunes dans le fer α est de l'ordre de 2 eV et celle de migration de 0,6 eV. Les lacunes migrent par sauts successifs de monolacunes de voisinage le plus proche. Elles peuvent conduire à des modifications des propriétés mécaniques dans les alliages FeCr comme la fragilisation [40].

2.2.4 Amas de défauts et boucles de dislocation

Sous irradiation lors de la migration des défauts ponctuels ou lors des cascades, les défauts de même nature s'associent pour former des amas de types interstitiels ou lacunaires. Les amas de défauts ponctuels formés sont des boucles de dislocation ou des cavités. Dans les matériaux cubiques centrés comme le fer pur ou les alliages FeCr, les amas d'interstitiels sont sous forme de boucles de dislocation tandis que les amas de lacunes peuvent être des boucles de dislocation ou des cavités. Dans le fer pur, la majorité des boucles de dislocation sont de type interstitiel [41–50]. Les boucles de type lacunaire ne sont pas stables et se transforment en cavités lorsqu'elles sont petites [51].

2.3 Diffusion accélérée et couplages de flux sous irradiation

2.3.1 Diffusion et précipitation accélérée par l'irradiation

2.3.1.1 Diffusion accélérée par l'irradiation

Dans les alliages, la diffusion atomique au sein d'un matériau cristallin dépend de la présence de défauts ponctuels (DP). L'augmentation de la mobilité atomique à une température T donnée dépend de l'augmentation de la concentration en défauts. Quand il y a une quantité importante de défauts ponctuels au sein du matériau, le coefficient de diffusion atomique sous irradiation est alors modifié et peut-être exprimé par la relation :

$$D^* = \alpha_v D_v C_v^* + \alpha_i D_i C_i^*$$

Avec :

α_a(a = i pour les interstitiels et v pour les lacunes): coefficients d'efficacité qui dépendent des fréquences de saut.

D_a : coefficients de diffusion des interstitiels et des lacunes sous irradiation

C_a^* : concentrations des défauts ponctuels sous irradiation

Sous irradiation, la concentration de défauts augmente. Les lacunes et les interstitiels migrent vers les puits où ils s'annihilent. Le nombre de défauts créés et éliminés par les puits (joints de grain, surface, …) s'équilibre. C'est l'état stationnaire. La concentration en lacunes sous irradiation est plus importante qu'à l'équilibre. Ce qui implique que la diffusion par mécanisme lacunaire est beaucoup plus élevée sous irradiation. La présence d'interstitiels non observés sous vieillissement thermique augmente la diffusion atomique. Sous irradiation, des transformations de phases prévues par la thermodynamique mais non observables en des temps raisonnables à une température donnée peuvent se produire à cette température : c'est le cas de la précipitation accélérée.

2.3.1.2 Diagramme de phase FeCr

Ces dernières décennies, les chercheurs s'intéressent à l'évolution du diagramme en délimitant la lacune de miscibilité α/α' à basse température. Plusieurs diagrammes de phase ont été établis à partir de la méthode CALPHAD (Computer Coupling of Phase Diagrams and thermochemistry) [52]. Cette méthode permet de constituer un diagramme de phase à partir du calcul de l'énergie de Gibbs d'un alliage donné en se basant sur les données expérimentales disponibles. Dans le système binaire FeCr, il existe quatre phases α, α', γ et σ présentes sous le solidus qui dépendent de la concentration en Cr et de la température comme les présente le diagramme de phase de la figure 9.

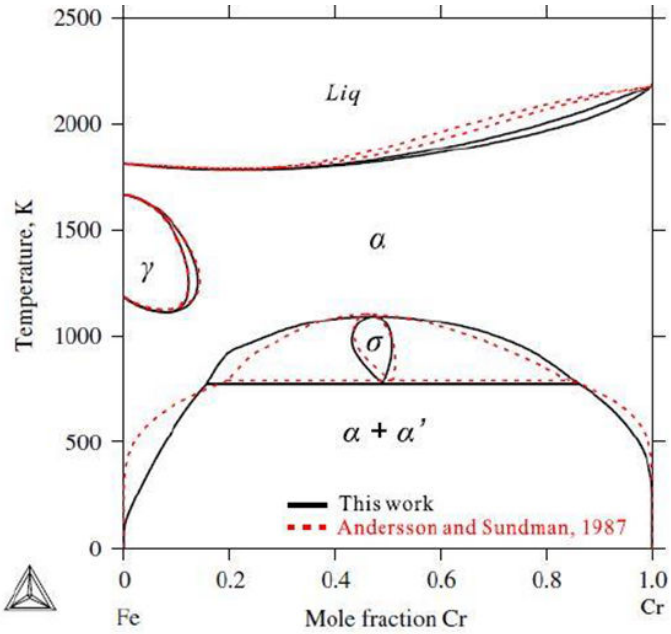


Figure 9 : Comparaison du diagramme de phase FeCr calculé par la méthode CALPHAD par Xiong et celui d'Andersson et Sundmann [53].

A basse température, le diagramme de phase présente une lacune de miscibilité α/α' avec la phase riche en Fe (α) et la phase riche en Cr (α') de structure cubique centrée.

L'une des premières observations de Hennion [54] suggérant l'existence d'une solution solide ordonnée FeCr pour une faible concentration de Cr a été mesurée par diffusion de neutrons aux petits angles par Mirebeau et al. [55] en 1984 , à l'aide d'un paramètre d'ordre à courte distance α_n décrit Cowley en 1950 [56]. La précipitation des atomes de Cr donne lieu à des valeurs positives des paramètres d'ordre tandis que les valeurs négatives suggèrent une tendance à l'ordre 700 K. Mirebeau et al. [55] ont montré que le changement de signe des paramètres d'ordre se produit à des concentrations proches de 10 %at. en Cr. Ce qui est confirmé par Filippova en 2000 lors des études de Mössbauer [57] et par Kotsina et al. [58] en 2012 lors des études des dommages dans les alliages FeCr irradiés aux ions à basses températures. Ces résultats vont à l'encontre d'une lacune de miscibilité symétrique en composition comme le décrit Anderson et al. [59]. La compréhension de la mise en ordre à courte distance dépend des propriétés magnétiques du fer et du chrome qui ont été montrées par calculs de simulation [60–65]. Les propriétés magnétiques des alliages FeCr induisent soit une mise en ordre à courte distance pour de faibles concentrations de Cr soit une précipitation du Cr à des concentrations élevées. Bonny et al. [66] et Xiong et al. [53] ont récemment recalculé avec la méthode CALPHAD le diagramme de phase en tenant compte du changement de signe du paramètre d'ordre ainsi que les données expérimentales pour définir la zone de la lacune de solubilité du Cr dans le Fer. La collecte des données expérimentales à l'équilibre thermodynamique à basse température étant longue, Bonny et al. [66] a utilisé des données d'échantillons irradiés [67].

L'irradiation accélère la diffusion et les phénomènes de transformation de phases. En se basant sur les travaux de Wilker et al. [68], les résultats de Mössbauer réalisés par Kuwano et Hamaguchi [69] sur des alliages FeCr irradiés aux protons à des doses de 0,2 à 0,4 dpa à 748 montrant une précipitation à 5,03 at.% Cr ainsi que les résultats de Kuwano et al. [70] sous vieillissement thermique donnant une composition de 9.8 at% de Cr, Xiong et al. [71] trouve que l'écart de composition sous vieillissement thermique et sous irradiation est contre l'hypothèse selon laquelle l'irradiation ne modifie pas le diagramme de phase. Selon Xiong et al. [71], la lacune de miscibilité est définie sur une large gamme de composition à basse température et est asymétrique. Sous irradiation la germination-croissance des phases α' est peut-être impactée et l'équilibre modifié. Cela signifie que l'irradiation pourrait modifier la composition de la phase α' et donc biaiser les résultats. Notons que sous irradiation, d'autres processus rentrent en jeu tels que la dissolution balistique. Néanmoins, Bonny et al. [66] suggère que la précipitation de la phase α' est simplement accélérée par l'irradiation sans modification de l'équilibre. Les données utilisées par Bonny et al. [66] et Xiong et al. [71] pour paramétrer le modèle CALPHAD sont différentes dans les deux approches, mais qu'elles intègrent toutes les deux les plus récentes informations expérimentales et théoriques sur les alliages FeCr. Les limites de solubilité générées par ces deux approches sont en bon accord pour des températures supérieures à 400 K. Elles sont considérées comme plus fiables que les anciennes mais ne sont pas définitivement établies. Par la suite, la lacune de miscibilité définie par Bonny et al. [66] et présentée par la figure 10 sera prise comme référence pour définir les limites de solubilité dans les alliages FeCr car elles correspondent aux valeurs expérimentales mesurées par Bergner et al. [72–74] et Kuksenko et al. [75,76] et Tissot et al. [77].

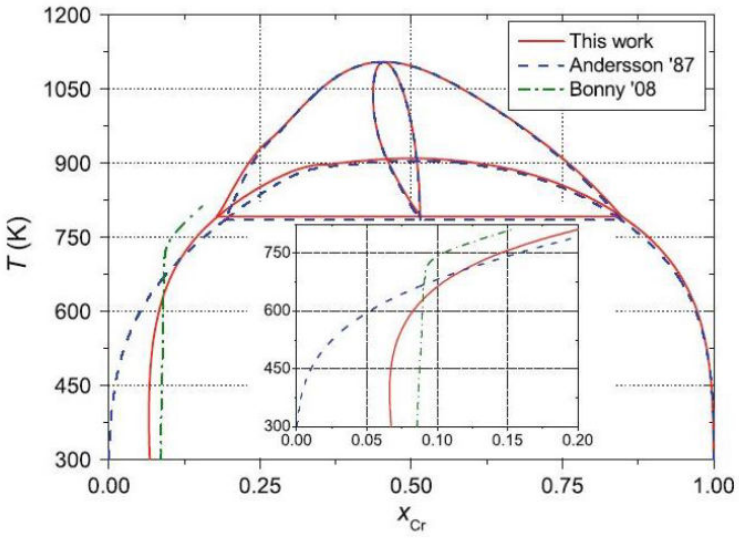


Figure 10: Lacune de miscibilité calculée par Bonny et al. [66]

2.3.1.3 Précipitation accélérée par l'irradiation

Sous irradiation dans les aciers ferritiques-martensitiques (F/M) particulièrement les alliages modèles FeCr, l'influence du Cr a été l'objet de plusieurs recherches [72–82]. Des études récentes réalisées dans les alliages FeCr dont la concentration en Cr varie de 2,5 à 12% at. de Cr sous irradiation aux neutrons à 300 °C montrent la présence d'une phase α' riche en Cr dans les alliages contenant plus de 9 %at. Cr [72,73,83–85]. A basse température (~350°C), la concentration en Cr est un paramètre clé pour optimiser sous irradiation les propriétés des aciers envisagés comme matériaux de structure. En effet, au-dessus de 12at. % en Cr les aciers F/M sont connus pour durcir et fragiliser sous vieillissement thermique en dessous de 748 K en raison de la germination de la phase α' [86–88]. La phase α' est produite soit par un processus de germination-croissance soit par une décomposition spinodale dans la matrice α riche en Fe lorsque la concentration en Cr de l'alliage concerné dépasse ~ 8,5 at. % [67,75–77,84]. L'irradiation engendre une augmentation des défauts ponctuels, donc accélère la diffusion des solutés et donc la cinétique de précipitation de la phase α'. Cela est montré dans les alliages modèles FeCr et des alliages commerciaux HT9, HCM12A et T91 [75–77,82,84,87]. Contrairement aux observations expérimentales et théoriques [67,75–77,84], l'irradiation peut modifier les caractéristiques de la phase α' par dissolution balistique [89–91]. L'absence de la précipitation peut être observée sous irradiation aux ions par la présence d'interstitiels injectés [92–94].

2.3.2 Ségrégation induite par l'irradiation (SII) et couplages de flux

L'élimination des défauts ponctuels sur les puits de défauts engendre des flux de défauts ponctuels vers les puits de défauts ponctuels. En cas de transport préférentiel d'un ou de plusieurs solutés présents dans le matériau, cela conduit à une redistribution chimique locale c'est-à-dire une ségrégation des solutés ou un appauvrissement sur ces puits de défauts. Ces phénomènes de ségrégation induite par l'irradiation sont couramment observés dans les alliages et ont de forts impacts sur les propriétés mécaniques de ces alliages. Les modèles théoriques actuels décrivent la ségrégation des solutés dans les alliages irradiés comme la suite d'un couplage entre des flux de défauts et des atomes de soluté [22,95–100]. Dans le cas d'un alliage binaire A-B, les mécanismes de ségrégation pourraient être décrits par le couplage entre les flux des atomes de soluté et les flux de défauts suivant les deux mécanismes : effet de kirkendal inverse et mécanise de drainage [98,100].

2.3.2.1 Effet kirkendal inverse

L'effet Kirkendal inverse est observé lorsque que les lacunes migrent vers un puits de défauts. La migration des lacunes vers le puits de défauts entraine des flux d'atomes de soluté A ($\vec{J}_A^v$) et B ($\vec{J}_B^v$) dans le sens opposé. Il n y a pas de formation de complexe lacune-soluté mais un flux inverse du diffuseur le plus rapide. Dans le cas où les coefficients de diffusion respectifs D_A^v et D_B^v des atomes A et B via un mécanisme lacunaire sont égaux, on ne s'attend pas à une modification de la composition à proximité des puits de défauts. Dans le cas où D_A^v est différent de D_B^v, la norme de $\vec{J}_A^v$ sera différente de celle de $\vec{J}_B^v$ comme le montre la figure 11.a [95,98]:

Dans le cas où $D_B^v < D_A^v$ c'est-à-dire que les atomes de A diffusent plus rapidement que les atomes de B, le flux de lacunes vers le puits de défauts ponctuels va induire un flux préférentiel d'atomes de A dans la direction opposée. Le puits de défauts ponctuels s'appauvrit en atomes A et comme la concentration en atomes A+B est constante (figure 11.a), on observera un enrichissement en atomes B au puits.

Dans le cas contraire c'est-à-dire $D_B^v > D_A^v$, on observera un enrichissement en A sur le puits de défauts.

2.3.2.2 Mécanisme de drainage

Le mécanisme de drainage se base sur la formation de complexes « défaut-soluté ». Lorsque les flux d'atomes de soluté et le flux d'interstitiels s'associent, les complexes « interstitiel-soluté (A ou B) » formés vont migrer vers le puits de défauts et l'espèce dont le coefficient de diffusion est le plus élevé diffuse plus rapidement vers le puits de défauts ponctuels et l'enrichit (figure 11.b). Comme dans le cas des interstitiels, si les atomes de soluté et les lacunes forment des complexes « lacune-soluté », le flux de lacunes vers les puits va drainer les atomes de soluté vers les puits de défauts et les enrichir en atome dont le coefficient de diffusion est plus élevé (figure 11.c).

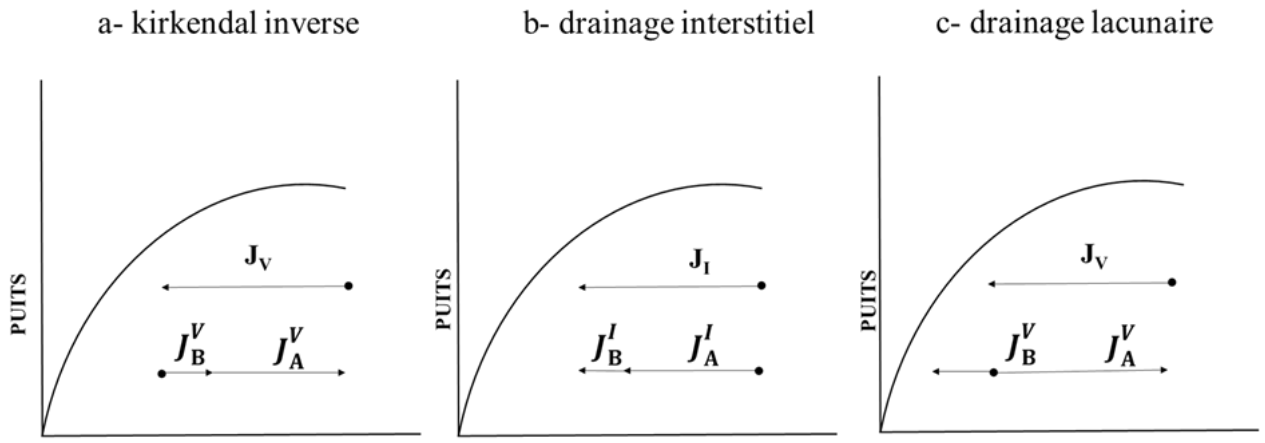


Figure 11 : Schéma illustratif de l'Effet kirkendal inverse et du drainage [95]

La température et le taux de dommage sont déterminants quant à l'observation de la ségrégation induite par l'irradiation [14,99,101,102]. La figure 12 illustre l'effet de la température et du taux de dommage sur la ségrégation induite par l'irradiation.

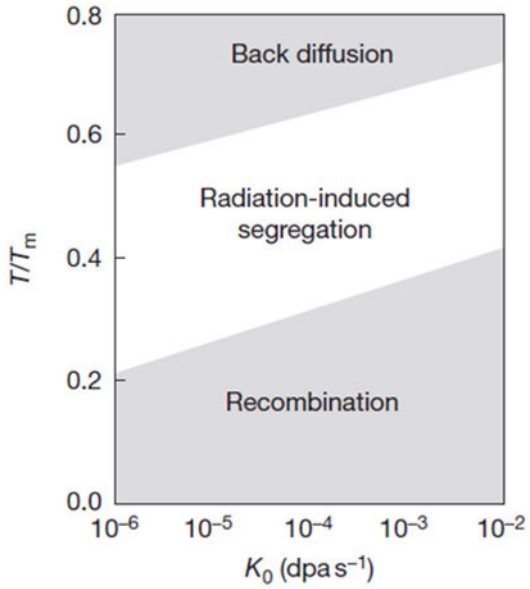


Figure 12 : Schéma illustratif de l'effet de la température et du taux de dommage sur la ségrégation induite par l'irradiation [14].

La ségrégation induite par l'irradiation se produit généralement à des températures comprises entre 0,3 et 0,6 du point de fusion du matériau [14,98]. A très basse température, la mobilité des défauts ponctuels est très faible. Cela conduit à l'annihilation des défauts ponctuels par recombinaison en raison de la forte concentration de défauts ponctuels et peu d'élimination sur les puits de défauts ponctuels. La ségrégation induite par l'irradiation est très faible. A haute

température, la concentration de lacunes à l'équilibre devient élevée diminuant ainsi le niveau de sursaturation en défauts lié à l'irradiation. Dans ce cas, la « back diffusion » devient non négligeable et les phénomènes thermodynamiques l'emportent sur les phénomènes liés à l'irradiation. Ce qui limite la ségrégation induite par l'irradiation [4].
Dans le cas d'un alliage sous-saturé, la concentration locale en soluté au voisinage d'un puits de défauts peut atteindre la limite de solubilité conduisant ainsi à une précipitation. On parlera de précipitation induite par l'irradiation [103].

3 Les aciers ferritiques martensitiques et leurs alliages modèles FeCrNiSiP

Les aciers ferritiques-martensitiques (F/M) sont majoritairement des alliages FeCr. Ces aciers F/M présentent différentes phases sous irradiation qui peuvent compromettre leurs performances. Ces différentes phases sont les zones riches en Cr (ou zones de type α') [104,105], la phase G riche en Ni et Si [105–108], les carbures et les phases χ [109], la phase σ et phase de Laves de type Fe_2Mo. Des phénomènes de ségrégations et précipitations accélérées et/ ou induites par l'irradiation peuvent être à l'origine de la formation des certaines phases et modifier la microstructure de ces aciers. Kuksenko et al. [75,76] ont montré la présence de zones de type α' et d'amas riches en Ni, Si, P et Cr dans des alliages modèles FeCr après irradiation aux neutrons comme montré sur la figure 13.

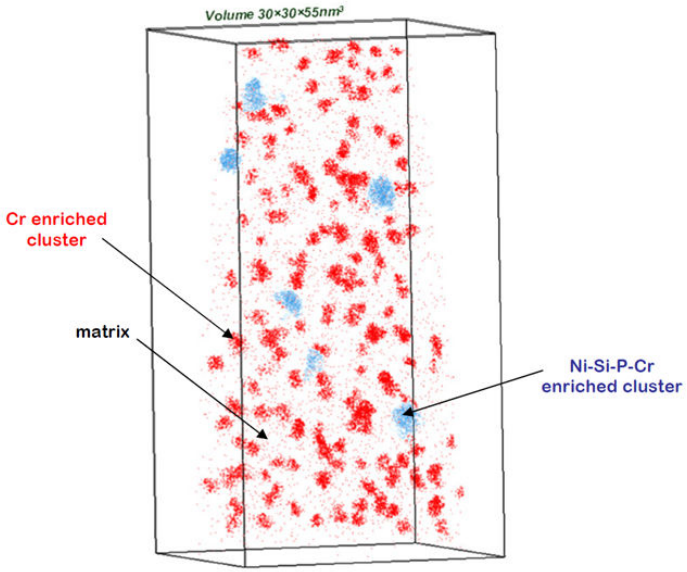


Figure 13: Distribution en 3D des atomes de Cr, Ni, Si et P dans un alliage Fe12Cr après irradiation aux neutrons à 300 °C à 0,6 dpa. En rouge, nous avons les particules riches en Cr et en bleu les amas d'impuretés. Les seuils de

concentration pour détecter la phase α' et les amas d'impuretés sont respectivement 28 %at. Cr et 3 %at. Ni+Si+P [82].

Selon Kuksenko et al. [75,76], les amas d'impuretés observés dans ces alliages FeCr sont probablement induits par l'irradiation et pourraient être des précurseurs de phases riches en Ni-Si typiquement observées dans les aciers F/M sous irradiation. Comme dans les observations expérimentales et théoriques dans les alliages modèles et les aciers F/M, les éléments Ni, Si, P et Cr ségrégent sur les lignes de dislocation et les joints de grain [76,82,110,110–120]. Cependant, cette ségrégation induit un enrichissement ou un appauvrissement en Cr aux puits de défauts [116,121,122]. Des études réalisées par Kohayama et al. [123] de l'influence du Cr sur l'évolution de la microstructure des aciers F/M montre que l'ajout de Cr dans les aciers ferritiques-martensitiques (F/M) décale la température de transition ductile-fragile comme montré sur la figure 14.

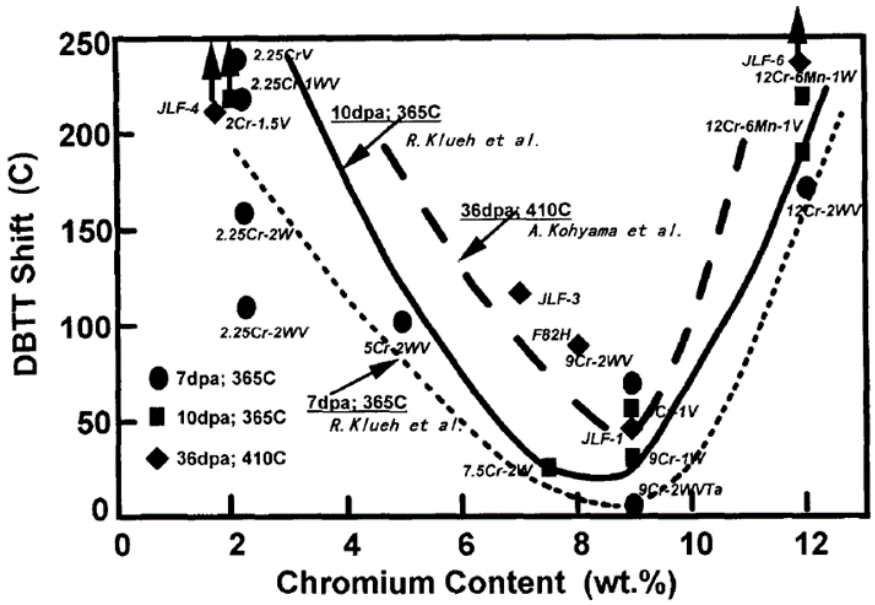


Figure 14 : Effet de la concentration en Cr sur le décalage de la température de transition ductile-fragile des aciers ferritiques-martensitiques à faible activation sous irradiation aux neutrons [123].

Le décalage de la température de transition ductile-fragile (DBTT) est très sensible à la température et à la dose d'irradiation. Il provoque une fragilisation sous irradiation des aciers [12,123,124]. La compréhension de cette fragilisation à basse température dans ces aciers sous irradiation est essentielle afin d'élargir leurs fenêtres d'utilisation pour des composants des réacteurs du futur. La fragilisation à basse température dans les aciers ferritiques-martensitiques sous irradiation est causée par la formation d'objets nanométriques qui induisent un durcissement. Ce durcissement est défini par l'augmentation de la limite d'élasticité des aciers F/M. Cette augmentation de la limite d'élasticité des alliages FeCr a fortement été attribuée à la précipitation de la phase α' et à la présence de boucles de dislocation sur lesquelles ségrégent

le Cr [85,125–127]. Des études réalisées sur des alliages FeCr ont montré que la présence d'amas d'impuretés Ni, Si, P et Cr contribue au durcissement de ces alliages comme montré sur la figure 15 [74,75].

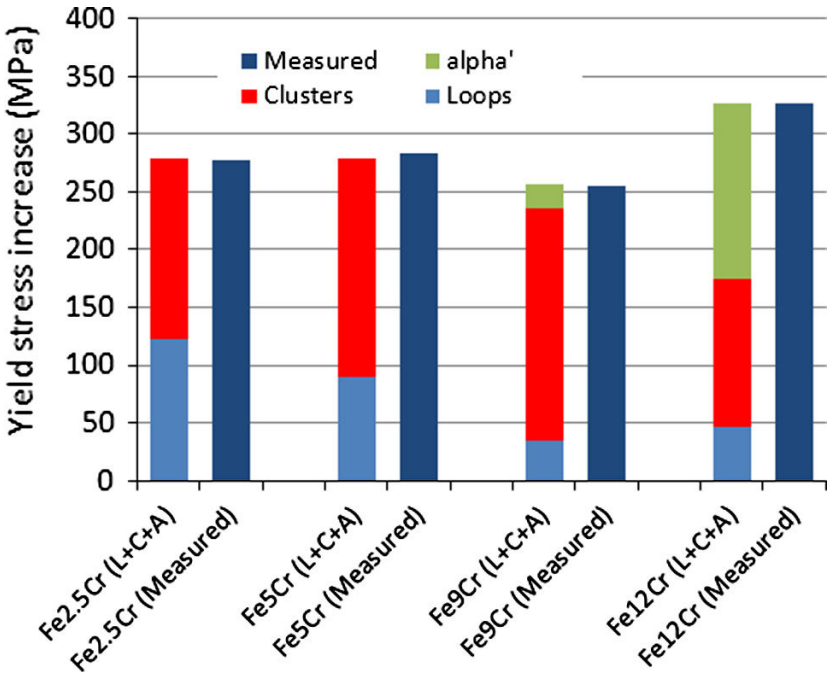


Figure 15 : Comparaison de la contribution des zones de type α', des amas d'impuretés et des boucles de dislocation sur l'augmentation de la limite d'élasticité des alliages modèles FeCr dont la teneur en Cr varie de 2,5 à 12%at. avec la limite d'élasticité mesurée [74].

Le durcissement observé dans les alliages FeCr est donc due à la présence des amas d'impuretés, des zones de type α' et des boucles de dislocation [75,76,82,85,125–128]. Il est alors important de connaitre les processus de formation de ces différents objets.

3.1 Mécanismes de diffusion des atomes de soluté Ni, Si, P et Cr et leur influence sur les amas de défauts

La connaissance des mécanismes de diffusion des atomes de soluté permet de comprendre l'évolution de la microstructure contrôlée par l'excès de défauts ponctuels générés par l'irradiation. La connaissance de ces mécanismes détermine la microstructure finale lors des transformations de phases [129–131]. Les atomes de solutés peuvent migrer par des mécanismes lacunaire et/ou interstitiel vers les puits de défauts [95,132,133].

3.1.1 Diffusion lacunaire

Le drainage par les lacunes est un phénomène qui dépend des énergies de liaison soluté-défaut. Des calculs d'énergie de liaison de complexes lacune-soluté dans les alliages dilués FeCr ont montré qu'aucun drainage d'atome de Cr par les lacunes n'est attendu [36,134–136]. Dans la littérature [36,112,137–145], des résultats de simulation montrent qu'à l'exception du Cr, les atomes de soluté Ni, Si et P sont drainés par les lacunes dans les alliages FeCr et enrichissent les puits de défauts comme le montre la figure 16.

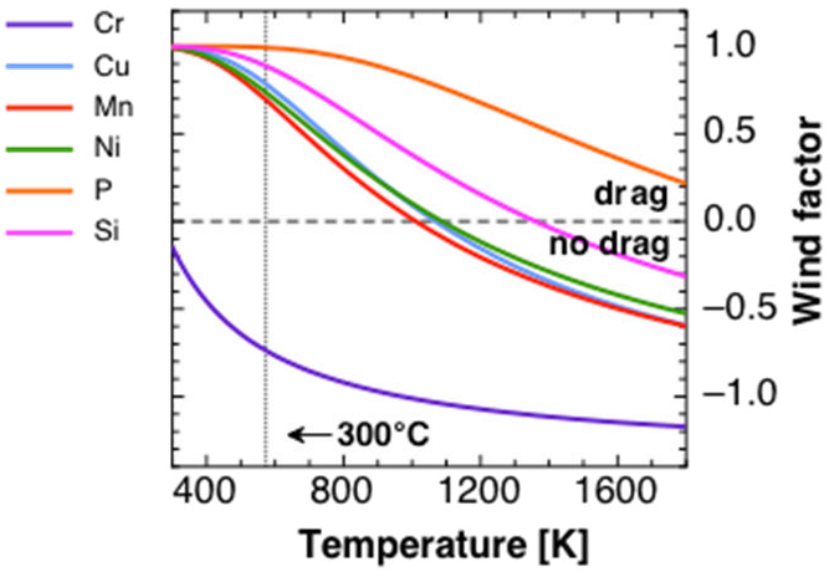


Figure 16 : Facteur de drainage par les lacunes des atomes de soluté en fonction de la température dans les alliages binaires Fe-X (X= Ni, Si ; P, Cu, Mn). Le drainage se produit pour des valeurs positives du facteur de drainage [140].

Des résultats expérimentaux et des calculs ont également montré que des complexes carbone-lacune se forment sous irradiation en agissant comme des pièges pour les boucles de dislocation [37,114,146,147].

3.1.2 Diffusion interstitielle

Sous irradiation, les atomes de Cr et de P peuvent diffuser par un mécanisme interstitiel comme montré par la figure 17 [35,135,145,148–151]. Le transport des atomes de soluté peut s'effectuer par des dumbbells mixtes stables. Choudhury et al. [134] ont constaté qu'aucun transport du Ni par les dumbbells ne devrait se produire. Les dumbbells mixtes des atomes de Ni et de Si sont instables et leur mobilité est assez négligeable avec un taux de dissociation élevée à basse température. Le mécanisme de diffusion lacunaire est dominant pour les atomes de soluté Ni et Si [152]. Quant aux P et Cr, le mécanisme de diffusion interstitiel est dominant et les dumbbells mixtes sont très favorables et mobiles à basse température [153]. Selon

Terentyev et al. [135] dans les alliages FeCr ayant des teneurs en Cr allant jusqu'à 10% at., les dumbbells mixtes diffusent plus rapidement que les lacunes et peuvent drainer des atomes de Cr en solution. Dans le cas des alliages dont la composition est supérieure à 10% at., les dumbbells mixtes ne peuvent pas drainer sur une longue distance les atomes de Cr car il est quasi-impossible de migrer sans former des interstitiels Cr-Cr. Ces interstitiels formés migrant difficilement ne sont pas favorables au drainage du Cr [135,137]. Par conséquent, lorsque la concentration en Cr est importante, la formation d'amas d'interstitiels est très favorable.

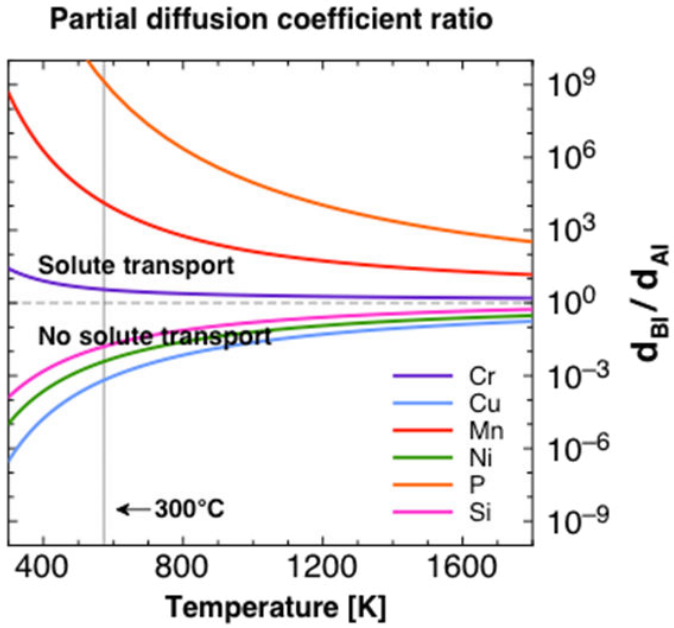


Figure 17 : Diffusion par mécanisme interstitiel des atomes de soluté en fonction de la température dans les alliages binaires Fe-X (X = Ni, Si, P, Cu, Mn) [140].

3.1.3 Influence des atomes de soluté sur les amas de défauts

Dans la littérature, les amas de défauts ponctuels immobilisés par de petites quantités de soluté peuvent se transformer en site de nucléation où d'autres solutés vont progressivement s'accumuler par couplage de flux défaut-soluté [154–156]. Cela est confirmé par plusieurs observations sur des aciers de cuve [79,119,155–165]. Dans les alliages FeCr, des résultats de simulation et des observations expérimentales montrent la présence des amas riches en Ni, Si, P et Cr [75,76,79,84,166]. La formation de ces amas d'impuretés n'étant pas attendue thermodynamiquement est induite par l'irradiation [76,79,82]. Les amas de soluté sont associés à de petits défauts ponctuels et/ou à des fluctuations de concentrations agissant comme des puits de défauts. Dans la littérature [97,111,112,114,118,119,133,137,153,154,160,167–173], des résultats montrent des boucles de dislocation décorées par des atomes de soluté. Des résultats expérimentaux et de simulation montrent que la présence de Cr réduit la mobilité des boucles de dislocation [174,175].

4 Évolution de la microstructure des alliages modèles FeCr-NiSiP sous irradiation : Influence des conditions d'irradiation

La compréhension de l'évolution microstructurale des aciers ferritiques-martensitiques et en particulier leurs alliages modèles FeCr sont au cœur de nombreuses recherches telles que la compréhension du rôle des éléments les constituant pour prédire leur comportement sous irradiation ; l'influence du Cr ainsi que le rôle des différentes impuretés Ni, Si et P sur la microstructure des alliages FeCr sous irradiation ont été l'objet de plusieurs recherches [73,74,76,77,79–81,92,161,176,177].
Les effets de l'irradiation aux ions dépendent particulièrement des conditions d'irradiation. L'objectif de ce travail est de comprendre le comportement des impuretés Ni, Si, P et C dans les alliages modèles FeCrX (X=Ni, Si, P, NiSiP) sous irradiation et en fonction des conditions d'irradiation aux ions (température, flux, balayage du faisceau d'ions et énergie des ions) ainsi que de réaliser une étude comparative entre irradiation aux neutrons et aux ions.

4.1 Influence des conditions d'irradiation sur l'évolution de la microstructure

Comme décrit dans la partie 3, deux populations de clusters sont observées dans les alliages FeCr : les zones riches en Cr (de type α') et les amas d'impuretés dont l'évolution dépend des conditions d'irradiation [73,76,79,82].

4.1.1 Influence des conditions d'irradiation sur la précipitation

Des résultats expérimentaux sur des alliages modèles FeCr montrent que les caractéristiques des zones de type α' évoluent avec la dose d'irradiation [76,93,166,178–181]. Dans ces alliages, la concentration et la taille des zones de type α' augmentent et la densité diminue avec la dose [77,166,181]. Ce qui correspond au régime de coalescence.
Dans les alliages FeCr, plusieurs observations expérimentales ont montré l'absence de la phase α' à de forts taux de dommage [79,90,166,182–184]. Les résultats de Tissot et al. [92] ont montré une précipitation α' très limitée après irradiation aux ions d'alliages FeCr à des taux de dommage compris entre 10^{-5} et 10^{-4} dpa/s. La phase α' est aussi observée dans les alliages modèles FeCr et les aciers commerciaux après irradiation à un taux de dommage de 10^{-5} dpa/s [77,185,186]. Selon Soisson et al. [90,184], la dissolution balistique est un phénomène dominant à fort taux de dommage et à basse température. Les résultats de l'influence du taux de dommage sur la précipitation de la phase α' des alliages FeCr montrent une diminution de la densité des zones de type α' à fort taux de dommage [166,183]. La concentration en Cr des zones de type α' diminue également avec le taux de dommage comme le montre la figure 18 [183]. Cette diminution de la concentration en Cr et de la densité semble être liée à la dissolution

balistique qui déstabilise les zones de type α' en éjectant les atomes de Cr des zones vers la matrice. Les pics de composition à gauche et à droite représentent respectivement les pics associés à la matrice et aux zones de type α'. Pour des taux de dommage allant jusqu'à 10^{-6} dpa/s, les courbes indiquent une forte séparation de phase qui se manifeste par des pics de composition des zones de type α' plus élevés avec un appauvrissement de la matrice (décalage des pics vers de faibles concentrations). En revanche, pour des taux de dommage de 10^{-4} à 10^{-3} dpa/s, le pic associé aux zones de type α' est complétement absent et le pic associé à la matrice reste proche de la composition nominale de l'alliage. Cependant, pour un taux de dommage de 10^{-4} dpa/s, la traine du pic associé à la matrice vers celui associé aux zones de type α' laisse penser une précipitation très limitée comme observé par Tissot et al. [92] pour des taux de dommage similaires. Pour un taux de dommage 10^{-5} dpa/s, une transition claire est observée avec une traine qui s'étend jusqu'au pic associé aux zones de type α'. Cela laisse entendre que pour des taux de dommage de 10^{-4} à 10^{-3} dpa/s, il existe simultanément une précipitation et une dissolution balistique.

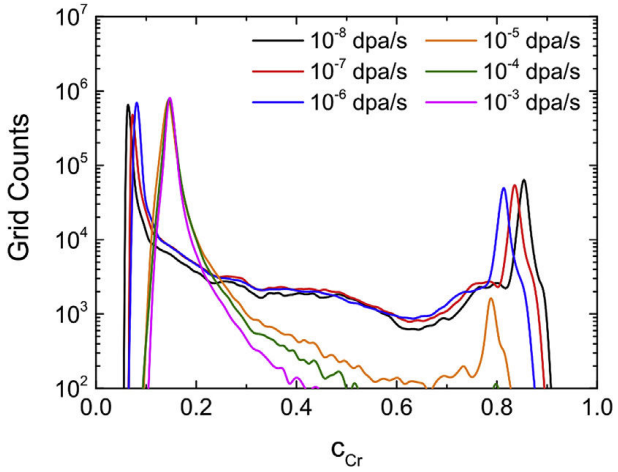


Figure 18 : Courbes de composition montrant la concentration en Cr dans de petites boites d'une grille de composition d'un alliage Fe15Cr irradié à 10 dpa à 300 °C pour des taux de dommage allant de 10^{-8} à 10^{-3} dpa/s. Un seuil de 1%Cr a été fixé pour représenter les courbes [183].

4.1.2 Influence des conditions d'irradiation sur la ségrégation induite par l'irradiation

La ségrégation induite par l'irradiation est souvent observée dans les aciers commerciaux et les alliages modèles FeCr irradiés à différentes doses par la formation d'amas d'impuretés et de décoration de boucles de dislocation [84,113,121,167,182,187–190]. Comme observé dans la littérature [84,97,113,121,167,182,187–189], la ségrégation induite par l'irradiation provoque un enrichissement ou un appauvrissement en impuretés des puits de défauts tels que les joints de grains, boucles de dislocation, ... Cependant, des résultats expérimentaux suggèrent que les amas d'impuretés observés dans les alliages modèles et les boucles de dislocation sont de même

nature [79,161]. Dubinko et al. [170] ont étudié l'évolution des caractéristiques des amas d'impuretés et des boucles avec la dose. Ils observent une augmentation de la taille et de la densité des amas d'impuretés et des boucles de dislocation avec la dose dans les alliages FeCr. Ce qui est conforme aux observations de Matijasevic et al. [191].
L'influence du balayage du faisceau sur des alliages ferritiques-martensitiques sous irradiation n'est pas très courante dans la littérature. Néanmoins, Getto et al. [192] ont étudié l'évolution des cavités, des particules de la phase G riche en Ni et Si et les boucles de dislocation dans l'acier HT9 implanté aux ions He et irradiés aux ions Fe^{2+} à 5 MeV. Ils observent en mode défocalisé une augmentation de la densité, de la taille et de la fraction volumique des particules de phase G. Il est alors nécessaire de comprendre l'influence du balayage du faisceau sur la formation des objets tels que les zones de type α' et les amas d'impuretés provoquant le durcissement dans les alliages modèles FeCr. Cette partie sera abordée dans le chapitre 3 de ce manuscrit.

4.2 Comparaison des effets d'irradiation aux ions et aux neutrons

4.2.1 Impacts des interstitiels injectés sur l'évolution de la microstructure

Dans les aciers F/M particulièrement dans les alliages modèles FeCr, les zones de type α' sont observées sous irradiation aux neutrons à faible taux de dommage (~10^{-7} dpa/s) [73,75,76,79,84,181,193], aux protons à un taux de dommage de 10^{-5} dpa/s [185] et aux électrons pour des conditions d'irradiation proches de celles des ions [77]. Afin de simuler les effets des irradiations aux neutrons, il est possible d'utiliser les irradiations aux ions. Des études réalisées par Pareige et al. [79] montrent que sous irradiation aux ions il existe des artéfacts qui peuvent modifier la microstructure des matériaux. Pour une même dose, ils observent une différence entre les microstructures après irradiation aux ions et aux neutrons avec l'absence de zones riches en Cr sous irradiation aux ions dans les mêmes alliages FeCr comme montré par la figure 21 [79].

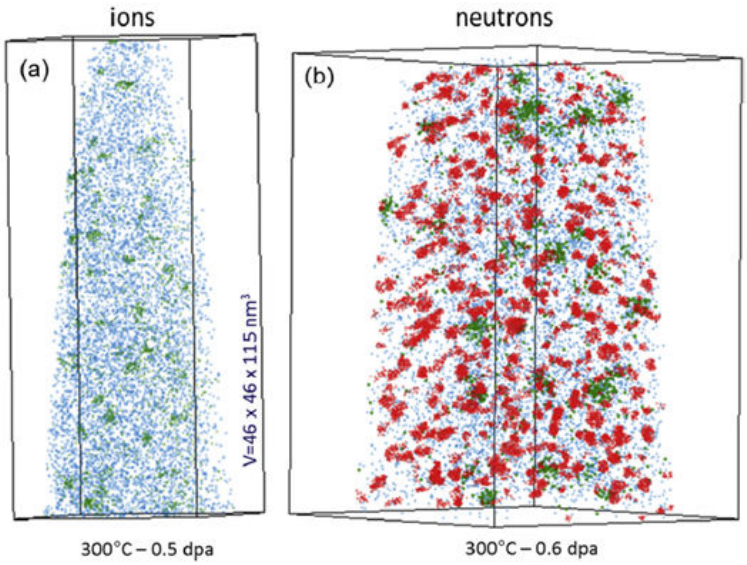


Figure 21 : Volumes reconstruits de SAT d'un alliage Fe12Cr après (a) irradiation aux ions à 0,5 dpa et (b) irradiation aux neutrons à 0,6 dpa. Les irradiations ont été réalisées à 300 C. Les atomes de Si sont en bleu et les atomes de P en vert. Les particules rouges correspondent à des amas enrichis en Cr (XCr > 28%) [79].

Lors de l'irradiation aux ions, les ions envoyés irradient une cible épaisse et finissent par s'arrêter sous forme d'atomes d'interstitiels. Ces interstitiels injectés pourraient avoir un impact sur le processus de diffusion ou de création d'amas de défauts ponctuels dans la cible. Dans le cadre du projet GETMAT [80], un profil de dommage plat était souhaité pour éviter une évolution de la microstructure avec la profondeur. Des irradiations successives aux ions Fe^{2+} à trois énergies (0,5, 2 et 5 MeV) ont été réalisées dans des alliages FeCr comme le montre la figure 22.

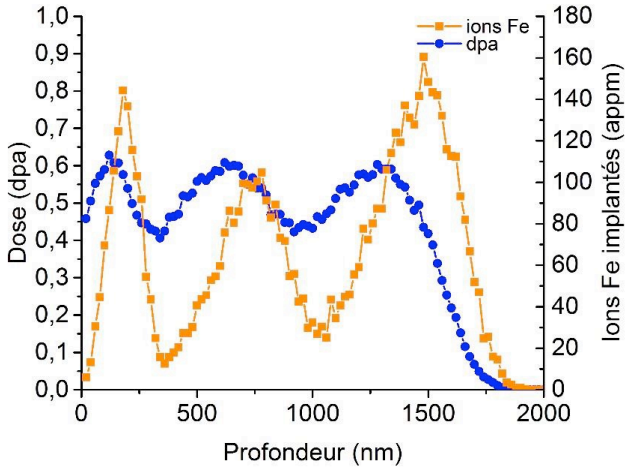


Figure 22 : Profils de dommage et d'interstitiels injectés calculés à l'aide du logiciel SRIM 2013 (224) correspondant à des irradiations réalisées dans le cadre du projet GETMAT [80] avec des ions Fe^{+} de 0,5 MeV, 2 MeV et 5 MeV à 300 °C [93].

Cependant, l'obtention d'un profil de dommage plat implique alors la présence d'une forte concentration d'interstitiels injectés pouvant empêcher la précipitation α'. L'absence de précipitation observée sur la figure 20 pourrait alors être expliquée par la forte présence des interstitiels injectés et le fort de taux de dommage utilisé. Des observations faites par Tissot et al. [92] sur l'évolution de la décomposition α/ α' avec la profondeur montre que la présence des interstitiels injectés sous irradiations aux ions réduit la précipitation de la phase α'.
Des études récentes de Haley et al. [94] sur l'évolution de la microstructure d'un alliage Fe9Cr irradié aux ions, aux protons et aux neutrons montre que l'alliage présente des zones de type α' après irradiation aux neutrons et aux protons et non après irradiation aux ions. Les zones de type α' observées présentent après irradiation aux neutrons et aux protons des densités respectives de $(7,4 \pm 0,4).10^{23}$ m^{-3} et $(2,5 \pm 0,3).10^{23}$ m^{-3}. Les taux de dommage après irradiation aux protons et aux ions étant similaires, cela signifie que les interstitiels injectés ou les grosses cascades de l'irradiation aux ions ont empêché la formation des zones de type α'. Cet alliage étant irradié aux neutrons avec un taux de dommage d'environ $9,4.10^{-8}$ dpa/s soit 3 à 4 fois moins important que celui utilisé par Bachhav et al. [83] et Bhattacharyya et al. [127], $3,4.10^{-7}$ dpa/s montre une densité de $(7,4 \pm 0,4).10^{23}$ m^{-3} soit 10 fois plus grande. Cela signifie que dans le cas des irradiations aux neutrons, l'effet du taux de dommage n'est significatif que pour un taux de dommage d'environ 3 à 4 fois moins important. Cela est probablement dû à la dissolution balistique des zones de type α' à des taux de dommage élevés. Compte tenu des forts taux de dommage (10^{-3} - 10^{-4} dpa/s) utilisés à basse température par Pareige et al. [79] et les irradiation multiples avec différentes énergies (plus d'interstitiels injectés), l'existence aussi d'une dissolution balistique pourrait être envisagée comme montré par les simulations de type Monte Carlo de Soisson et al. [184] effectuées avec de faibles densités de puits.
Afin d'étudier les évolutions microstructurales des matériaux sous irradiation, il est important de prendre en compte les effets de surface et du pic d'implantation. Cependant, au pic d'implantation, la dose d'irradiation est importante mais la concentration en interstitiels injectées l'est également. Il est recommandé de travailler avec des ions de haute énergie comme celle utilisée dans le cas de notre étude (5 ou 8 MeV). Ce qui permettra d'une part d'obtenir un pic d'interstitiels injectés plus profond et d'autre part un profil relativement plat à quelques centaines de nanomètres de la surface irradiée.

4.2.2 Évolution de la microstructure loin des effets de surface et du pic d'implantation

Rappelons aussi que quel que soit le type d'irradiation, des amas d'impuretés NiSiPCr sont observés dans les alliages FeCr [76,79–81,84,161]. Dans la littérature [75,76,79], la densité des amas d'impuretés est à peu près similaire dans les irradiations aux ions et aux neutrons. La taille des amas d'impuretés est légèrement plus petite sous irradiation aux ions [80]. Pour une même dose, la concentration en impuretés Si, Ni et P varie selon le type d'irradiation. Néanmoins, la

concentration de P est similaire dans les deux cas. Des amas beaucoup plus riches en Ni et Si sont observés sous irradiation aux neutrons quelle que soit la concentration nominale en Cr de l'alliage.

En somme, sous irradiation aux ions la formation de la phase α' pourrait être impactée par les interstitiels injectés [92] et la dissolution balistique [90,183] qui pourraient empêcher la formation des zones de type α' ou réduire leur concentration en Cr. Dans le cas des amas d'impuretés, leur association avec les boucles de dislocation pourraient dépendre du taux de dommage et de la température d'irradiation.

Références bibliographiques

[1] S.J. Zinkle, J.T. Busby, Structural materials for fission & fusion energy, Materials Today Energy. 12 (2009) 12–19.

[2] K.L. Murty, I. Charit, Structural materials for Gen-IV nuclear reactors: Challenges and opportunities, Journal of Nuclear Materials. 383 (2008) 189–195. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.08.044.

[3] OECD Energy Agency for Generation IV International Forum, Technology Roadmap Update for Generation IV Nuclear Energy Systems, (2014) 66.

[4] R.L. Klueh, D.R. Harries, High-chromium ferritic and martensitic steels for nuclear applications, ASTM, W. Conshohocken, PA, 2001.

[5] R.L. Klueh, A.T. Nelson, Ferritic/martensitic steels for next-generation reactors, Journal of Nuclear Materials. 371 (2007) 37–52. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.05.005.

[6] R.L. Klueh, Elevated temperature ferritic and martensitic steels and their application to future nuclear reactors, International Materials Reviews. 50 (2005) 287–310. https://doi.org/10.1179/174328005X41140.

[7] C. Fazio, A. Alamo, A. Almazouzi, S. De Grandis, D. Gomez-Briceno, J. Henry, L. Malerba, M. Rieth, European cross-cutting research on structural materials for Generation IV and transmutation systems, Journal of Nuclear Materials. 392 (2009) 316–323. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.03.020.

[8] A. Alamo, V. Lambard, X. Averty, M.H. Mathon, Assessment of ODS-14%Cr ferritic alloy for high temperature applications, Journal of Nuclear Materials. 329–333 (2004) 333–337. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.05.004.

[9] 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.

[10] E.A. Little, Development of radiation resistant materials for advanced nuclear power plant, Materials Science and Technology. 22 (2006) 491–518. https://doi.org/10.1179/174328406X90998.

[11] F. Tancret, T. Sourmail, M.A. Yescas, R.W. Evans, C. McAleese, L. Singh, T. Smeeton, H.K.D.H. Bhadeshia, Design of a creep resistant nickel base superalloy for power plant applications: Part 3 - Experimental results, Materials Science and Technology. 19 (2003) 296–302. https://doi.org/10.1179/026708303225009805.

[12] C. Cabet, F. Dalle, E. Gaganidze, J. Henry, H. Tanigawa, Ferritic-martensitic steels for fission and fusion applications, Journal of Nuclear Materials. 523 (2019) 510–537. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.05.058.

[13] European Commission. Joint Research Centre., Materials for sustainable nuclear energy: the Strategic Research Agenda (SRA) of the Joint Programme on Nuclear Materials

(JPNM) of the European Energy Research Alliance (EERA)., Publications Office, LU, 2019. https://data.europa.eu/doi/10.2760/59099 (accessed July 19, 2021).
[14] G.S. Was, Fundamentals of radiation materials science: metals and alloys, Springer, Berlin ; New York, 2007.
[15] G.H. Kinchin, R.S. Pease, The mechanism of the irradiation disordering of alloys, Journal of Nuclear Energy (1954). 1 (1955) 200–202. https://doi.org/10.1016/0891-3919(54)90016-9.
[16] 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, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 310 (2013) 75–80. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.05.008.
[17] E10 Committee, Practice for Neutron Radiation Damage Simulation by Charged-Particle Irradiation, ASTM International, 2009. https://doi.org/10.1520/E0521-96R09E02.
[18] C. Erginsoy, G.H. Vineyard, A. Englert, Dynamics of Radiation Damage in a Body-Centered Cubic Lattice, Phys. Rev. 133 (1964) A595–A606. https://doi.org/10.1103/PhysRev.133.A595.
[19] P.G. Lucasson, R.M. Walker, Production and Recovery of Electron-Induced Radiation Damage in a Number of Metals, Phys. Rev. 127 (1962) 485–500. https://doi.org/10.1103/PhysRev.127.485.
[20] P. Olsson, C.S. Becquart, C. Domain, *Ab initio* threshold displacement energies in iron, Materials Research Letters. 4 (2016) 219–225. https://doi.org/10.1080/21663831.2016.1181680.
[21] F. Maury, M. Biget, P. Vajda, A. Lucasson, P. Lucasson, Anisotropy of defect creation in electron-irradiated iron crystals, Phys. Rev. B. 14 (1976) 5303–5313. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.14.5303.
[22] G.S. Was, T. Allen, Radiation-induced segregation in multicomponent alloys: Effect of particle type, Materials Characterization. 32 (1994) 239–255. https://doi.org/10.1016/1044-5803(94)90101-5.
[23] C.-C. Fu, F. Willaime, P. Ordejón, Stability and Mobility of Mono- and Di-Interstitials in α -Fe, Phys. Rev. Lett. 92 (2004) 175503. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.175503.
[24] 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, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 228 (2005) 92–99. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.10.028.
[25] C.-C. Fu, J.D. Torre, F. Willaime, J.-L. Bocquet, A. Barbu, Multiscale modelling of defect kinetics in irradiated iron, Nat Mater. 4 (2004) 68–74. https://doi.org/10.1038/nmat1286.
[26] C. Domain, C.S. Becquart, *Ab initio* calculations of defects in Fe and dilute Fe-Cu alloys, Phys. Rev. B. 65 (2001) 024103. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.024103.
[27] R.A. Johnson, Interstitials and Vacancies in α Iron, Phys. Rev. 134 (1964) A1329–A1336. https://doi.org/10.1103/PhysRev.134.A1329.
[28] L. Malerba, G.J. Ackland, C.S. Becquart, G. Bonny, C. Domain, S.L. Dudarev, C.-C. Fu, D. Hepburn, M.C. Marinica, P. Olsson, R.C. Pasianot, J.M. Raulot, F. Soisson, D. Terentyev, E. Vincent, F. Willaime, Ab initio calculations and interatomic potentials for iron and iron alloys: Achievements within the Perfect Project, Journal of Nuclear Materials. 406 (2010) 7–18. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.05.016.
[29] 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.

[30] P. Olsson, Ab initio study of interstitial migration in Fe–Cr alloys, Journal of Nuclear Materials. 386–388 (2009) 86–89. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.12.065.
[31] P. Ehrhart, K.H. Robrock, H.R. Schober, Basic Defects in Metals, in: Modern Problems in Condensed Matter Sciences, Elsevier, 1986: pp. 3–115. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-86946-3.50007-3.
[32] V. Hivert, R. Pichon, H. Bilger, P. Bichon, J. Verdone, D. Dautreppe, P. Moser, INTERNAL FRICTION IN LOW TEMPERATURE IRRADIATED bee METALS, (n.d.) 13.
[33] J.M. Harder, D.J. Bacon, The structure of small interstitial clusters in b.c.c. metals modelled with *N* -body potentials, Philosophical Magazine A. 58 (1988) 165–178. https://doi.org/10.1080/01418618808205181.
[34] Y.N. Osetsky, Computer simulation of vacancy and interstitial clusters in bee and fee metals, (n.d.) 15.
[35] F. Mauryf', P. Lucassont, A. LucassonS, F. Faudot, J. Bigot, A study of irradiated FeCr alloys: deviations from Matthiessen's rule and interstitial migration, (n.d.) 24.
[36] 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.
[37] A. Vehanen, P. Hautojärvi, J. Johansson, J. Yli-Kauppila, P. Moser, Vacancies and carbon impurities in α - iron: Electron irradiation, Phys. Rev. B. 25 (1982) 762–780. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.25.762.
[38] H.-E. Schaefer, Investigation of Thermal Equilibrium Vacancies in Metals by Positron Annihilation, Phys. Stat. Sol. (a). 102 (1987) 47–65. https://doi.org/10.1002/pssa.2211020104.
[39] T. Ohnuma, N. Soneda, M. Iwasawa, First-principles calculations of vacancy–solute element interactions in body-centered cubic iron, Acta Materialia. 57 (2009) 5947–5955. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.08.020.
[40] R.L. Klueh, K. Shiba, M.A. Sokolov, Embrittlement of irradiated ferritic/martensitic steels in the absence of irradiation hardening, Journal of Nuclear Materials. 377 (2008) 427–437. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.04.002.
[41] B.C. Masters, Dislocation loops in irradiated iron, Philosophical Magazine. 11 (1965) 881–893. https://doi.org/10.1080/14786436508223952.
[42] E.A. Little, B.L. Eyre, The geometry of dislocation loops generated in α-iron by 1 MeV electron irradiation at 550°C, Journal of Microscopy. 97 (1973) 107–111. https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.1973.tb03764.x.
[43] N. Yoshida, M. Kiritani, E. Fujita, Electron Radiation Damage of Iron in High Voltage Electron Microscope, Journal of the Physical Society of Japan. 39 (1975) 1–10.
[44] I.M. Robertson, M.L. Jenkins, LOW-DOSE NEUTRON-IRRADIATION DAMAGE IN a-IRON, Journal of Nuclear Materials. 108 & 109 (1982) 209–221.
[45] L.L. Horton, J. Bentley, K. Farrell, A TEM study of neutron-irradiated iron, Journal of Nuclear Materials. 108–109 (1982) 222–233. https://doi.org/10.1016/0022-3115(82)90490-1.
[46] S.J. Zinkle, B.N. Singh, Microstructure of neutron-irradiated iron before and after tensile deformation, Journal of Nuclear Materials. 351 (2006) 269–284. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.02.031.
[47] M. Matijasevic, W. Van Renterghem, A. Almazouzi, Characterization of irradiated single crystals of Fe and Fe–15Cr, Acta Materialia. 57 (2009) 1577–1585. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.11.042.

[48] S. Xu, Z. Yao, M.L. Jenkins, TEM characterisation of heavy-ion irradiation damage in FeCr alloys, Journal of Nuclear Materials. 386–388 (2009) 161–164. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.12.078.
[49] D. Brimbal, B. Décamps, J. Henry, E. Meslin, A. Barbu, Single- and dual-beam in situ irradiations of high-purity iron in a transmission electron microscope: Effects of heavy ion irradiation and helium injection, Acta Materialia. 64 (2014) 391–401. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.10.052.
[50] 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.
[51] M.R. Gilbert, Z. Yao, M.A. Kirk, M.L. Jenkins, S.L. Dudarev, Vacancy defects in Fe: Comparison between simulation and experiment, Journal of Nuclear Materials. 386–388 (2009) 36–40. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.12.055.
[52] H. Gaye, C.H.P. Lupis, Computer calculations of multicomponent phase diagrams, Scripta Metallurgica. 4 (1970) 685–691. https://doi.org/10.1016/0036-9748(70)90207-3.
[53] 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.
[54] M. Hennion, Chemical SRO effects in ferromagnetic Fe alloys in relation to electronic band structure, J. Phys. F: Met. Phys. 13 (1983) 2351–2358. https://doi.org/10.1088/0305-4608/13/11/017.
[55] 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.
[56] J.M. Cowley, An Approximate Theory of Order in Alloys, Phys. Rev. 77 (1950) 669–675. https://doi.org/10.1103/PhysRev.77.669.
[57] N.P. Filippova, V.A. Shabashov, A.L. Nikolaev, Mossbauer Study of Irradiation-Accelerated Short-Range Ordering in Binary Fe-Cr Alloys, The Physics of Metals and Metallography. 90 (2000) 145–152.
[58] Z. Kotsina, G. Apostolopoulos, K. Mergia, S. Messoloras, A. Lagoyannis, S. Harissopulos, Radiation damage studies of Fe-Cr alloys for Fusion applications using ion beams, Hnps. 20 (2012) 55. https://doi.org/10.12681/hnps.2487.
[59] 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.
[60] P. Olsson, I.A. Abrikosov, L. Vitos, J. Wallenius, Ab initio formation energies of Fe–Cr alloys, Journal of Nuclear Materials. 321 (2003) 84–90. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(03)00207-1.
[61] J.M. Sanchez, F. Ducastelle, D. Gratias, Generalized cluster description of multicomponent systems, Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications. 128 (1984) 334–350. https://doi.org/10.1016/0378-4371(84)90096-7.
[62] P. Erhart, A. Caro, M. Serrano de Caro, B. Sadigh, Short-range order and precipitation in Fe-rich Fe-Cr alloys: Atomistic off-lattice Monte Carlo simulations, Phys. Rev. B. 77 (2008) 134206. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.134206.
[63] A. Caro, D.A. Crowson, M. Caro, Classical Many-Body Potential for Concentrated Alloys and the Inversion of Order in Iron-Chromium Alloys, Phys. Rev. Lett. 95 (2005) 075702. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.075702.

[64] M.Yu. Lavrentiev, S.L. Dudarev, D. Nguyen-Manh, Magnetic cluster expansion simulations of FeCr alloys, Journal of Nuclear Materials. 386–388 (2009) 22–25. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.12.052.
[65] M.Yu. Lavrentiev, D. Nguyen-Manh, S.L. Dudarev, Cluster expansion models for Fe–Cr alloys, the prototype materials for a fusion power plant, Computational Materials Science. 49 (2010) S199–S203. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.04.033.
[66] G. Bonny, D. Terentyev, L. Malerba, New Contribution to the Thermodynamics of Fe-Cr Alloys as Base for Ferritic Steels, J. Phase Equilib. Diffus. 31 (2010) 439–444. https://doi.org/10.1007/s11669-010-9782-9.
[67] G. Bonny, D. Terentyev, L. Malerba, On the α–α′ miscibility gap of Fe–Cr alloys, Scripta Materialia. 59 (2008) 1193–1196. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.08.008.
[68] P. Wilkes, Phase stability under irradiation — a review of theory and experiment, Journal of Nuclear Materials. 83 (1979) 166–175. https://doi.org/10.1016/0022-3115(79)90602-0.
[69] H. Kuwano, Y. Yamaguchi, Mössbauer study of iron-chromium alloys irradiated by energetic protons, Journal of Nuclear Materials. 155–157 (1988) 1071–1074.
[70] H. Kuwano, Mössbauer Effect Study on the Mechanism of the Phase Decomposition in Iron-Chromium Alloys, Transactions of the Japan Institute of Metals. 26 (1985) 482–491.
[71] W. Xiong, M. Selleby, Q. Chen, J. Odqvist, Y. Du, Phase Equilibria and Thermodynamic Properties in the Fe-Cr System, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. 35 (2010) 125–152. https://doi.org/10.1080/10408431003788472.
[72] F. Bergner, A. Ulbricht, C. Heintze, Estimation of the solubility limit of Cr in Fe at 300°C from small-angle neutron scattering in neutron-irradiated Fe–Cr alloys, Scripta Materialia. 61 (2009) 1060–1063. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.08.028.
[73] F. Bergner, C. Pareige, V. Kuksenko, L. Malerba, P. Pareige, A. Ulbricht, A. Wagner, Critical assessment of Cr-rich precipitates in neutron-irradiated Fe–12at%Cr: Comparison of SANS and APT, Journal of Nuclear Materials. 442 (2013) 463–469. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.05.023.
[74] F. Bergner, C. Pareige, M. Hernández-Mayoral, L. Malerba, C. Heintze, Application of a three-feature dispersed-barrier hardening model to neutron-irradiated Fe–Cr model alloys, Journal of Nuclear Materials. 448 (2014) 96–102. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.01.024.
[75] 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.
[76] V. Kuksenko, C. Pareige, P. Pareige, Cr precipitation in neutron irradiated industrial purity Fe–Cr model alloys, Journal of Nuclear Materials. 432 (2013) 160–165. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.07.021.
[77] O. Tissot, C. Pareige, E. Meslin, B. Decamps, J. Henry, Kinetics of α′ precipitation in an electron-irradiated Fe15Cr alloy, Scripta Materialia. 122 (2016) 31–35. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.05.021.
[78] V. Kuksenko, C. Pareige, P. Pareige, Intra granular precipitation and grain boundary segregation under neutron irradiation in a low purity Fe–Cr based alloy, Journal of Nuclear Materials. 425 (2012) 125–129. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.10.031.
[79] C. Pareige, V. Kuksenko, P. Pareige, Behaviour of P, Si, Ni impurities and Cr in self ion irradiated Fe–Cr alloys – Comparison to neutron irradiation, Journal of Nuclear Materials. 456 (2015) 471–476. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.10.024.
[80] M. Hernández-Mayoral, V. Kuksenko, C. Pareige, P. Pareige, P. Desgardin, M.F. Barthe, A. Nordlund, P. Cartemo, A. Idhil, C. Borca, C. Heintze, Microstructure and

microchemistry characterisation of ion- irradiated FeCr alloys (concentration, dose and temperature effect): TEM, PAS, APT and Synchrotron techniques, (2013) 76.
[81] M. Hernández-Mayoral, L. Malerba, M. Lambrecht, V. Kuksenko, C. Pareige, F. Bergner, C. Heintze, A. Ulbricht, T. Toyama, M. Ramesh, B. Minov, M.J. Konstantinović, Microstructural and mechanical characterisation of neutron- irradiated FeCr alloys (concentration and dose effect): TEM, PAS, TAP, SANS and mechanical tests, (2013) 90.
[82] V. Kuksenko, Model oriented irradiation experiments in Fe-Cr model alloys, Thèse de doctorat, Université de Rouen Normandie, 2011.
[83] M. Bachhav, G. Robert Odette, E.A. Marquis, α′ precipitation in neutron-irradiated Fe–Cr alloys, Scripta Materialia. 74 (2014) 48–51. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.10.001.
[84] M. Bachhav, G. Robert Odette, E.A. Marquis, Microstructural changes in a neutron-irradiated Fe–15 at.%Cr alloy, Journal of Nuclear Materials. 454 (2014) 381–386. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.08.026.
[85] E.R. Reese, M. Bachhav, P. Wells, T. Yamamoto, G. Robert Odette, E.A. Marquis, On α′ precipitate composition in thermally annealed and neutron-irradiated Fe- 9-18Cr alloys, Journal of Nuclear Materials. 500 (2018) 192–198. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.12.036.
[86] P.J. GROBNER, The 885 °F (475 °C) Embrittlement of Ferritic Stainless Steels, METALLURGICAL TRANSACTIONS. (1973) 251–260.
[87] M.H. Mathon, Y. de Carlan, G. Geoffroy, X. Averty, A. Alamo, C.H. de Novion, A SANS investigation of the irradiation-enhanced α–α′ phases separation in 7–12 Cr martensitic steels, Journal of Nuclear Materials. 312 (2003) 236–248. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(02)01630-6.
[88] M.B. Cortie, H. Pollak, Embrittlement and aging at 475 °C in an experimental ferritic stainless steel containing 38 wt.% chromium, Materials Science and Engineering: A. 199 (1995) 153–163. https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)09731-3.
[89] Y. Chen, IRRADIATION EFFECTS OF HT-9 MARTENSITIC STEEL, NUCLEAR ENGINEERING AND TECHNOLOGY. (2013) 12.
[90] 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, Journal of Nuclear Materials. 508 (2018) 583–594. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.06.015.
[91] R.W. Harrison, A.W. Carruthers, J.A. Hinks, M.G. Burke, S.E. Donnelly, Cascade size and dose rate effects on α′ precipitation in ion-irradiated Fe14Cr alloy, Scripta Materialia. 172 (2019) 33–37. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.06.034.
[92] O. Tissot, C. Pareige, E. Meslin, B. Décamps, J. Henry, Influence of injected interstitials on α′ precipitation in Fe–Cr alloys under self-ion irradiation, Materials Research Letters. 5 (2017) 117–123. https://doi.org/10.1080/21663831.2016.1230896.
[93] O. Tissot, Effets de l'irradiation sur la démixtion du Cr dans les alliages FeCr, Thèse de doctorat, Université de Rouen Normandie, 2016.
[94] J.C. Haley, S. de Moraes Shubeita, P. Wady, A.J. London, G.R. Odette, S. Lozano-Perez, S.G. Roberts, Microstructural examination of neutron, proton and self-ion irradiation damage in a model Fe9Cr alloy, Journal of Nuclear Materials. 533 (2020) 152130. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152130.
[95] M. Nastar, F. Soisson, Radiation-Induced Segregation, in: Comprehensive Nuclear Materials, Elsevier, 2012: pp. 471–496. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00035-5.

[96] 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.
[97] J.P. Wharry, Z. Jiao, V. Shankar, J.T. Busby, G.S. Was, Radiation-induced segregation and phase stability in ferritic–martensitic alloy T 91, Journal of Nuclear Materials. 417 (2011) 140–144. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.12.052.
[98] P.R. Okamoto, L.E. Rehn, Radiation-induced segregation in binary and ternary alloys, Journal of Nuclear Materials. 83 (1979) 2–23. https://doi.org/10.1016/0022-3115(79)90587-7.
[99] P.R. Okamoto, H. Wiedersich, Segregation of alloying elements to free surfaces during irradiation, Journal of Nuclear Materials. 53 (1974) 336–345. https://doi.org/10.1016/0022-3115(74)90267-0.
[100] H. Wiedersich, Phase Stability and Solute Segregation during Irradiation, in: Modern Problems in Condensed Matter Sciences, Elsevier, 1986: pp. 225–280. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-86946-3.50010-3.
[101] L.E. Rehn, P.R. Okamoto, D.I. Potter, H. Wiedersich, Effect of solute misfit and temperature on irradiation-induced segregation in binary Ni alloys, Journal of Nuclear Materials. 74 (1978) 242–251. https://doi.org/10.1016/0022-3115(78)90363-X.
[102] A. Etienne, Etude des effets d'irradiations et de la nanostructuration dans des aciers austénitiques inoxydables, Thèse de doctorat, Université de Rouen Normandie, 2009.
[103] Internationale Atomenergie-Organisation, Stress corrosion cracking in light water reactors: good practices and lessons learned, IAEA, Vienna, 2011.
[104] P. Dubuisson, D. Gilbon, J.L. Séran, Microstructural evolution of ferritic-martensitic steels irradiated in the fast breeder reactor Phénix, Journal of Nuclear Materials. 205 (1993) 178–189.
[105] D.S. Gelles, Microstructural examination of commercial ferritic alloys at 200 dpa, Journal of Nuclear Materials. 233–237 (1996) 293–298. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(96)00222-X.
[106] O. Anderoglu, J. Van den Bosch, P. Hosemann, E. Stergar, B.H. Sencer, D. Bhattacharyya, R. Dickerson, P. Dickerson, M. Hartl, S.A. Maloy, Phase stability of an HT-9 duct irradiated in FFTF, Journal of Nuclear Materials. 430 (2012) 194–204. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.06.038.
[107] B.H. Sencer, J.R. Kennedy, J.I. Cole, S.A. Maloy, F.A. Garner, Microstructural analysis of an HT9 fuel assembly duct irradiated in FFTF to 155dpa at 443°C, Journal of Nuclear Materials. 393 (2009) 235–241. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.06.010.
[108] B.H. Sencer, J.R. Kennedy, J.I. Cole, S.A. Maloy, F.A. Garner, Microstructural stability of an HT-9 fuel assembly duct irradiated in FFTF, Journal of Nuclear Materials. 414 (2011) 237–242. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.03.050.
[109] J.J. Kai, R.L. Klueh, Microstructural analysis of neutron-irradiated martensitic steels, Journal of Nuclear Materials. 230 (1996) 116–123. https://doi.org/10.1016/0022-3115(96)00165-1.
[110] 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.
[111] 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.

[112] 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.
[113] M. Bachhav, L. Yao, G. Robert Odette, E.A. Marquis, Microstructural changes in a neutron-irradiated Fe–6 at.%Cr alloy, Journal of Nuclear Materials. 453 (2014) 334–339. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.06.050.
[114] M. Chiapetto, L. Malerba, C.S. Becquart, Effect of Cr content on the nanostructural evolution of irradiated ferritic/martensitic alloys: An object kinetic Monte Carlo model, Journal of Nuclear Materials. 465 (2015) 326–336. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.06.012.
[115] A.V. Barashev, Segregation of phosphorus atoms to grain boundaries in ferritic steels under neutron irradiation, Philosophical Magazine Letters. 82 (2002) 323–332. https://doi.org/10.1080/09500830210135021.
[116] R.G. Faulkner, S. Song, P.E.J. Flewitt, M. Victoria, P. Marmy, Grain boundary segregation under neutron irradiation in dilute alloys, Journal of Nuclear Materials. 255 (1998) 189–209. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00022-1.
[117] I.M. Neklyudov, V.N. Voyevodin, Features of structure-phase transformations and segregation processes under irradiation of austenitic and ferritic-martensitic steels, Journal of Nuclear Materials. 212–215 (1994) 39–44. https://doi.org/10.1016/0022-3115(94)90031-0.
[118] Z. Jiao, G.S. Was, Segregation behavior in proton- and heavy-ion-irradiated ferritic–martensitic alloys, Acta Materialia. 59 (2011) 4467–4481. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.03.070.
[119] C. Domain, C.S. Becquart, Solute – ⟨111⟩ interstitial loop interaction in α-Fe: A DFT study, Journal of Nuclear Materials. 499 (2018) 582–594. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.10.070.
[120] G. Bonny, A. Bakaev, D. Terentyev, E. Zhurkin, M. Posselt, Atomistic study of the hardening of ferritic iron by Ni-Cr decorated dislocation loops, Journal of Nuclear Materials. 498 (2018) 430–437. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.11.016.
[121] G. Gupta, Z. Jiao, A.N. Ham, J.T. Busby, G.S. Was, Microstructural evolution of proton irradiated T91, Journal of Nuclear Materials. 351 (2006) 162–173. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.02.028.
[122] 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.
[123] A. Kohyama, A. Hishinuma, D.S. Gelles, R.L. Klueh, W. Dietz, K. Ehrlich, Low-activation ferritic and martensitic steels for fusion application, Journal of Nuclear Materials. 233–237 (1996) 138–147. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(96)00327-3.
[124] 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, Journal of Nuclear Materials. 276 (2000) 123–142. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(99)00225-1.
[125] L. Malerba, G. Bonny, D. Terentyev, E.E. Zhurkin, M. Hou, K. Vörtler, K. Nordlund, Microchemical effects in irradiated Fe–Cr alloys as revealed by atomistic simulation, Journal of Nuclear Materials. 442 (2013) 486–498. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.12.038.
[126] D. Terentyev, G. Bonny, C. Domain, G. Monnet, L. Malerba, Mechanisms of radiation strengthening in Fe–Cr alloys as revealed by atomistic studies, Journal of Nuclear Materials. 442 (2013) 470–485. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.03.054.

[127] D. Bhattacharyya, T. Yamamoto, P. Wells, E. Marquis, M. Bachhav, Y. Wu, J. Davis, A. Xu, G.R. Odette, Microstructural changes and their effect on hardening in neutron irradiated Fe-Cr alloys, Journal of Nuclear Materials. 519 (2019) 274–286. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.03.022.
[128] M. Hernández-Mayoral, C. Heintze, E. Oñorbe, Transmission electron microscopy investigation of the microstructure of Fe–Cr alloys induced by neutron and ion irradiation at 300 °C, Journal of Nuclear Materials. 474 (2016) 88–98. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.03.002.
[129] E. Clouet, L. Laé, T. Épicier, W. Lefebvre, M. Nastar, A. Deschamps, Complex precipitation pathways in multicomponent alloys, Nature Mater. 5 (2006) 482–488. https://doi.org/10.1038/nmat1652.
[130] F. Danoix, E. Bémont, P. Maugis, D. Blavette, Atom Probe Tomography I. Early Stages of Precipitation of NbC and NbN in Ferritic Steels, Adv. Eng. Mater. 8 (2006) 1202–1205. https://doi.org/10.1002/adem.200600225.
[131] Z. Mao, C.K. Sudbrack, K.E. Yoon, G. Martin, D.N. Seidman, The mechanism of morphogenesis in a phase-separating concentrated multicomponent alloy, Nature Mater. 6 (2007) 210–216. https://doi.org/10.1038/nmat1845.
[132] A.J. Ardell, P. Bellon, Radiation-induced solute segregation in metallic alloys, Current Opinion in Solid State and Materials Science. 20 (2016) 115–139. https://doi.org/10.1016/j.cossms.2015.11.001.
[133] L. Thuinet, M. Nastar, E. Martinez, G.F. Bouobda Moladje, A. Legris, F. Soisson, Multiscale modeling of Radiation Induced Segregation in iron based alloys, Computational Materials Science. 149 (2018) 324–335. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.03.024.
[134] 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, Journal of Nuclear Materials. 411 (2011) 1–14. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.12.231.
[135] 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, Computational Materials Science. 43 (2008) 1183–1192. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2008.03.013.
[136] 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.
[137] L. Messina, Multiscale modeling of atomic transport phenomena in ferritic steels, PhD thesis, KTH University, 2015.
[138] L. Messina, M. Nastar, N. Sandberg, P. Olsson, Systematic electronic-structure investigation of substitutional impurity diffusion and flux coupling in bcc iron, Phys. Rev. B. 93 (2016) 184302. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.184302.
[139] T. Garnier, M. Nastar, P. Bellon, D.R. Trinkle, Solute drag by vacancies in body-centered cubic alloys, Phys. Rev. B. 88 (2013) 134201. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.134201.
[140] T. Garnier, Z. Li, M. Nastar, P. Bellon, D.R. Trinkle, Calculation of strain effects on vacancy-mediated diffusion of impurities in fcc structures: General approach and application to Ni 1 – x Si x, Phys. Rev. B. 90 (2014) 184301. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.184301.
[141] T. Garnier, D.R. Trinkle, M. Nastar, P. Bellon, Quantitative modeling of solute drag by vacancies in face-centered-cubic alloys, Phys. Rev. B. 89 (2014) 144202. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.144202.

[142] R. Agarwal, D.R. Trinkle, Exact Model of Vacancy-Mediated Solute Transport in Magnesium, Phys. Rev. Lett. 118 (2017) 105901. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.105901.
[143] 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.
[144] 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, Journal of Nuclear Materials. 386–388 (2009) 165–168. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.12.079.
[145] G.J. Ackland, M.I. Mendelev, D.J. Srolovitz, S. Han, A.V. Barashev, Development of an interatomic potential for phosphorus impurities in -iron, J. Phys.: Condens. Matter. 16 (2004) S2629–S2642. https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/27/003.
[146] C. Barouh, T. Schuler, C.-C. Fu, M. Nastar, Interaction between vacancies and interstitial solutes (C, N, and O) in $\alpha - Fe$: From electronic structure to thermodynamics, Phys. Rev. B. 90 (2014) 054112. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.054112.
[147] D. Terentyev, A. Bakaev, E.E. Zhurkin, Effect of carbon decoration on the absorption of 〈100〉 dislocation loops by dislocations in iron, J. Phys.: Condens. Matter. 26 (2014) 165402. https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/16/165402.
[148] E. Vincent, C.S. Becquart, C. Domain, Ab initio calculations of vacancy interactions with solute atoms in bcc Fe, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 228 (2005) 137–141. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.10.035.
[149] P. Olsson, T.P.C. Klaver, C. Domain, *Ab initio* study of solute transition-metal interactions with point defects in bcc Fe, Phys. Rev. B. 81 (2010) 054102. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.054102.
[150] F. Mauryf, A. Lucasson, P. Lucasson, P. Maser, F. Faudota, Interstitial migration in irradiated iron and iron-based dilute alloys: 11. Interstitial migration and solute transport in FeNi, FeMn and FeCu dilute alloys, (n.d.) 17.
[151] H. Abe, E. Kuramoto, Interaction of solutes with irradiation-induced defects of electron-irradiated dilute iron alloys, Journal of Nuclear Materials. 271–272 (1999) 209–213. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00741-7.
[152] L. Messina, Z. Chang, P. Olsson, Ab initio modelling of vacancy–solute dragging in dilute irradiated iron-based alloys, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 303 (2013) 28–32. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.01.049.
[153] L. Messina, T. Schuler, M. Nastar, M.-C. Marinica, P. Olsson, Solute diffusion by self-interstitial defects and radiation-induced segregation in ferritic Fe–X (X=Cr, Cu, Mn, Ni, P, Si) dilute alloys, Acta Materialia. 191 (2020) 166–185. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.03.038.
[154] G. Bonny, D. Terentyev, E.E. Zhurkin, L. Malerba, Monte Carlo study of decorated dislocation loops in FeNiMnCu model alloys, Journal of Nuclear Materials. 452 (2014) 486–492. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.05.051.
[155] E. Meslin, B. Radiguet, M. Loyer-Prost, Radiation-induced precipitation in a ferritic model alloy: An experimental and theoretical study.pdf, Acta Materialia. (2013) 6246–6254.
[156] E. Meslin, M. Lambrecht, M. Hernández-Mayoral, F. Bergner, L. Malerba, P. Pareige, B. Radiguet, A. Barbu, D. Gómez-Briceño, A. Ulbricht, A. Almazouzi, Characterization of neutron-irradiated ferritic model alloys and a RPV steel from combined APT, SANS, TEM and PAS analyses, Journal of Nuclear Materials. 406 (2010) 73–83. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.12.021.

[157] M.K. Miller, K.F. Russell, J. Kocik, E. Keilova, Embrittlement of low copper VVER 440 surveillance samples neutron-irradiated to high ¯uences q, Journal of Nuclear Materials. (2000) 6.
[158] E. Altstadt, E. Keim, H. Hein, M. Serrano, F. Bergner, H.-W. Viehrig, A. Ballesteros, R. Chaouadi, K. Wilford, FP7 Project LONGLIFE: Overview of results and implications, Nuclear Engineering and Design. 278 (2014) 753–757. https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2014.09.003.
[159] E.A. Marquis, Atom probe tomography applied to the analysis of irradiated microstructures, J. Mater. Res. 30 (2015) 1222–1230. https://doi.org/10.1557/jmr.2014.398.
[160] N. Castin, G. Bonny, A. Bakaev, F. Bergner, C. Domain, J.M. Hyde, L. Messina, B. Radiguet, L. Malerba, The dominant mechanisms for the formation of solute-rich clusters in low-Cu steels under irradiation, Materials Today Energy. 17 (2020) 100472. https://doi.org/10.1016/j.mtener.2020.100472.
[161] B. Gómez-Ferrer, C. Heintze, C. Pareige, On the role of Ni, Si and P on the nanostructural evolution of FeCr alloys under irradiation, Journal of Nuclear Materials. 517 (2019) 35–44. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.01.040.
[162] L.T. Belkacemi, E. Meslin, B. Décamps, B. Radiguet, J. Henry, Radiation-induced bcc-fcc phase transformation in a Fe 3%Ni alloy, Acta Materialia. 161 (2018) 61–72. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.08.031.
[163] D. Terentyev, L. Malerba, A.V. Barashev, On the correlation between self-interstitial cluster diffusivity and irradiation-induced swelling in Fe–Cr alloys, Philosophical Magazine Letters. 85 (2005) 587–594. https://doi.org/10.1080/09500830500383563.
[164] E. Meslin, C.-C. Fu, A. Barbu, F. Gao, F. Willaime, Theoretical study of atomic transport via interstitials in dilute Fe – P alloys, Phys. Rev. B. 75 (2007) 094303. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.094303.
[165] Y. Osetsky, N. Anento, A. Serra, D. Terentyev, The role of nickel in radiation damage of ferritic alloys, Acta Materialia. 84 (2015) 368–374. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.10.060.
[166] E.R. Reese, N. Almirall, T. Yamamoto, S. Tumey, G. Robert Odette, E.A. Marquis, Dose rate dependence of Cr precipitation in an ion-irradiated Fe 18Cr alloy, Scripta Materialia. 146 (2018) 213–217. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.11.040.
[167] 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.
[168] C.S. Becquart, R. Ngayam Happy, P. Olsson, C. Domain, A DFT study of the stability of SIAs and small SIA clusters in the vicinity of solute atoms in Fe, Journal of Nuclear Materials. 500 (2018) 92–109. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.12.022.
[169] M.I. Pascuet, E. Martínez, G. Monnet, L. Malerba, Solute effects on edge dislocation pinning in complex alpha-Fe alloys, Journal of Nuclear Materials. 494 (2017) 311–321. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.07.049.
[170] A. Dubinko, N. Castin, D. Terentyev, G. Bonny, M.J. Konstantinović, Effect of Si–Ni–P on the emergence of dislocations loops in Fe–9Cr matrix under neutron irradiation: TEM study and OKMC modelling, Journal of Nuclear Materials. 540 (2020) 152395. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152395.
[171] N. Castin, M.I. Pascuet, L. Messina, C. Domain, P. Olsson, R.C. Pasianot, L. Malerba, Advanced atomistic models for radiation damage in Fe-based alloys: Contributions and future perspectives from artificial neural networks, Computational Materials Science. 148 (2018) 116–130. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.02.025.

[172] 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.
[173] 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.
[174] N. Hashimoto, S. Sakuraya, J. Tanimoto, S. Ohnuki, Effect of impurities on vacancy migration energy in Fe-based alloys, Journal of Nuclear Materials. 445 (2014) 224–226. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.11.021.
[175] K. Arakawa, M. Hatanaka, H. Mori, K. Ono, Effects of chromium on the one-dimensional motion of interstitial-type dislocation loops in iron, Journal of Nuclear Materials. 329–333 (2004) 1194–1198. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.04.263.
[176] M. Hernández-Mayoral, D. Gómez-Briceño, Transmission electron microscopy study on neutron irradiated pure iron and RPV model alloys, Journal of Nuclear Materials. 399 (2010) 146–153. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.11.013.
[177] Z. Yao, M. Hernández-Mayoral, M.L. Jenkins, M.A. Kirk, Heavy-ion irradiations of Fe and Fe–Cr model alloys Part 1: Damage evolution in thin-foils at lower doses, Philosophical Magazine. 88 (2008) 2851–2880. https://doi.org/10.1080/14786430802380469.
[178] O.A. Korchuganova, M. Thuvander, A.A. Aleev, S.V. Rogozhkin, T. Boll, T.V. Kulevoy, Microstructural evolution of Fe 22%Cr model alloy under thermal ageing and ion irradiation conditions studied by atom probe tomography, Journal of Nuclear Materials. 477 (2016) 172–177. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.05.007.
[179] S.A. Briggs, P.D. Edmondson, K.C. Littrell, Y. Yamamoto, R.H. Howard, C.R. Daily, K.A. Terrani, K. Sridharan, K.G. Field, A combined APT and SANS investigation of α′ phase precipitation in neutron-irradiated model FeCrAl alloys, Acta Materialia. 129 (2017) 217–228. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.02.077.
[180] K.G. Field, K.C. Littrell, S.A. Briggs, Precipitation of α′ in neutron irradiated commercial FeCrAl alloys, Scripta Materialia. 142 (2018) 41–45. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.08.022.
[181] W.-Y. Chen, Y. Miao, Y. Wu, C.A. Tomchik, K. Mo, J. Gan, M.A. Okuniewski, S.A. Maloy, J.F. Stubbins, Atom probe study of irradiation-enhanced α′ precipitation in neutron-irradiated Fe–Cr model alloys, Journal of Nuclear Materials. 462 (2015) 242–249. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.04.005.
[182] E. Marquis, B. Wirth, G. Was, Characterization and Modeling of Grain Boundary Chemistry Evolution in Ferritic Steels under Irradiation, 2016. https://doi.org/10.2172/1248953.
[183] J.-H. Ke, E.R. Reese, E.A. Marquis, G.R. Odette, D. Morgan, Flux effects in precipitation under irradiation – Simulation of Fe-Cr alloys, Acta Materialia. 164 (2019) 586–601. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.10.063.
[184] F. Soisson, T. Jourdan, Radiation-accelerated precipitation in Fe–Cr alloys, Acta Materialia. 103 (2016) 870–881. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.11.001.
[185] Z. Jiao, V. Shankar, G.S. Was, Phase stability in proton and heavy ion irradiated ferritic–martensitic alloys, Journal of Nuclear Materials. 419 (2011) 52–62. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.08.020.
[186] H. Takahashi, S. Ohnuki, T. Takeyama, Radiation-Induced Segregation at internal sinks in electron irradiated binary alloys, Journal of Nuclear Materials. 103 & 104 (1981) 1415–1420.

[187] 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.
[188] 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.
[189] C. Zheng, M.A. Auger, M.P. Moody, D. Kaoumi, Radiation induced segregation and precipitation behavior in self-ion irradiated Ferritic/Martensitic HT9 steel, Journal of Nuclear Materials. 491 (2017) 162–176. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.04.040.
[190] C.A. Williams, J.M. Hyde, G.D.W. Smith, E.A. Marquis, Effects of heavy-ion irradiation on solute segregation to dislocations in oxide-dispersion-strengthened Eurofer 97 steel, Journal of Nuclear Materials. (2011) 100–105.
[191] M. Matijasevic, A. Almazouzi, Behaviour of Fe-Cr based alloys under neutron irradiation, (n.d.) 6.
[192] E. Getto, Z. Jiao, A.M. Monterrosa, K. Sun, G.S. Was, Effect of irradiation mode on the microstructure of self-ion irradiated ferritic-martensitic alloys, Journal of Nuclear Materials. 465 (2015) 116–126. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.05.016.
[193] C. Heintze, F. Bergner, A. Ulbricht, H. Eckerlebe, The microstructure of neutron-irradiated Fe–Cr alloys: A small-angle neutron scattering study, Journal of Nuclear Materials. 409 (2011) 106–111. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.09.010.

Chapitre 2 : Techniques d'analyses et caractérisation

1 La sonde atomique tomographique (SAT)

1.1 Principe de la technique et dispositif expérimental

La sonde atomique tomographique est une technique d'analyse quantitative et destructive qui regroupe un microscope ionique, un spectromètre de masse à temps de vol et un détecteur sensible en temps et en position [1,2]. Cette technique est basée sur le principe de l'évaporation par effet de champ [3]. Cela consiste à évaporer progressivement avec un champ d'évaporation ($E_{évap}$) couche atomique par couche atomique les atomes d'un échantillon sous forme de pointe dont le rayon de courbure R est de quelques dizaines de nanomètres (figure 1). La pointe est placée dans une enceinte sous ultravide (P $\approx 10^{-8}$ à 10^{-9} Pa) et refroidie à une température comprise entre 20 et 80 K afin de limiter l'agitation thermique.

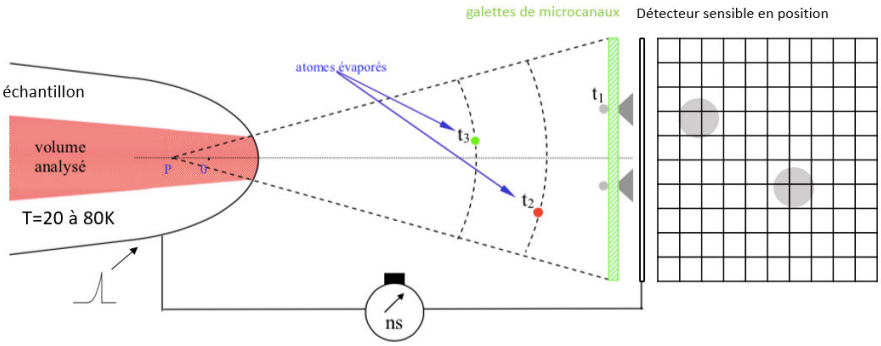


Figure 1 : Schéma du principe de la sonde atomique tomographique

Un potentiel électrique V est alors appliqué à l'apex de cette pointe pour produire un champ électrique très intense de l'ordre de 10^{10} V.m^{-1}. Le champ électrique s'exprime de la façon suivante :

$$E = \frac{V}{kR} \qquad 2.1$$

où k représente le facteur de forme ou le facteur de champ dont la valeur est comprise entre 2 et 8 [4].

Avec cette équation, on remarque que plus le produit kR diminue plus le champ électrique sera intense pour un même potentiel électrique appliqué. En appliquant ce potentiel, les atomes sont ionisés et accélérés radialement vers le détecteur. La nature des ions est déterminée par spectrométrie de masse à temps de vol. Les ions évaporés suivent les lignes de champ

électrostatique jusqu'au détecteur. L'évaporation des atomes à la surface de l'échantillon est contrôlée par des impulsions. Ces impulsions sont soit électriques, on parle de mode électrique ou laser, on parle de mode laser. Dans le cadre de cette thèse, seules les impulsions électriques ont été utilisées avec une sonde de type LEAP 4000XHR (Local Electrode Atom Probe- X High Resolution).

En mode électrique, le potentiel électrique V appliqué à la surface de l'échantillon est l'association d'un potentiel continu V_0 qui induit un champ électrique E_0 légèrement inférieur au champ nécessaire pour évaporer les atomes de la surface à une température considérée et des impulsions électriques. Ces impulsions notées V_p contrôlant l'évaporation permettent d'atteindre le champ d'évaporation. Ces impulsions correspondent à 20% du potentiel électrique continu V_0 et sont appliquées à une fréquence de 200 kHz. Elles durent quelques nanosecondes (0,5-5ns). L'impulsion appliquée à l'échantillon ouvre une fenêtre de détection. Si un ion est évaporé sur l'impulsion, son arrivée sur le détecteur pendant l'ouverture de la fenêtre de détection va déclencher un signal qui permet de mesurer son temps de parcours. Ce temps est noté t_p. Le temps de vol de l'ion est donc composé du temps de parcours de la pointe au détecteur mesuré t_p et du temps t_0 (temps non nul dû aux délais de réponse des appareils de mesure). Le temps de vol réel est alors donné par la relation $t_v = t_p - t_0$.

L'énergie potentielle de cet ion évaporé dépendant du potentiel d'évaporation et de l'état de charge n de l'ion est donnée par la relation suivante :

$$E_p = neV \qquad 2.2$$

Cette énergie est intégralement convertie en énergie cinétique ($E_p = E_c$). En négligeant la vitesse initiale de l'ion, on peut écrire la conservation de l'énergie de manière simplifiée sous la forme suivante :

$$\frac{1}{2} m \left(\frac{L}{t_v}\right)^2 = neV \qquad 2.3$$

Avec :

V : le potentiel électrique d'évaporation (V)

e : la charge élémentaire : $1{,}6.10^{-19}$ C ;

t_v : le temps de vol total de l'ion (s) ;

L : la distance entre la pointe et le détecteur qui reste constante au cours de l'analyse (m) ;

n : la charge de l'ion ;

M : la masse molaire de l'ion (u.m.a).

Le rapport masse sur charge permettant de connaître la nature chimique de l'ion évaporé est déduit de la précédente relation :

$$\frac{m}{n} = 2eV\frac{{t_v}^2}{L^2} \qquad 2.4$$

Cette relation permet d'obtenir le spectre de masse qui correspond au nombre d'atomes détectés en fonction du rapport masse sur charge comme montré sur la figure 2.

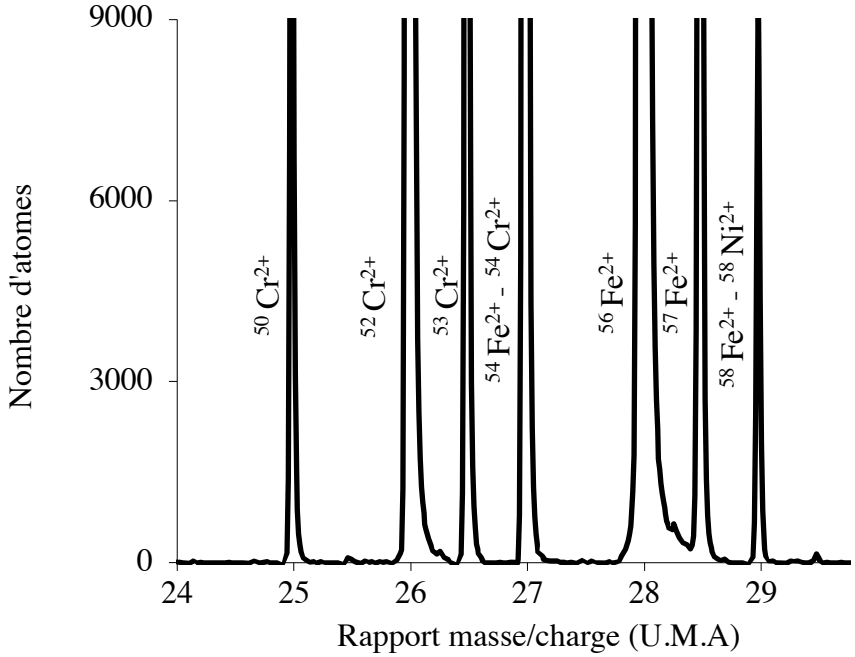


Figure 2 : Spectre de masse obtenu lors de l'analyse d'un alliage FeCr non irradié avec une sonde LEAP 4000 HR

Le système de détection des ions évaporés permet de connaître les coordonnées sur deux dimensions (X, Y) de l'impact de l'ion. Il est composé d'un système d'amplificateur de charges et de deux lignes à retard bobinées perpendiculairement l'une par rapport à l'autre. Le système d'amplificateur est constitué de deux galettes de micro-canaux (MCP : Micro Channel Plates) (figure 3) qui convertissent tout impact de particules à l'entrée en une cascade d'électrons secondaires à la sortie. Le système de bobinages de fil de cuivre est placé en sortie de l'ensemble des galettes micro-canaux. Ce détecteur est appelé Delay Line Detector (DLD) comme montré sur la figure 4. Lorsqu'un ion frappe le détecteur, il est intercepté par les galettes de micro-canaux qui génère un gerbe d'électrons. Ce signal électrique irradie les lignes à retard et se propage dans chaque extrémité des deux bobines. On récupère quatre temps de propagation qui permettent de définir les coordonnées de l'impact (X, Y) selon les relations suivantes :

$$Y = L_y \frac{t_{y_1} - t_{y_2}}{2T_{Py}} \qquad 2.5$$

$$X = L_x \frac{t_{x_1} - t_{x_2}}{2T_{Px}} \qquad 2.6$$

Avec :

L_x et L_y : longueurs des lignes respectivement en X et en Y ;

T_{Px} et T_{Py}: temps de propagation respectivement en X et en Y ;

t_{x_i} et t_{y_i} : temps de détection de l'impact aux extrémités x_i ou y_i du détecteur;

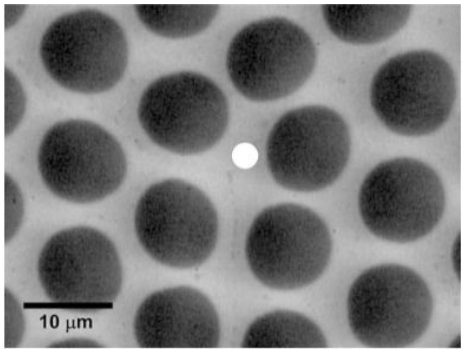


Figure 3 : Image en microscopie à balayage d'une galette de micro-canaux.
En noir, les zones d'impact de l'ion et en gris les zones pleines où l'impact ne sera pas détecté. [5]

Dans ce système de détection, deux évènements arrivant en même temps sur le détecteur peuvent être détectés. Si les deux évènements sont très proches spatialement et temporellement, le détecteur détecte un impact moyen. Pour pallier ce problème, un troisième fil incorporé dans le détecteur permet de discriminer les multi-coups.

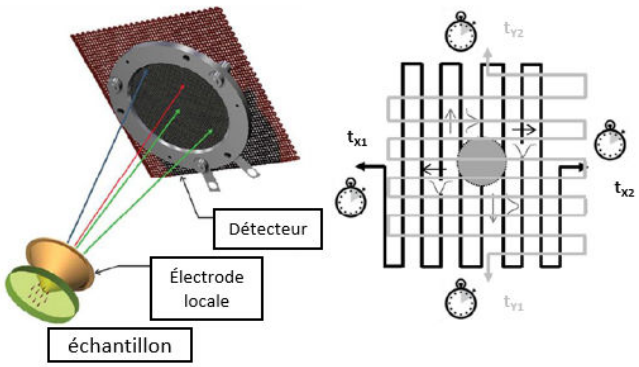


Figure 4 : Schéma du principe du détecteur DLD [6].

En effet, il possède un rendement de détection Q qui est de l'ordre de 36% dans le cas de la sonde LEAP 4000X-HR utilisée. Le nombre total d'atomes détectés est ainsi affecté. Cela n'a pas d'impact sur la mesure de composition du volume analysé car la détection est indépendante de la nature de l'ion.

1.2 Reconstruction

La reconstruction d'une pointe est un processus basé sur la connaissance des positions d'impact des ions évaporés sur le détecteur. Les ions évaporés suivent des lignes de champ électriques vers le détecteur et se comportent comme s'ils étaient projetés loin de la surface. La projection des ions a largement été étudiée en microscopie ionique (MI) [7–10], une technique étroitement liée à la sonde atomique tomographique dans laquelle des atomes de gaz sont ionisés au voisinage de la surface de la pointe en raison du champ électrique intense comme montré sur la figure 5.

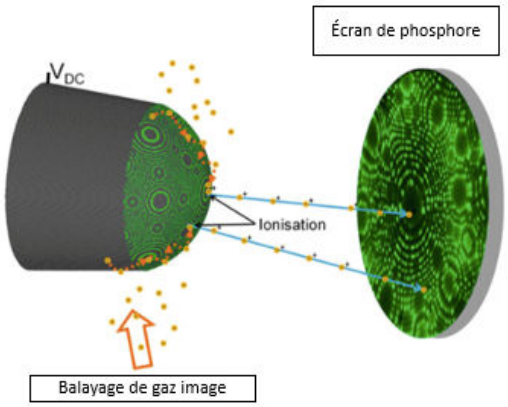


Figure 5 : Schéma du principe de fonctionnement de la MI [5]

L'image formée sur le détecteur est une projection de la structure cristallographique de l'échantillon. Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire la projection des ions [6]. Le modèle le plus utilisé mais pas nécessairement le plus précis est la projection quasi stéréographique [7,9,11,12]. En plaçant un écran à une distance L de quelques centimètres de la pointe (figure 6), le grandissement G de l'image formé par l'impact des ions est donné selon la relation suivante :

$$G = \frac{L}{(m+1)R} \qquad 2.7$$

Avec :
L : la longueur de vol de l'ion évaporé ;
R : le rayon de courbure de l'échantillon ;

m : paramètre de projection qui définit le point de projection P par rapport au centre de la calotte sphérique O constituant l'apex de la pointe (OP= mR voir figure 6).

Dans cette expression du grandissement, le rayon de courbure n'est pas connu. Par contre le potentiel appliqué à la pointe connu permet de calculer le rayon de courbure. Le grandissement G (équation 2.7) peut alors être écrit sous la forme suivante :

$$G = \frac{L}{(m+1)}\frac{Ek}{V} \qquad 2.8$$

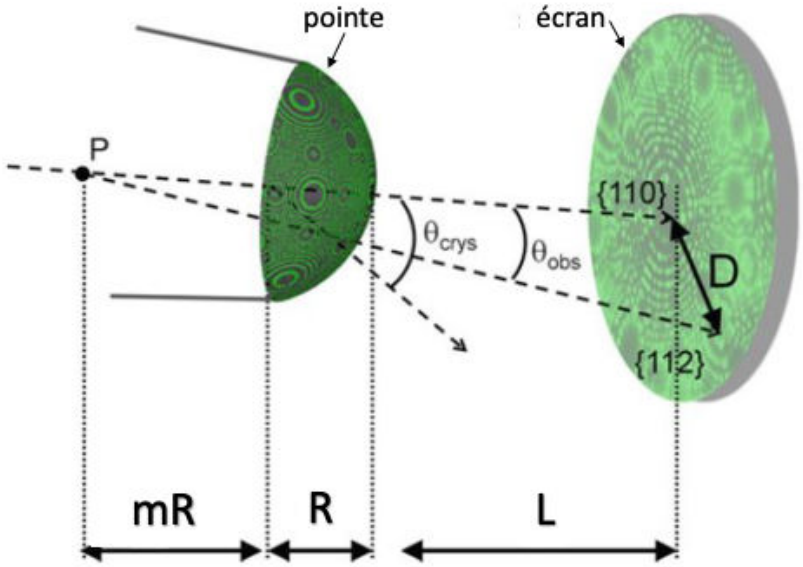


Figure 6 : Vue schématique de la projection quasi-stéréographique de la surface d'une pointe [5]

Le paramètre m+1 de la relation (2.7) est appelé facteur de compression d'image. Il prend en compte la déviation des lignes de champ vers l'axe de l'échantillon à cause de la forme de l'échantillon et de son environnement électrostatique. Le facteur de compression d'image (m + 1) noté aussi ξ est donné par la relation suivante :

$$m + 1 \approx \frac{\theta_{crystal}}{\theta_{obs}} \qquad 2.9$$

où :

θ_{obs}: l'angle cristallographique observé sur le détecteur ;

$\theta_{crystal}$: l'angle cristallographique théorique entre deux directions cristallographiques ;

Connaissant les indices de Miller des directions cristallographiques (figure 6), l'angle cristallographique théorique peut-être calculé selon la relation suivante :

$$cos\,\theta_{crystal} = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}} \quad 2.10$$

L'angle observé expérimentalement est calculé à partir de la mesure de la distance D sur le détecteur entre deux centres de pôles cristallographiques. Il est donné par la relation suivante :

$$\theta_{obs} = \tan^{-1}(\frac{D}{L}) \quad 2.11$$

Dans le cas du LEAP, L = 49,4 mm. Sa valeur dépend du type de sonde utilisée.

La détection des coordonnées (X, Y) de l'impact sur le détecteur permet de remonter à la position des atomes (x, y) au sein de l'échantillon. La troisième dimension est déduite de l'évolution de la profondeur d'analyse puisque la profondeur est incrémentée à chaque ion détecté suivant l'axe de la pointe. D'après Bas et al. [13], la position de l'atome (x, y) est déterminée à partir du grandissement G en appliquant les relations suivantes :

$$x = \frac{X}{G} = \frac{(m+1)}{(Ek)}\frac{V}{L}X \quad 2.12$$

$$y = \frac{Y}{G} = \frac{(m+1)}{(Ek)}\frac{V}{L}Y \quad 2.13$$

où X et Y sont les coordonnées de l'impact de l'ion sur le détecteur.
Le processus d'évaporation des ions permet d'obtenir la profondeur de l'analyse. Pour chaque ion, la profondeur d'analyse est incrémentée de dz. D'après le protocole de Bas et al. [13], la profondeur dz est calculée à partir de la relation suivante :

$$dz = \frac{V_{at}}{QS_d}\left[\frac{Ek}{m+1}\right]^2\left(\frac{L}{V}\right)^2 \quad 2.14$$

Avec :
V_{at} est le volume atomique de l'ion (dans le cas des alliages Fer 11.7 Å^3);
Q le rendement de détection ;
S_d la surface du détecteur ;

Afin de déterminer la profondeur réelle d'analyse, un terme correctif dz' est ajouté pour prendre en compte la courbure de la pointe étant donné que tous les atomes évaporés ne proviennent pas du plan tangent à l'apex de la pointe comme le montre la figure 5. Il est donné par la relation suivante :

$$dz' = R_i \, \mathrm{d}z' = R_i \left(1 - \sqrt{1 - \frac{x_i^2 + y_i^2}{R_i^2}} \right) \qquad 2.15$$

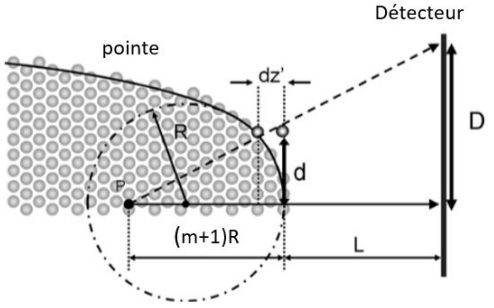


Figure 7: Prise en compte de la courbure de la pointe selon le protocole de Bas et al.[13]

La profondeur d'analyse est déterminée à partir de la relation suivante :

$$z_i = \left(\sum_{1}^{i} dz \right) + dz' \qquad 2.16$$

Le volume analysé est défini par le nombre total d'atomes détectés selon la relation suivante :

$$v = \frac{n \, V_{at}}{Q} \qquad 2.17$$

Avec :
n : le nombre d'atomes détectés
V_{at} : le volume atomique moyen

La reconstruction en 3D de la pointe repose sur la détermination avec précision du facteur de champ k et du facteur de compression d'image m + 1 qui dépendent d'autres variables mesurées (E, V, L, Q). Gault et al. [14,15] ont étudié l'influence de ces paramètres sur la reconstruction d'un volume de sonde atomique d'un alliage Al-Ag-Cu comme montré sur la figure 8. Ils observent une dégradation à la fois du volume reconstruit et de la distribution des atomes de ce volume si les paramètres de reconstruction sont mal choisis.

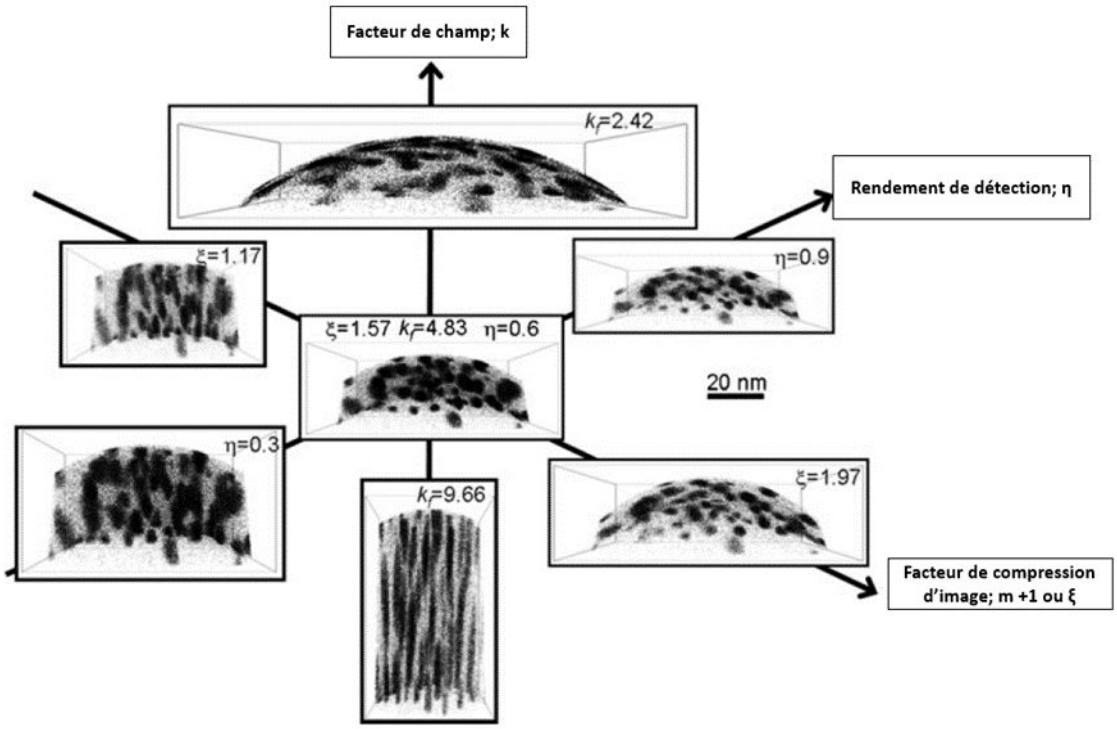


Figure 8 : Distribution des atomes d'argent dans un alliage Al-5.6-Ag-0.84Cu (at.%) [14,15].

Dans le cadre de cette thèse, la valeur de m + 1 utilisée est de 1,65 lorsqu'une seule direction cristallographique était identifiable. Quand deux directions cristallographiques sont présentes, l'équation (2.9) est utilisée pour déterminer la valeur de m + 1. La valeur de k prise pour la reconstruction est déterminée à partir de la distance interplan d_{hkl} correspondant à la direction cristallographique observée dans le volume. Lors des analyses des alliages modèles ferritiques FeCr, les directions cristallographiques les plus présentes sont <110> et/ou <002>. Elles sont caractérisées par un enrichissement en chrome et un appauvrissement en fer. La valeur de k est ajustée de sorte à obtenir une distance entre plans atomiques égale à celle de sa direction cristallographique, soit 2,02 Å et 1,43 Å respectivement pour les directions cristallographiques <110> et/ou <002>. Dans le cas des analyses des alliages modèles FeCr, k varie entre 3.6 et 5.

1.3 Résolution spatiale et en masse

1.3.1 Résolution spatiale

En sonde atomique tomographique, deux types de résolution spatiale sont à prendre en compte : la résolution en profondeur et la résolution latérale.

La résolution en profondeur est environ comprise entre 0,035 et 0,051 nm [16]. Elle est inférieure à la distance entre les plans atomiques de bas indices de Miller et dépend de la sonde atomique utilisée.

La résolution latérale est de l'ordre de quelques Angströms (Å). Elle dépend de la sonde utilisée et est de 0,85 nm pour le LEAP HR [16]. Elle est limitée par une combinaison d'aberrations de trajectoires aux premiers stades du vol de l'ion et l'agitation thermique des atomes à la surface qui fournit une vitesse latérale aux ions déviant légèrement leur trajectoire par le réflectron. Les échantillons sont refroidis à une température cryogénique inférieure à 80 K pour limiter l'agitation thermique. Cela permet donc de limiter la diffusion de surface pour certaines espèces chimiques induite par le champ électrique et de minimiser la perte de résolution spatiale et obtenir un meilleur contrôle de l'évaporation.

La meilleure résolution est donc obtenue pour des plans cristallins à bas indice de Miller lorsque les plans atomiques sont perpendiculaires à l'axe d'analyse.

Dans le cas des alliages modèles FeCr, Hatzoglou et al. [16] ont étudié et quantifié l'impact de la résolution latérale et du grandissement local sur la mesure de composition des particules α' de rayon 1 nm. Ils observent une légère dilution liée au mélange avec les atomes de la matrice et ceux des particules. La dilution des particules est estimée entre 0,5 et 4,6 %at. Cr dans les particules α' selon leur composition. En raison de la résolution latérale de la sonde, plus la concentration en Cr des petites particules α' est faible et moins l'impact de la dilution des atomes de matrice sur la mesure de composition des particules est forte.

1.3.2 Résolution en masse

La résolution en masse est l'évaluation de la qualité d'un spectre de masse en sonde atomique tomographique. Elle prend en compte la finesse des pics. Cette résolution est définie comme étant le ratio du rapport masse sur charge ($\frac{m}{n} = M$) du pic considéré et sa largeur à une hauteur de 50% (Full-Width at Half-Maximum) ($\Delta M_{50\%}$), 10% (Full-Width at tenth-Maximum) ($\Delta M_{10\%}$) et 1% du pic majoritaire ($\Delta M_{1\%}$) : $M/\Delta M_{\%}$.

Elle permet d'estimer la capacité à séparer deux pics voisins et dépend de la précision de mesure du temps de vol, de la longueur de vol des ions et du déficit énergétique. L'énergie d'un ion évaporé dépend du champ électrique auquel il s'évapore. Ce champ électrique comme décrit précédemment est l'association d'un potentiel continu V_0 et d'un potentiel d'impulsion V_p. Certains atomes s'évaporent à une valeur de potentiel plus faible que la valeur maximale de l'impulsion électrique. Cela signifie que tous les ions ne s'évaporent pas à la même énergie. Ces derniers présentent alors des déficits en énergie. Ce déficit va entrainer une augmentation du temps de vol. Ces atomes évaporés avec un déficit énergétique auront un rapport masse sur charge supérieur à des atomes identiques évaporés avec une énergie potentielle maximale. Cela impacte la résolution en masse en élargissant les pics de masse. Pour pallier ce problème de déficit énergétique, un réflectron (figure 9) [17] est placé sur le parcours des ions afin d'augmenter le parcours des ions les plus énergétiques par rapport aux ions à déficit énergétique. Ce dispositif semblable à un miroir électrostatique utilise un champ électrique

statique homogène dans une région définie pour détourner la trajectoire des ions qui y pénètrent vers le détecteur. Dans sa conception la plus simple (figure 9.a), ce réflectron est composé de deux électrodes avec un potentiel nul ($V = 0$) à l'entrée et un potentiel V_R appliqué au réflectron qui permet d'avoir le champ électrique homogène $\vec{F}$ de l'appareil. Ce champ électrique $\vec{F}$ créé entre deux électrodes placées sur le trajet des ions modifie la trajectoire des ions sous forme parabolique. Le réflectron permet alors de compenser le déficit énergétique et de réduire le parcours des ions évaporés à bas potentiel afin d'avoir un temps de vol identique pour des ions de même rapport masse sur charge en sotie de réflectron. Ce type de réflectron est appelé réflectron plan. Il possède des problèmes d'aberration chromatique. Ces problèmes ont été résolus avec l'invention en 2005 du réflectron à grande angle [18] (figure 9.b). L'appareil est un miroir sphérique produisant la compression des trajectoires des ions vers le détecteur. Il est composé de deux électrodes sphériques concentriques illustrés par une large bande noire et une ligne discontinue. En bleue et rouge sont représentées les trajectoires elliptiques des ions. Les ions ayant le même angle incident à l'entrée du réflectron avec de légères différences d'énergie cinétique sont focalisés spatialement vers le détecteur. Ces ions focalisés arrivent simultanément sur le détecteur.

La sonde LEAP 4000 X-HR utilisée dans cette thèse comprenant ce dispositif est compensée en énergie d'où la notation « HR » (High résolution). Elle intègre cette récente version du réflectron comprenant un miroir sphérique qui produit une compression de l'image, une optimisation de l'aberration chromatique décrite par la suite et améliore la dispersion en temps de la chaine de mesure.

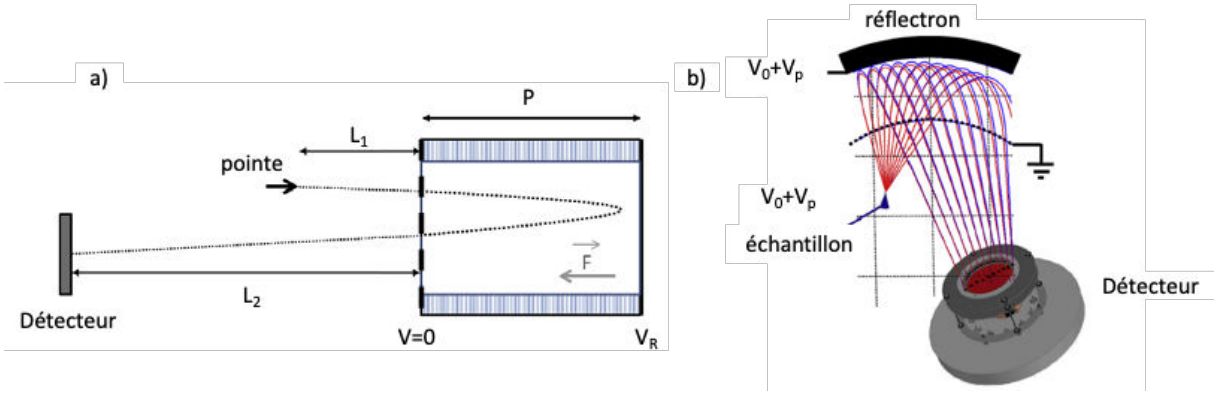


Figure 9 : Schéma d'un réflectron [17]

1.4 Artéfacts et limitations liés à la technique

Lors de ces analyses de sonde atomique, des phénomènes tels que les recouvrements isotopiques et l'évaporation préférentielle peuvent engendrer la détérioration de la mesure de composition. Le grandissement local peut modifier la reconstruction en 3D du volume analysé.

1.4.1 Le recouvrement isotopique

Le recouvrement isotopique est la présence sur le spectre de masse d'un pic unique correspondant à deux isotopes d'espèces chimiques différentes ayant un rapport de masse sur charge identique. Dans le cas des alliages FeCr, un pic unique de deux espèces chimiques différentes $^{54}Fe^{2+}$ et $^{54}Cr^{2+}$ est présent. Ce recouvrement isotopique biaise les mesures de composition des espèces chimiques présentes dans le volume analysé. Pour pallier ce problème, il est nécessaire de déconvoluer la contribution de chaque isotope au pic de masse à partir de leurs abondances naturelles. Par exemple dans le cas du pic à 27 u.m.a (figure 2), le nombre d'atomes de chrome est donné selon la relation :

$$N_{Cr}^{27} = \frac{2{,}4 \times N_{Cr}^{25+26+26{,}5}}{97{,}6} \qquad 2.18$$

Avec :
$N_{Cr}^{25+26+26,5}$: le nombre d'atomes de Cr contenus dans les pics 25, 26 et 26,5 ne représentant aucun recouvrement avec d'autres espèces chimiques.
97,6 correspond la somme des abondances naturelles de l'isotope $^{50}Cr^{2+}$, $^{52}Cr^{2+}$ et $^{53}Cr^{2+}$ détectés respectivement à 25, 26 et 26,5 u.m.a.

Le nombre d'atomes de fer contenus dans le pic 27 u.m.a est obtenu en soustrayant le nombre d'atomes de l'isotope $^{54}Cr^{2+}$ au nombre total d'atomes contenus dans le pic 27 u.m.a. Dans cette thèse, cette correction de composition est faite manuellement pour chaque analyse et pour les pics $^{54}Fe^{2+}$ et $^{54}Cr^{2+}$, $^{58}Fe^{2+}$ et $^{58}Ni^{2+}$ et $^{31}P^{+}$ et $^{31}Ni^{2+}$ présentant un recouvrement isotopique.

1.4.2 L'évaporation préférentielle

Soit un alliage binaire A-B dont les constituants A et B ont des champs d'évaporation différents tels que E_B est supérieur à E_A, deux cas de figures se présentent:

- Cas a : les espèces A et B s'évaporent par addition des potentiel continu et d'impulsion. Il n'y a pas d'évaporation préférentielle. Ces espèces sont détectées donc pas d'artefact sur la mesure de composition.
- Cas b : Le champ d'évaporation de l'espèce A étant plus faible que celui du champ continu E_0, une partie de l'espace A peut s'évaporer au potentiel continu de manière préférentielle par rapport à l'espèce B. Ces atomes évaporés ne seront pas détectés, ce qui biaise la mesure de composition mais aussi induit des erreurs sur l'estimation du volume analysé.

Pour diminuer cet effet, il est nécessaire de refroidir davantage la pointe afin de réduire l'écart entre les champs d'évaporation des espèces A et B. Il est également possible d'augmenter la fraction d'impulsion (V_p/V_0) ce qui diminue le potentiel continu V_0. Toutefois, un champ continu trop faible favorise la contamination de la pointe par les impuretés résiduelles de l'enceinte.

Dans le cas des alliages FeCr, les champs d'évaporation des espèces chimiques Fe et Cr sont respectivement 33 V/nm et 29 V/nm. Ce qui fait un écart de 14%. Afin de minimiser l'effet de l'évaporation préférentielle, nos analyses ont été réalisées à une température de 55 K (température de l'échantillon) et une fraction d'impulsion de 20%.

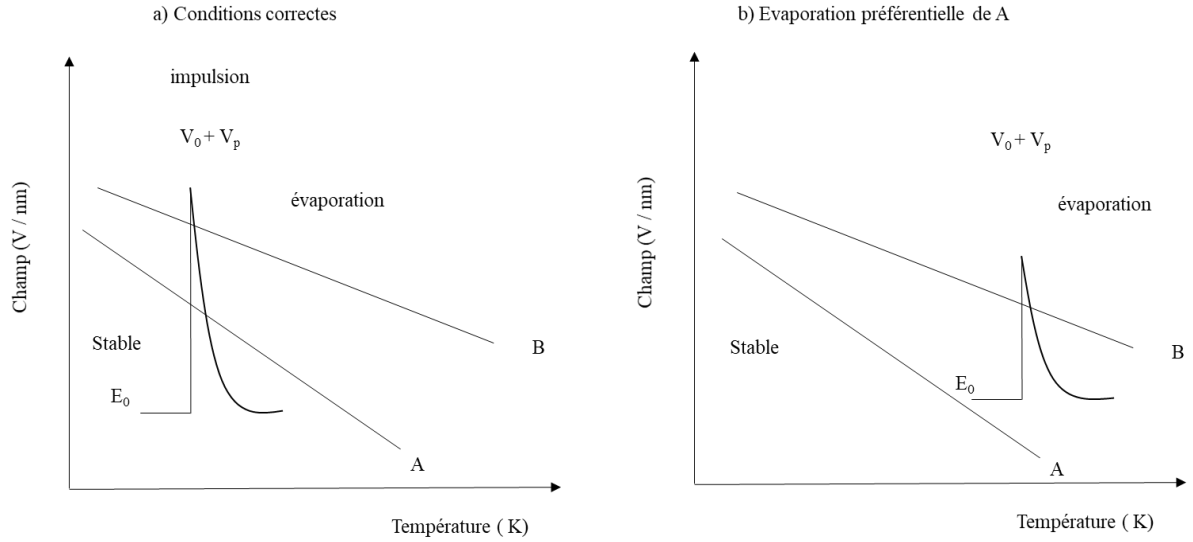


Figure 10 : Influence du champ électrique et de la température sur l'évaporation de deux espèces A et B. (a) Les atomes A et B sont évaporés sur l'impulsion (conditions correctes). (b) L'espèce A est évaporée au potentiel continu, elle ne sera pas détectée (évaporation préférentielle de A).

1.4.3 Grandissement local et aberration chromatique

Le grandissement local appelé également « effet loupe » a pour origine des aberrations de trajectoire des ions, inhérentes à la physique de l'évaporation par effet de champ [19]. Lorsqu'un précipité possède un champ d'évaporation différent de celui de la matrice, des aberrations de trajectoires des ions peuvent apparaître à proximité de l'interface matrice-précipité. Cet effet est illustré en figure 11.

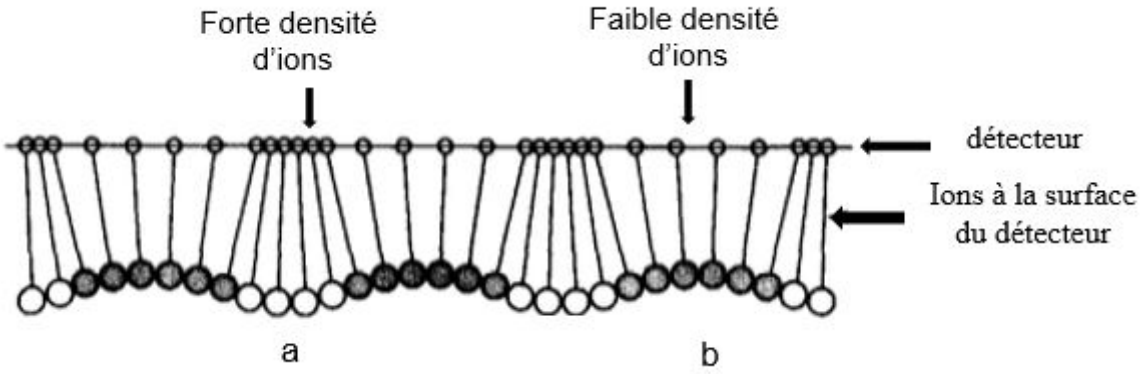


Figure 11 : Modification des trajectoires ioniques due aux variations locales du rayon de courbure à la surface de l'échantillon.

Dans le cas d'un précipité à faible champ d'évaporation par rapport à la matrice, le rayon de courbure de la pointe est localement plus grand. Les trajectoires des ions vont être focalisées et la densité d'ions sur le détecteur est beaucoup plus importante (figure 11.a). Inversement, dans le cas d'un précipité à haut champ d'évaporation par rapport à la matrice, le rayon de courbure est plus petit. Les trajectoires des ions vont être défocalisées et la densité d'ions reçus localement sur le détecteur va être faible (figure 11.b).

Dans le cas des alliages FeCr, le champ d'évaporation d'un précipité α' est inférieur à celui de la matrice [20]. Dans ce cas, la trajectoire des ions est focalisée. Cette focalisation de la trajectoire des ions des précipités conduit à une compression des précipités dans le plan (X, Y). Par conséquent, une augmentation de la densité atomique des précipités est détectée [16,21,22]. Le grandissement local modifie alors les dimensions caractéristiques des précipités sur le plan (X, Y) du détecteur. Des phénomènes de recouvrement de trajectoires peuvent apparaître entre l'interface matrice-précipité et biaiser les mesures de composition des précipités.

Un modèle de simulation numérique et un modèle analytique ont été développés respectivement par Vurpillot et al. [23–25] et Hatzoglou et al. [16,26,27] afin d'étudier les conséquences des effets de grandissements locaux en sonde atomique tomographique. Hatzoglou et al. [16] ont quantifié l'effet de grandissement local sur la mesure de composition des particules α' de rayon 1 nm. Ils ont observé que l'effet majeur du grandissement local est la compression des précipités dans le plan (X, Y) sans introduire aucun atome de la matrice au cœur des précipités. Vurpillot et al. [28] ont montré l'effet de grandissement local ne dégrade pas la composition à cœur des précipités s'il n'est pas trop important comme dans le cas des particules α'. La modélisation de l'évaporation par effet de champ a révélé l'existence d'effets d'aberrations chromatiques qui se traduit par une augmentation de la concentration de Cr dans les particules. Ces effets chromatiques introduisent une concentration en Cr estimée à 4,5%at. Cr pour les particules contenant moins de 61%at. Cr et seulement 0,5 %at. pour les particules à 80 %at. Cr [16]. Dans les alliages FeCr, Novy et al. [29,30] ont montré que le grandissement local n'apparait que

lorsque les précipités α' ont une concentration en Cr suffisamment élevée pour que celle-ci modifie le champ d'évaporation des précipités α'.

2 Caractérisation

Cette partie propose une présentation des moyens mis en œuvre pour l'identification des phases ainsi que leur caractérisation.
Après une analyse en sonde atomique, le volume reconstruit via le logiciel IVAS est traité avec le logiciel GPM 3D Soft développé au Groupe de Physique des Matériaux (GPM) de l'Université de Rouen Normandie.

2.1 Identification des phases par la méthode Iso-position

Pour caractériser les différents précipités présents dans les alliages FeCr étudiés, il est nécessaire d'identifier les atomes appartenant à ces précipités. Un algorithme appelé Iso-position est utilisé pour déterminer les caractéristiques des zones de type α' et des amas riches en impuretés Ni, Si, P et Cr. Cet algorithme se résume en deux étapes décrites comme suit :

- 1ère étape : Le volume analysé est découpé en de petits cubes définissant une grille de composition dans laquelle une composition moyenne de l'élément considéré dans chaque petit cube est mesurée comme montré sur la figure 12.a. Le choix de la taille des cubes est très important car il définit la résolution de la grille du calcul de composition. Dans notre cas, une taille de $1 \times 1 \times 1\ nm^3$ a été prise en compte. Une interpolation linéaire avec les cubes contiguës d'un atome de la grille quelle que soit sa nature chimique est utilisée pour extraire une valeur de concentration associée à cet atome de la grille de composition comme le montre la figure 12.b. Cette interpolation se base sur un paramètre appelé « delocalization » et d'un facteur de pondération W_i associé à la concentration de chaque cube qui dépend de la distance D_i de l'atome par rapport au centre des cubes voisins comme le montre la figure 12.c. Chaque atome se voit attribuer une concentration moyenne qui dépend de son environnement local. L'utilisateur définit ensuite un seuil de concentration C_{seuil} du précipité au-delà de laquelle un atome appartient à un précipité.
- 2ème étape : Seuls les atomes appartenant à un précipité étant pris en compte, cette étape consiste à séparer les précipités entre eux. La méthode de séparation utilisée est basée sur la distance maximale D_{max} séparant deux atomes et le nombre minimal d'atomes N_{min} contenus dans un précipité (figure 12.d). Après une identification et séparation des précipités, seuls les précipités contenant la valeur supérieure à N_{min} sont pris en compte. Tout précipité ne répondant pas à ce critère est considéré comme des atomes de la matrice.

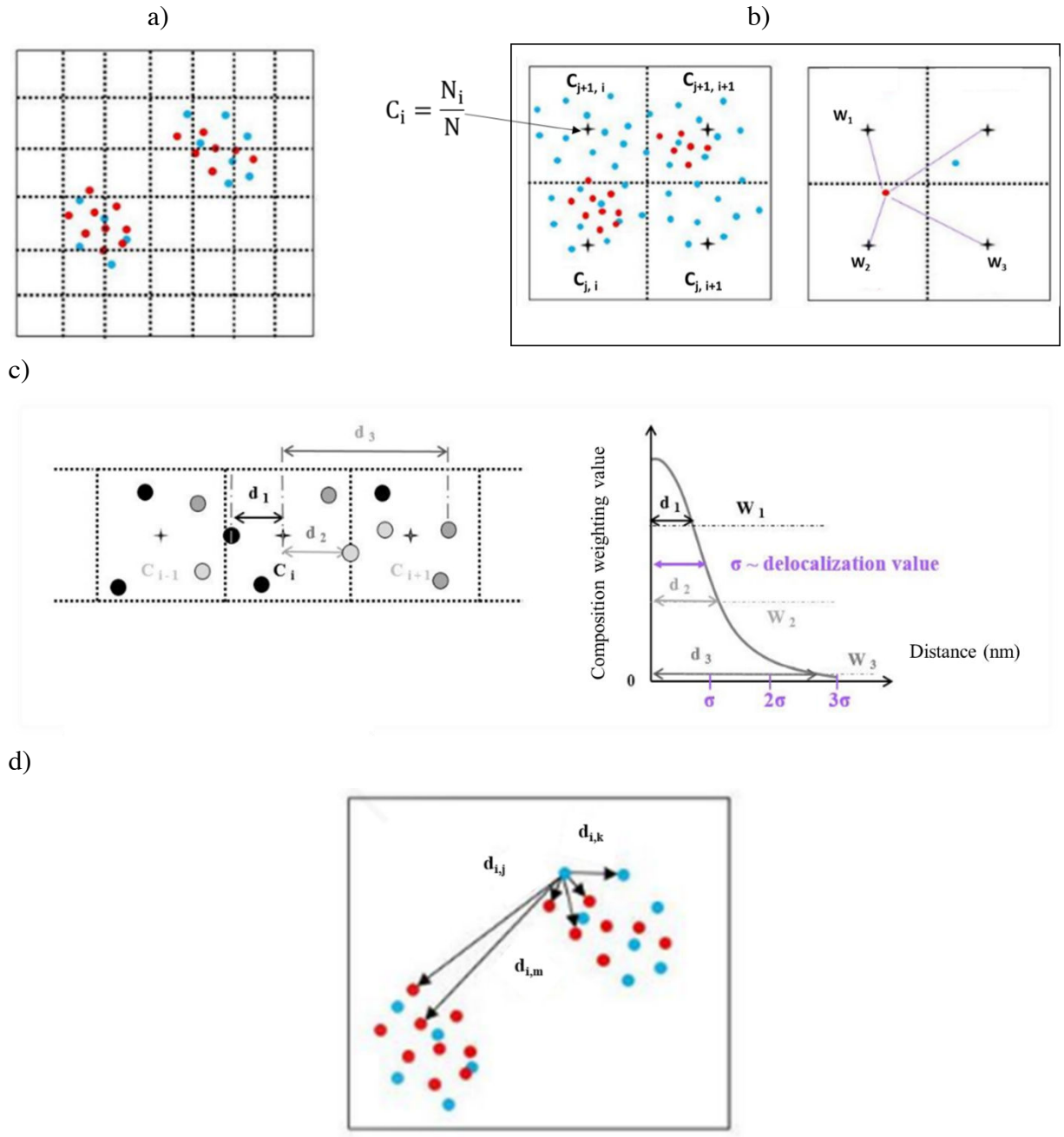


Figure 12 : Méthode détaillée de l'algorithme d'identification des précipités

L'identification des précipités doit prendre en compte la valeur de la concentration seuil C_{seuil}. Elle doit être suffisamment faible pour détecter tous les précipités mais suffisamment élevée pour ne pas prendre en compte les fluctuations de concentrations de la matrice d'où le choix de la concentration seuil à 0,01% de la valeur aléatoire. Dans le cas des alliages FeCr, les précipités identifiés par Iso-position possèdent parfois une coquille d'atomes de la matrice riche en Fe et Cr liée au filtrage. Pour éviter les biais sur la mesure de taille ou de fraction volumique, il est nécessaire de supprimer cette coquille par érosion par classe de taille.

Après identification des précipités suivie d'une érosion, leurs caractéristiques telles que la densité, la fraction volumique, la taille et la composition peuvent être déterminées.

2.2 Caractérisation des phases identifiées

2.2.1 Mesure de la composition des précipités

L'utilisation de l'algorithme Iso-position permet d'identifier les précipités présents dans le volume analysé et ainsi de définir une interface entre le précipité et la matrice. Afin de mesurer la composition des précipités, des outils de mesure tels que le profil d'érosion, le profil radial, le profil linéaire et la mesure à cœur peuvent être utilisés. Dans cette thèse, nous ne prendrons en compte que deux outils : le profil d'érosion et le profil linéaire.

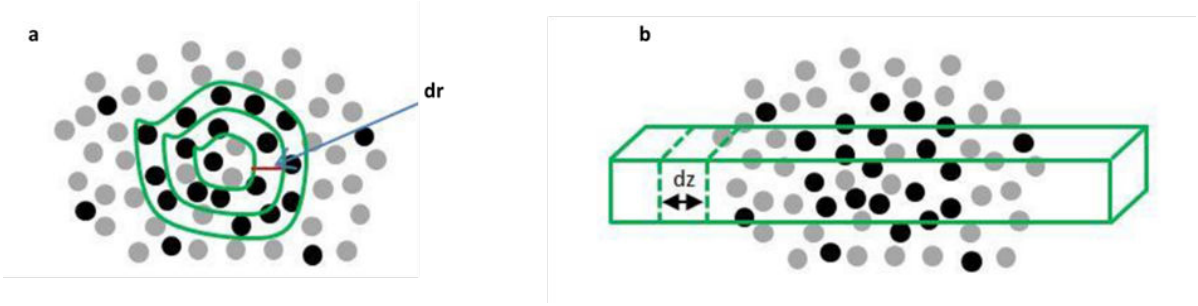


Figure 13 : Schéma du principe de fonctionnement des différents outils de mesures de concentration : profil d'érosion (a) et profil linéaire (b). Les atomes de soluté (Cr) sont représentés en noir et des atomes de fer (Fe) en gris [31].

- Le profil d'érosion : L'interface définie par l'iso-position entre la matrice et le précipité est considérée comme la référence à O. A partir d'elle, sont construites des coquilles d'épaisseur dr vers le centre de masse du précipité tout en conservant la forme du précipité (figure 13.a). Le profil d'érosion consiste alors à mesurer la concentration à une distance r de l'interface dans une coquille d'épaisseur dr pour le cœur des précipités et vers l'extérieur pour la matrice. La concentration mesurée dans chaque couche d'épaisseur dr permet alors de tracer un profil de concentration. Ce profil de concentration est réalisé sur l'ensemble des précipités, il est alors possible de les superposer comme le montre la figure 14.

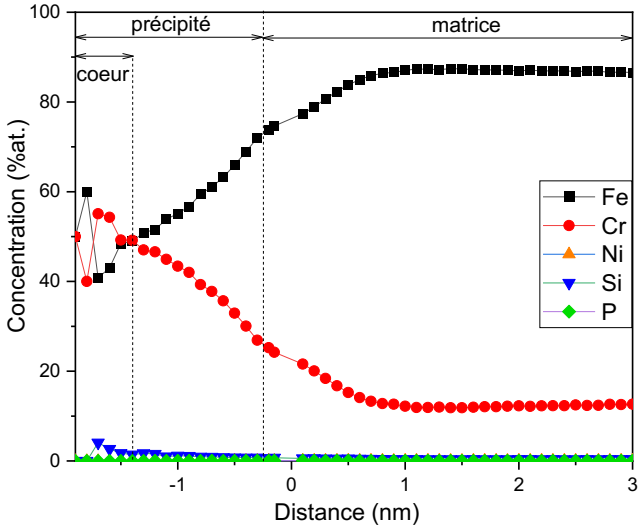


Figure 14 : Profil d'érosion mesuré sur des précipités α' d'un alliage FeCr irradié aux ions Fe^{2+} à 5 MeV à 2,5 dpa.

Le profil de concentration final nous donne trois informations précises pour la mesure de composition. La partie négative correspond au précipité et celle positive à la matrice. Le O est défini comme étant la position de l'interface entre le précipité et la matrice.

La composition est mesurée à cœur des précipités sur le plateau des profils d'érosion tracés par classe de taille. Dans le cas des alliages FeCr, la composition des zones de type α' pourrait être dépendante de leur taille, la mesure de composition sur le palier est effectuée par classe de taille [19].

- Le profil linéaire : une boite parallélépipédique rectangle traversant un précipité est placée en son centre. Le volume du parallélépipède rectangle est divisé en tranche de section égale et de longueur dz (figure 13.b). La section du volume de cette boite doit être inférieure à celle du précipité afin d'éviter la convolution avec les atomes de la matrice. La concentration de chaque espèce chimique est mesurée dans chaque tranche et retranscrite sous forme de profil illustré par la figure 15.

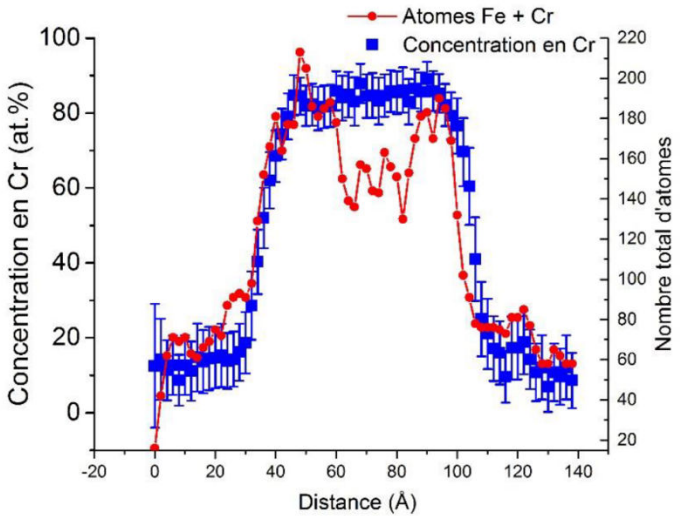


Figure 15 : Profil linéaire réalisé sur un précipité α' dans un alliage Fe-19at.%Cr vieilli 2008 h à 500 °C. Un volume de 20x20x140 A^3 a été utilisé ainsi qu'une taille de classe de 6 A et un déplacement de 2 A [31]

Ce profil montre la concentration en Cr (en bleu) et le nombre d'atomes de Fe et Cr (en rouge) présents dans le précipité. Cette mesure doit être répétée pour chaque précipité pour avoir la composition moyenne des précipités. Comme toute mesure, la mesure de composition nécessite de déterminer une incertitude de mesure. Dans le cas de notre étude, les incertitudes ont été mesurées à partir du maximum de la différence entre la concentration moyenne et les concentrations maximales puis minimales obtenues pour chaque expérience.

2.2.2 Mesure de la taille des précipités

La mesure de taille des précipités peut être réalisée au moyen de plusieurs méthodes selon la morphologie des précipités. Dans le cadre de cette thèse, nous avons déterminé la taille des précipités selon leur rayon équivalent $R_{éq}$ basé sur le nombre d'atomes N_a que renferme un précipité avec un rendement de détection Q et un volume atomique V_{at}. Le rayon équivalent considérant une morphologie sphérique du précipité est défini selon la relation suivante :

$$R_{éq} = \left(\frac{3\,N_a V_{at}}{4\pi Q}\right)^{1/3} \qquad 2.19$$

Avec :

N_a : le nombre d'atomes détectés dans un précipité du volume analysé ;

Le rayon équivalent moyen est calculé selon la relation suivante :

$$R_{éq_m} = \frac{\sum_{i=1}^{N_c} R_{éq}}{N_c} \quad (2.20)$$

Avec :
N_c : le nombre de clusters dans l'ensemble des volumes analysés ;

L'incertitude sur la mesure du rayon est déterminée à partir de l'écart-type du rayon équivalent moyen $R_{éq_m}$.

2.2.3 Détermination de la fraction volumique et de la densité des précipités

La fraction volumique notée F_v est le rapport entre le nombre total d'atomes que renferment les précipités et le nombre total d'atomes du volume analysé. La fraction volumique et son incertitude sont définies selon la relation suivante :

$$fv = \frac{N_{ac}}{n} \pm \frac{\sqrt{N_{ac}}}{v} \quad (2.21)$$

Avec :
N_{ac} : le nombre d'atomes dans les clusters du volume analysé ;
n: nombre total d'atomes dans le volume analysé ;
v: le volume analysé ;

La densité des précipités correspond au rapport entre le nombre total de précipités et le volume analysé. La densité et son incertitude sont calculées ainsi:

$$N_v = \frac{N_c}{v} \pm \frac{\sqrt{N_c}}{v} \quad (2.22)$$

Dans le cas où des clusters apparaissent aux bords du volume de sonde, un terme correctif consistant à soustraire la moitié de ces clusters est ajouté.

$$N_v = \frac{N_c - \frac{1}{2}N_{cb}}{v} \pm \frac{\sqrt{N_c - \frac{1}{2}N_{cb}}}{v} \quad (2.23)$$

Avec :
N_c : le nombre de clusters dans le volume analysé ;

N_{cb}: le nombre de clusters aux bords du volume ;

2.3 Traitements statistiques

Les traitements statistiques consistent à mesurer avec des outils spécifiques la répartition fine des atomes dans un volume de sonde atomique. Afin de mesurer la variation de composition à l'échelle nanométrique, il est nécessaire d'utiliser des outils mathématiques tels que le test d'homogénéité statistique (cas du test de Thuvander) et le paramètre V basé sur le test de premiers voisins 1NN (First Nearest Neighbors).

2.3.1 Test d'homogénéité statistique : cas du test de Thuvander

Le test d'homogénéité statistique est un outil mathématique permettant de montrer la présence de fluctuations de composition non visibles à l'œil dans les matériaux. Il consiste à analyser les distributions de fréquence des concentrations d'une espèce chimique A afin de voir les hétérogénéités qui existent ou non dans le matériau.
Pour réaliser ce type de test, il est nécessaire de sélectionner un volume d'atomes dans une zone du volume analysé tout en s'éloignant des lignes de désorption comme le montre la figure 16.

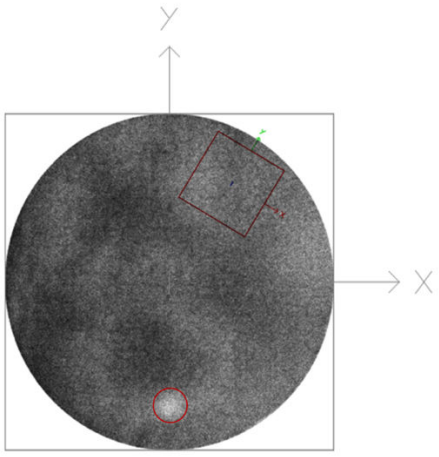


Figure 16 : Lignes de désorption (zones tachetées en noir et/ou entourée en rouge) et zone choisie dans un volume de sonde d'un alliage Fe14CrNiSiP irradié aux ions Fe^{2+} 5 MeV à 2,5 dpa.

Ce volume (boite rouge) est décomposé en un ensemble N_b de petits cubes contenant n_b atomes de l'espèce chimique A. Pour chaque taille de cube, une concentration C_i de l'espèce A est alors mesurée. On obtient ainsi une distribution de la concentration de l'espèce A représentée sous forme d'histogrammes avec la distribution binomiale centrée sur la concentration moyenne de l'espèce A dans l'échantillon, X_0.

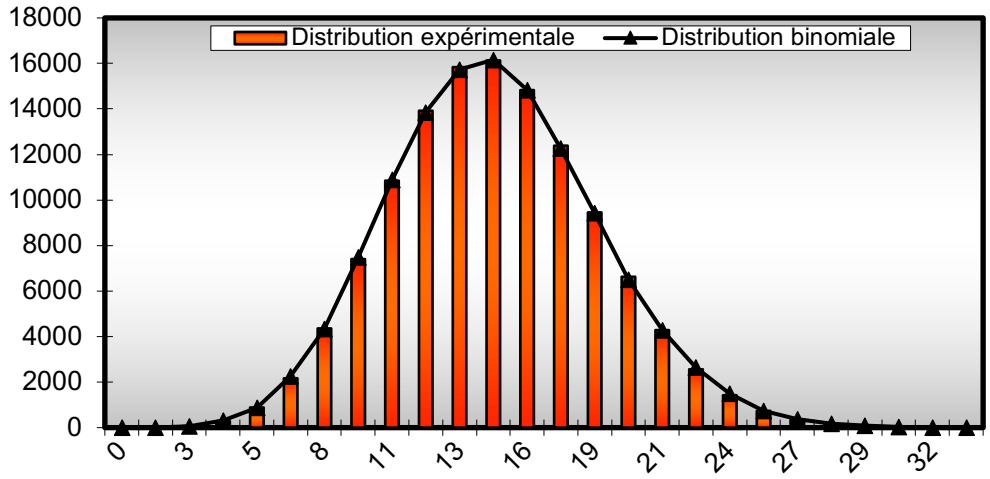


Figure 17 : Distribution de fréquence des atomes de Cr d'un alliage Fe15CrNiSiP avant irradiation dans le cas d'une répartition homogène.

Thuvander et al. [32] ont montré que les distributions de fréquences peuvent être affectées par le choix de la taille des cubes de mesures notamment lorsque les fluctuations entre distribution expérimentale et distribution binomiale sont très fines. Cela peut mener à interpréter un bruit statistique comme une caractéristique du matériau. Pour pallier ce problème, il s'appuie sur le calcul de la variance (s^2) de la distribution de fréquence de la concentration de l'espace A selon l'équation 2.24.

$$s^2 = \frac{1}{N_b - 1}\sum_{i=1}^{N_b}(X_i - X_0)^2 \qquad 2.24$$

Avec :

N_b : le nombre total de cubes de taille n_b ;

X_i : la concentration en élément A dans le bloc i ;

X_0 : la valeur moyenne de la distribution de fréquence expérimentale de l'espèce A ;

Pour caractériser la répartition des atomes dans le volume étudié, la variance (s^2) est comparée à l'écart-type de la distribution binomiale σ^2 (équation 2.25).

$$\sigma^2 = \frac{X_0(1 - X_0)}{n_b} \qquad 2.25$$

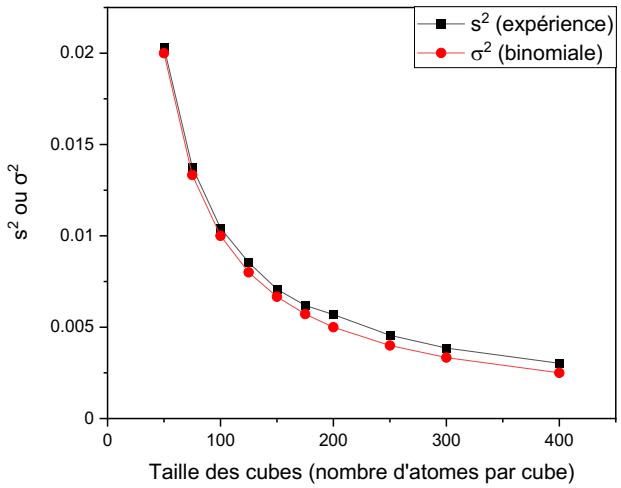
Avec :

n_b : le nombre d'atomes par cube.

La figure 18 présente la comparaison de l'erreur standard avec l'écart type de la loi de distribution binomiale σ^2.

Les courbes s^2 et σ^2 sont comparées en fonction du nombre total d'atomes par cube. Ainsi lorsque les atomes sont distribués de manière aléatoire comme le montre la figure 18.a, la courbe de s^2 est très proche de la distribution binomiale σ^2 et lorsqu'il y'a une ségrégation ou précipitation comme montré sur la figure 18.b, la courbe de s^2 est au-dessus de la distribution binomiale σ^2. Cependant, l'utilisation de plusieurs tailles de cubes permet d'éliminer les incertitudes sur la mesure qui apparaissent que pour une seule taille de cube.

a)



b)

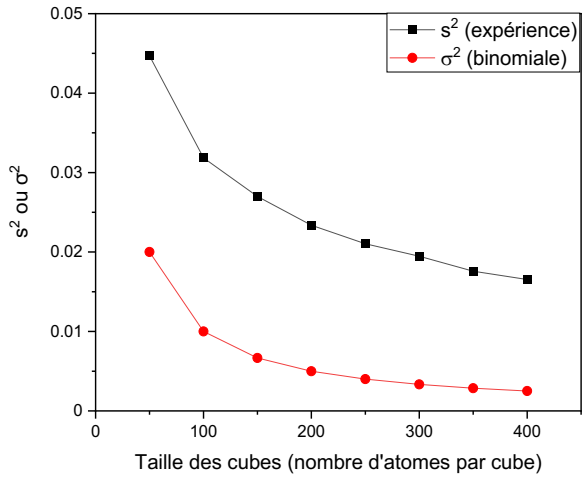


Figure 18 : Comparaison de l'erreur standard (s^2) de la répartition des atomes de Cr dans un alliage FeCr non irradié (a) et un alliage FeCr irradié aux ions à 5 MeV 2,5 dpa (b) avec la loi de la distribution binomiale σ^2. Les valeurs s et σ sont normées par rapport à la concentration C.

2.3.2 Distribution de fréquence aux premiers voisins: 1NN (First Nearest Neighbours)

La distribution de fréquences aux premiers voisins permet de sonder la répartition des atomes en mesurant la distance moyenne entre deux atomes X-Y (de même espèce chimique ou d'espèces chimiques différentes). Cela permet d'estimer s'il y'a lieu ou pas un début de formation de clusters dans les alliages FeCr contenant des impuretés [33–36]. Cet outil mathématique, appelé test statistique de distribution des premiers voisins ou méthode 1NN permet de montrer la distribution de fréquence des premiers voisins des impuretés présentes dans un volume de sonde atomique donné. La densité de probabilité $P(r)$ de trouver le premier voisin d'un atome A situé à une distance r d'un autre atome A peut s'écrire [37]:

$$P(r) = 4\pi r^2 Q C_0 \exp\left(-\frac{4}{3}\pi Q C_0 r^3\right) dr \qquad 2.26$$

Avec : C_0 : la concentration moyenne mesurée dans le volume analysé de l'espèce A

Q: le rendement de détection

La distribution P(r) est maximale lorsque sa dérivée est nulle c'est-à-dire $dP(r)/d(r) = 0$. Cela permet d'obtenir la distance la plus probable r_0 entre deux voisins d'une espèce donnée :

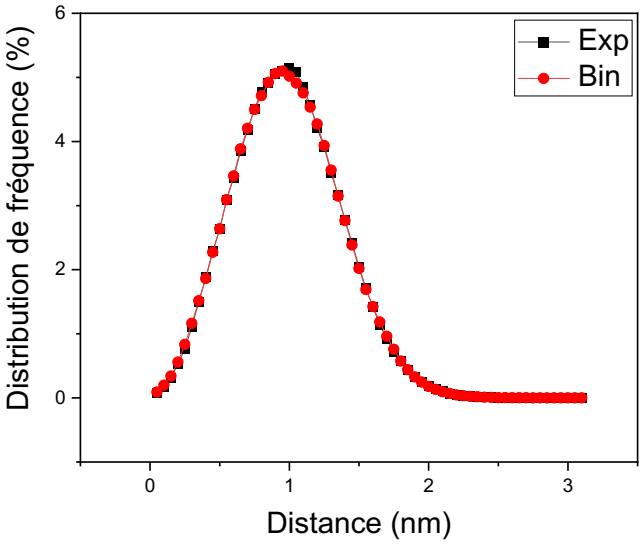
$$r_0 = \left(\frac{1}{2\pi Q C_0}\right)^{1/2} \qquad 2.27$$

La figure 19 présente deux cas de distributions de fréquence des paires Si-Si premiers voisins d'un alliage Fe15CrSi avant et après irradiation aux ions Fe^{2+} avec une énergie de 5 MeV pour une dose de 2,5 dpa.

Dans le cas d'une répartition homogène c'est-à-dire d'une distribution aléatoire, les courbes expérimentale et théorique se superposent comme le montre la figure 19.a. Dans ce cas, on en conclut qu'aucune précipitation ni ségrégation n'est observée.

Dans le cas où on observe un écart entre les courbes expérimentales et théoriques comme montré sur la figure 19.b, on en déduit qu'il existe une répartition hétérogène des atomes dans le volume étudié. Cela signifie que l'espèce considérée forme des amas dans cet alliage.

a)



b)

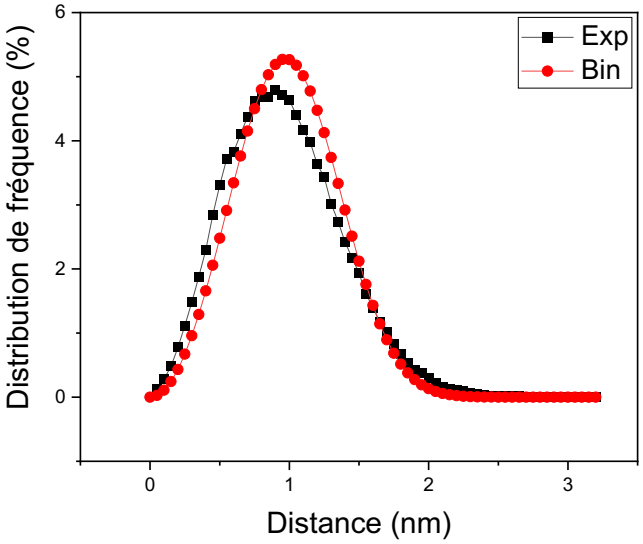


Figure 19 : Distribution de fréquence 1NN des paires Si-Si premiers voisins pour un alliage Fe15CrSi avant irradiation (a) et après irradiation aux ions Fe^{2+} à 5 MeV pour une dose de 2,5 dpa (b).

Références bibliographiques

[1] E.W. Muller, The Atom-Probe Field Ion Microscope*, The review of scientific instruments. 39 (1968) 1.

[2] D. Blavette, B. Deconihout, A. Bostel, J.M. Sarrau, M. Bouet, A. Menand, The tomographic atom probe: A quantitative three-dimensional nanoanalytical instrument on an atomic scale, Review of scientific instruments. 64 (1993) 2911–2919.

[3] T.T. Tsong, Atom-probe field ion microscopy _ field ion emission and surfaces and interfaces at atomic resolution, Cambridge University Press, 1990.

[4] M.K. Miller, Atom Probe Tomography, Springer US, Boston, MA, 2000. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4281-0.

[5] B. Gault, M.P. Moody, J.M. Cairney, S.P. Ringer, Atom Probe Microscopy, Springer New York, New York, NY, 2012. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-3436-8.

[6] D.J. Larson, T.J. Prosa, R.M. Ulfig, B.P. Geiser, T.F. Kelly, Local Electrode Atom Probe Tomography, Springer New York, New York, NY, 2013. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8721-0.

[7] D.G. Brandon, The accurate determination of crystal orientation from field ion micrographs, J. Sci. Instrum. 41 (1964) 373–375. https://doi.org/10.1088/0950-7671/41/6/305.

[8] M.A. Fortes, The shape of field-evaporated metal tips, Surface Science. 28 (1971) 95–116. https://doi.org/10.1016/0039-6028(71)90088-4.

[9] T.J. Wilkes, G.D.W. Smith, D.A. Smith, On the quantitative analysis of field-ion micrographs, Metallography. 7 (1974) 403–430. https://doi.org/10.1016/0026-0800(74)90041-X.

[10] H.N. Southworth, J.M. Walls, The projection geometry of the field-ion image, Surface Science. 75 (1978) 129–140. https://doi.org/10.1016/0039-6028(78)90057-2.

[11] R.W. Newman, R.C. Sanwald, J.J. Hren, A method for indexing field ion micrographs, J. Sci. Instrum. 44 (1967) 828–830. https://doi.org/10.1088/0950-7671/44/10/302.

[12] T.F. Kelly, Atom-Probe Tomography, in: P.W. Hawkes, J.C.H. Spence (Eds.), Springer Handbook of Microscopy, Springer International Publishing, Cham, 2019: pp. 715–763. https://doi.org/10.1007/978-3-030-00069-1_15.

[13] P. Bas, A. Bostel, B. Deconihout, D. Blavette, A general protocol for the reconstruction of 3D atom probe data, Applied Surface Science. 87–88 (1995) 298–304. https://doi.org/10.1016/0169-4332(94)00561-3.

[14] B. Gault, M.P. Moody, J.M. Cairney, S.P. Ringer, Atom Probe Microscopy, Springer New York, New York, NY, 2012. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-3436-8.

[15] B. Gault, M.P. Moody, F. de Geuser, G. Tsafnat, A. La Fontaine, L.T. Stephenson, D. Haley, S.P. Ringer, Advances in the calibration of atom probe tomographic reconstruction, Journal of Applied Physics. 105 (2009) 034913. https://doi.org/10.1063/1.3068197.

[16] 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, Journal of Nuclear Materials. 522 (2019) 64–73. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.05.022.
[17] C. Pareige, W. Lefebvre-Ulrikson, F. Vurpillot, X. Sauvage, Time-of-Flight Mass Spectrometry and Composition Measurements, in: Atom Probe Tomography, Elsevier, 2016: pp. 123–154. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804647-0.00005-X.
[18] P. Panayi, P.H. Clifton, G. Lloyd, G. Shellswell, A. Cerezo, A Wide Angle Achromatic Reflectron for the Atom Pprobe, in: 2006 19th International Vacuum Nanoelectronics Conference, IEEE, Guilin, China, 2006: pp. 63–63. https://doi.org/10.1109/IVNC.2006.335353.
[19] M.K. Miller, M.G. Hetherington, Local magnification effects in the atom probe, Surface Science. 246 (1991) 442–449.
[20] M.K. Miller, J.M. Hyde, M.G. Hetherington, A. Cerezo, G.D.W. Smith, C.M. Elliott, Spinodal decomposition in Fe-Cr alloys: Experimental study at the atomic level and comparison with computer models—I. Introduction and methodology, Acta Metallurgica et Materialia. 43 (1995) 3385–3401. https://doi.org/10.1016/0956-7151(95)00040-3.
[21] V. Kuksenko, C. Pareige, P. Pareige, Cr precipitation in neutron irradiated industrial purity Fe–Cr model alloys, Journal of Nuclear Materials. 432 (2013) 160–165. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.07.021.
[22] 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.
[23] D. Blavette, F. Vurpillot, P. Pareige, A. Menand, A model accounting for spatial overlaps in 3D atom-probe microscopy, Ultramicroscopy. 89 (2001) 145–153. https://doi.org/10.1016/S0304-3991(01)00120-6.
[24] F. Vurpillot, A. Cerezo, D. Blavette, D.J. Larson, Modeling Image Distortions in 3DAP, Microsc Microanal. 10 (2004) 384–390. https://doi.org/10.1017/S1431927604040486.
[25] M. Gruber, F. Vurpillot, A. Bostel, B. Deconihout, Field evaporation: A kinetic Monte Carlo approach on the influence of temperature, Surface Science. 605 (2011) 2025–2031. https://doi.org/10.1016/j.susc.2011.07.022.
[26] C. Hatzoglou, B. Radiguet, P. Pareige, Experimental artefacts occurring during atom probe tomography analysis of oxide nanoparticles in metallic matrix: Quantification and correction, Journal of Nuclear Materials. 492 (2017) 279–291. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.05.008.
[27] C. Hatzoglou, B. Radiguet, F. Vurpillot, P. Pareige, A chemical composition correction model for nanoclusters observed by APT - Application to ODS steel nanoparticles, Journal of Nuclear Materials. 505 (2018) 240–248. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.03.057.
[28] 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.
[29] S. Novy, P. Pareige, C. Pareige, Atomic scale analysis and phase separation understanding in a thermally aged Fe–20at.%Cr alloy, Journal of Nuclear Materials. 384 (2009) 96–102. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.10.008.
[30] S. Novy, Mécanismes de vieillissement à très longue échéance des aciesr inoxydables austénoferritiques, Thèse de doctorat, Université de Rouen Normandie, 2009.
[31] O. Tissot, Effets de l'irradiation sur la démixtion du Cr dans les alliages FeCr, Thèse de doctorat, Université de Rouen, 2016.
[32] M. Thuvander, H.-O. Andrén, K. Stiller, Q.-H. Hu, A statistical method to detect ordering and phase separation by APFIM, Ultramicroscopy. 73 (1998) 279–285. https://doi.org/10.1016/S0304-3991(97)00168-X.
[33] D. Blavette, G. Grancher, A. Bostel, STATISTICAL ANALYSIS OF ATOM-PROBE DATA (I) : DERIVATION OF SOME FINE-SCALE FEATURES FROM FREQUENCY DISTRIBUTIONS FOR FINELY DISPERSED SYSTEMS, J. Phys. Colloques. 49 (1988) C6-433-C6-438. https://doi.org/10.1051/jphyscol:1988674.
[34] P. Auger, A. Menand, D. Blavette, STATISTICAL ANALYSIS OF ATOM-PROBE DATA (II) : THEORETICAL FREQUENCY DISTRIBUTIONS FOR PERIODIC FLUCTUATIONS AND SOME APPLICATIONS, J. Phys. Colloques. 49 (1988) C6-439-C6-444. https://doi.org/10.1051/jphyscol:1988675.
[35] T. Philippe, F. De Geuser, S. Duguay, W. Lefebvre, O. Cojocaru-Mirédin, G. Da Costa, D. Blavette, Clustering and nearest neighbour distances in atom-probe tomography, Ultramicroscopy. 109 (2009) 1304–1309. https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2009.06.007.
[36] B. Gómez-Ferrer, C. Heintze, C. Pareige, On the role of Ni, Si and P on the nanostructural evolution of FeCr alloys under irradiation, Journal of Nuclear Materials. 517 (2019) 35–44. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.01.040.
[37] T. Philippe, F. De Geuser, S. Duguay, W. Lefebvre, O. Cojocaru-Mirédin, G. Da Costa, D. Blavette, Clustering and nearest neighbour distances in atom-probe tomography, Ultramicroscopy. 109 (2009) 1304–1309. https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2009.06.007.

Chapitre 3 : Étude de l'évolution microstructurale des alliages FeCr sous irradiation aux ions : impact des conditions d'irradiation

Les alliages FeCr sont connus pour durcir et se fragiliser à basse température. Cette fragilisation est due au durcissement provoqué par la formation d'objets nanométriques tels que les amas de défauts ponctuels, les amas riches en solutés Ni, Si, P et Cr (amas d'impuretés) et des particules riches en Cr appelées α'. La formation des particules riches en Cr est due à une précipitation accélérée par l'irradiation tandis celle des amas d'impuretés est induite par l'irradiation [1–3]. La caractérisation de la microstructure de ces alliages est réalisée à l'échelle nanométrique par la technique de sonde atomique tomographique qui donne des informations sur la taille, la fraction volumique, la densité et la composition des particules et des amas ainsi que la composition de la matrice de l'échantillon. Dans ce chapitre, le terme « zones de type α' » sera plutôt employé à la place de particules α' parce que des zones riches en Cr avec une teneur très faible comparée à la composition d'équilibre sont observées. L'objectif de ce travail est donc d'étudier l'impact des conditions d'irradiation sur la formation des amas d'impuretés NiSiPCr et des zones de type α' observés par sonde atomique tomographique [1,2,4,5].
La première partie sera dédiée à l'étude de l'influence de la dose d'irradiation et de la composition sur la formation des amas riches en NiSiPCr et des zones riches en Cr dans les alliages FeCr. L'influence de l'énergie des ions sera abordée en seconde partie. La troisième partie portera sur l'effet du taux de dommage sur la formation des amas d'impuretés et des zones de type α'. Nous finirons l'étude par la caractérisation par sonde atomique de l'effet du mode d'irradiation « balayé » et « défocalisé » sur la formation des amas d'impuretés et des zones riches en Cr.

1 Matériaux et conditions d'irradiation

1.1 Matériaux étudiés

Dans cette étude, les matériaux utilisés dans le projet M4F sont ceux des projets MATISSE [6] et GETMAT [7,8]. Ces matériaux sont des alliages modèles FeCr avec différentes concentrations en Ni, Si, P et Cr. La composition des alliages mesurée par différentes techniques d'analyses telles que la spectroscopie d'émission et la spectroscopie d'absorption atomique et moléculaire est présentée dans le tableau 1.

Tableau 1 : Compositions nominales (%at.) des alliages FeCr étudiés. (F) : ferrite, (M) : martensite

ID	Nom (microstructure)	Cr % at.	Ni % at.	Si % at.	P % at.	Al % at.	Ni+Si+P % at.
G385	Fe9Cr (F)	9,7	0,009	0,008	0,005	0,055	0,02
G389	Fe9CrNiSiP (F)	9,7	0,087	0,42	0,057	0,057	0,56
G390	Fe15Cr (F)	15,3	0,009	0,008	0,003	0,030	0,02
G391	Fe15CrNi (F)	15,3	0,088	0,008	0,005	0,061	0,1
G392	Fe15CrSi (F)	15,3	0,007	0,40	0,005	0,049	0,4
G393	Fe15CrP (F)	15,3	0,008	0,006	0,057	0,049	0,07
G394	Fe15CrNiSiP (F)	15,3	0,082	0,38	0,055	0,049	0,52
L252	Fe9CrNiSiP (M)	8,9	0,07	0,18	0,02	0,014	0,27

Les valeurs sont exprimées en pourcentage atomique (% at.).

Les alliages ont été coulés par OCAS dans un four à induction sous vide en utilisant du Fe et du Cr raffinés par électrolyse dans le cadre du projet MATISSE [6]. Les lingots ont été découpés en petites pièces de 50 mm x 125 mm x 250 mm. Ces pièces ont été introduites dans un four préchauffé à 1200°C pendant 1h 30. À leur sortie du four, les pièces ont été laminées à chaud sans interruption jusqu'à une épaisseur de 10 mm. La température des pièces après laminage à chaud étant de 930°C, les pièces ont été refroidies à l'air jusqu'à la température ambiante pour obtenir une microstructure entièrement ferritique. Leur nouvelle dimension est approximativement de 10 mm x 250 mm x 600 mm.
L'alliage F9CrNiSiP (M) (L252) a été fabriqué par fusion au four de Fe et de Cr purs industriels par SCK-CEN dans le cadre du projet GETMAT. Après coulée, le lingot a été travaillé à froid sous atmosphère protectrice pour obtenir une plaque de 9 mm d'épaisseur. Cette plaque a été recuite pendant 3h à 1050 °C sous vide puis refroidie à l'air jusqu'à la température ambiante et ensuite trempée à 730 °C pendant 4h. Le traitement thermique a abouti à une microstructure martensitique.

1.2 Conditions d'irradiation aux ions

1.2.1 Préparation des échantillons

Des échantillons de dimensions 10 mm x 10 mm x 1mm ont été découpés à partir des pièces élaborées et préparés à HZDR à Dresde (Allemagne). Avant irradiation, les échantillons ont été polis mécaniquement avec du papier SiC. Il s'en suit un deuxième polissage mécanique avec une suspension de diamant jusqu'à une granulométrie de 1μm. Un électropolissage à basse température (~0°C) à l'aide d'une solution de 98% d'éther monobutylique d'éthylène glycol et de 2% d'acide perchlorique a été appliqué afin d'enlever la couche de surface déformée. Afin de limiter la contamination en carbone, un nettoyage des échantillons au plasma a été réalisé

avant irradiation. Les échantillons à l'état de réception ont été également préparés par cette méthode.

1.2.2 Conditions d'irradiations

Dans le cadre du projet M4F, les irradiations aux ions ont été réalisées à l'aide de l'accélérateur Tandetron 3 MV (HVEE) du centre de faisceaux d'ions de HZDR comme le montre la figure 1.

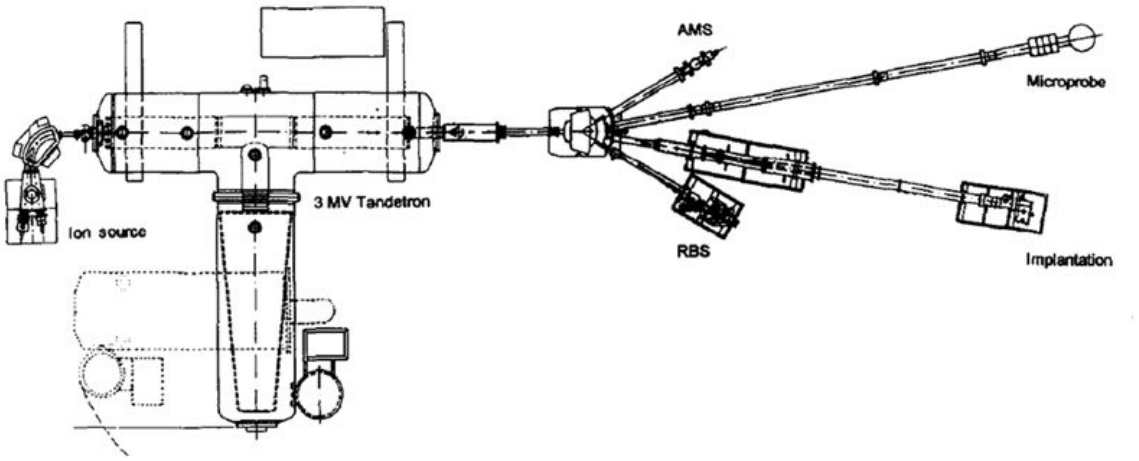


Figure 1 : Implantation de la ligne de faisceau au HZDR

L'installation est équipée d'une ligne de faisceau qui permet d'irradier les échantillons. Le contrôle de la température se fait au moyen de cibles chauffantes (uniquement) et de thermocouples (TC) placés dans le bloc Cu de la cible chauffante et à l'arrière des échantillons.

Des irradiations aux ions Fe^{2+} à 5 MeV ont été réalisées dans le cadre du projet MATISSE [6]. Dans le cadre du projet M4F, les irradiations aux ions ont été réalisées avec des ions Fe^{3+} d'une énergie de 8 MeV. Ces énergies fournissent une zone suffisamment large pour étudier l'évolution de la microstructure des échantillons. En effet, une énergie de 5 ou 8 MeV permet d'une part d'obtenir un pic d'interstitiels injectés profond et d'autre part d'éviter les effets de surface lors de l'irradiation. Les profils de dommage et d'implantation sont présentés sur les figures 3 et 4 pour les ions Fe de 5 MeV et 8 MeV, respectivement.

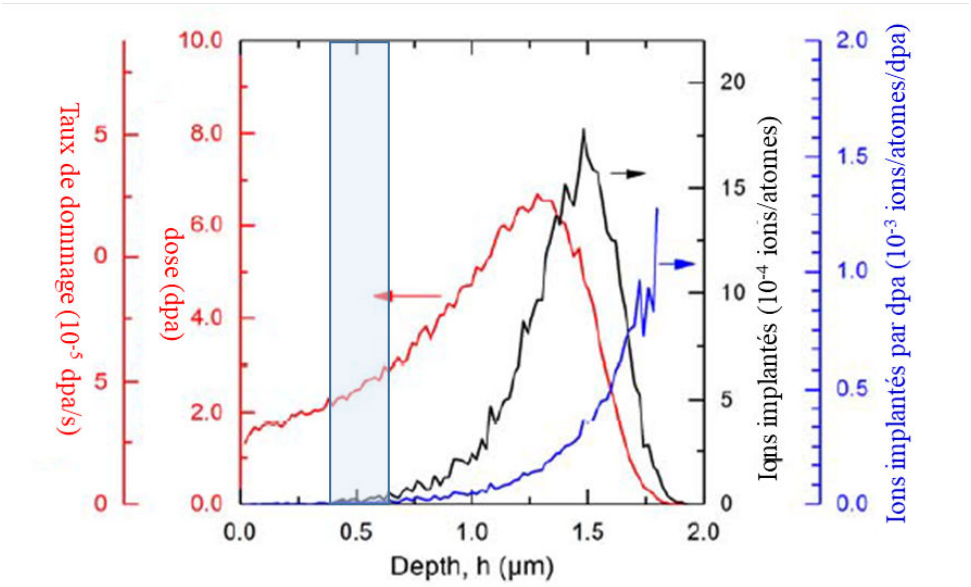


Figure 3 : Profils de dommage et d'implantation pour les ions Fe avec une énergie de 5 MeV (à une dose de 2,5 dpa à 500 nm) (Courtesy C. Heintze)

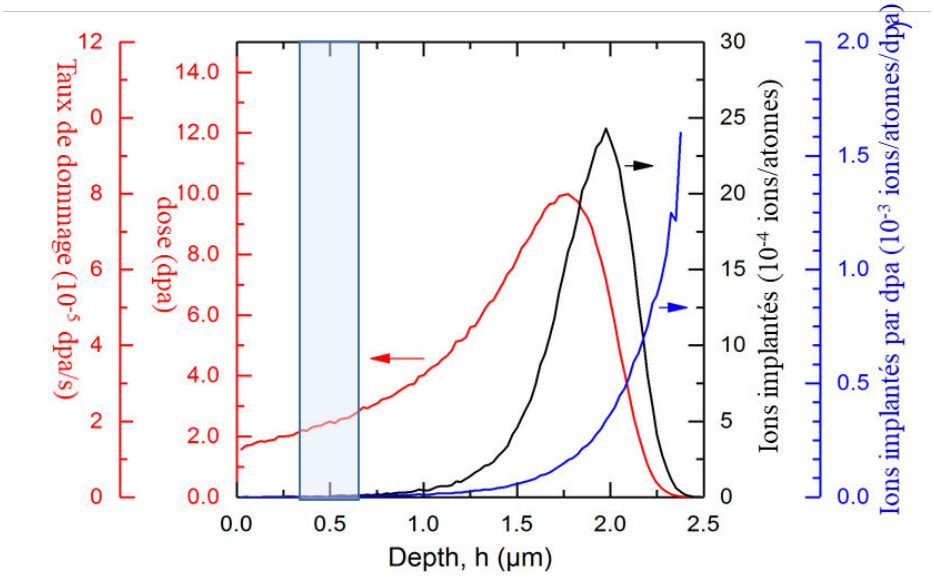


Figure 4 : Profils de dommage et d'implantation pour les ions Fe avec une énergie de 8 MeV (à une dose de 2,5 dpa à 500 nm) (Courtesy C. Heintze)

Le pic d'interstitiels injectés est beaucoup plus profond et la quantité d'ions implantés par déplacement atomique plus important dans le cas du 8 MeV que dans celui du 5 MeV. De la même manière, le dommage pouvant être atteint est plus conséquent au pic d'implantation dans les irradiations aux ions à 8 MeV. Pour une dose de 2,5 dpa, on est plus éloigné du pic d'implantation à 8 MeV qu'à 5 MeV. Dans cette étude, une profondeur de 500 nm a été choisie

comme zone d'analyse pour s'éloigner des effets de surface et du pic d'implantation [9]. Les irradiations ont été simulées par le logiciel SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter). Les profils de dommage ont été calculés sur la base de Kinchin-Pease [10] en utilisant le mode de calcul « ion distribution and quick calculation damage » comme le suggère Stoller et al. [11]. L'énergie seuil de déplacement utilisée a été fixée à 40 eV comme pour le Fe selon la norme ASTM-Standard E515 [12] .

Les conditions des irradiations aux ions de cette étude pour comprendre leur influence sur la microstructure des alliages FeCr sont résumées dans le tableau 2 et détaillées par la suite:

Tableau 2 : Conditions d'irradiation aux ions pour évaluer leur influence sur la microstructure des alliages FeCr.

<table>
<tr><th>Conditions</th><th colspan="2">Mode d'irradiation</th><th>Énergie des ions (MeV)</th><th>Taux de dommage (dpa/s)</th><th>Dose d'irradiation (dpa)</th></tr>
<tr><td>Dose d'irradiation</td><td colspan="2">Haut flux, balayage</td><td>5 MeV Fe^{2+}</td><td>5.10^{-5}</td><td>0,1 ; 0,5 & 2,5</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Énergie des ions</td><td colspan="2" rowspan="2">Haut flux, balayage</td><td>5 MeV Fe^{2+}</td><td rowspan="2">5.10^{-5}</td><td>0,1 & 2,5</td></tr>
<tr><td>8 MeV Fe^{3+}</td><td>0,1</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Taux de dommage</td><td>Haut flux</td><td rowspan="2">balayage</td><td>5 MeV Fe^{2+}</td><td>5.10^{-5}</td><td rowspan="2">0,5</td></tr>
<tr><td>Bas flux</td><td>8 MeV Fe^{3+}</td><td>$2,5.10^{-6}$</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Balayage du faisceau</td><td rowspan="2">Haut flux</td><td>balayage</td><td>5 MeV Fe^{2+}</td><td rowspan="2">5.10^{-5}</td><td rowspan="2">0,5</td></tr>
<tr><td>défocalisation</td><td>MeV Fe^{3+}</td></tr>
</table>

- Énergie des ions

Afin de simuler au mieux les irradiations aux neutrons, le choix de l'énergie des ions pourrait être un facteur important à prendre en compte. Tissot [13] a calculé les spectres des primaires pour les irradiations aux ions Fe pour des énergies incidentes comprises entre 1 et 20 MeV et les a comparés au spectre de neutrons du réacteur belge BR2 comme montré sur la figure 2.

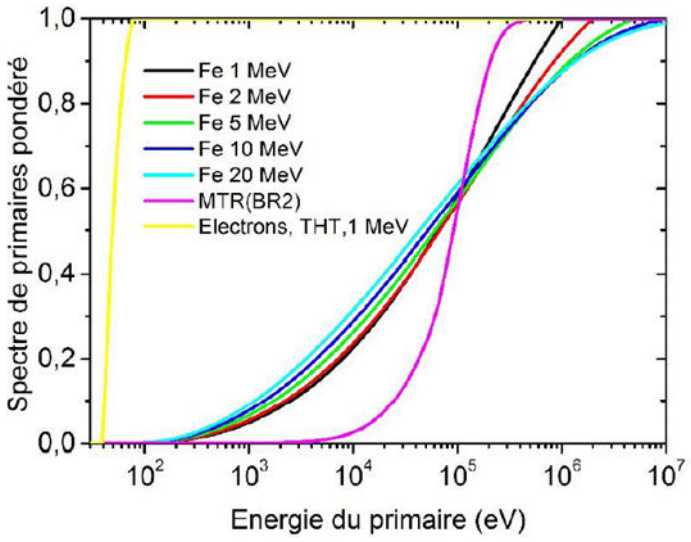


Figure 2 : Spectres de primaires normalisés engendrés par les irradiations aux électrons, ions entre 1 et 20 MeV et neutrons (réacteur BR2) [13].

Comme illustré par la figure 2, plus l'énergie des ions est faible, plus le spectre de primaires se rapproche de celui engendré par les irradiations aux neutrons. Une faible énergie des ions doit alors être prise en compte pour une étude comparative de l'évolution de la microstructure des alliages sous irradiation aux ions et aux neutrons.

- Balayage du faisceau

Dans le but d'utiliser l'irradiation aux ions comme outil d'évaluation des dommages engendrés sous irradiation, il est important de résoudre un problème clé à savoir le mode d'irradiation. Les différents modes d'irradiation utilisés sont le mode balayé [14] et le mode défocalisé [15]. Les irradiations aux ions sont généralement effectuées avec un faisceau focalisé à balayage matriciel afin d'irradier plusieurs échantillons en un seul passage et de garantir une exposition homogène sur tout l'échantillon. Les fréquences de balayage du faisceau dépendent de la conception de la ligne de faisceau. La ligne de faisceau utilisée dans le projet M4F est équipée d'un système de déviation du faisceau qui permet de balayer le faisceau avec des fréquences d'environ 1kHz en x et en y. Afin de vérifier si le balayage rapide du faisceau affecte l'évolution de la microstructure, des expériences sont réalisées avec un faisceau défocalisé. En mode défocalisé, une partie de l'échantillon est exposée au faisceau à 100% du temps d'irradiation. Cependant, la taille des échantillons est réduite à des disques de 3 mm afin d'éviter les variations de dose sur la surface l'échantillon à irradier. Cela limite à un échantillon par irradiation. Afin d'étudier l'effet du balayage du faisceau, deux différents modèles de supports d'échantillons ont été utilisés, pour une irradiation aux ions en mode balayé des échantillons de dimensions 10 x 10 x 1 mm^3 (figure 5.a) et pour une irradiation en mode défocalisé des échantillons sous forme de disque de 3 mm (figure 5.b).

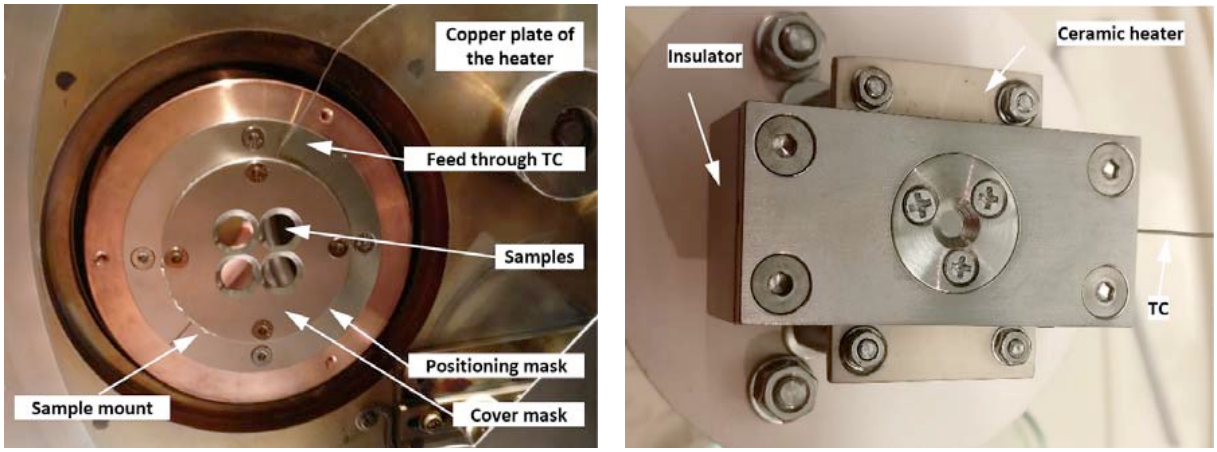


Figure 5 : Porte-échantillons pour une échantillon 10 x 10x 1 mm pour une irradiation aux ions en mode balayé (a) et une irradiation en mode défocalisé (b) (Courtesy C. Heintze).

- Dose d'irradiation

Afin d'étudier l'influence de la dose sur la microstructure, les alliages FeCr ont été irradiés pour des doses allant de 0,1 dpa à 2,5 dpa à une température de 300 °C avec une énergie de 5 MeV. Pour évaluer les problèmes de transférabilité entre les irradiations aux neutrons et aux ions, le choix d'une dose de 0,1 dpa aux ions permet de comparer l'évolution de la microstructure avec celle sous irradiation aux neutrons à cette même dose. L'irradiation aux doses 0,5 et 2,5 dpa permettent d'étudier l'influence de la dose sur l'évolution de la microstructure.

- Taux de dommage (Effet de flux)

Deux valeurs de taux de dommage ont été utilisées pour évaluer son influence sur l'évolution de la microstructure d'un alliage Fe15CrNiSiP irradié aux ions avec différentes énergies 5 ou 8 MeV. Les taux de dommage utilisés 5.10^{-5} dpa/s et $2{,}5.10^{-6}$ dpa/s ont été adaptés avec les objectifs suivants :

- Irradier en profondeur le matériau.
- La durée d'exposition du faisceau doit permettre une irradiation ininterrompue de la dose complète.
- Une différence d'un ordre de grandeur du taux de dommage pour les irradiations à fort et faible taux de dommage.

Les échantillons irradiés aux ions ont été préparés sous forme de pointe par nano-usinage FIB pour être analyser en sonde atomique (annexe).

2 Évolution de la microstructure en fonction de la dose et de la teneur en NiSiP dans les alliages Fe15Cr-X

Dans cette partie du chapitre 3, nous avons étudié le rôle des éléments de soluté Ni, Si et P sur la formation des amas d'impuretés NiSiPCr et l'influence de la dose sur la formation des amas d'impuretés et des zones de type α'. Les études ont été réalisées dans des alliages Fe15CrX (X=Ni, Si, P ou NiSiP) irradiés aux ions Fe^{2+} avec une énergie de 5 MeV à 300 °C pour des doses de 0,1 à 2,5 dpa. Seul l'alliage Fe15CrNiSiP a été irradié à 0,5 dpa.

2.1 Caractérisation avant irradiation

La caractérisation des échantillons avant irradiation est primordiale pour comprendre l'évolution de la microstructure après irradiation. Nous avons vérifié l'homogénéité de la répartition des espèces Ni, Si, P et Cr dans les alliages Fe15CrX avant irradiation par les tests statistiques décrits dans le chapitre 2 à savoir celui des premiers voisins pour les atomes de soluté Ni, Si et P et celui de Thuvander pour les atomes de Cr.
La figure 6 présente la comparaison de la variance s^2 de la répartition des atomes de Cr dans un alliage Fe15CrNiSiP avant irradiation avec celle de la distribution binomiale σ^2. Les deux courbes sont très proches l'une de l'autre. Ce qui signifie que la répartition des atomes dans le volume est proche d'une distribution aléatoire. Il n'y a ni précipitation ni ségrégation du Cr dans l'alliage Fe15CrNiSiP avant irradiation.

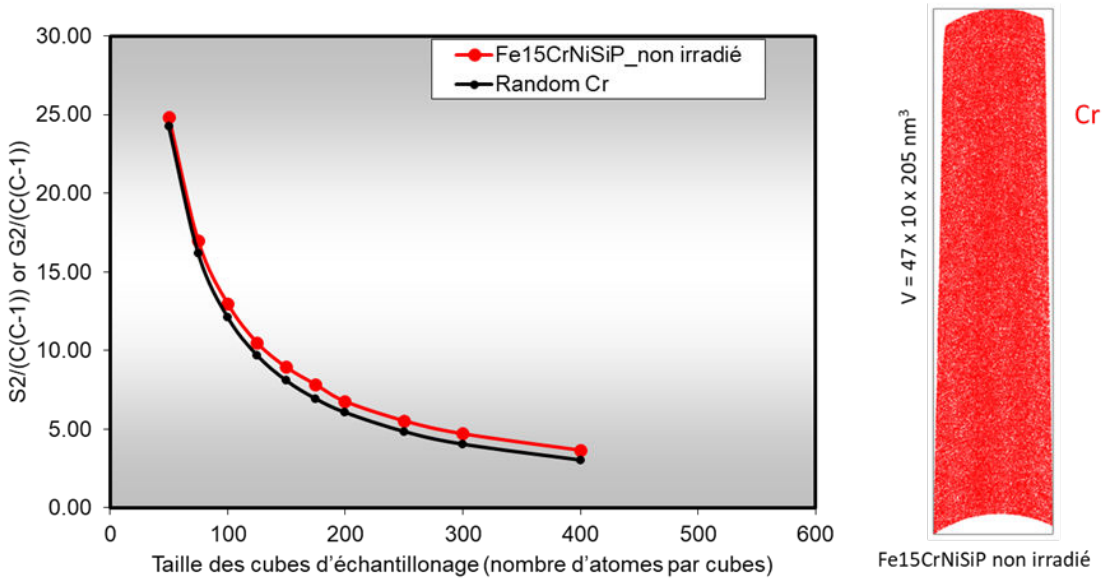


Figure 6 : Comparaison de la variance (s^2) de la répartition expérimentale des atomes de Cr d'un volume de sonde (à droite du graphe) avec celle de la distribution binomiale (σ^2) dans l'alliage Fe15CrNiSiP avant irradiation [16].

La figure 7 présente les distributions de fréquence des paires X-X premiers voisins pour le Ni, le Si et le P dans l'alliage Fe15CrNiSiP. La distance entre les atomes X dépend de la concentration en X dans le volume analysé. Plus la concentration est faible, plus la distance est

grande. Le Si a la concentration la plus élevée (0,4%at.) donc la distance moyenne entre les atomes de Si est la plus petite : le pic de la distribution est à 1 nm. La concentration en P est beaucoup plus faible (~0,05 %at.) donc la distance moyenne entre les atomes de P est plus grande que la distance entre deux atomes de Si. Le pic de la distribution des paires P-P premiers voisins est situé à 2 nm. La concentration du Ni se trouve entre celle du Si et du P. Elle est d'environ 0,1%at. mais en raison du recouvrement isotopique entre le $^{58}Fe^{2+}$ et le $^{31}P^{+}$, seul le pic $^{60}Ni^{2+}$ d'une abondance naturelle de 26% a été pris en compte pour les calculs 1NN. La concentration effective pour calculer les distributions 1NN des atomes de Ni est de 0,026 %at. Par conséquent, la distance moyenne entre les atomes de Ni dans la distribution binomiale est plus grande que celle du P. L'évaluation des premières étapes de précipitation, s'il y en a, repose sur la comparaison de la distribution expérimentale à celle théorique. La distribution aux premiers voisins des atomes de Ni, Si et P dans l'alliage Fe15CrNiSiP avant irradiation est proche de la distribution théorique. La répartition des atomes de Ni, Si et P est aléatoire. Par conséquent, l'alliage Fe15CrNiSiP ne montre aucune précipitation ni ségrégation à l'état de réception.

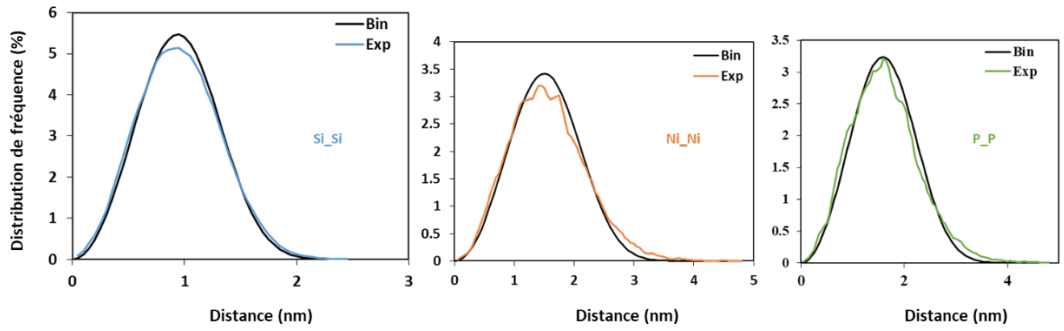


Figure 7 : Distributions de fréquences aux premiers voisins des paires de P-P, Ni-Ni et Si-Si dans l'alliage Fe15CrNiSiP avant irradiation [16].

2.2 Rôle des impuretés sur la formation des amas d'impuretés NiSiPCr (SRCs)

Afin de comprendre le rôle des éléments d'alliage Ni, Si et P sur la formation des amas d'impuretés, nous avons comparé des volumes de SAT des alliages Fe15CrX (X=Ni, Si, P) contenant uniquement un élément d'alliage Si, Ni ou P et ceux de l'alliage Fe15CrNiSiP irradiés aux ions Fe^{2+} avec une énergie de 5 MeV à 300 °C pour des doses de 0,1, 0,5 et 2,5 dpa. La figure 8 montre les distributions en 3D des atomes de Ni, Si et P dans des volumes de SAT de ces alliages aux doses 0,1 et 2,5 dpa. Les alliages Fe15CrX (X=Ni, Si, P, NiSiP) irradiés à 0,1 et 0,5 dpa (pour le Fe15CrNiSiP) ont été caractérisés par B. Gomez-Ferrer [16] dans le cadre du projet MATISSE.

A partir d'une analyse visuelle, les amas de P sont observés quelle que soit la dose. Ils sont plus visibles dans les alliages à forte dose dans les alliages Fe15Cr-P et Fe15CrNiSiP. A une dose

de 0,1 dpa quel que soit le type d'alliage, il n'y a pas de signe de formation d'amas de Ni ou de Si. A une dose de 2,5 dpa, la présence d'amas riches en Ni ou Si peut être observée dans les alliages Fe15CrX (X=Si ou Ni) et Fe15CrNiSiP mais difficile pour le Si. Ces amas riches en Ni, Si et P semblent plus visibles dans l'alliage Fe15CrNiSiP.

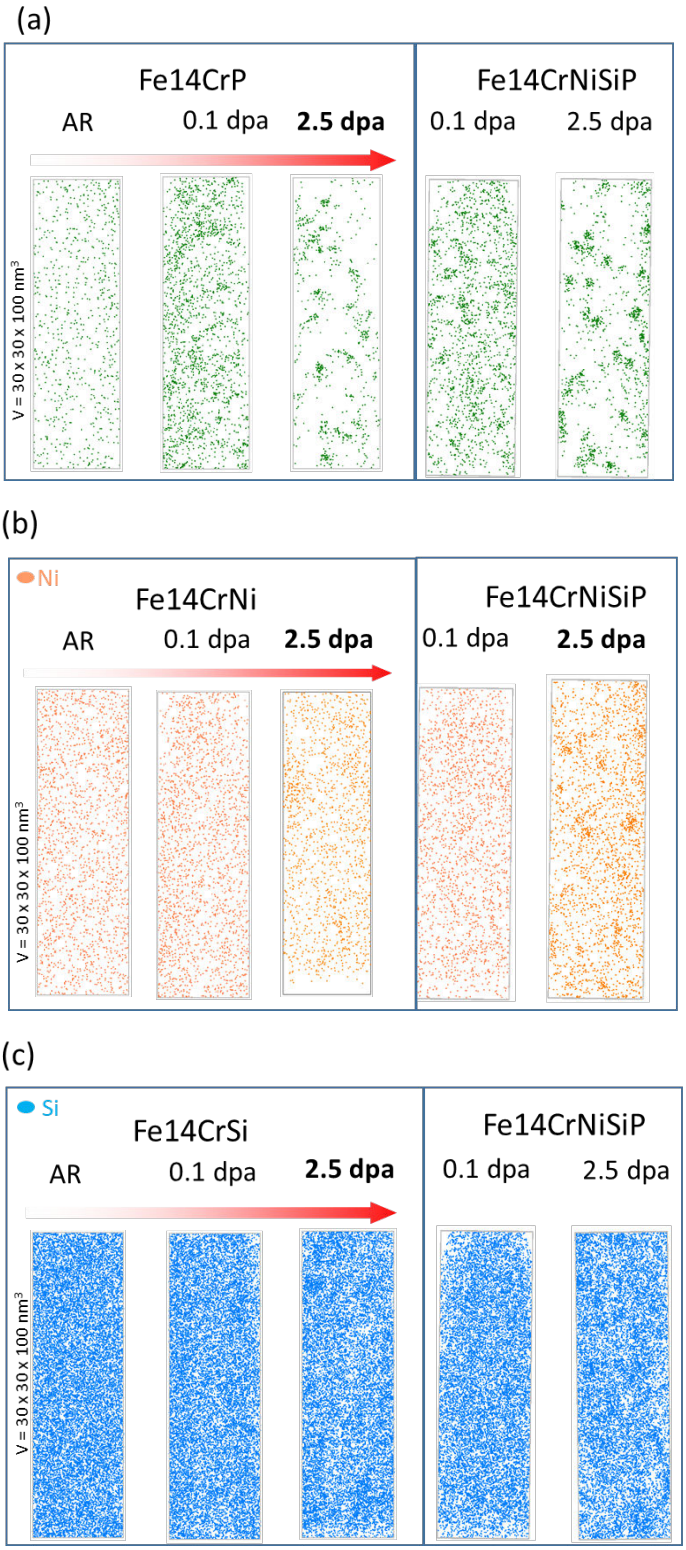


Figure 8 : Influence du Ni, Si et P sur la formation des amas riches en Ni, Si et P avec la dose

L'étude de la distribution de fréquence des paires X-X ou X-Y en premiers voisins permet de quantifier la répartition des atomes de soluté Ni, Si et P dans les volumes analysés. La figure 9 présente la comparaison de la distribution expérimentale de fréquence des paires P-P dans un alliage Fe15CrP irradié aux ions (en vert) avec la distribution aléatoire pour la même concentration de P de cet alliage (en noir). La courbe en rouge correspond à la différence entre ces deux distributions. Cette différence fait apparaître deux pics : le pic à courte distance est associé aux amas de P et celui à grande distance aux paires P-P dans la matrice. Dans la suite, les premières étapes de précipitation seront étudiées par cette méthode.

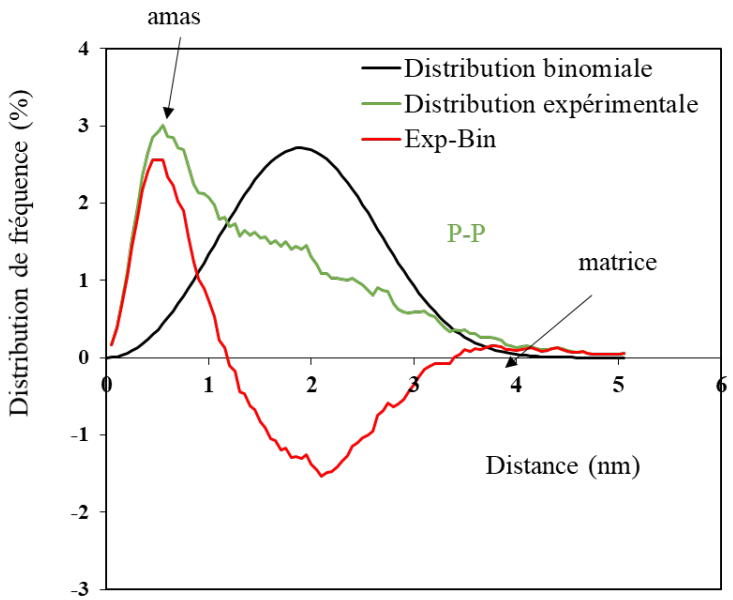


Figure 9 : Distribution expérimentale de fréquence des paires P-P premiers voisins (courbe verte) dans un alliage Fe15CrP irradié aux ions Fe^{2+} avec une énergie de 5 MeV à 2,5 dpa comparée à la distribution aléatoire pour la même concentration de P (en noir).

Les distributions de fréquence des paires X-X et X-Y des espèces Ni, Si et P dans les alliages Fe15CrX (X=Ni ou Si ou P ou NiSiP) ont été moyennées en ajoutant les distributions des différents volumes de sonde pour chaque alliage à chaque condition afin d'améliorer la statistique. Elles sont présentées sur les figures 10, 11 et 12 pour les conditions 0,1 et 2,5 dpa.

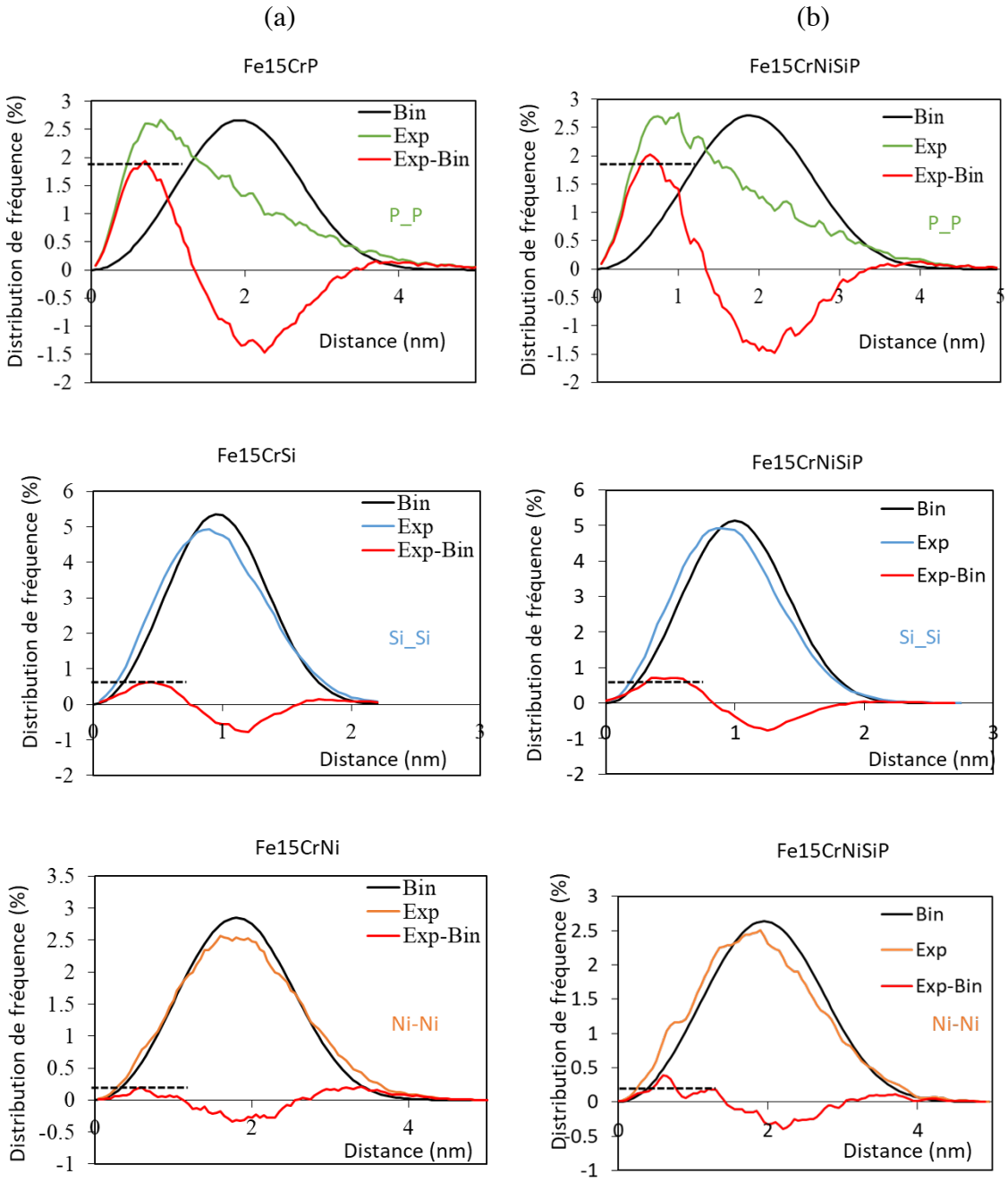


Figure 10 : Distribution de fréquences 1NN des paires X-X premiers voisins dans les alliages Fe15CrX (X=Ni, Si ou P) (a) et dans l'alliage Fe15CrNiSiP (b) après irradiation à 0,1 dpa à 300 °C. Les lignes en pointillées correspondent au maximum du pic associé aux amas dans l'alliage contenant uniquement du Ni ou Si ou P.

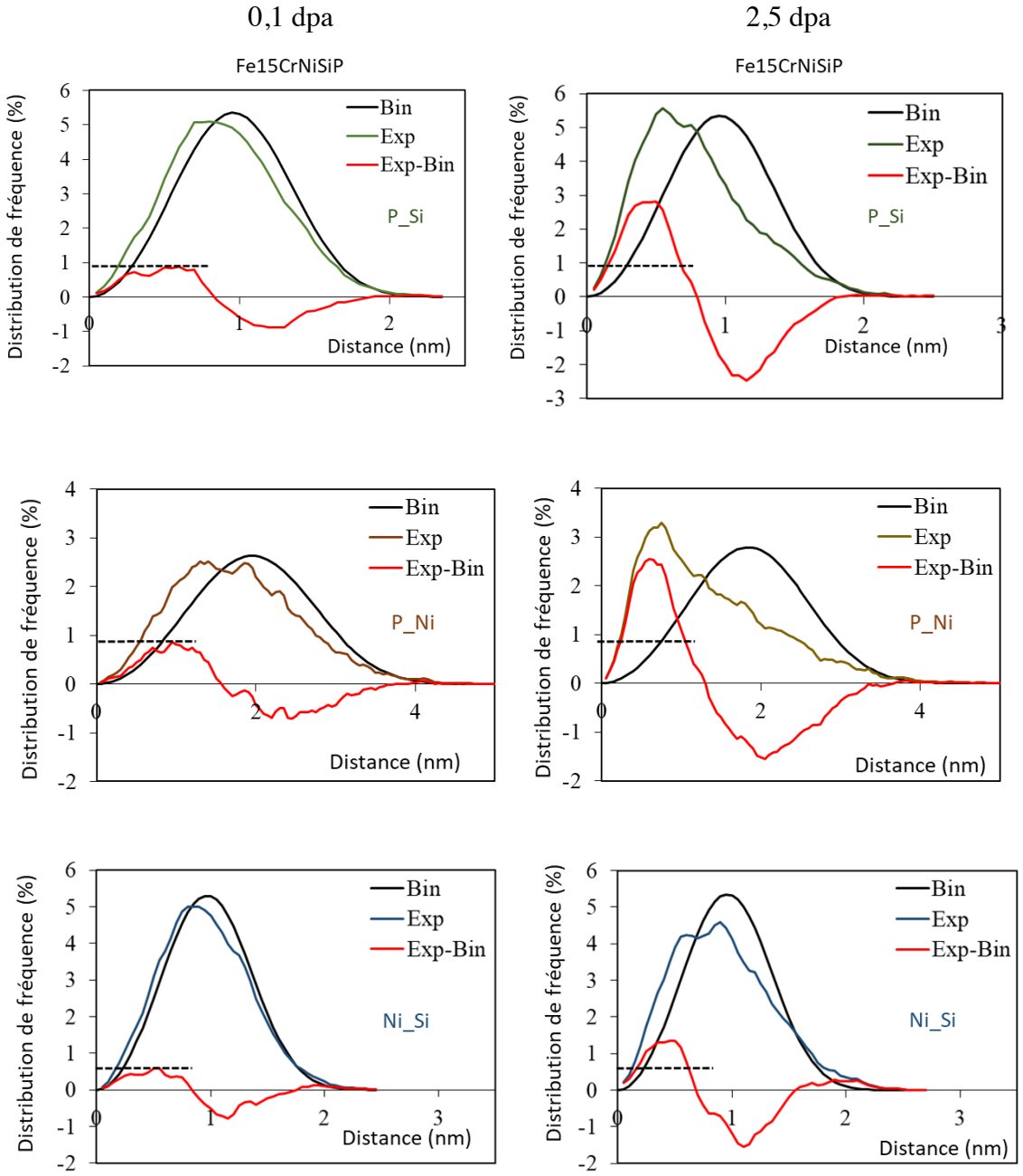


Figure 11 : Distribution de fréquences 1NN des paires X-Y premiers voisins dans l'alliage Fe15CrNiSiP après irradiation à 0,1 dpa et 2,5 dpa à 300 °C. Les lignes en pointillées correspondent au maximum du pic associé aux amas dans l'alliage irradié à 0,1 dpa.

(a) (b)

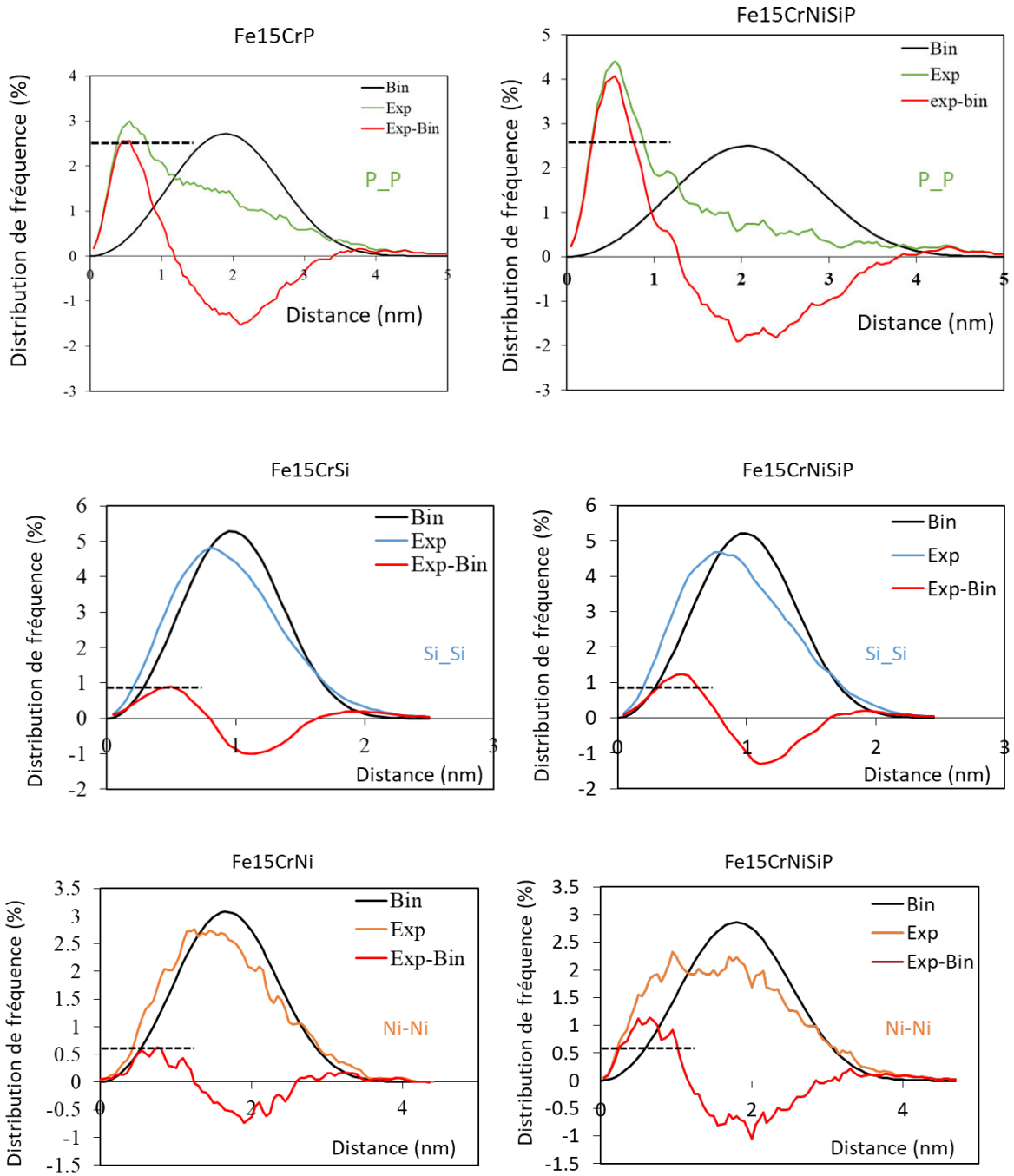


Figure 12 : Distribution de fréquence 1NN des paires X-X premiers voisins dans les alliages Fe15Cr-X (X=Ni, Si ou P) (a) et dans l'alliage Fe15Cr-NiSiP (b) après irradiation à 2,5 dpa à 300 °C. Les lignes en pointillées correspondent au maximum du pic associé aux amas dans l'alliage contenant uniquement du Ni ou Si ou P.

Les résultats montrent à 0,1 dpa la présence d'amas de P quel que soit l'alliage Fe15CrX (X =P ou NiSiP). Ce qui est en accord avec l'analyse visuelle des images 3D présentée par la figure 8. Dans les alliages Fe15CrSi et Fe15CrNiSiP, un regroupement d'atomes de Si est observé

alors qu'il n'a pas été possible d'en voir sur les images 3D. Cette tendance du Si à former des amas dans les deux alliages est observée avec le Ni mais difficile à voir sur les images 3D. Cela signifie qu'à 0,1 dpa, des amas de Ni ou de Si se forment mais trop petits pour être visibles.
La distribution de fréquence 1NN des atomes de Si autour des atomes de P montrent la présence du pic associé aux amas (figure 11). Cela montre que les atomes de P et de Si forment ensemble des amas. Dans le cas des atomes de Ni autour des atomes de P, la distribution de fréquence 1NN montre que les atomes de Ni sont plus proches des atomes de P que pour une distribution aléatoire. De la même manière, la distribution de fréquence 1NN des atomes de Si autour des atomes de Ni montrent que les deux éléments ensemble forment des amas. A une dose de 0,1 dpa, les atomes de P, Ni et Si ensemble forment des amas.

A une dose de 2,5 dpa, la figure 12 montre que la tendance à former des amas de Ni, Si et P est plus forte dans tous les alliages et cela est plus visible dans les alliages contenant les trois espèces chimiques Ni, Si et P. Comme observé à 0,1 dpa, les distributions de fréquence des atomes de Si autour des atomes de P, des atomes de Ni autour des atomes de P et des atomes de Si autour des atomes de Ni à haute dose de la figure 11 montrent une tendance beaucoup plus importante des impuretés à former ensemble des amas. Ce qui est conforme aux images 3D. Cela montre qu'il existe un effet de synergie sur la ségrégation des impuretés.

Cependant, une pollution en C est observée après irradiation dans les alliages étudiés. On sait que la contamination en carbone est fréquente lors des irradiations mais elle pourrait aussi provenir de la préparation des pointes de sonde atomique par FIB. Plusieurs doctorants ont mesuré la contamination en C sur une variété de matériaux. Ils estiment que la contamination en C est d'environ 0,05%at dans les matériaux étudiés et dépend du matériau, de l'énergie des ions lors de la préparation de la pointe mais aussi de l'orientation cristallographique de la pointe. La quantité de carbone mesurée dans les échantillons analysés montre une concentration supérieure à celle induite lors de la préparation des pointes. Le tableau 3 présente les concentrations de carbone présentes dans les différents alliages Fe15CrX avant et après irradiation aux ions Fe^{2+} à 2,5 dpa.

Tableau 3 : Teneur en C (% at.) dans les alliages Fe15CrX (X = Ni, Si, P ou NiSiP) avant et après irradiation aux ions Fe^{2+} à 5MeV à 2,5 dpa.

Dose (dpa)	Mode de préparation	Fe15CrNi	Fe15CrSi	Fe15Cr-P	Fe15Cr-NiSiP
0	Électropies	0,010 ± 0,009	0,006 ± 0,020	0,0020 ± 0,0003	0,01 ± 0,01
2,5	FIB	0,11 ± 0,04	0,15 ± 0,04	0,07 ± 0,07	0,26 ± 0.04

L'irradiation pollue les échantillons en C et la concentration de C dans les alliages augmente avec la dose. A 2,5 dpa, des amas de C observés sont associés aux atomes de Ni et de Si dans les alliages Fe15CrNi et Fe15CrSi (figure 13.a).

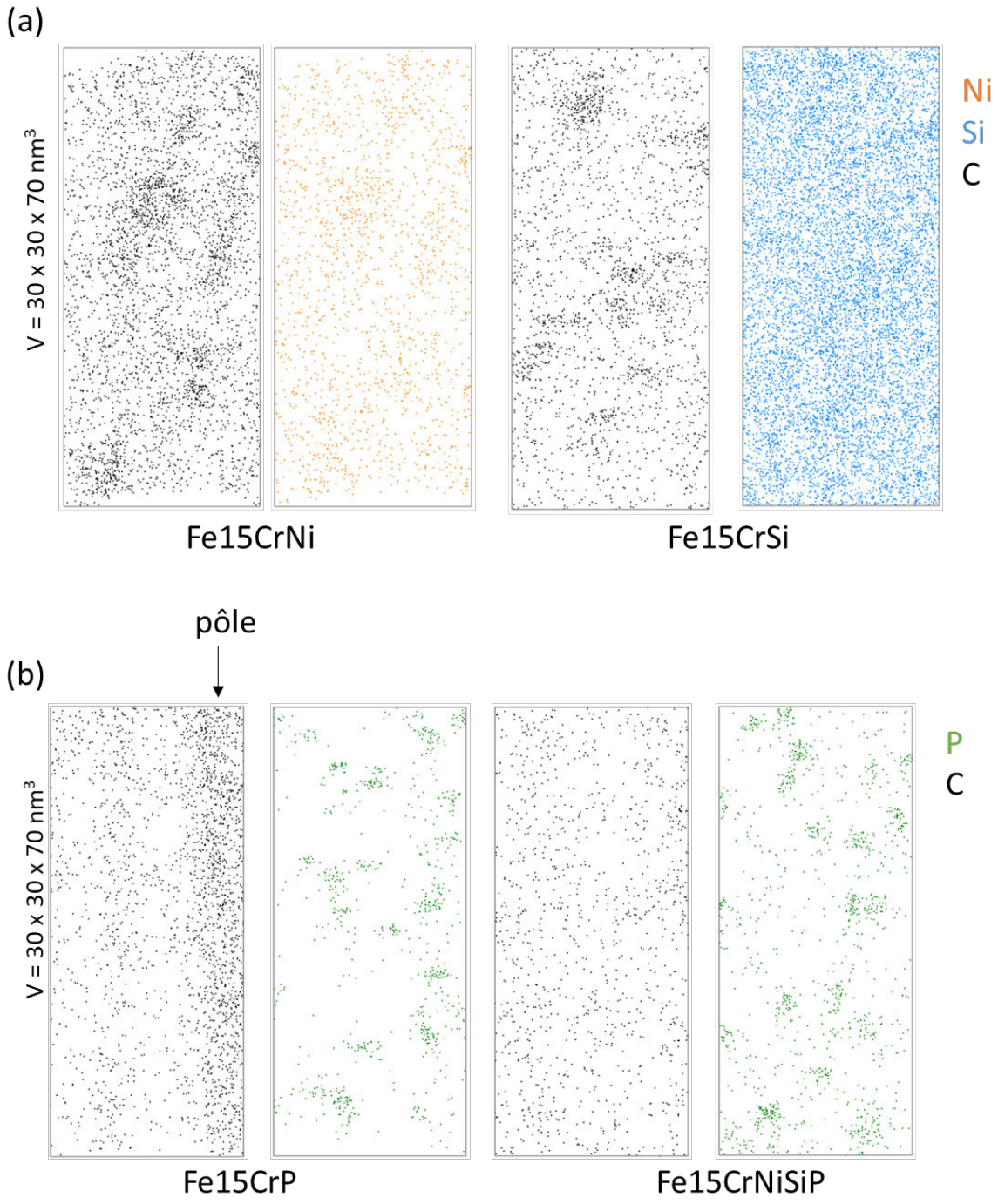


Figure 13 : Distribution en 3D des atomes de C, Ni et Si dans les alliages FeCrX (X=Ni ou Si) (a) et des atomes de C et P (b) dans les alliages FeCrX (X=P ou NiSiP) irradiés aux ions à 2,5 dpa.

Nous remarquons qu'en présence de P, aucun cluster de C n'est observé dans les alliages irradiés aux ions et qu'une quantité importante de C se retrouve sur les pôles cristallographiques comme le montre la figure 13.b.

2.3 Influence de la dose sur la formation des amas d'impuretés NiSiPCr

Les images 3D de la figure 8 et les distributions de fréquences montrent que les amas d'impuretés sont présents dans alliages Fe15CrX quelle que soit la dose. Ils sont plus visibles à plus haute dose. Pour une dose de 2,5 dpa, des amas et des boucles de dislocations riches en impuretés sont observés dans l'alliage Fe15CrNiSiP comme le montre la figure 14.

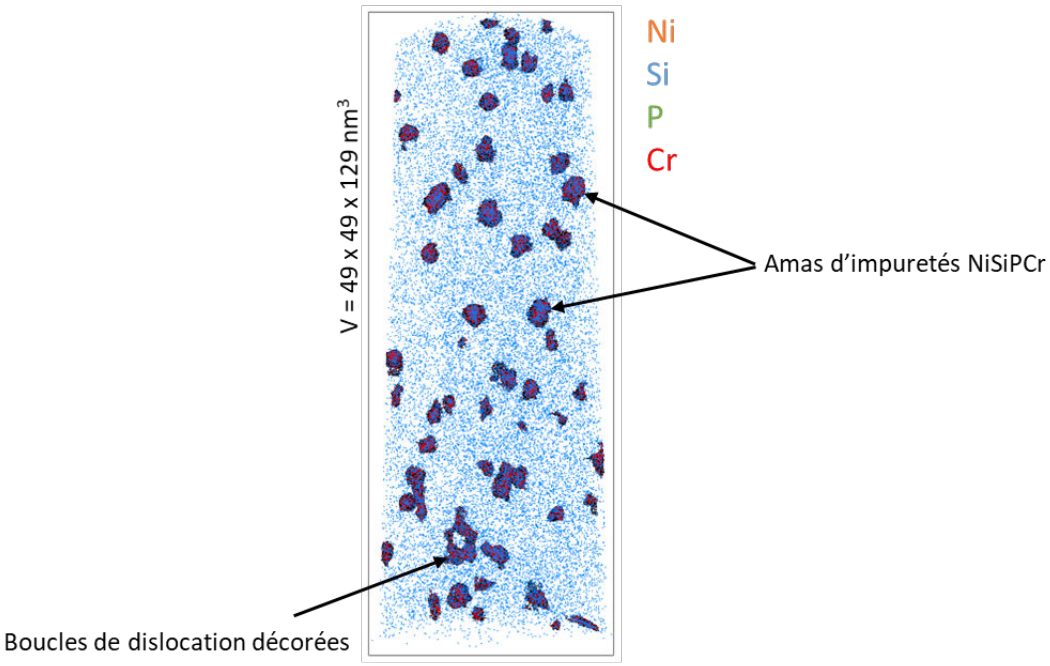


Figure 14 : Amas d'impuretés et boucles de dislocation décorées dans l'alliage Fe15CrNiSiP irradié aux ions à 2,5 dpa.

Le tableau 4 présente les caractéristiques des amas d'impuretés et des boucles de dislocation riches en Ni, Si, P et Cr dans l'alliage Fe15CrNiSiP après irradiation aux ions à 2,5 dpa.

Tableau 4 : Caractéristiques des amas d'impuretés et des boucles de dislocation décorées en NiSiPCr dans l'alliage Fe15CrNiSiP irradié aux ions Fe^{2+} à 5 MeV à 2,5 dpa à 300 °C

Types d'objets	%at. Cr	%at. Ni	%at. Si	%at. P	%at. C	Densité (10^{23} m^{-3})	Rayon (nm)
NiSiPCr	18,4 ± 0,4	3,0 ± 0,2	2,7 ± 0,2	2,7 ± 0,2	0,54 ± 0,08	3.5 ± 0.3	1.6 ± 0.6
Boucles	17,8 ± 0,6	2,5 ± 0,2	2,5 ± 0,2	2,2 ± 0,2	0,75 ± 0,13	1.4 ± 0.2	2.8 ± 0.7

La densité des boucles décorées est inférieure à celle des amas d'impuretés tandis que l'inverse est noté au niveau de la taille mais la composition des boucles décorées est très proche de celles des amas d'impuretés. Il semble donc que les amas d'impuretés sont de petites boucles de dislocation décorées dans cet alliage. Le tableau 5 présente l'évolution des caractéristiques des amas d'impuretés et boucles décorées dans l'alliage Fe15CrNiSiP irradié aux ions Fe^{2+} avec la dose.

Tableau 5 : Caractéristiques des amas d'impuretés et boucles de dislocation décorées en NiSiPCr dans l'alliage Fe15CrNiSiP irradié aux ions Fe^{2+} à 5 MeV à 0,1, 0,5 ou 2,5 dpa à 300 °C

Dose d'irradiation (dpa)	%at. Cr	%at. Ni	%at. Si	%at. P	Densité (10^{23} m^{-3})	Rayon (nm)
0.1[16]	17.0 ± 3.0	1.1 ± 0.8	0.8 ± 0.9	7.0 ± 2.0	3.0 ± 0.9	0.8 ± 0.2
0.5[16]	17.0 ± 1.3	2.7 ± 0.6	4.0 ± 1.1	2.8 ± 1.3	6.4 ± 1.9	1.1 ± 0.3
2.5	18.1 ± 0.3	2.8 ± 0.4	3.3 ± 0.2	2.5 ± 0.2	4.9 ± 0.4	1.7 ± 0.5

Rappelons qu'à faible dose, seuls les amas de P sont visibles sur les images 3D et qu'à plus haute dose des amas riches en Ni, Si et P sont observés dans l'alliage Fe15CrNiSiP. C'est pour cela que nous avons réalisé l'iso-position sur du P à 0,1 dpa et sur du NiSiP pour les irradiations à 0,5 et 2,5 dpa.

On observe au regard des incertitudes de mesure un enrichissement progressif en Ni, Si et Cr et une diminution de la concentration en P des amas d'impuretés et boucles de dislocation jusqu'à une dose de 0,5 dpa. La densité et la taille des amas d'impuretés et boucles de dislocation augmentent. La densité des amas et boucles est légèrement supérieure à celle observée à 2,5 dpa mais au regard des incertitudes cela ne semble pas être significatif. La taille des amas et boucles augmente avec la dose. L'enrichissement des amas et boucles en Ni et Cr est encore observé à plus haute dose. La concentration en P des amas et boucles a tendance à diminuer avec la dose.

2.4 Influence de la dose sur la formation des zones riches en Cr ou zones de type α'

L'évolution des zones riches en Cr a été étudiée en fonction de la dose sur des alliages Fe15CrX (X=Ni, Si, P ou NiSiP) irradiés aux ions Fe^{2+} pour des doses de 0,1, 0,5 et 2,5 dpa. La figure 15 montre les distributions en 3D des atomes de Cr dans l'alliage Fe15CrNiSiP irradié à différentes doses.

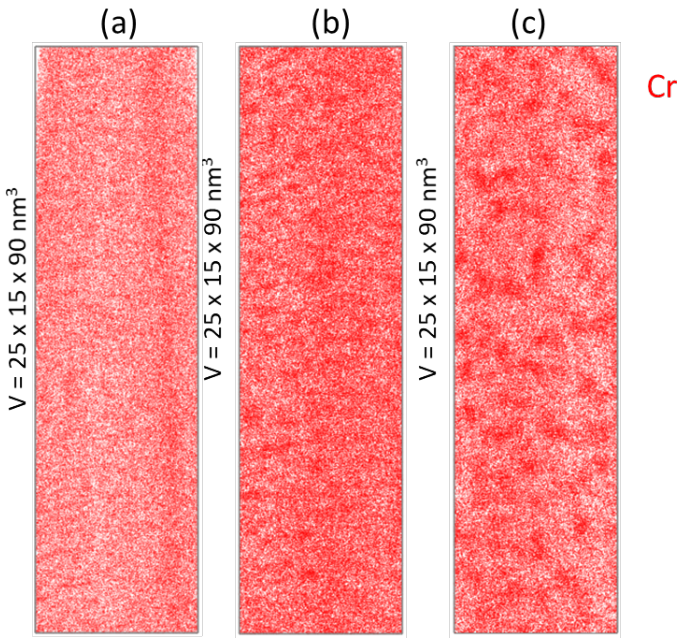


Figure 15 : Distribution en 3D des atomes de Cr dans l'alliage Fe15CrNiSiP irradié aux ions Fe à 0,1 dpa (a), 0,5 dpa (b) et 2,5 dpa (c) avec une énergie de 5 MeV.

A faible dose, on ne voit pas de zones riches en Cr sur les images 3D. Pour une dose de 0,5 dpa, les zones riches en Cr sont visibles. Cela est aussi observé à 2,5 dpa avec des zones plus denses et plus grandes.

Pour déterminer les caractéristiques des zones riches en Cr observées sur les images 3D, le filtre iso-position a été utilisé. La composition de ces zones a été mesurée pour chaque dose à l'aide d'un profil d'érosion au cœur des zones. Le tableau 6 présente l'évolution des caractéristiques des zones de type α' pour des doses supérieures à 0,5 dpa.

Tableau 6 : Caractéristiques des zones riches en Cr dans l'alliage Fe15CrNiSiP irradié aux ions Fe^{2+} à 5 MeV pour des doses de 0,5 et 2,5 dpa à 300 °C

Dose d'irradiation (dpa)	Cr (%at.)	Densité (10^{24} m^{-3})	Rayon (nm)
0.5	38.7 ± 1.6	2.1 ± 0.6	1.1 ± 0.2
2.5	43.5 ± 0.4	4.6 ± 0.1	1.6 ± 0.4

La concentration en Cr des zones observées évolue faiblement avec la dose. La densité et la taille des particules augmente avec la dose. La densité des zones riches en Cr est deux fois plus importante à 2,5 dpa.

3 Influence de l'énergie des ions sur l'évolution microstructurale des alliages FeCr

Pour étudier l'influence de l'énergie des ions sur l'évolution de la microstructure des alliages FeCr, nous nous sommes intéressés à des alliages Fe15CrNiSiP et Fe9CrNiSiP contenant des concentrations d'impuretés quasiment identiques. L'alliage Fe9CrNiSiP est irradié aux ions Fe^{3+} à 8 MeV à 0,1 dpa et celui du Fe15CrNiSiP aux ions Fe^{2+} à 5 MeV pour des doses de 0,1 dpa et 2,5 dpa et à 8 MeV pour une dose de 2,5 dpa. Cependant, l'utilisation des deux alliages est due au fait qu'à faible dose, nous n'avons pas un même alliage irradié aux ions avec différentes énergies 5 ou 8 MeV. Une étude comparative de l'effet de l'énergie des ions sur la microstructure est donc faite sur les deux alliages Fe15CrNiSiP et Fe9CrNiSiP à faible dose et uniquement sur l'alliage Fe15CrNiSiP à plus haute dose.

3.1 Influence de l'énergie des ions sur la formation des amas de Ni, Si, P et Cr

Les distributions 3D des atomes de Ni, Si, P et Cr après irradiation aux ions avec des énergies de 5 MeV d'un alliage Fe15CrNiSiP et 8 MeV d'un alliage Fe9CrNiSiP sont illustrées par la figure 16.

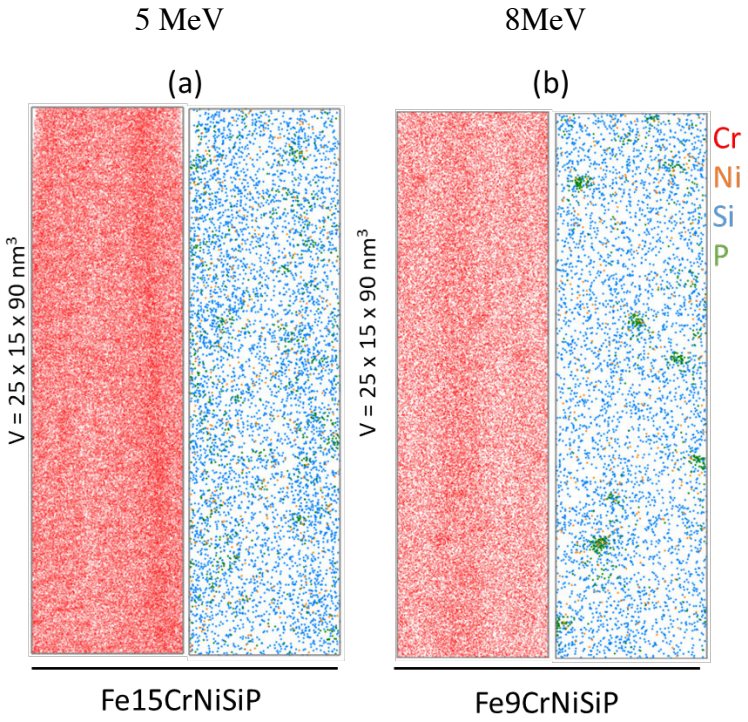


Figure 16: Distribution en 3D des atomes Ni, Si, P et Cr dans les alliages Fe15CrNiSiP (a) et Fe9CrNiSiP (b) irradiés respectivement aux ions $Fe^{2+/3+}$ à 0,1 dpa avec des énergies de 5 et 8 MeV.

Les résultats de l'alliage Fe15CrNiSiP irradié à 5 MeV montrent des amas d'impuretés très diffus. Des amas d'impuretés sont aussi observés dans l'alliage Fe9CrNiSiP après irradiation à 8 MeV. Dans cet alliage, on observe aussi des zones riches en Cr. Ces zones observées correspondent aux atomes de Cr des amas d'impuretés. Les caractéristiques des amas d'impuretés dans les alliages Fe15CrNiSiP et Fe9CrNiSiP sont présentées dans le tableau 7.

Tableau 7 : Caractéristiques des amas d'impuretés NiSiPCr dans les alliages Fe15CrNiSiP irradié aux ions Fe^{2+} à 5 MeV et Fe9CrNiSiP irradié aux ions Fe^{3+} à 8 MeV pour une dose de 0,1 dpa à 300 °C

Alliages et Énergies des ions	%at. Cr	%at. Ni	%at. Si	%at. P	Densité (10^{23} m^{-3})	Rayon (nm)
Fe15CrNiSiP 5 MeV [16]	17,0 ± 3,0	1,1 ± 0,8	0,8 ± 0,9	7,0 ± 2,0	3,0 ± 0,9	0,8 ± 0,2
Fe9CrNiSiP 8 MeV	14.8 ± 0.3	1,3 ± 0,5	1,7 ± 0,9	7,0 ± 0,5	3,1 ± 0,4	1,5 ± 0,2

La composition des amas d'impuretés et leur densité sont à peu près identiques dans les deux alliages. Les amas d'impuretés dans l'alliage Fe15CrNiSiP après irradiation aux ions à 5 MeV sont plus petits que ceux observés dans l'alliage Fe9CrNiSiP irradié à 8 MeV. A plus haute dose, les résultats obtenus après irradiation aux ions avec des énergies de 5 ou 8 MeV d'un alliage Fe15CrNiSiP montrent la présence d'amas et de boucles de dislocation riches en impuretés comme montré sur la figure 17.

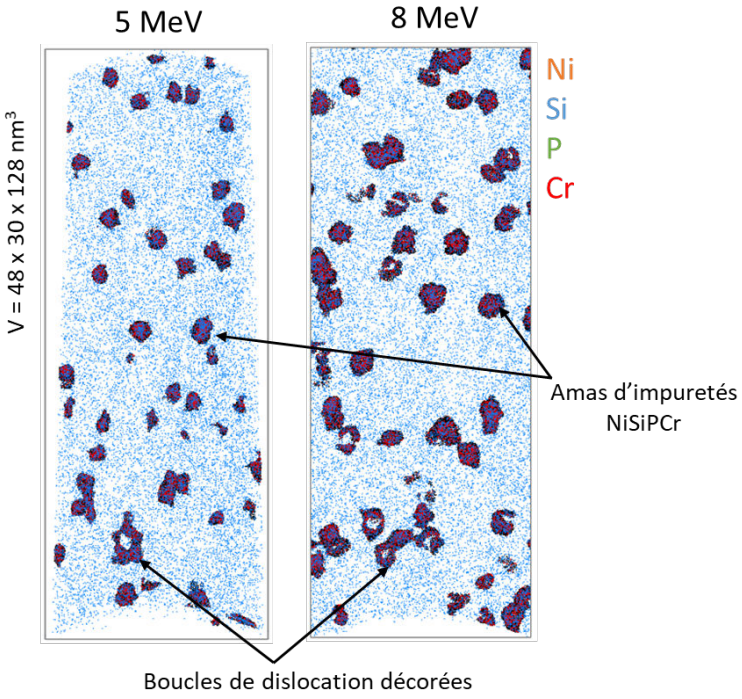


Figure 17: Distribution en 3D des atomes de Ni, Si, P et Cr dans un alliage Fe15Cr irradié aux ions Fe^{2+} à 5 ou 8 MeV à 300°C pour une dose de 2,5 dpa. Les zones riches en impuretés contiennent au moins 3%at. de Ni+Si+P.

Le tableau 8 présente les caractéristiques des amas d'impuretés et des boucles de dislocation enrichies en Ni, Si, P et Cr dans l'alliage Fe15Cr-NiSiP dans les deux cas.

Tableau 8 : Caractéristiques des amas et boucles de dislocation riches en NiSiPCr dans l'alliage Fe15Cr-NiSiP irradié aux ions Fe^{2+} à 5 MeV ou 8 MeV à 2,5 dpa à 300 °C.

Types de particules	Énergies des ions	Cr (%at.)	Ni (%at.)	Si (%at.)	P (%at.)	C (%at.)	Densité (10^{23} m^{-3})	Rayon (nm)
NiSiPCr	5 MeV	18,4 ± 0,4	3,0 ± 0,2	2,7 ± 0,2	2,7 ± 0,2	0,54 ± 0,08	3,5 ± 0,3	1,6 ± 0,6
	8 MeV	17,8 ± 0,3	3,0 ± 0,1	2,7 ± 0,1	2,6 ± 0,1	0,7 ± 0,07	1,9 ± 0,6	1,9 ± 0,5
Boucles	5 MeV	17,8 ± 0,6	2,5 ± 0,2	2,5 ± 0,2	2,2 ± 0,2	0,75 ± 0,13	1,4 ± 0,2	2,8 ± 0,7
	8 MeV	17,8 ± 0,3	3,0 ± 0,1	3,2 ± 0,1	2,5 ± 0,1	1,17 ± 0,09	2,5 ± 0,9	3,4 ± 0,5

La composition en Ni, Si, P et Cr des amas est quasiment égale aux incertitudes de mesure près dans les deux irradiations. Ces amas présentent un enrichissement en C dans le cas de l'irradiation à 8 MeV alors que la concentration moyenne en C mesurée dans l'alliage irradié à 8 MeV est identique à celle observée à 5 MeV. Nous observons qu'à 8 MeV, la densité des amas diminue et la taille augmente tandis que celles des boucles, la densité et la taille augmentent avec l'énergie des ions. Cela signifie que l'augmentation de l'énergie des ions accélère la croissance des amas et boucles. Les boucles de dislocation décorées montrent peu de différences de composition au regard des incertitudes de mesure près dans les deux cas. La composition de ces boucles de dislocation est très proche de celle des amas. La densité des boucles de dislocation est supérieure dans le cas de l'irradiation à 8 MeV. Le tableau 9 présente les caractéristiques des amas d'impuretés et des boucles de dislocation dans l'alliage Fe15CrNiSiP irradié aux ions Fe avec des énergies de 5 ou 8 MeV à 2,5 dpa.

Tableau 9 : Caractéristiques des amas et boucles de dislocation riches en NiSiPCr dans l'alliage Fe15Cr-NiSiP irradié aux ions Fe^{2+} à 5 MeV ou 8 MeV à 2,5 dpa à 300 °C

Énergies des ions	%at. Cr	%at. Ni	%at. Si	%at. P	%at. C	Densité (10^{23} m^{-3})
5 MeV	18.1 ± 0.3	2.8 ± 0.4	3.3 ± 0.2	2.5 ± 0.2	0.56 ± 0.06	4.9 ± 0.4
8 MeV	18.4 ± 0.3	3.2 ± 0.1	2.9 ± 0.1	2.8 ± 0.1	0.99 ± 0.06	4.4 ± 0.2

Dans les deux cas, la composition des amas et boucles de dislocation décorées est quasiment identique. Les amas et boucles sont plus riches en C dans le cas de l'irradiation à 8 MeV. La densité des amas et boucles de dislocation est identique à 8 MeV. Cela confirme que les amas et les boucles sont de même nature.

3.2 Influence de l'énergie des ions sur la formation des zones riches en Cr

Rappelons qu'à faible dose, des zones riches en Cr observées dans l'alliage Fe9CrNiSiP correspondent aux atomes de Cr des amas d'impuretés et que dans l'alliage Fe15CrNiSiP irradié à 5 MeV on ne voit pas clairement de zones riches en Cr sur les images 3D. L'alliage Fe15CrNiSiP irradié aux ions Fe^{2+} pour une dose de 2,5 montrent la présence de zones riches en Cr hors des amas d'impuretés. Nous avons donc comparé les distributions des atomes de Cr dans cet alliage avec celles de l'alliage irradié aux ions Fe^{3+} avec une énergie de 8 MeV comme montré sur la figure 18.

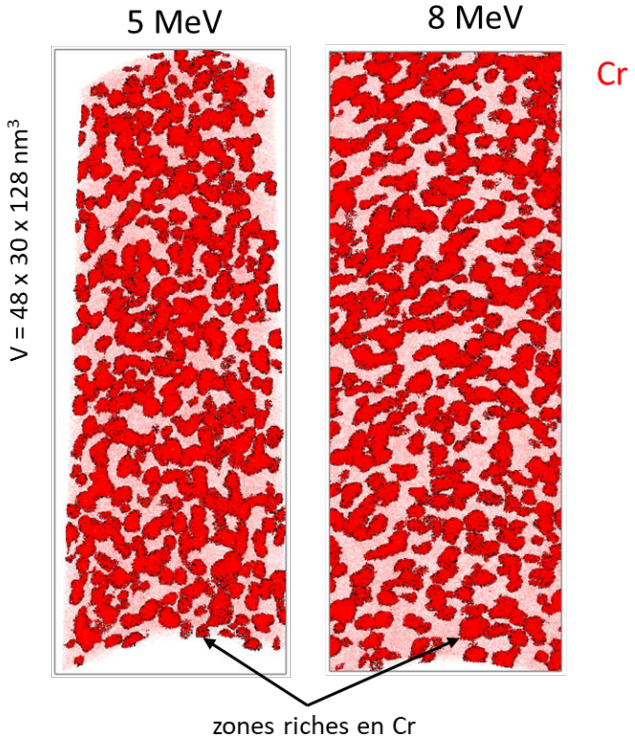


Figure 18: Distribution en 3D des atomes de Cr dans un alliage Fe15CrNiSiP irradié aux ions Fe^{2+} à 5 ou 8 MeV à 300°C pour une dose de 2,5 dpa. Les zones riches en Cr contiennent au moins 21% at. Cr.

Le tableau 10 présente les caractéristiques des zones riches en Cr de l'alliage Fe15CrNiSiP irradié dans les deux conditions (5 MeV ou 8 MeV).

Tableau 10 : Caractéristiques des zones riches en Cr dans l'alliage Fe15CrNiSiP irradié aux ions Fe^{2+} à 5 MeV ou 8 MeV à 2,5 dpa à 300 °C

Conditions d'irradiation	Cr (%at.)	C (%at.)	Densité (10^{24} m^{-3})	Rayon (nm)
5 MeV	43.5 ± 0.4	0.09 ± 0.09	4.6 ± 0.1	1.6 ± 0.4
8 MeV	46.7 ± 0.2	0.15 ± 0.02	3.5 ± 0.1	1.7 ± 0.5

Au regard des incertitudes, la composition en Cr des zones de type α' et leur taille sont quasiment identiques dans les deux cas. On observe un enrichissement en C des zones de type α' dans le cas de l'irradiation à 8 MeV. La densité des zones riches en Cr après irradiation à 5 MeV est légèrement supérieure à celle observée après irradiation à 8 MeV. Mais cette différence n'est pas très significative. Cela signifie que l'énergie des ions n'a pas un fort impact sur la formation des zones de type α'.

4 Influence du taux de dommage sur l'évolution de la microstructure

L'alliage Fe15CrNiSiP a été irradié par des ions Fe^{2+} d'une énergie de 5 MeV à fort taux de dommage 5.10^{-5} dpa/s et par des ions Fe^{3+} d'une énergie de 8 MeV à faible taux de dommage $2{,}5.10^{-6}$ dpa/s soit 20 fois moins qu'à fort taux de dommage. Il est important de garder en tête que l'étude de l'influence du taux de dommage sera biaisée par le fait que l'énergie des ions est différente. Les distributions 3D des atomes de Cr, Ni, Si et P montrent la présence des amas d'impuretés et des zones de type α' dans cet alliage. Le filtre iso-position permet de détecter les zones de type α' et les amas d'impuretés comme illustré sur la figure 19.

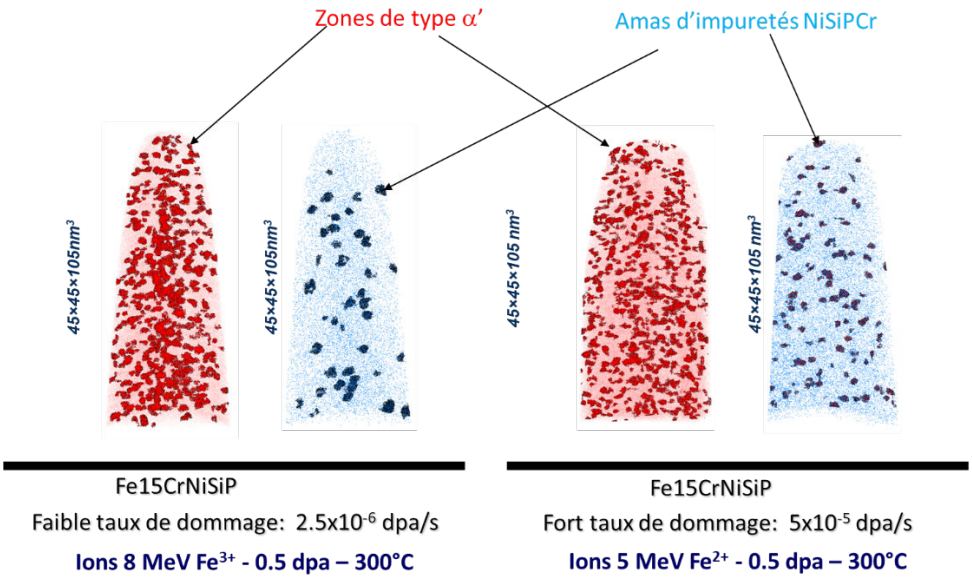


Figure 19 : Distribution en 3D des atomes de Ni, Si, P et Cr dans un alliage Fe15CrNiSiP après irradiation aux ions Fe^{2+} à 5 MeV à fort taux de dommage (~5.10^{-5} dpa/s) ou 8 MeV à faible taux de dommage (~$2{,}5.10^{-6}$ dpa/s) pour une dose de 0,5 dpa à 300 °C. Les zones riches en Cr contiennent au moins 21% at. Cr et les zones riches en impuretés contiennent au moins 3%at. de Ni+Si+P.

L'objectif de cette étude est de comparer les caractéristiques des amas d'impuretés et des zones de type α'afin d'étudier l'influence du taux de dommage sur leur formation.

4.1 Influence du taux de dommage sur la formation des amas riches en impuretés

Comme vus précédemment, les amas d'impuretés et les boucles de dislocation sont de même nature. Nous avons donc comparé les caractéristiques des amas et boucles de dislocation dans l'alliage Fe15CrNiSiP à fort et faible taux de dommage. Le tableau 11 montre les caractéristiques des amas d'impuretés et boucles décorées dans l'alliage Fe15CrNiSiP après irradiation aux ions Fe^{2+} à 5 MeV à fort taux de dommage et à faible taux de dommage pour une dose de 0,5 dpa.

Tableau 11 : Caractéristiques des amas et boucles de dislocation riches en NiSiPCr dans l'alliage Fe15CrNiSiP après irradiation aux ions Fe^{2+} à 5 MeV à fort taux de dommage (~5.10^{-5} dpa/s) ou aux ions Fe^{3+} à 8 MeV à faible taux de dommage (~$2{,}5.10^{-6}$ dpa/s) pour une dose de 0,5 dpa à 300 °C

Conditions d'irradiation	Cr (%at.)	Ni (%at.)	Si (%at.)	P (%at.)	C (%at.)	Densité (10^{23} m^{-3})	Rayon (nm)
5.10^{-5} dpa/s _5 MeV [16]	17.0 ± 1.3	2.7 ± 0.6	4.0 ± 1.1	2.8 ± 1.3	0.10 ± 0.05	6.4 ± 1.9	1.1 ± 0.3
$2{,}5.10^{-6}$ dpa/s _8 MeV	18.6 ± 0.6	2.4 ± 0.2	1.5 ± 0.3	2.7 ± 0.3	0.72 ± 0.45	4.6 ± 0.4	1.6 ± 0.4

En termes de composition, la concentration en Si est quasiment trois fois plus importante à fort taux de dommage et la concentration en Cr, Ni et P des amas et boucles observés est quasiment similaire dans les deux cas d'irradiation. Les amas et boucles sont plus riches en C dans l'alliage Fe15CrNiSiP irradié à 8 MeV à faible taux de dommage. La densité des amas et boucles est légèrement supérieure à 5 MeV mais au regard des incertitudes cela ne semble pas être significatif. La taille des amas et boucles est plus petite dans l'alliage Fe15CrNiSiP irradié aux ions Fe à 5 MeV pour un taux de dommage de 5.10^{-5} dpa/s que celle observée dans l'alliage Fe15CrNiSiP irradié aux ions à 8 MeV pour un taux de dommage de $2{,}5.10^{-6}$ dpa/s. Ce résultat est identique à celui observé avec la différence d'énergie. Le tableau 12 montre les caractéristiques des amas d'impuretés et des boucles de dislocation décorées en NiSiPCr dans l'alliage Fe15CrNiSiP irradié à faible taux de dommage pour une dose de 0,5 dpa.

Tableau 12: Caractéristiques des amas d'impuretés et des boucles de dislocation dans l'alliage Fe15CrNiSiP après irradiation aux ions Fe^{2+} à 8 MeV à faible taux de dommage ~2.10^{-5} dpa/s pour une dose de 0,5 dpa à 300 °C

Types de particules	Cr (%at.)	Ni (%at.)	Si (%at.)	P (%at.)	C (%at.)	Densité (10^{23} m^{-3})	Rayon (nm)
NiSiPCr	17.62 ± 0.5	2.3 ± 0.3	2.5 ± 0.3	2.7 ± 0.5	0.54 ± 0.13	2.6 ± 0.3	1.4 ± 0.4
Boucles	18.6 ± 0.6	2.3 ± 0.2	2.5 ± 0.2	2.2 ± 0.2	1.2 ± 0.5	2.0 ± 0.3	1.7 ± 0.5

La composition en Ni, Si, P et Cr des amas est quasi-similaire à celle des boucles de dislocation au regard des incertitudes de mesure. On observe un enrichissement en C dans les amas et boucles mais plus dans les boucles. La densité des amas est identique à celle des boucles de dislocation tandis que la taille est légèrement inférieure. Rappelons que dans l'alliage Fe15CrNiSiP irradié à la même énergie à fort taux de dommage pour une dose de 2,5 dpa, la densité des boucles est supérieure à celle des amas. Cela signifie que le taux de dommage influence la formation des amas et boucles décorées.

4.2 Influence du taux de dommage sur la formation des zones de type α'

Le tableau 13 présente les différentes caractéristiques des zones de type α' observées dans l'alliage Fe15Cr NiSiP irradié aux ions avec des énergies de 5 ou 8 MeV avec différents taux de dommage 5.10^{-5} dpa/s et $2{,}5.10^{-6}$ dpa/s à 0,5 dpa.

Tableau 13 : Caractéristiques des zones riches en Cr dans l'alliage Fe15CrNiSiP irradié aux ions Fe^{2+} à 5 MeV à fort taux de dommage 5.10^{-5} dpa/s ou 8 MeV à faible taux de dommage $2{,}5.10^{-6}$ dpa/s pour une dose de 0,5 dpa à 300 °C.

Conditions d'irradiation	Cr (%at.)	Densité (10^{24} m^{-3})	Rayon (nm)
5.10^{-5} dpa/s _5 MeV	38.7 ± 1.6	2.1 ± 0.6	1.1 ± 0.2
$2{,}5.10^{-6}$ dpa/s_ 8 MeV	42.8 ± 2.8	5.5 ± 1.1	1.2 ± 0.3

Au regard des incertitudes de mesure, la concentration en Cr et la taille des zones riches en Cr sont similaires dans les deux conditions. La densité des zones de type α' est 2,5 fois plus importante à faible taux de dommage dans l'alliage Fe15CrNiSiP. Rappelons qu'à la différence d'énergie, la densité des zones riches en Cr est légèrement supérieure à 5 MeV qu'à 8 MeV. Ce faible écart de densité observée avec la différence d'énergie n'a pas d'impact sur la formation des zones riches en Cr. Cela montre que l'écart de densité observé avec la différence de taux de dommage n'est pas dû à la différence d'énergie.

5 Influence du balayage du faisceau sur la formation des amas d'impuretés et des zones de type α'

L'influence du mode d'irradiation (mode balayé ou mode défocalisé du faisceau) a été étudiée sur un alliage Fe15CrNiSiP. Cet alliage est irradié aux ions Fe^{2+} avec des énergies de 5 MeV en mode balayé et 8 MeV en mode défocalisé pour une dose de 0,5 dpa à 300 °C. La différence d'énergie impacte l'étude du mode d'irradiation sur l'évolution de la microstructure de l'alliage

étudié. Des amas d'impuretés et des zones riches en Cr ou de type α' sont observés dans cet alliage comme montré sur la figure 20.

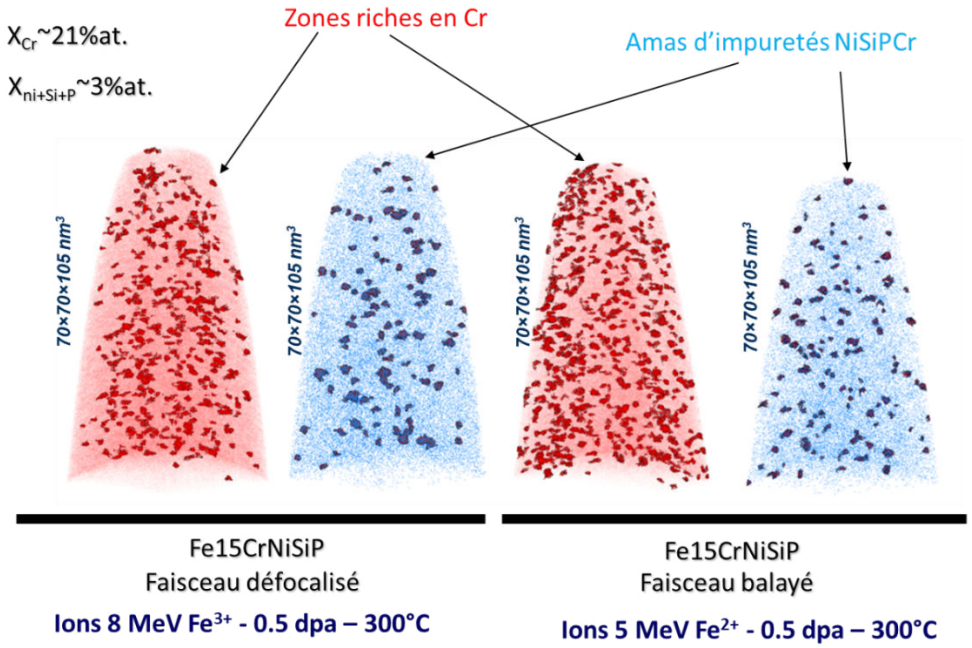


Figure 20 : Distribution en 3D des atomes de Ni, Si, P et Cr dans un alliage Fe15CrNiSiP après irradiation aux ions Fe^{2+} avec une énergie de 5 MeV en mode balayé ou 8 MeV en mode défocalisé pour une dose de 0,5 dpa à 300°C. Les zones riches en Cr contiennent au moins 21% at. Cr et les zones riches en impuretés contiennent au moins 3%at. de Ni+Si+P.

5.1 Influence du mode d'irradiation sur la formation des amas d'impuretés NiSiPCr

Le tableau 14 montre les caractéristiques des amas et boucles de dislocation riches en impuretés dans l'alliage Fe15CrNiSiP après irradiation aux ions Fe^{2+} à 5 MeV en mode balayé ou 8 MeV en mode défocalisé pour une dose de 0,5 dpa à 300 °C. Rappelons que la différence d'énergie des ions influence la formation des amas et boucles de dislocation. Malgré la différence d'énergie utilisée avec ces différents modes d'irradiation, la composition et la densité des amas et boucles riches en impuretés observés sont identiques dans cet alliage.

Tableau 14 : Caractéristiques des amas et boucles de dislocation riches en solutés NiSiPCr dans les alliages Fe15CrNiSiP après irradiation aux ions Fe^{2+} à 5 MeV en mode balayé ou 8 MeV en mode défocalisé pour une dose de 0,5 dpa à 300 °C.

Mode d'irradiation	Énergies des ions	Cr (%at.)	Ni (%at.)	Si (%at.)	P (%at.)	C (%at.)	Densité (10^{23} m^{-3})	Rayon (nm)
balayage	5 MeV	17.0 ± 1.3	2.7 ± 0.6	4.0 ± 1.1	2.8 ± 1.3	0.10 ± 0.05	6.4 ± 1.9	1.1 ± 0.3
défocalisation	8 MeV	17.2 ± 1.8	1.6 ± 0.3	1.25 ± 0.96	2.77 ± 0.98	0.10 ± 0.05	5.3 ± 0.3	1.4 ± 0.3

Au regard des incertitudes de mesure, la composition en Ni et Si des amas et boucles est supérieure en mode balayé et celle en Cr et P reste constante quel que soit le mode. La taille des amas et boucles est plus petite en mode balayé. La densité des amas et boucles est légèrement supérieure en mode balayé mais au regard des incertitudes cela ne semble pas être significatif. Ce résultat est similaire à celui de la différence d'énergie. Il est alors nécessaire d'étudier l'influence du mode d'irradiation à la même énergie.

5.2 Influence du mode d'irradiation sur les zones de type α'

Les caractéristiques des zones riches en Cr dans l'alliage Fe15CrNiSiP irradié en mode balayé ou mode défocalisé sont présentées dans le tableau 15.

Tableau 15 : Caractéristiques des zones riches en Cr dans l'alliage Fe15CrNiSiP irradié aux ions Fe^{2+} à 5 MeV en mode balayé ou 8 MeV en mode défocalisé à 0,5 dpa à 300 °C

Mode d'irradiation	Énergies des ions	Cr (%at.)	Densité (10^{24} m^{-3})	Rayon (nm)
Balayage	5 MeV	38.7 ± 1.6	2.1 ± 0.6	1.1 ± 0.2
Défocalisation	8 MeV	39.7 ± 2.1	2.0 ± 0.6	1.1 ± 0.2

On rappelle que l'énergie des ions n'a pas d'effet significatif sur la formation des zones riches en Cr. Au regard des incertitudes, les caractéristiques des zones riches de type α' ne présentent aucune différence significative. Il semble que le mode d'irradiation n'a pas d'impact sur la formation des zones riches en Cr.

6 Discussion des résultats

6.1 Impacts des conditions d'irradiation sur la formation des amas d'impuretés

6.1.1 Influence de la dose d'irradiation

L'étude de l'évolution de la microstructure des alliages Fe15CrX (X=Ni, Si, P et NiSiP) avec la dose a montré que les amas de P sont présents à très faible dose 0,1 dpa dans tous ces alliages. Cependant, il convient de noter que la présence d'amas riches en Ni ou Si ne peut être exclue en raison de l'existence de très petites tailles d'amas de faibles concentrations en Ni et Si à cette dose dans les alliages Fe15CrNi et fe15CrSi comme observé par Gomez-Ferrer et al. [16]. La comparaison des distributions de fréquences des paires X-X dans les différents alliages montre une forte ségrégation des atomes de P à des doses plus élevées. Le P est le diffuseur le plus rapide et a la plus forte tendance de ségrégation. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les données de diffusion [17,18] et sont conformes à la prédiction de Messina et al. [19–21] sur

le fort drainage du P par mécanisme lacunaire ou interstitiel. De plus, la densité élevée des amas s'accorde bien avec le fait que les dumbbels mixtes P sont piégés par les atomes de P en position substitutionnelle. Cet effet est susceptible d'être à l'origine de l'augmentation de la densité de boucles de dislocation dans les alliages Fe-P par rapport au Fe pur [17,18,22]. Au regard des valeurs de concentration des amas d'impuretés à différentes doses, des distributions de fréquence 1NN des hétéro-paires P-Si et P-Ni dans alliages Fe15CrNiSiP, il est clair que les atomes de Ni, Si et P forment ensemble des amas. À partir de ces résultats, il en découle un effet de synergie entre ces espèces. Pour une dose de 0,5 dpa, on observe un enrichissement en Ni et Si des amas avec une légère augmentation de la densité. Le P diffuse plus vite que le Ni et le Si. L'augmentation de la dose permet aux diffuseurs lents tels que le Ni et le Si d'avoir plus de temps pour atteindre les amas. La ségrégation des impuretés Ni et Si sur les amas de P diminue la concentration en P des amas. Pour une forte dose, on observe des amas et boucles de dislocation riches en impuretés dans l'alliage. Au regard des incertitudes de mesures, on observe un enrichissement en Ni, Si et Cr des amas et/ou boucles. Quel que soit la dose d'irradiation, la concentration en Cr dans les amas et boucles est systématiquement supérieure d'environ 3 %at. à la concentration nominale. Ceci est cohérent avec l'enrichissement du Cr dans les amas d'impuretés après irradiation aux neutrons [23] et la ségrégation du Cr aux boucles de dislocation [24,25]. Sur la base de ces observations expérimentales et des travaux antérieurs [5,26] ainsi que la forte affinité de ces espèces à ségréger sur les boucles et les lignes de dislocation [2,19,24,26–34], la ségrégation de ces espèces Ni, Si, P et Cr est considérée comme une décoration d'amas de défauts ponctuels stables.

6.1.2 Influence de l'énergie des ions sur la formation des amas d'impuretés NiSiPCr

Les résultats obtenus sur des alliages Fe15CrNiSiP et Fe9CrNiSiP contenant des concentrations identiques d'impuretés après irradiations respectives à 5 et 8 MeV à 0,1 dpa montrent la présence d'amas riches en NiSiPCr. L'alliage Fe15CrNiSiP irradié à 5 MeV présente des amas d'impuretés très diffus et de petite taille. Les amas d'impuretés sont plus gros dans l'alliage Fe9CrNiSiP irradié à 8 MeV. La composition des amas d'impuretés et leur densité sont quasiment similaires dans les deux cas d'irradiation. A plus haute dose, la composition des amas est très proche de celle des boucles de dislocation décorées en impuretés dans les deux irradiations et la composition en Ni, Si, P et Cr des amas et boucles est quasiment égale aux incertitudes de mesure près dans les deux irradiations. Cela confirme que les amas et les boucles de dislocation sont de même nature. A plus haute dose, la densité des amas diminue et leur taille augmente tandis que la taille et la densité des boucles augmentent avec l'énergie des ions. Quelle que soit la dose d'irradiation, les résultats montrent que l'augmentation de l'énergie des ions accélère la croissance des amas et boucles.

On sait que l'irradiation pollue en C les matériaux. A 2,5 dpa, les amas et boucles sont riches en C quelle que soit l'énergie des ions. On observe plus de C dans les amas présents dans

l'alliage Fe15CrNiSiP irradié à 8 MeV mais beaucoup dans les boucles alors que la même concentration nominale en C est observée dans les deux cas d'irradiation. Cependant, il nous est difficile d'expliquer cette différence de concentration en C dans les amas et boucles dans les deux irradiations.

6.1.3 Influence du taux de dommage sur la formation des amas d'impuretés NiSiPCr

L'énergie des ions biaise les résultats observés sur l'étude de l'influence du taux de dommage sur la formation des amas d'impuretés. Au regard des incertitudes de mesures, un très faible écart de densité des amas et boucles de dislocation est observé dans l'alliage Fe15CrNiSiP irradié à fort taux de dommage et faible taux de dommage. Dans le cas où cet écart de densité n'est pas significatif, la différence de taux de dommage ne montre qu'une différence de taille des amas et boucles de dislocation. Les résultats obtenus avec la différence du taux de dommage sont alors identiques à ceux de la différence d'énergie. Étant donné que l'augmentation de l'énergie des ions accélère la croissance des amas et boucles, il semble alors que la différence de taille observée est liée à la différence d'énergie entre les deux irradiations. Dans le cas où cet écart est significatif, on peut donc dire que l'écart de densité peut être dû au taux de dommage. Il serait alors très difficile de conclure sur l'influence du taux de dommage sur la formation des amas d'impuretés. D'autres irradiations à une même dose et même énergie seraient nécessaires afin de confirmer ces observations.

6.1.4 Influence du balayage du faisceau des amas d'impuretés NiSiPCr

L'effet du balayage du faisceau d'ions sur la formation des amas d'impuretés n'est pratiquement pas étudié dans la littérature. Les modes d'irradiation sont plutôt étudiés dans le cadre des cavités, des particules de phase G et des boucles de dislocation [35]. Getto et al. [35] ont étudié l'influence des modes d'irradiation « balayé » et « défocalisé » sur l'évolution de la microstructure des aciers ferritiques-martensitiques. Ils observent par rapport au mode défocalisé une diminution de la densité des cavités, des boucles et des précipités de phase G en mode défocalisé. Ce qui n'est pas le cas de notre étude. Malgré la différence d'énergie qui biaise notre étude, les amas et boucles de dislocation ont une densité similaire quel que soit le mode d'irradiation. Rappelons que l'augmentation de l'énergie des ions accélère la croissance des amas et boucles. Cette tendance est observée dans le cas de notre étude avec l'augmentation de la taille des amas et boucles en mode défocalisé dans un alliage Fe15CrNiSiP irradié à 8 MeV. L'augmentation de la taille pourrait être due à la différence d'énergie. Il semble alors que le mode d'irradiation n'a aucun effet significatif sur la formation des amas et boucles riches en impuretés mais il serait nécessaire de faire d'autres études sur des alliages irradiés à la même énergie pour confirmer ces hypothèses.

6.2 Impacts des conditions d'irradiation sur les zones riches en Cr ou de type α'

Afin de vérifier l'absence ou la présence de la précipitation de la phase α' après irradiation aux ions lourds quel que soit le taux de dommage et mettre en évidence les mécanismes responsables de cette absence, des irradiations aux ions Fe^{2+} ont été réalisées à différents taux de dommages dans le cadre du projet MATISSE [6,13,36]. Le même principe est appliqué dans le cadre de notre travail pour comprendre l'influence des conditions d'irradiation tels que le taux de dommage, l'énergie des ions, la dose ainsi que le mode d'irradiation sur l'évolution de la microstructure des alliages modèles FeCr.

Tissot et al. [13,36] ont montré que la précipitation de la phase α' est visible à des taux de dommage d'environ 10^{-5} dpa/s. La précipitation de la phase α' est alors attendue dans nos alliages dont leur teneur en Cr dépasse la limite de solubilité du Cr dans le Fer à 300 °C (8.8 %at. Cr) [2,3,5]. Les résultats de Tissot et al. [13,36] montrent que l'absence de précipitation à ce taux de dommage pourrait dépendre de la profondeur. Ils observent une réduction de la précipitation dans le pic d'implantation (zone de présence des interstitiels injectés). La réduction de la précipitation par les interstitiels injectés pourrait être due à une augmentation de la recombinaison avec les lacunes et une augmentation de la force de puits en créant de nombreux amas sur lesquels vont s'éliminer les lacunes et les interstitiels. Dans le cas de notre étude pour réduire l'effet des interstitiels injectés, nous avons réalisé cette étude en utilisant de hautes énergies 5 et 8 MeV et de se placer loin de la surface et du pic d'implantation à une distance de 500 nm. Des valeurs de taux de dommage d'un ordre de 10^{-5} dpa/s ont été utilisées pour observer la phase α'. Les impacts du mode d'irradiation et la dose sur la formation de la phase α'ont été étudiés.

Dans cette étude à faible dose, on ne voit pas clairement de zones riches en Cr. Elles sont visibles à une dose supérieure à 0,5 dpa. Des études de sonde atomique réalisées par Tissot et al. [13] sur des alliages Fe15Cr après irradiation aux ions Fe^{2+} à 2 MeV à un taux de dommage de 5.10^{-5} dpa/s ont montré la phase α' à des doses de 0,4 dpa à 0,8 dpa. Cela signifie qu'à une dose de 0,1 dpa, des zones riches en Cr pourraient être présentes mais trop petites pour être visibles. Les caractéristiques des zones riches en Cr observées dans les alliages étudiés évoluent avec la dose d'irradiation. Ce qui est cohérent au régime de germination-croissance. Les résultats obtenus sur l'évolution de la microstructure sont conformes aux données de la littérature.

Les résultats obtenus sur l'influence de l'énergie des ions sur l'évolution de la microstructure d'un l'alliage Fe15CrNiSiP irradié aux ions Fe^{2+}/Fe^{3+} avec différentes énergies 5 ou 8 MeV montrent que la différence d'énergie n'a pas d'impact sur la formation des zones riches en Cr. Cependant, des études antérieures [13,36] ont montré que les interstitiels injectés retarde la

précipitation de la phase α' dans un alliage Fe15Cr irradié aux ions à 2 MeV. Cela signifie que le choix d'une énergie élevée (5 ou 8 MeV) permet de diminuer les effets des interstitiels injectés lors de l'irradiation et de s'éloigner des effets de surface. L'utilisation d'une énergie supérieure à 5 MeV est donc recommandée pour évaluer l'évolution de la microstructure des alliages sous irradiation aux ions.
Les études réalisées sur un alliage Fe15CrNiSiP irradié aux ions Fe avec différentes énergies 5 ou 8 MeV à des taux de dommage respectifs de 5.10^{-5} dpa/s et $2{,}5.10^{-6}$ dpa/s montrent une densité plus importante à faible taux de dommage. En se basant sur les résultats obtenus avec la différence d'énergie sur la formation des zones riches en Cr dans cet alliage, on en déduit que la différence de densité n'émane pas de la différence d'énergie mais plutôt du taux de dommage. Mais comme décrit dans la littérature [13,37–40], la précipitation de la phase α' observée après différentes irradiations (électrons, neutrons, ions, …) ne peut pas être expliquée uniquement de la différence de taux de dommage mais par une prise en compte de la dissolution balistique des petites zones riches en Cr susceptible d'être formées dans les alliages FeCr. La dissolution balistique qui déstabilise les zones riches en Cr formées dans les alliages FeCr pourrait être à l'origine de la diminution de la densité avec l'augmentation du taux de dommage [13,37–40]. Dans la littérature [37–40], des résultats de simulation de l'effet du taux de dommage sur la formation des zones riches en Cr sous irradiation aux ions lourds ont montré que la densité des zones riches en Cr augmente avec la diminution du flux. Ce qui est conforme aux observations expérimentales de Christopher et al. [41]. Ces résultats de simulation et les observations expérimentales [37–40] sont conformes aux résultats de notre étude.

Rappelons que l'on observe une pollution en C dans les irradiations à 5 MeV et 8 MeV. La présence d'une quantité importante de C en solution diminue fortement la diffusion en créant des complexes carbone-lacune qui piègent les amas d'interstitiels. Ce qui ralentit la formation de zones riches en Cr. Cependant, la diminution de la densité des zones riches en Cr n'est observée que dans l'alliage irradié à 8MeV et que les zones riches en Cr observées sont plus riches en C dans l'irradiation à 8 MeV. Cependant, nous ne sommes en mesure d'expliquer la différence de la concentration en Cr dans les zones riches en Cr.
Des irradiations supplémentaires très propres seraient nécessaires pour confirmer l'influence du taux de dommage sur la formation des zones riches en Cr et éliminer l'effet de la différence d'énergie.

7 Synthèse

Dans ce chapitre de résultats consacrés à l'étude des impacts des conditions d'irradiation aux ions telles que la dose, l'énergie des ions, le taux de dommage ainsi que le mode d'irradiation sur l'évolution microstructurale des alliages FeCr(NiSiP), les échantillons avant et après

irradiation ont été étudiés à la sonde atomique tomographique. Des amas riches en Ni, Si, P et Cr ont été observés dans tous les alliages étudiés et certains d'entre eux présentent des zones riches en Cr (de type α'). La détermination des caractéristiques des différents amas et zones de type α' a permis de mettre en évidence l'influence de chaque condition sur l'évolution de la microstructure des alliages étudiés.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de la dose d'irradiation et de la teneur en impuretés NiSiP sur l'évolution de la microstructure des alliages Fe15CrX (X=Ni, Si, P ou NiSiP) étudiés. Pour cela, tous les alliages étudiés ont été caractérisés avant irradiation par Gomez et al. [16] mais seuls les résultats de l'alliage Fe15CrNiSiP sont présentés dans ce chapitre. Nous avons observé une répartition homogène des atomes de Ni, Si, P et Cr dans cet alliage. L'étude du rôle des impuretés sur l'évolution de la microstructure des alliages Fe15CrX (X=Ni, Si, P ou NiSiP) a montré que les atomes Ni, Si et P forment ensemble des amas. Cela montre l'existence d'un effet de synergie des impuretés. Les résultats ont montré que les amas d'impuretés sont premièrement enrichis en P et s'en suit un enrichissement en Ni et Si.

Les résultats montrent aussi que la composition des amas et boucles de dislocation sont similaires. Cela montre que les amas d'impuretés sont des petites boucles de dislocation. Ceci est cohérent avec le processus induit par l'irradiation de la formation des amas d'impuretés. Les résultats observés sur la formation des zones de type α' montrent que des caractéristiques qui évoluent avec la dose d'irradiation. Ces résultats sont cohérents au régime de germination-croissance et conformes aux données de la littérature.

Lors de l'étude de l'influence de l'énergie des ions à plus haute dose, aucune différence significative n'a été observée sur la composition en Ni, Si, P et Cr des amas et boucles de dislocation. Ces résultats montrent que les amas et les boucles de dislocation sont de même nature. La comparaison des tailles des amas et boucles de dislocation avec l'énergie des ions montre une croissance rapide des amas et boucles de dislocation avec l'augmentation de l'énergie des ions. Les résultats montrent aussi que l'énergie des ions n'a pas d'effet significatif sur la formation des zones de type α'. Cela a permis de confirmer que le choix d'une énergie élevée permet de diminuer les effets des interstitiels injectés lors de l'irradiation et de s'éloigner des effets de surface.

Notons que l'énergie des ions biaise les résultats observés sur l'influence du taux de dommage sur la formation des amas d'impuretés dans l'alliage Fe15CrNiSiP. Un écart de densité des amas et boucles de dislocation qui semble être moins significatif est observé dans cet alliage. Ces résultats obtenus sont identiques à ceux observés avec la différence d'énergie. Les résultats obtenus ne permettent pas de conclure sur l'influence du taux de dommage sur la formation des amas d'impuretés. Les résultats obtenus de l'influence du taux de dommage sur la formation des zones de type α' montrent que la différence de densité observée ne provient de la différence

du taux de dommage mais plutôt de l'énergie des ions. Cependant, la densité des zones riches en Cr augmente avec la diminution du flux. Nous apportons avec ces résultats la validation expérimentale des calculs de Ke et al. [39] et Reese et al. [38].

L'observation de l'influence du mode d'irradiation sur l'évolution de la microstructure montre que le mode d'irradiation balayé ou défocalisé n'a aucun effet significatif sur la formation des amas et boucles riches en impuretés. Aucune différence significative n'a été observé sur la formation des zones de type α'.

La contamination en carbone observée dans les alliages étudiés évolue avec la dose d'irradiation. Dans les alliages où le P est présent, des amas de C ne sont pas observés. Dans l'alliage Fe15CrNiSiP irradié avec une énergie de 8 MeV, une forte de concentration de carbone est observée dans les amas d'impuretés et les zones de type α'. A ce jour, nous ne pouvons pas expliquer le fait qu'il y ait plus de C dans les amas riches en solutés et dans les zones de type α' dans cet alliage irradié à 8 MeV qu'à 5 MeV.

Des irradiations supplémentaires à une même dose et même énergie seront nécessaires afin de confirmer ces observations et apporter des explications l'influence du C sur l'évolution de la microstructure.

Références bibliographiques

[1] 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.
[2] V. Kuksenko, C. Pareige, P. Pareige, Cr precipitation in neutron irradiated industrial purity Fe–Cr model alloys, Journal of Nuclear Materials. 432 (2013) 160–165. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.07.021.
[3] F. Bergner, C. Pareige, V. Kuksenko, L. Malerba, P. Pareige, A. Ulbricht, A. Wagner, Critical assessment of Cr-rich precipitates in neutron-irradiated Fe–12at%Cr: Comparison of SANS and APT, Journal of Nuclear Materials. 442 (2013) 463–469. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.05.023.
[4] V. Kuksenko, Model oriented irradiation experiments in Fe-Cr model alloys, (n.d.) 222.
[5] C. Pareige, V. Kuksenko, P. Pareige, Behaviour of P, Si, Ni impurities and Cr in self ion irradiated Fe–Cr alloys – Comparison to neutron irradiation, Journal of Nuclear Materials. 456 (2015) 471–476. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.10.024.
[6] C. Pareige, C. Heintze, M. Hernandez-Mayoral, F. Bergner, B. Gomez-Ferrer, E. Onobre, M. Konstantinović, E. Meslin, O. Tissot, B. Décamps, P. Desgardin, R. Coppola, L.

Malerba, Microstructural and mechanical characterisation of selected ion and neutron irradiated alloys, 2017.
[7] M. Hernández-Mayoral, V. Kuksenko, C. Pareige, P. Pareige, P. Desgardin, M.F. Barthe, A. Nordlund, P. Cartemo, A. Idhil, C. Borca, C. Heintze, Microstructure and microchemistry characterisation of ion- irradiated FeCr alloys (concentration, dose and temperature effect): TEM, PAS, APT and Synchrotron techniques, (2013) 76.
[8] M. Hernández-Mayoral, L. Malerba, M. Lambrecht, V. Kuksenko, C. Pareige, F. Bergner, C. Heintze, A. Ulbricht, T. Toyama, M. Ramesh, B. Minov, M.J. Konstantinović, Microstructural and mechanical characterisation of neutron- irradiated FeCr alloys (concentration and dose effect): TEM, PAS, TAP, SANS and mechanical tests, (2013) 90.
[9] S.J. Zinkle, L.L. Snead, Opportunities and limitations for ion beams in radiation effects studies: Bridging critical gaps between charged particle and neutron irradiations, Scripta Materialia. 143 (2018) 154–160. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.06.041.
[10] P. Sigmund, A note on integral equations of the kinchin-pease type, Radiation Effects. 1 (1969) 15–18. https://doi.org/10.1080/00337576908234453.
[11] 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, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 310 (2013) 75–80. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.05.008.
[12] E10 Committee, Practice for Neutron Radiation Damage Simulation by Charged-Particle Irradiation, ASTM International, 2009. https://doi.org/10.1520/E0521-96R09E02.
[13] O. Tissot, Effets de l'irradiation sur la démixtion du Cr dans les alliages FeCr, Thèse de doctorat, Université de Rouen Normandie, 2016.
[14] G.S. Was, J.T. Busby, T. Allen, E.A. Kenik, A. Jensson, S.M. Bruemmer, J. Gan, A.D. Edwards, P.M. Scott, P.L. Andreson, Emulation of neutron irradiation effects with protons: validation of principle, Journal of Nuclear Materials. 300 (2002) 198–216. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00751-6.
[15] J.L. Brimhall, L.A. Charlot, E.P. Simonen, Effect of pulsed irradiation on void swelling in nickel, Journal of Nuclear Materials. 104 (1981) 1147–1150. https://doi.org/10.1016/0022-3115(82)90755-3.
[16] B. Gómez-Ferrer, C. Heintze, C. Pareige, On the role of Ni, Si and P on the nanostructural evolution of FeCr alloys under irradiation, Journal of Nuclear Materials. 517 (2019) 35–44. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.01.040.
[17] C. Domain, Diffusion of phosphorus in α-Fe: An ab initio study, Physical review B. 71 (2005) 214–109. https://doi.org/10.1103/PhysRewB.71.214109.
[18] E. Meslin, C.-C. Fu, A. Barbu, F. Gao, F. Willaime, Theoretical study of atomic transport via interstitials in dilute Fe − P alloys, Phys. Rev. B. 75 (2007) 094303. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.094303.
[19] 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.
[20] L. Messina, Multiscale modeling of atomic transport phenomena in ferritic steels, PhD thesis, KTH University, 2015.
[21] L. Messina, T. Schuler, M. Nastar, M.-C. Marinica, P. Olsson, Solute diffusion by self-interstitial defects and radiation-induced segregation in ferritic Fe–X (X=Cr, Cu, Mn, Ni, P, Si) dilute alloys, Acta Materialia. 191 (2020) 166–185. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.03.038.
[22] H. Abe, E. Kuramoto, Interaction of solutes with irradiation-induced defects of electron-irradiated dilute iron alloys, Journal of Nuclear Materials. 271–272 (1999) 209–213. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00741-7.
[23] 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.
[24] M. Bachhav, L. Yao, G. Robert Odette, E.A. Marquis, Microstructural changes in a neutron-irradiated Fe–6 at.%Cr alloy, Journal of Nuclear Materials. 453 (2014) 334–339. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.06.050.
[25] 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.
[26] M. Chiapetto, L. Malerba, C.S. Becquart, Effect of Cr content on the nanostructural evolution of irradiated ferritic/martensitic alloys: An object kinetic Monte Carlo model, Journal of Nuclear Materials. 465 (2015) 326–336. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.06.012.
[27] 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.
[28] A.V. Barashev, Segregation of phosphorus atoms to grain boundaries in ferritic steels under neutron irradiation, Philosophical Magazine Letters. 82 (2002) 323–332. https://doi.org/10.1080/09500830210135021.
[29] R.G. Faulkner, S. Song, P.E.J. Flewitt, M. Victoria, P. Marmy, Grain boundary segregation under neutron irradiation in dilute alloys, Journal of Nuclear Materials. 255 (1998) 189–209. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00022-1.
[30] I.M. Neklyudov, V.N. Voyevodin, Features of structure-phase transformations and segregation processes under irradiation of austenitic and ferritic-martensitic steels, Journal of Nuclear Materials. 212–215 (1994) 39–44. https://doi.org/10.1016/0022-3115(94)90031-0.
[31] Z. Jiao, G.S. Was, Segregation behavior in proton- and heavy-ion-irradiated ferritic–

martensitic alloys, Acta Materialia. 59 (2011) 4467–4481. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.03.070.
[32] G. Bonny, D. Terentyev, E.E. Zhurkin, L. Malerba, Monte Carlo study of decorated dislocation loops in FeNiMnCu model alloys, Journal of Nuclear Materials. 452 (2014) 486–492. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.05.051.
[33] C. Domain, C.S. Becquart, Solute – 〈111〉 interstitial loop interaction in α-Fe: A DFT study, Journal of Nuclear Materials. 499 (2018) 582–594. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.10.070.
[34] G. Bonny, A. Bakaev, D. Terentyev, E. Zhurkin, M. Posselt, Atomistic study of the hardening of ferritic iron by Ni-Cr decorated dislocation loops, Journal of Nuclear Materials. 498 (2018) 430–437. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.11.016.
[35] E. Getto, Z. Jiao, A.M. Monterrosa, K. Sun, G.S. Was, Effect of irradiation mode on the microstructure of self-ion irradiated ferritic-martensitic alloys, Journal of Nuclear Materials. 465 (2015) 116–126. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.05.016.
[36] O. Tissot, C. Pareige, E. Meslin, B. Décamps, J. Henry, Influence of injected interstitials on α′ precipitation in Fe–Cr alloys under self-ion irradiation, Materials Research Letters. 5 (2017) 117–123. https://doi.org/10.1080/21663831.2016.1230896.
[37] 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, Journal of Nuclear Materials. 508 (2018) 583–594. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.06.015.
[38] E.R. Reese, N. Almirall, T. Yamamoto, S. Tumey, G. Robert Odette, E.A. Marquis, Dose rate dependence of Cr precipitation in an ion-irradiated Fe 18Cr alloy, Scripta Materialia. 146 (2018) 213–217. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.11.040.
[39] J.-H. Ke, E.R. Reese, E.A. Marquis, G.R. Odette, D. Morgan, Flux effects in precipitation under irradiation – Simulation of Fe-Cr alloys, Acta Materialia. 164 (2019) 586–601. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.10.063.
[40] R.W. Harrison, A.W. Carruthers, J.A. Hinks, M.G. Burke, S.E. Donnelly, Cascade size and dose rate effects on α′ precipitation in ion-irradiated Fe14Cr alloy, Scripta Materialia. 172 (2019) 33–37. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.06.034.
[41] C.D. Hardie, C.A. Williams, S. Xu, S.G. Roberts, Effects of irradiation temperature and dose rate on the mechanical properties of self-ion implanted Fe and Fe–Cr alloys, Journal of Nuclear Materials. 439 (2013) 33–40. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.03.052.

Chapitre 4 : Étude de l'évolution microstructurale des alliages FeCr sous irradiation : comparaison neutrons/ions

Les aciers ferritiques martensitiques et en particulier les alliages modèles FeCr, sont au centre de grands projets de recherche fondamentale sur les impacts des conditions d'irradiation aux ions sur l'évolution de leur microstructure ainsi que les problèmes de transférabilité entre les irradiations aux ions et aux neutrons. Des recherches s'accentuent sur la substitution des irradiations aux neutrons par des irradiations aux ions pour comprendre la microstructure des matériaux après irradiation. Les irradiations aux neutrons sont nécessaires pour qualifier les matériaux pour une application dans un réacteur nucléaire. Quant aux irradiation aux ions, elles correspondent à des moyens peu couteux et rapides en raison de leurs taux de dommage plus élevés. Contrairement aux irradiation aux neutrons, elles n'introduisent pas d'activation des échantillons ; ce qui permet de manipuler les échantillons sans avoir besoin de précautions particulières. Ces caractéristiques rendent les irradiations aux ions plus attrayantes pour émuler les effets des irradiations aux neutrons. Cependant, l'objectif de ce chapitre est de comprendre les différences entre irradiations aux neutrons et irradiations aux ions. C'est dans cette optique que l'évolution de la microstructure des alliages FeCr contenant des impuretés Ni, Si et P après irradiation aux neutrons à une température de 300 °C à une dose de 0,1 dpa dans le réacteur belge BR2 a été étudiée. Les résultats de cette étude sont présentés et comparés aux irradiations aux ions afin de trouver les problèmes de transférabilité entre ces deux types d'irradiation.

1 Matériaux et conditions d'irradiations

Les alliages FeCr listés dans le chapitre 3 à savoir le G385 (Fe9Cr (F)), G389 (Fe9CrNiSiP (F)), L252 (Fe9CrNiSiP (M)), G394 (Fe15CrNiSiP (F)) préparés sous forme de bâtonnets ont été irradiés aux neutrons dans le réacteur belge BR2 pendant les 4ème et 6ème cycles en 2016 à une température de 290 ± 5°C. La durée d'irradiation était de 41 jours 19 heures et 8 minutes au total. Le flux de neutrons était d'environ 1,5.10^{13} n.cm^{-2}.s^{-1}. La fluence obtenue à partir du dosimètre est d'environ (7,5 ± 0,2). 10^{19} n/cm^2 soit 0,11 dpa avec un flux de 2,2.10^{-8} dpa/s.
Les échantillons irradiés aux neutrons ont été préparés sous forme de pointe par polissage électrolytique pour être analyser en sonde atomique (annexe).

2 Évolution de la microstructure des alliages FeCr sous irradiation aux neutrons

La composition et la caractérisation des alliages Fe9Cr, Fe9CrNiSiP (F) et (M) et Fe15CrNiSiP (F) avant irradiation ont déjà été présentées au chapitre 3. Le tableau 1 rappelle les compositions nominales de ces alliages.

Tableau 1 : Compositions nominales (%at.) des alliages FeCr étudiés. (F) : ferrite, (M) : martensite

ID	Nom (microstructure)	Cr % at.	Ni % at.	Si % at.	P % at.	Al % at.	Ni+Si+P % at.
G385	Fe9Cr (F)	9,7	0,009	0,008	0,005	0,055	0,02
G389	Fe9CrNiSiP (F)	9,7	0,087	0,42	0,057	0,057	0,56
G394	Fe15CrNiSiP (F)	15,3	0,082	0,38	0,055	0,049	0,52
L252	Fe9CrNiSiP (M)	8,9	0,07	0,18	0,02	0,014	0,27

Après irradiation aux neutrons à 0,1 dpa à 300 °C, des amas d'impuretés et zones riches en Cr ont été observés.

2.1 Les amas d'impuretés

Comme présenté sur la figure 1, des amas d'impuretés sont observés dans les alliages étudiés après irradiation aux neutrons à 0,1 dpa à 300°C.

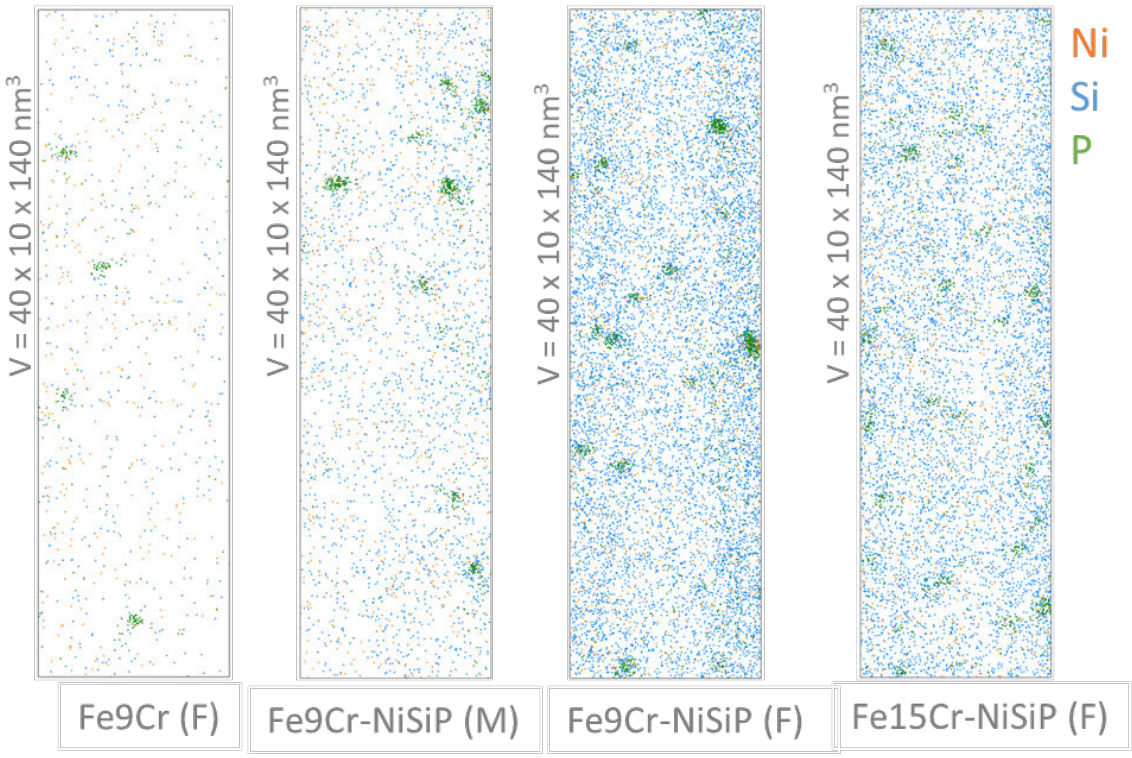


Figure 1 : Distributions en 3D des atomes de Ni, Si et P dans les alliages Fe9Cr (F), Fe9CrNiSiP (M) et Fe9CrNiSiP (F) et Fe15CrNiSiP (F) après irradiation aux neutrons à 0,1 dpa à 300°C.

Les seuils de concentration nécessaires pour détecter de manière fiable ces amas induits par l'irradiation dépendent de la variation de concentration de l'espèce considérée. Selon l'alliage étudié, l'iso-position est appliquée sur la base de la concentration en P soit sur la base de la concentration en Ni+Si+P. Le but est de s'assurer que le choix effectué permet l'identification correcte en taille et en forme de tous les amas visibles sur les images 3D. Dans les alliages Fe9Cr où la concentration des impuretés est très faible, l'iso-position a été réalisée sur du P. Les amas des autres alliages contenant une quantité plus importante d'impuretés ont été identifiés avec un seuil de concentration des impuretés Ni+Si+P. Les caractéristiques de ces amas d'impuretés sont données dans le tableau 1.

Tableau 1 : Caractéristiques des amas d'impuretés NiSiPCr dans les alliages FeCr(NiSiP) après irradiation aux neutrons à 0,1 dpa à 300 °C.

	Cr (%at.)	Ni(%at.)	Si (%at.)	P (%at.)	Densité (10^{23} m^{-3})	Rayon (nm)
Fe9Cr (F)	19.9 ± 3.3	-	-	8.2 ± 0.9	0.3 ± 0.1	1.1 ± 0.7
Fe9Cr-NiSiP (M)	17.7 ± 0.6	2.7 ± 0.4	1.4 ± 0.2	6.4 ± 1.2	1.4 ± 0.2	1.8 ± 0.4
Fe9Cr-NiSiP (F)	17.9 ± 2.7	1.9 ± 0.4	1.8 ± 0.5	7.1 ± 1.6	3.3 ± 0.3	1.7 ± 0.4
Fe15Cr-NiSiP	19.8 ± 2.6	1.2 ± 0.4	1.6 ± 0.7	6.1 ± 0.8	3.1 ± 0.3	1.2 ± 0.3

L'alliage Fe9Cr dont la concentration en P n'est que de 0.005%at. ne présente que des amas riches en P et en Cr. Ces amas sont plus petits avec une très faible densité. Les résultats montrent que les deux alliages Fe9CrNiSiP de structure différente (ferritique ou martensitique) présentent des amas d'impuretés dont les caractéristiques sont très similaires. Dans les alliages étudiés, la densité des amas augmente avec l'augmentation de la concentration en solutés NiSiPCr. La densité des amas est deux fois plus importante dans l'alliage Fe9CrNiSiP ferritique où la concentration en impuretés est deux fois plus importante. L'alliage Fe15CrNiSiP ferritique de concentration en NiSiP proche du Fe9CrNiSiP ferritique présente une densité d'amas similaire à celle-ci.
Quelle que soit la concentration nominale de Cr dans les alliages, les amas ont quasiment la même composition en Cr. Les amas d'impuretés de l'alliage Fe9Cr ne présente pas de trace de Ni ni de Si dont les concentrations nominales respectives sont inférieures à 0,009 et 0,008%at. Au regard des incertitudes, la concentration en P dans les amas est similaire dans les alliages Fe9CrNiSiP et Fe15CrNiSiP où la concentration en impuretés est importante et identique.

2.2 Les zones riches en Cr

La visualisation directe des volumes de sonde atomique des alliages étudiés montre une distribution en 3D des atomes de Cr et de P dans ces alliages comme illustrées par la figure 2.

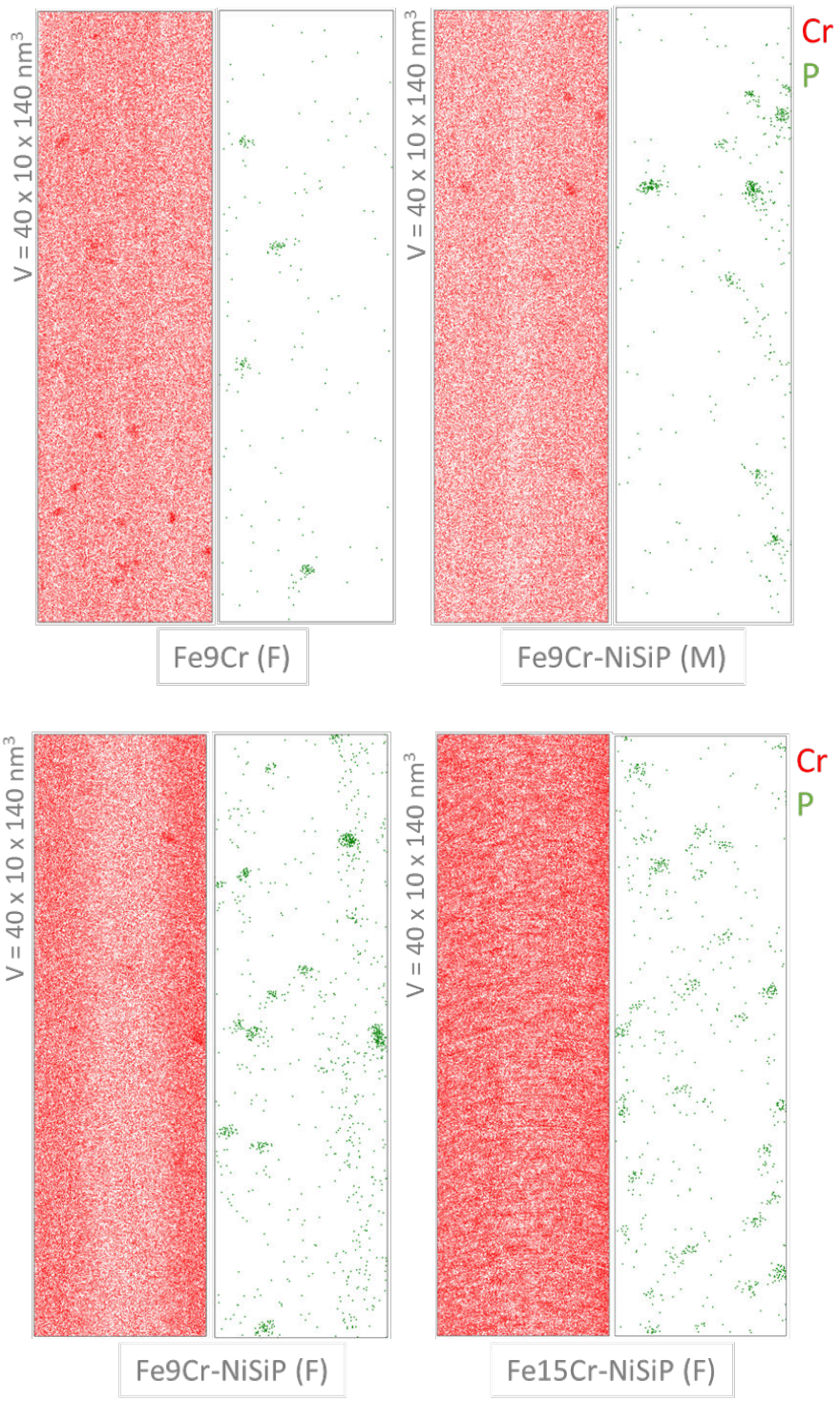


Figure 2 : Distributions 3D des atomes de P et de Cr dans les alliages Fe9Cr (F), Fe9CrNiSiP (M), Fe9CrNiSiP (F) et Fe15Cr-NiSiP (F) après irradiation aux neutrons à 0,1 dpa à 300 °C.

Les résultats montrent des zones riches en Cr dans les alliages. Nous avons donc comparé les distributions en P et Cr dans les tous les alliages afin de voir si les zones riches en Cr ne correspondent pas aux atomes de Cr des amas d'impuretés. Dans l'alliage Fe9Cr des zones riches en Cr apparaissent hors des amas de P. Cela signifie que des zones de type α' sont

présentes dans l'alliage. Dans les deux alliages Fe9CrNiSiP (F) et (M), les images 3D montrent que les zones riches en Cr présentes correspondent aux atomes de Cr des amas d'impuretés. Aucune zone de type α' n'est observée. Des fluctuations de concentration en Cr sont observées hors des amas d'impuretés dans l'alliage Fe15CrNiSiP.

Dans l'alliage Fe9Cr où la visualisation sans filtre permet d'observer la présence des zones de type α', l'algorithme iso-position a été utilisé avec le paramètre « concentration seuil » estimé à 17%at. en Cr pour caractériser ces zones. Rappelons que les amas d'impuretés présents dans cet alliage sont riches en Cr. Nous les avons donc retirés pour éviter de biaiser la mesure des caractéristiques des zones de type α'. La composition des zones riches en Cr a été quantifiée par des mesures à cœur.
Ces zones de type α' de l'alliage Fe9Cr présentent une concentration en Cr de (45,4 ± 3,1) %at. Elles ont un rayon moyen de (1.1 ± 0.3) nm et une densité estimée à (4.2 ± 0.4). 10^{23} m^{-3}.

Dans le cas de l'alliage Fe15CrNiSiP, le filtre ne permet pas d'identifier toutes les zones riches en Cr car elles sont trop petites et diffuses. Néanmoins, on peut dire que les fluctuations de concentration en Cr observées sur les images 3D correspondent à un début de précipitation de la phase α'.

3 Évolution de la microstructure des alliages FeCr sous irradiation : ions versus neutrons

3.1 Les amas d'impuretés NiSiPCr

Les distributions 3D des atomes de Ni, Si et P dans les alliages Fe9Cr, Fe9CrNiSiP (M), Fe9CrNiSiP (F) et Fe15CrNiSiP (F) après irradiation aux ions et aux neutrons sont présentées sur la figure 3. Rappelons que l'alliage Fe9Cr contient des impuretés Ni, Si et P mais ne forme que des amas de P et les amas d'impuretés observés dans l'alliage Fe15CrNiSiP irradié aux ions à 5 MeV sont trop petits et diffus.
Les amas de P sont clairement visibles dans les deux cas d'irradiation même dans le Fe9Cr où la concentration en P n'est que de 0,005%at. La comparaison des résultats des irradiations aux neutrons et aux ions pour chaque alliage montre des résultats similaires à l'exception de l'irradiation aux ions de l'alliage Fe15CrNiSiP réalisée avec des ions 5 MeV.

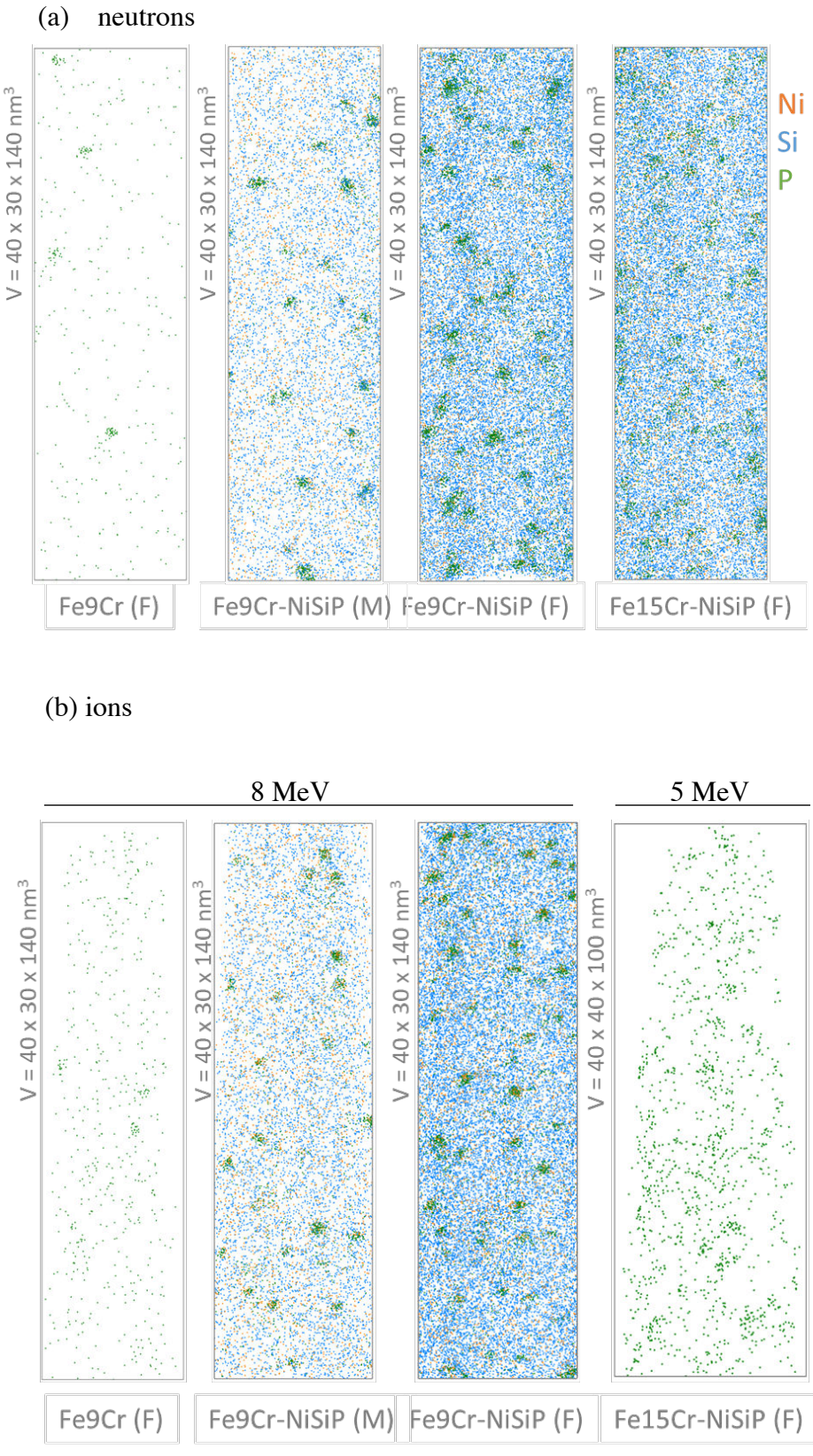


Figure 3 : Distribution 3D des atomes de Ni, Si et P dans les alliages Fe9Cr (F), Fe9CrNiSiP (M), Fe9CrNiSiP (F), Fe15CrNiSiP (F) sous irradiation aux neutrons (a) et aux ions à 8 MeV (dans le cas des 9Cr) et 5 MeV (dans le cas du 15Cr) (b) à 0,1 dpa.

Les caractéristiques de ces amas sont présentées dans le tableau 2.

Tableau 2 : composition, densité et rayon des amas d'impuretés dans les alliages Fe9Cr (F), Fe9CrNiSiP (M), Fe9CrNiSiP (F), Fe15CrNiSiP (F) irradiés aux neutrons et aux ions à 0,1 dpa à 300 °C.

	Fe9Cr		Fe9CrNiSiP (M)		Fe9CrNiSiP (F)		Fe15CrNiSiP (F)	
	Neutrons	Ions	Neutrons	Ions	Neutrons	Ions	Neutrons	Ions
Cr (%at.)	19.9 ± 3.3	17.8 ± 2.4	17.7 ± 0.6	16.4 ± 1.5	17.9 ± 2.5	14.8 ± 0.7	19.8 ± 2.6	17.0 ± 3.0
Ni (%at.)	-	-	2.7 ± 0.4	2.0 ± 0.3	1.9 ± 0.4	1.3 ± 0.5	1.2 ± 0.4	1.1 ± 0.8
Si (%at.)	-	-	1.4 ± 0.2	1.0 ± 0.2	1.8 ± 0.5	1.7 ± 0.9	1.6 ± 0.7	0.8 ± 0.9
P (%at.)	8.2 ± 0.9	4.4 ± 1.3	6.4 ± 1.2	6.2 ± 0.8	7.1 ± 1.6	7.0 ± 0.5	6.1 ± 0.8	7.0 ± 2.0
Nv (10^{23} m^{-3})	0.34 ± 0.1	0.09 ± 0.4	1.4 ± 0.2	1.3 ± 0.2	3.3 ± 0.3	3.1 ± 0.4	3.1 ± 0.9	3.0 ± 0.9
R (nm)	1.1 ± 0.7	1.2 ± 0.2	1.8 ± 0.2	1.7 ± 0.4	1.7 ± 0.4	1.5 ± 0.4	1.2 ± 0.3	0.8 ± 0.2

Les résultats montrent que les caractéristiques des amas dans les deux types d'irradiation sont très similaires dans les deux alliages Fe9CrNiSiP de structure différente (ferritique et martensitique). Cela signifie que la microstructure de l'alliage n'a pas d'influence significative sur la formation de ces amas. Dans l'alliage Fe15CrNiSiP (F), la densité des amas et la composition sont similaires mais le rayon des amas est plus petit sous irradiation aux ions. Ce qui est en bon accord avec les images 3D. Dans le cas de l'alliage Fe9Cr (F), les amas d'impuretés sont moins riches en Cr et en P sous irradiation aux ions et leur densité est 3.5 fois plus petite.

A une si faible dose 0,1 dpa, il est aussi probable que le filtre iso-position ne soit pas assez efficace pour isoler les petits amas. Afin de prendre en compte l'ensemble des amas, les distributions de fréquence 1NN des paires P-P, Si-Si et Ni-Ni ont été calculées. Les distributions ont été moyennées sur tous les volumes pour chaque alliage et chaque condition afin d'augmenter la statistique. Les courbes Δ_{1NN} (différence entre les distributions de fréquence expérimentales et aléatoires 1NN) sont présentées sur la figure 4 (a, b, c) pour l'alliage Fe9CrNiSiP (F) (d-e-f) pour l'alliage Fe9CrNiSiP (M) et (g) pour l'alliage Fe9Cr (F).

Dans les deux cas d'irradiation, les distributions de fréquence des paires P-P dans les deux alliages Fe9CrNiSiP de structure différente sont similaires. Ce qui est en accord avec les caractéristiques des amas. Dans l'alliage Fe9CrNiSiP (M) où la concentration en impuretés est plus faible, les signaux des courbes Δ_{1NN} sont plus bruités. Dans l'alliage Fe9Cr où la concentration en P n'est que 0,005%at. avec une densité de particules 3.5 fois plus petite sous irradiation aux ions, le signal de la courbe Δ_{1NN} des paires P-P est très différente de celle sous irradiation aux neutrons avec un faible signal de formation des amas. Ce qui est en accord avec les images 3D et les caractéristiques des amas.

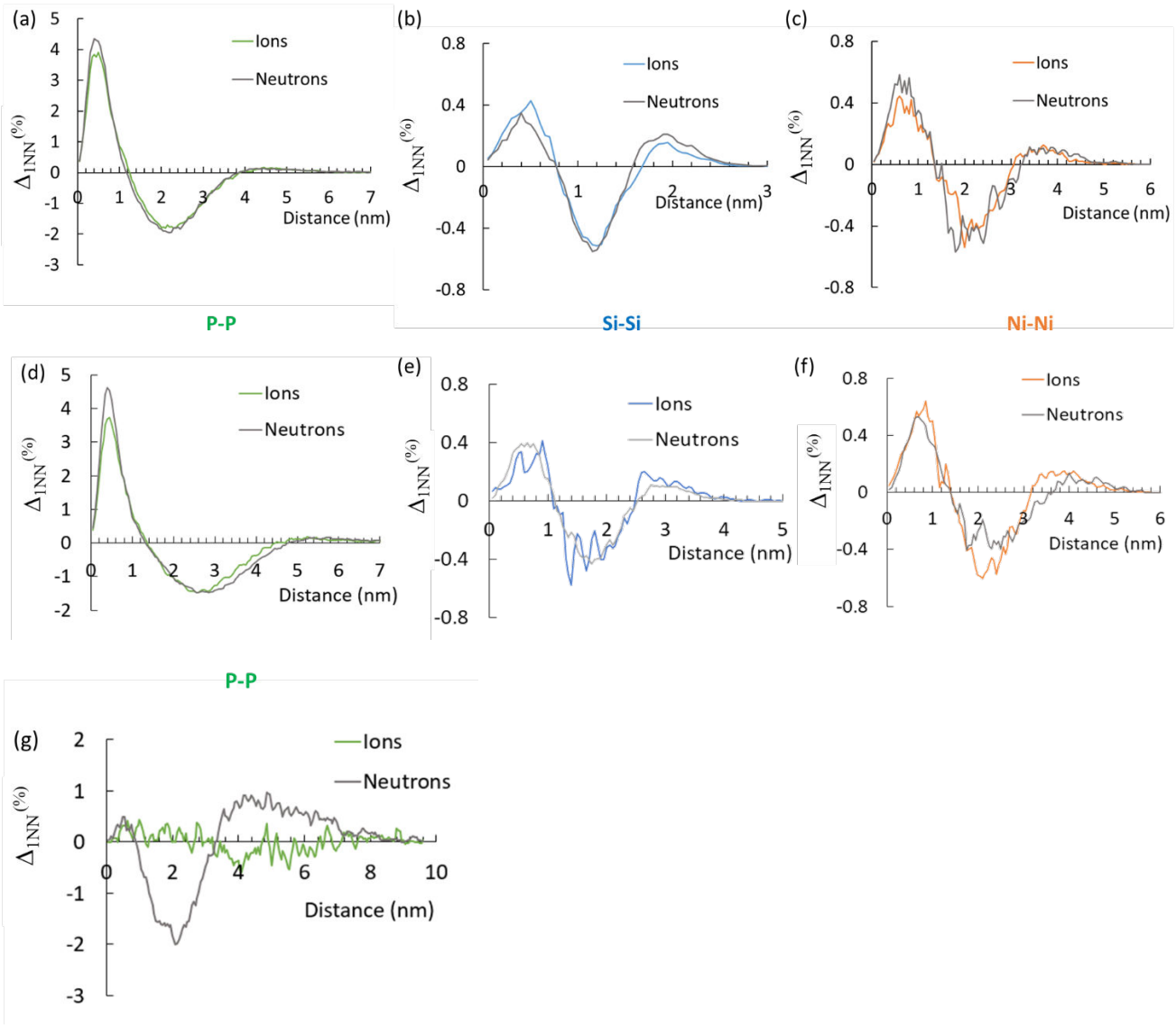


Figure 4 : Courbes représentant la différence entre la distribution expérimentale des paires 1NN X-X et la distribution aléatoire correspondante (a-b-c) pour l'alliage Fe9Cr-NiSiP (F), et (d-e-f) pour l'alliage Fe9Cr-NiSiP (M) des paires P-P, Si-Si et Ni-Ni. (f) correspond à celle des paires P-P pour l'alliage Fe9Cr (F).

3.2 Les zones riches en Cr

Les distributions 3D des atomes de Cr et de P après irradiation aux ions des alliages étudiés sont illustrées par les images de la figure 5. Comme observé sous irradiation aux neutrons, dans l'alliage Fe9CrNiSiP (F), les zones riches en Cr correspondent aux atomes de Cr des amas d'impuretés. Il en est de même pour l'alliage Fe9CrNiSiP (M). Contrairement aux résultats après irradiations aux neutrons, les zones riches en Cr observées dans l'alliage Fe9Cr sont associées aux amas d'impuretés. Dans le cas de l'alliage Fe15CrNiSiP en dehors des amas d'impuretés apparaissent des fluctuations de concentration en Cr après irradiation aux neutrons. Sous irradiation aux ions, on ne voit pas de zones riches en Cr sur les images 3D.

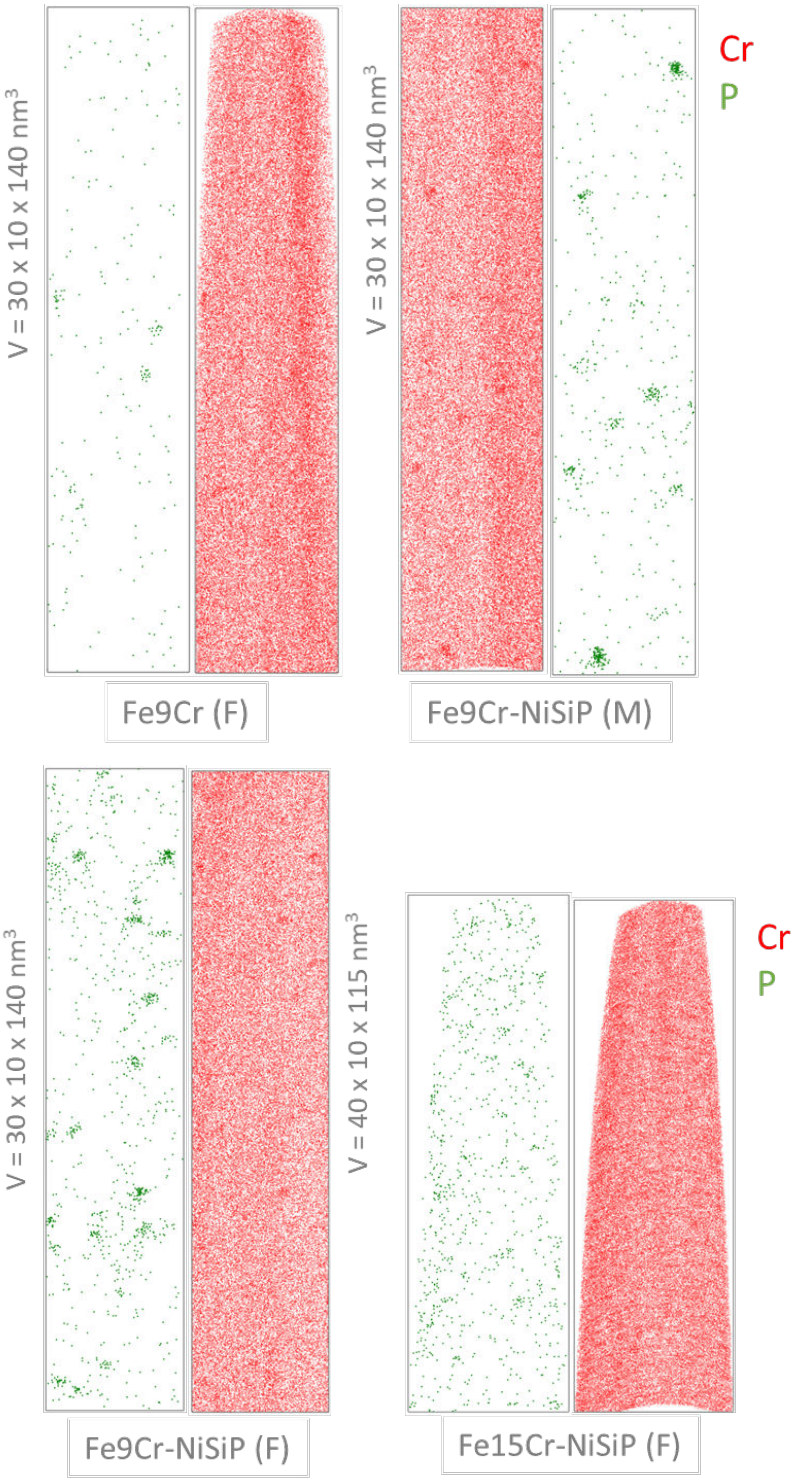


Figure 5 : Distribution des atomes de Cr et de P dans les alliages Fe9Cr, Fe9Cr-NiSiP (M) et Fe9Cr-NiSiP (F) après irradiation aux ions Fe^{3+} à 8 MeV (dans le cas des 9Cr) et Fe^{2+} à 5 MeV (dans le cas du 15Cr) à 0,1 dpa à 300 °C.

Comme dans le cas des neutrons, le filtre iso-position n'a pas permis d'identifier des zones riches en Cr dans l'alliage Fe15CrNiSiP à faible dose. Pour identifier un début de précipitation

ou de ségrégation du Cr dans cet alliage, des traitements statistiques ont été systématiquement menés sur chaque volume analysé et moyennés sur tous les volumes afin d'augmenter la statistique. Nous avons comparé la variance (s^2) de leur répartition avec celle de la distribution binomiale σ^2 dans un alliage Fe15CrNiSiP avant irradiation (en marron), après irradiation aux ions Fe^{2+} à 5 MeV à 0,1 dpa (en rouge) et aux neutrons à 0,1 dpa à 300 °C (en bleu) (figure 6). Dans les deux cas, la variance de la répartition des atomes de Cr dans les alliages Fe15CrNiSiP est au-dessus de la distribution binomiale mais beaucoup plus dans le cas des neutrons. Cela signifie que la distribution du Cr est plus hétérogène dans le cas des irradiations aux neutrons. Ce qui est en accord avec les images 3D. Comme les atomes de Cr contribuent à la formation des amas d'impuretés et que la taille des amas après irradiation aux ions est inférieure à celle des amas après irradiation aux neutrons, il est possible qu'une partie de cet écart soit liée aux atomes de Cr des amas d'impuretés. Néanmoins la densité des amas d'impuretés apparait inférieure à celles des fluctuations en Cr, il est alors raisonnable de penser une faible contribution des atomes de Cr des amas d'impuretés. Ce qui est cohérent avec les images.

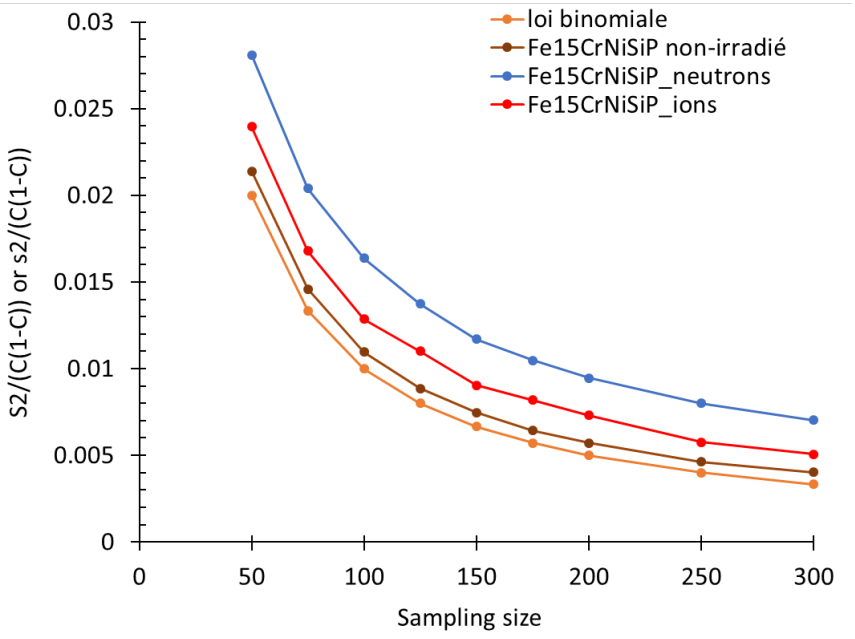


Figure 6 : Comparaison de la variance (s^2) de leur répartition avec celle de la distribution binomiale σ^2 dans un alliage Fe15Cr-NiSiP non irradié (en marron), irradié aux ions Fe^{3+} à 5 MeV à 0,1 dpa (en rouge) et aux neutrons à 0,1 dpa à 300 °C (en bleu). Les valeurs s et σ sont normées par rapport à la concentration C.

4 Discussion des résultats

4.1 Comparaison des résultats après irradiation aux neutrons et aux ions

4.1.1 Amas d'impuretés NiSiPCr après irradiation aux neutrons

Les amas NiSiPCr présents dans les alliages étudiés après irradiation aux neutrons ont déjà été rapportés dans les aciers ferritiques-martensitiques et leurs alliages modèles [1–4]. Comme décrit dans le chapitre 1, il existe pour un flux donné une température intermédiaire où la ségrégation induite par l'irradiation est maximale. A haute température, le niveau de saturation en défauts diminue limitant les flux de défauts donc le phénomène de ségrégation. A basse température, la mobilité des défauts ponctuels est très faible et la quasi-totalité des défauts ponctuels s'élimine par recombinaison.
A la température d'intérêt 300 °C, la ségrégation induite par l'irradiation est observée dans les alliages FeCr et elle dépend du couplage de flux défaut-soluté [2,5–8]. Dans les alliages FeCr étudiés, les teneurs en Ni et Si et P dans les alliages se trouvent en dessous de leur limite de solubilité respective de 4,6%at., 10%at. et 0,1%at dans le Fe. Ce qui exclue toute force motrice de précipitation. La formation des amas d'impuretés est donc induite par l'irradiation [2,5,9,10].

Dans l'alliage Fe9Cr étudié malgré la très faible concentration en P, des amas de P sont observés. Comme expliqué dans le chapitre 3, cela est due à la forte affinité du P avec les auto-interstitiels. Le P forme avec les auto-interstitiels des complexes immobiles très stables qui pourraient être des germes pour la formation de ces amas [11,12]. Pour les alliages contenant du Ni et Si, il est également à noter que le Cr ralentit les boucles d'auto-interstitiels qui bougent en 1D et piège les gros amas de défauts ponctuels [13]. Mais comme le coefficient de diffusion des espèces Ni, Si et Cr est bien inférieur à celui du P, les atomes de P stabilisent d'abord les amas de défauts puis s'enrichissement en Ni, Si et Cr.
La comparaison des caractéristiques des amas d'impuretés présents dans les alliages Fe9Cr-NiSiP (F) et Fe15Cr-NiSiP (F) où les concentrations en impuretés sont quasiment similaires montre que ces amas ont la même densité et des concentrations similaires quelle que soit la concentration en Cr dans l'alliage. Au regard des caractéristiques des amas d'impuretés présents dans les alliages Fe9Cr (F), Fe9CrNiSiP (F), Fe9CrNiSiP (M) et Fe15CrNiSiP (F), plus la concentration des impuretés est importante, plus la densité des amas augmente après irradiation aux neutrons.

4.1.2 Amas d'impuretés NiSiPCr après irradiation aux neutrons et aux ions

Dans les irradiations aux ions et aux neutrons, les amas d'impuretés sont présents dans tous les alliages. Plusieurs études ont montré la formation de ces objets dans les alliages FeCr ainsi que dans les alliages modèles des aciers de cuve [1,2,5–8,14–22]. La comparaison des résultats

après irradiation aux neutrons et aux ions dans les alliages Fe9Cr(NiSiP) où la concentration en impuretés est importante montre que les caractéristiques des amas sont similaires dans les deux cas d'irradiation. Ces observations sont cohérentes avec les images 3D. En plus de cela, les courbes Δ_{1NN} des paires X-X (Si-Si, Ni-Ni et P-P) montrent que les espèces chimiques Ni, Si et P ont le même comportement dans les alliages Fe9Cr-NiSiP quel que soit le type d'irradiation. Malgré la différence de taux de dommage dans les deux d'irradiation, aucune différence significative n'a été observée dans les amas d'impuretés. Cela signifie qu'il n'y pas d'effet significatif du taux de dommage sur la formation des amas dans cet alliage quel que soit le type d'irradiation. Dans l'alliage Fe15CrNiSiP, les caractéristiques des amas d'impuretés sont quasiment identiques excepté la taille. Les images 3D montrent des amas plus petits et très diffus après irradiation aux ions à 5 MeV. Comme montré dans le chapitre 3, des amas observés dans les irradiations à 5 MeV sont plus petits que ceux observés à 8 MeV. Il faut donc irradier à plus haute énergie pour comparer avec les résultats aux neutrons.

Dans le cas de l'alliage Fe9Cr, les caractéristiques des amas et les courbes Δ_{1NN} des paires P-P montrent des amas de P moins riches en Cr et P après irradiation aux ions à 8 MeV avec une faible densité et un très faible signal de la distribution de fréquences des paires P-P comme le montre la figure 9. Ce qui est cohérent avec les images 3D. Les observations expérimentales et les résultats de simulation [2,4,14,23–27] montrent que les espèces Ni, Si et P ont tendance à ségréger sur les boucles de dislocation. L'évolution des caractéristiques des amas avec la concentration d'impuretés dans les alliages sont cohérentes avec les observations de Dubinko et al. [28] pour les boucles de dislocation. Comme les amas et les boucles sont de même nature [2,5,6,15,29–32], on peut imaginer qu'il y a beaucoup de boucles non ségrégées. Ce qui pourrait être à l'origine des faibles densité et composition des amas après irradiation aux ions.

4.2 Présence ou absence de zones riches en Cr après irradiations aux neutrons et ions

4.2.1 Zones riches en Cr après irradiations aux neutrons

Les résultats obtenus après irradiation aux neutrons montrent des zones riches en Cr qui ne correspondent pas aux amas d'impuretés dans les alliages Fe9Cr et Fe15CrNiSiP. La précipitation de la phase α' a été observée dans plusieurs études sur des alliages modèles et commerciaux des aciers ferritiques-martensitiques irradiés aux neutrons contenant au moins 8,5%at. de Cr [1,2,30,33–39]. Des zones de type α' sont présentes dans l'alliage Fe9Cr. La concentration en Cr dans cet alliage est au-dessus de la limite de solubilité du Cr dans le Fe. Selon le diagramme de phase FeCr modifié proposé par Bonny et al. [36] et le diagramme de CALPHAD [40], la phase α' est attendue dans l'alliage Fe9Cr [2,33–37,41]. Les caractéristiques des zones riches en Cr observées dans cet alliage sont en accord avec les données de la littérature [2,34,35].

Dans les deux alliages Fe9Cr-NiSiP (F) et (M) de même concentration en Cr que l'alliage Fe9Cr, on ne voit pas de zones de type α'. La précipitation de la phase α' est absente dans ces alliages à 0,1 dpa sachant que des zones de type α' apparaissent dans l'alliage Fe9CrNiSiP (M) irradié à 0,6 dpa [2]. Cette absence de précipitation a 0,1 dpa est observée dans les alliages Fe9Cr(NiSiP) où la concentration en impuretés est élevée. A faible dose, la forte concentration d'impuretés dans les alliages Fe9CrNiSiP (F) et (M) semble retarder l'apparition de la phase α'. Dans l'alliage Fe15CrNiSiP, la comparaison des différents résultats obtenus permet de dire que les fluctuations de concentration de Cr correspondent à un début de précipitation mais très faible pour être détectée.

4.2.2 Zones riches en Cr après irradiation aux neutrons et aux ions

Les zones de type α'observées dans l'alliage Fe9Cr après irradiation aux neutrons ne sont pas visibles sous irradiation aux ions à la même dose. L'absence de la précipitation sous irradiation aux ions pourrait être due à la différence du taux de dommage. Il est établi que des taux de dommage élevés comme dans le cas de l'irradiation aux ions empêchent l'apparition des zones de type α' à des doses élevées [5,42,43]. Selon Ke et al. [42], sous irradiation aux ions à fort taux de dommage, les zones de type α' se forment dans les alliages FeCr et se dissolvent en continu en raison de la dissolution balistique. Cela est plus dominant à basse température. La dissolution balistique déstabilise la formation des zones de type α' lorsqu'une très forte densité de puits réduit suffisamment la sursaturation de défauts ponctuels [44]. L'absence de zones de type α' après irradiation aux ions dans l'alliage Fe9Cr pourrait alors provenir de la dissolution balistique des zones de type α' due à une forte densité de puits de défauts qui réduit la concentration en défauts ponctuels par couplage de flux entre les défauts ponctuels et les atomes de soluté. Les fortes densités de puits sont favorisées par les irradiations aux ions avec des taux de dommage élevés qui produisent directement des amas de défauts ponctuels au sein des cascades. Ces fortes densités de puits responsables de la dissolution balistique peuvent aussi être à l'origine de l'absence des zones de type α' dans les alliages Fe9CrNiSiP (F) et (M) dans les deux cas d'irradiation. Une concentration élevée de carbone pourrait également favoriser une densité élevée de puits de défauts et donc une dissolution balistique en réduisant la mobilité des défauts par la création de complexes lacune-carbone. Dans le cas des irradiations aux neutrons, le taux de dommage est très faible ~10^{-7} dpa/s et une faible concentration en carbone est observée. Par conséquent, la dissolution balistique est peu probable à faible dose (0,1 dpa) et l'absence de précipitation pourrait alors être due à la présence des impuretés qui interagissent avec les défauts ponctuels. La formation des amas riches en solutés NiSiPCr présents dans ces alliages étudiés pourrait réduire la quantité de défauts ponctuels. Cette diminution de quantité de défauts ponctuels limite la diffusion du Cr pour précipiter. La présence des impuretés pourrait aussi comme dans le cas de l'irradiation aux neutrons jouer un rôle sur l'absence de zones de type α'.

Dans l'alliage Fe15CrNiSiP, on ne voit pas de zones riches en Cr sous irradiation aux ions mais les traitements statistiques montrent une distribution hétérogène du Cr dans les deux cas d'irradiation. Rappelons que les alliages Fe9CrNiSiP (F) et Fe15CrNiSiP (F) ont des concentrations en impuretés identiques et que les atomes de Cr contribuent à la formation des amas d'impuretés. Dans l'alliage Fe15CrNiSiP irradié aux ions à faible dose, l'absence de précipitation α' pourrait être due aux temps courts d'irradiation.

5 Synthèse

Les résultats observés dans les alliages étudiés après irradiation aux neutrons à 0,1 dpa montrent la présence d'amas riches en solutés NiSiPCr dont leur mécanisme de formation est induite par l'irradiation. La densité des amas riches en solutés NiSiPCr augmente avec la concentration en impuretés dans les alliages après irradiation aux neutrons. Dans les alliages où les impuretés Ni, Si et P sont présentes, les compositions des amas riches en solutés Ni, Si, P et Cr sont similaires.

Les zones de type α' sont observées dans l'alliage Fe9Cr. Dans les alliages Fe9CrNiSiP (F) et (M), la forte concentration des impuretés semble retarder la précipitation α'. Dans l'alliage Fe15CrNiSiP, les fluctuations de concentration correspondent à un début de précipitation.

Les caractéristiques des amas riches en solutés Ni, Si, P et Cr observés dans les alliages Fe9CrNiSiP (F) et (M) sont très similaires quel que soit le type d'irradiation. La différence de taux de dommage entre les deux irradiations n'a aucun effet significatif sur la formation des amas d'impuretés.

Dans l'alliage Fe15CrNiSiP irradié à 5 MeV au lieu de 8 MeV, la taille des amas est plus petite sous irradiation aux ions. Il est donc préférable d'utiliser une plus haute énergie des ions pour les irradiations.

La forte présence des impuretés Ni, Si et P dans les alliages semble retarder la précipitation α'. L'absence de précipitation α' dans certains alliages peut aussi être expliquée par la dissolution balistique qui réduit la concentration de défauts ponctuels dans les alliages. Les fluctuations de concentration moins développées sous irradiation aux ions dans l'alliage Fe15CrNiSiP est aussi due à la dissolution balistique.

Comme les amas d'impuretés et les boucles de dislocation sont de même nature, les faibles densité et composition des amas d'impuretés observés après irradiation aux ions pourraient être dues au fait qu'il y a beaucoup de boucles non ségrégées dans l'alliage Fe9Cr.

Références bibliographiques

[1] 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.

[2] V. Kuksenko, C. Pareige, P. Pareige, Cr precipitation in neutron irradiated industrial purity Fe–Cr model alloys, Journal of Nuclear Materials. 432 (2013) 160–165. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.07.021.

[3] P.J. Maziasz, Formation and stability of radiation-induced phases in neutron-irradiated austenitic and ferritic steels.pdf, Journal of Nuclear Materials. (1989) 95–115.

[4] R.G. Faulkner, S. Song, P.E.J. Flewitt, M. Victoria, P. Marmy, Grain boundary segregation under neutron irradiation in dilute alloys, Journal of Nuclear Materials. 255 (1998) 189–209. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00022-1.

[5] C. Pareige, V. Kuksenko, P. Pareige, Behaviour of P, Si, Ni impurities and Cr in self ion irradiated Fe–Cr alloys – Comparison to neutron irradiation, Journal of Nuclear Materials. 456 (2015) 471–476. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.10.024.

[6] B. Gómez-Ferrer, C. Heintze, C. Pareige, On the role of Ni, Si and P on the nanostructural evolution of FeCr alloys under irradiation, Journal of Nuclear Materials. 517 (2019) 35–44. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.01.040.

[7] M. Hernández-Mayoral, L. Malerba, M. Lambrecht, V. Kuksenko, C. Pareige, F. Bergner, C. Heintze, A. Ulbricht, T. Toyama, M. Ramesh, B. Minov, M.J. Konstantinović, Microstructural and mechanical characterisation of neutron- irradiated FeCr alloys (concentration and dose effect): TEM, PAS, TAP, SANS and mechanical tests, (2013) 90.

[8] M. Hernández-Mayoral, V. Kuksenko, C. Pareige, P. Pareige, P. Desgardin, M.F. Barthe, A. Nordlund, P. Cartemo, A. Idhil, C. Borca, C. Heintze, Microstructure and microchemistry characterisation of ion- irradiated FeCr alloys (concentration, dose and temperature effect): TEM, PAS, APT and Synchrotron techniques, (2013) 76.

[9] 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.

[10] 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.

[11] E. Meslin, C.-C. Fu, A. Barbu, F. Gao, F. Willaime, Theoretical study of atomic transport via interstitials in dilute Fe – P alloys, Phys. Rev. B. 75 (2007) 094303. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.094303.

[12] C. Domain, Diffusion of phosphorus in α-Fe: An ab initio study, Physical review B. 71 (2005) 214–109. https://doi.org/10.1103/PhysRewB.71.214109.

[13] J. Wallenius, P. Olsson, L. Malerba, D. Terentyev, Simulation of thermal ageing and

radiation damage in Fe–Cr, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 255 (2007) 68–74. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2006.11.063.
[14] M. Bachhav, L. Yao, G. Robert Odette, E.A. Marquis, Microstructural changes in a neutron-irradiated Fe–6 at.%Cr alloy, Journal of Nuclear Materials. 453 (2014) 334–339. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.06.050.
[15] M.J. Konstantinović, A. Ulbricht, T. Brodziansky, N. Castin, L. Malerba, Vacancy-solute clustering in Fe–Cr alloys after neutron irradiation, Journal of Nuclear Materials. 540 (2020) 152341. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152341.
[16] Z. Jiao, G.S. Was, Precipitate evolution in ion-irradiated HCM12A, Journal of Nuclear Materials. 425 (2012) 105–111. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.12.017.
[17] V. Kuksenko, C. Pareige, P. Pareige, Intra granular precipitation and grain boundary segregation under neutron irradiation in a low purity Fe–Cr based alloy, Journal of Nuclear Materials. 425 (2012) 125–129. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.10.031.
[18] C. Pareige, C. Heintze, M. Hernandez-Mayoral, F. Bergner, B. Gomez-Ferrer, E. Onobre, M. Konstantinović, E. Meslin, O. Tissot, B. Décamps, P. Desgardin, R. Coppola, L. Malerba, Microstructural and mechanical characterisation of selected ion and neutron irradiated alloys, 2017.
[19] L.T. Belkacemi, E. Meslin, B. Décamps, B. Radiguet, J. Henry, Radiation-induced bcc-fcc phase transformation in a Fe 3%Ni alloy, Acta Materialia. 161 (2018) 61–72. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.08.031.
[20] E. Meslin, B. Radiguet, M. Loyer-Prost, Radiation-induced precipitation in a ferritic model alloy: An experimental and theoretical study.pdf, Acta Materialia. (2013) 6246–6254.
[21] N. Castin, G. Bonny, A. Bakaev, F. Bergner, C. Domain, J.M. Hyde, L. Messina, B. Radiguet, L. Malerba, The dominant mechanisms for the formation of solute-rich clusters in low-Cu steels under irradiation, Materials Today Energy. 17 (2020) 100472. https://doi.org/10.1016/j.mtener.2020.100472.
[22] P. Auger, P. Pareige, S. Welzel, J.-C. Van Duysen, Synthesis of atom probe experiments on irradiation-induced solute segregation in French ferritic pressure vessel steels, Journal of Nuclear Materials. 280 (2000) 331–344. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(00)00056-8.
[23] M. Bachhav, G. Robert Odette, E.A. Marquis, Microstructural changes in a neutron-irradiated Fe–15 at.%Cr alloy, Journal of Nuclear Materials. 454 (2014) 381–386. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.08.026.
[24] 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.
[25] A.V. Barashev, Segregation of phosphorus atoms to grain boundaries in ferritic steels under neutron irradiation, Philosophical Magazine Letters. 82 (2002) 323–332.

https://doi.org/10.1080/09500830210135021.
[26] I.M. Neklyudov, V.N. Voyevodin, Features of structure-phase transformations and segregation processes under irradiation of austenitic and ferritic-martensitic steels, Journal of Nuclear Materials. 212–215 (1994) 39–44. https://doi.org/10.1016/0022-3115(94)90031-0.
[27] Z. Jiao, G.S. Was, Segregation behavior in proton- and heavy-ion-irradiated ferritic–martensitic alloys, Acta Materialia. 59 (2011) 4467–4481. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.03.070.
[28] A. Dubinko, N. Castin, D. Terentyev, G. Bonny, M.J. Konstantinović, Effect of Si–Ni–P on the emergence of dislocations loops in Fe–9Cr matrix under neutron irradiation: TEM study and OKMC modelling, Journal of Nuclear Materials. 540 (2020) 152395. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152395.
[29] M. Chiapetto, L. Malerba, C.S. Becquart, Effect of Cr content on the nanostructural evolution of irradiated ferritic/martensitic alloys: An object kinetic Monte Carlo model, Journal of Nuclear Materials. 465 (2015) 326–336. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.06.012.
[30] A. Ulbricht, C. Heintze, F. Bergner, H. Eckerlebe, SANS investigation of a neutron-irradiated Fe–9at%Cr alloy, Journal of Nuclear Materials. 407 (2010) 29–33. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.07.005.
[31] C.A. Williams, J.M. Hyde, G.D.W. Smith, E.A. Marquis, Effects of heavy-ion irradiation on solute segregation to dislocations in oxide-dispersion-strengthened Eurofer 97 steel, Journal of Nuclear Materials. (2011) 100–105.
[32] M.K. Miller, J.M. Hyde, M.G. Hetherington, A. Cerezo, G.D.W. Smith, C.M. Elliott, Spinodal decomposition in Fe-Cr alloys: Experimental study at the atomic level and comparison with computer models—I. Introduction and methodology, Acta Metallurgica et Materialia. 43 (1995) 3385–3401. https://doi.org/10.1016/0956-7151(95)00040-3.
[33] A. Kimura, H. Matsui, Neutron irradiation effects on the microstructure of low-activation ferritic alloys, Journal of Nuclear Materials. 212–215 (1994) 701–706. https://doi.org/10.1016/0022-3115(94)90148-1.
[34] M.H. Mathon, Y. de Carlan, G. Geoffroy, X. Averty, A. Alamo, C.H. de Novion, A SANS investigation of the irradiation-enhanced α–α′ phases separation in 7–12 Cr martensitic steels, Journal of Nuclear Materials. 312 (2003) 236–248. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(02)01630-6.
[35] M. Bachhav, G. Robert Odette, E.A. Marquis, α′ precipitation in neutron-irradiated Fe–Cr alloys, Scripta Materialia. 74 (2014) 48–51. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.10.001.
[36] G. Bonny, D. Terentyev, L. Malerba, On the α–α′ miscibility gap of Fe–Cr alloys, Scripta Materialia. 59 (2008) 1193–1196. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.08.008.
[37] F. Bergner, A. Ulbricht, C. Heintze, Estimation of the solubility limit of Cr in Fe at 300°C from small-angle neutron scattering in neutron-irradiated Fe–Cr alloys, Scripta Materialia. 61 (2009) 1060–1063. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.08.028.

[38] F. Bergner, C. Pareige, V. Kuksenko, L. Malerba, P. Pareige, A. Ulbricht, A. Wagner, Critical assessment of Cr-rich precipitates in neutron-irradiated Fe–12at%Cr: Comparison of SANS and APT, Journal of Nuclear Materials. 442 (2013) 463–469. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.05.023.
[39] O. Tissot, C. Pareige, E. Meslin, B. Decamps, J. Henry, Kinetics of α′ precipitation in an electron-irradiated Fe15Cr alloy, Scripta Materialia. 122 (2016) 31–35. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.05.021.
[40] 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.
[41] W. Xiong, M. Selleby, Q. Chen, J. Odqvist, Y. Du, Phase Equilibria and Thermodynamic Properties in the Fe-Cr System, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. 35 (2010) 125–152. https://doi.org/10.1080/10408431003788472.
[42] J.-H. Ke, E.R. Reese, E.A. Marquis, G.R. Odette, D. Morgan, Flux effects in precipitation under irradiation – Simulation of Fe-Cr alloys, Acta Materialia. 164 (2019) 586–601. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.10.063.
[43] E.R. Reese, N. Almirall, T. Yamamoto, S. Tumey, G. Robert Odette, E.A. Marquis, Dose rate dependence of Cr precipitation in an ion-irradiated Fe 18Cr alloy, Scripta Materialia. 146 (2018) 213–217. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.11.040.
[44] 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, Journal of Nuclear Materials. 508 (2018) 583–594. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.06.015.

Conclusions et perspectives

Ce travail de thèse avait pour objectif d'étudier les impacts des conditions d'irradiation sur l'évolution de la microstructure des aciers ferritiques-martensiques sous irradiation en étudiant le comportement des impuretés Ni, Si et P dans les alliages modèles FeCrX (X=Ni, Si, P, NiSiP) sous irradiation aux ions et en fonction des conditions d'irradiation (dose, énergie des ions, le taux de dommage et balayage du faisceau d'ions) et en réalisant une étude comparative entre les irradiations aux neutrons et aux ions pour identifier les problèmes de transférabilité entre ces irradiations.

La caractérisation par sonde atomique tomographique avant et après irradiation a permis d'étudier l'influence des conditions d'irradiation sur l'évolution de la microstructure des alliages modèles FeCr(NiSiP). Des études antérieures par sonde atomique tomographique ont montré la présence de zones riches en Cr (de type α') et d'amas riches en solutés Ni, Si, P et Cr dans ces alliages irradiés aux ions [1–6] et aux neutrons [7–12]. Dans certains alliages en fonction des conditions d'irradiation apparaissent des zones riches en Cr. L'étude de l'influence de la dose d'irradiation et de la teneur en impuretés Ni, Si et P sur l'évolution de la microstructure des alliages Fe15CrX (X=Ni, Si, P ou NiSiP) a permis de montrer que les impuretés Ni, Si et P forment ensemble des amas. L'existence d'un effet de synergie des impuretés dans les alliages a été observée. Les résultats ont montré que des amas de P se forment sur lesquelles ségrégent les atomes de Ni et de Si. Avec l'évolution de la dose d'irradiation, des amas et boucles de dislocation sont observés dans l'alliage Fe15CrNiSiP. La composition des amas et boucles de dislocation sont identiques dans cet alliage. Cela montre que les amas d'impuretés sont associés aux boucles de dislocation. Ce qui confirme le processus induit par l'irradiation de la formation des amas d'impuretés. Dans le cas de la formation des zones de type α' observées dans les alliages Fe15CrX, les résultats montrent des caractéristiques qui évoluent avec la dose d'irradiation. Les résultats observés sur l'influence de la dose et de la teneur en impuretés Ni, Si et P sur la formation des zones de type α' sont cohérents au régime de germination-croissance et conformes aux données de la littérature.

Afin de mettre en évidence l'influence de l'énergie des ions sur la formation des amas riches en solutés Ni, Si, P et P et les zones de type α', l'alliage Fe9CrNiSiP est irradié aux ions Fe^{3+} à 8 MeV à 0,1 dpa et celui du Fe15CrNiSiP aux ions Fe^{2+} à 5 MeV pour des doses de 0,1 dpa et 2,5 dpa et à 8 MeV pour une dose de 2,5 dpa. A faible dose, les résultats obtenus montrent la présence d'amas riches en solutés NiSiPCr dans les alliages Fe9CrNiSiP et Fe15CrNiSiP quelle que soit l'énergie des ions. A plus haute dose, les résultats montrent qu'aucune différence significative n'a été observée sur la composition en Ni, Si, P et Cr des amas et boucles de dislocation. Cela montre que les amas et les boucles de dislocation sont de même nature. Les amas et boucles de dislocation croissent rapidement avec l'augmentation de l'énergie des ions.

Les résultats montrent aussi que l'énergie des ions n'a pas d'effet significatif sur la formation des zones de type α'. Ces résultats permettent de confirmer que l'utilisation d'une haute énergie permet de diminuer les effets des interstitiels injectés lors de l'irradiation et de s'éloigner des effets de surface.

Pour évaluer l'influence du taux de dommage sur la formation des amas riches en solutés NiSiPCr et des zones de type α', l'alliage Fe15CrNiSiP a été irradié par des ions Fe^{2+} d'une énergie de 5 MeV à fort taux de dommage 5.10^{-5} dpa/s et par des ions Fe^{3+} d'une énergie de 8 MeV à faible taux de dommage $2{,}5.10^{-6}$ dpa/s. Pour étudier l'influence du mode d'irradiation sur la formation des amas riches en solutés NiSiPCr et des zones de type α', l'alliage Fe15CrNiSiP est irradié aux ions Fe^{2+} avec des énergies de 5 MeV en mode balayé et 8 MeV en mode défocalisé pour une dose de 0,5 dpa à 300 °C. L'énergie des ions biaise les résultats observés sur l'influence du taux de dommage et du mode d'irradiation sur la formation des amas d'impuretés dans l'alliage Fe15CrNiSiP. La comparaison des résultats obtenus sur l'influence du taux de dommage sur la formation des amas d'impuretés dans l'alliage Fe15CrNiSiP irradié aux ions à 0,5 dpa montre un écart de densité des amas et boucles de dislocation qui semble être moins significatif. Ce résultat est très proche de ceux observés avec la différence d'énergie. Prenant en compte l'effet de l'énergie des ions, les résultats obtenus ne permettent pas de conclure sur l'influence du taux de dommage sur la formation des amas d'impuretés. Les résultats obtenus sur l'influence du taux de dommage sur la formation des zones de type α' montrent que la densité des zones riches en Cr augmente avec la diminution du flux. Ces résultats valident les calculs de Ke et al. [13] et Reese et al.[14].

Les résultats observés sur l'influence du mode d'irradiation sur l'évolution de la microstructure montre que le mode d'irradiation balayé ou défocalisé n'a aucun effet significatif sur la formation des amas et boucles riches en solutés NiSiPCr. Dans le cas de la formation des zones de type α', aucune différence significative n'a été observée. Cela montre que le mode d'irradiation n'a aucun effet signification sur la formation des amas d'impuretés et des zones de type α'.

L'évolution de la contamination en carbone avec la dose a été observée dans les alliages étudiés. Dans l'alliage Fe15CrNiSiP irradié avec une énergie de 8 MeV, une forte de concentration de carbone est observée dans les amas d'impuretés et les zones de type α'. Nous ne pouvons pas expliquer que les amas riches en solutés NiSiPCr et les zones de type α' observés dans l'alliage irradié à 8 MeV sont plus riches en C que ceux de l'alliage irradié à 5 MeV. Il a été aussi observé des amas riches en C associés aux atomes de Ni et Si dans les alliages Fe15CrNi et Fe15CrSi. Dans les alliages où le P est présent, ces amas ne sont pas observés. A ce jour, il nous est difficile d'apporter des explications sur la formation d'amas de C associés aux atomes de Ni ou

de Si et de leur absence lorsque le P est présent. La matrice d'échantillons dont nous disposons est très limitée pour expliquer le fait qu'il y ait plus de C dans les amas riches en solutés et dans les zones de type α' dans l'alliage irradié à 8 MeV qu'à 5 MeV.

Afin de comparer les irradiations aux ions et aux neutrons, les alliages Fe9Cr (F), Fe9CrNiSiP (F) et (M) et Fe15CrNiSiP ont été irradiés aux neutrons à 0,1 dpa. Des amas riches en solutés NiSiPCr sont observés après irradiation aux neutrons à 0,1 dpa. La densité de ces amas augmente avec la concentration en impuretés dans les alliages après irradiation aux neutrons. Les compositions en solutés Ni, Si, P et Cr des amas sont similaires dans les alliages contenant les impuretés Ni, Si et P. Des zones de type α' sont observées dans l'alliage Fe9Cr. La forte concentration en impuretés observée dans les alliages Fe9CrNiSiP (F) et (M) semble retarder la précipitation α'. Les fluctuations de concentration observées dans l'alliage Fe15CrNiSiP correspondent à un début de précipitation.

Quel que soit le type d'irradiation, des caractéristiques des amas riches en solutés Ni, Si, P et Cr observés dans les alliages Fe9CrNiSiP (F) et (M) sont très similaires. Aucun effet significatif de la différence de taux de dommage entre les deux irradiations n'a été observé sur la formation des amas d'impuretés dans ces alliages.
La taille des amas riches en solutés NiSiPCr est plus petite dans l'alliage Fe15CrNiSiP irradié aux ions 5 MeV que dans celui irradié à 8 MeV. Cela montre qu'il est préférable d'utiliser une plus haute énergie des ions pour les irradiations.
La précipitation α' semble être retarder par la forte présence des impuretés Ni, Si et P dans les alliages. Cependant, la dissolution balistique peut être à l'origine de l'absence de précipitation α' dans certains alliages Fe9CrNiSiP (F) et (M). Elle est aussi responsable du fait que les fluctuations de concentration sont moins développées sous irradiation aux ions dans l'alliage Fe15CrNiSiP. Les résultats obtenus sous irradiation aux ions montrent que les amas d'impuretés et les boucles de dislocation sont de même nature. Dans l'alliage Fe9Cr, les faibles densité et composition des amas d'impuretés observés après irradiation aux ions pourraient être dues au fait qu'il y a beaucoup de boucles non ségrégées.

Les principales perspectives de ce travail sont les suivantes :

- Réaliser des irradiations supplémentaires à une même dose et même énergie pour confirmer l'influence du taux dommage de dommage et du mode d'irradiation sur l'évolution de la microstructure.
- Étudier l'influence du C sur l'évolution de la microstructure des alliages FeCr.

Références bibliographiques

[1] O. Tissot, C. Pareige, E. Meslin, B. Décamps, J. Henry, Influence of injected interstitials on α′ precipitation in Fe–Cr alloys under self-ion irradiation, Materials Research Letters. 5 (2017) 117–123. https://doi.org/10.1080/21663831.2016.1230896.

[2] O. Tissot, Effets de l'irradiation sur la démixtion du Cr dans les alliages FeCr, Thèse de doctorat, Université de Rouen Normandie, 2016.

[3] C. Pareige, C. Heintze, M. Hernandez-Mayoral, F. Bergner, B. Gomez-Ferrer, E. Onobre, M. Konstantinović, E. Meslin, O. Tissot, B. Décamps, P. Desgardin, R. Coppola, L. Malerba, Microstructural and mechanical characterisation of selected ion and neutron irradiated alloys, 2017.

[4] C. Pareige, V. Kuksenko, P. Pareige, Behaviour of P, Si, Ni impurities and Cr in self ion irradiated Fe–Cr alloys – Comparison to neutron irradiation, Journal of Nuclear Materials. 456 (2015) 471–476. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.10.024.

[5] B. Gómez-Ferrer, C. Heintze, C. Pareige, On the role of Ni, Si and P on the nanostructural evolution of FeCr alloys under irradiation, Journal of Nuclear Materials. 517 (2019) 35–44. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.01.040.

[6] M. Hernández-Mayoral, V. Kuksenko, C. Pareige, P. Pareige, P. Desgardin, M.F. Barthe, A. Nordlund, P. Cartemo, A. Idhil, C. Borca, C. Heintze, Microstructure and microchemistry characterisation of ion- irradiated FeCr alloys (concentration, dose and temperature effect): TEM, PAS, APT and Synchrotron techniques, (2013) 76.

[7] 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.

[8] V. Kuksenko, C. Pareige, P. Pareige, Cr precipitation in neutron irradiated industrial purity Fe–Cr model alloys, Journal of Nuclear Materials. 432 (2013) 160–165. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.07.021.

[9] M. Bachhav, G. Robert Odette, E.A. Marquis, α′ precipitation in neutron-irradiated Fe–Cr alloys, Scripta Materialia. 74 (2014) 48–51. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.10.001.

[10] M. Bachhav, L. Yao, G. Robert Odette, E.A. Marquis, Microstructural changes in a neutron-irradiated Fe–6 at.%Cr alloy, Journal of Nuclear Materials. 453 (2014) 334–339. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.06.050.

[11] M. Bachhav, G. Robert Odette, E.A. Marquis, Microstructural changes in a neutron-irradiated Fe–15 at.%Cr alloy, Journal of Nuclear Materials. 454 (2014) 381–386. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.08.026.

[12] M. Hernández-Mayoral, L. Malerba, M. Lambrecht, V. Kuksenko, C. Pareige, F. Bergner, C. Heintze, A. Ulbricht, T. Toyama, M. Ramesh, B. Minov, M.J. Konstantinović, Microstructural and mechanical characterisation of neutron- irradiated FeCr alloys

(concentration and dose effect): TEM, PAS, TAP, SANS and mechanical tests, (2013) 90.
[13] J.-H. Ke, E.R. Reese, E.A. Marquis, G.R. Odette, D. Morgan, Flux effects in precipitation under irradiation – Simulation of Fe-Cr alloys, Acta Materialia. 164 (2019) 586–601. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.10.063.
[14] E.R. Reese, N. Almirall, T. Yamamoto, S. Tumey, G. Robert Odette, E.A. Marquis, Dose rate dependence of Cr precipitation in an ion-irradiated Fe 18Cr alloy, Scripta Materialia. 146 (2018) 213–217. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.11.040.

Annexes

Préparation des échantillons par polissage électrolyte et par nano usinage FIB

Les échantillons analysés par sonde atomique tomographique ont été préparés sous forme de pointe d'une rayon de courbure de l'ordre de 50 nm. Les échantillons irradiés aux ions ont été préparés par nano usinage FIB et ceux irradiés aux neutrons par polissage électrolytique.

⇒ Le polissage électrolytique est une technique de préparation qui permet d'éroder un bâtonnet jusqu'à former une pointe par la méthode de l'anode soluble. Pour la préparation de la pointe, on dispose d'une loupe binoculaire et d'un électrolyte placé sur la boucle en platine sur laquelle va osciller le bâtonnet à tailler. Cette méthode de préparation se fait en deux étapes :

- La première consiste à former un col (a) sur le bâtonnet. On met une goutte d'électrolyte 75/25 (75 % acide acétique et 25 % acide perchlorique) sur la boucle en platine (Pt) servant de cathode et on réalise un mouvement de va-et-vient du bâtonnet dans la goutte avec l'application d'un potentiel électrique d'environ 25 V pour 80 mA pour former le col.
- La deuxième étape (b) consiste à affiner le col jusqu'à la rupture. Pour cette étape, on utilise un électrolyte constitué d'un mélange de 98 % d'éther mono butylique éthylène glycol et de 2 % d'acide perchlorique (98/2). On applique un potentiel proche de 15 V et un courant de 50 mA tout en réalisant des va-et-vient dans la goutte pour affiner le col. Une fois le col est suffisamment fin, on peut diminuer le potentiel à 7 V et le courant à 30 mA et on balaye ensuite le col du coté le plus épais vers le plus fin jusqu'à la rupture. Il ne faut pas que l'extrémité du bâtonnet qui tombe soit relativement petite pour ne pas risquer d'affaisser le col sous son poids. Le rayon de courbure de la pointe préparée peut être vérifié à l'aide d'un microscope électronique à transmission (c).

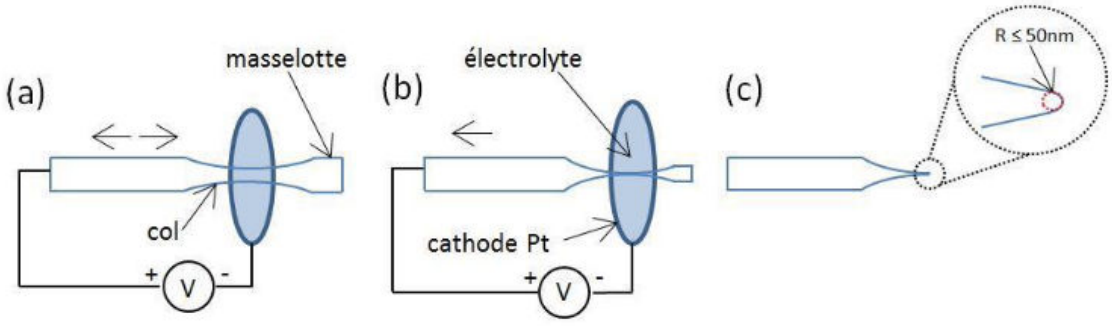


Figure 1 : Étapes de préparation d'une pointe par polissage électrolyte :
(a) formation du col ; (b) finition du col et (c) pointe en fin de polissage.

⇒ La technique de nano-usinage FIB consiste à tailler une pointe dans une zone donnée. L'échantillon est introduit dans un microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un

faisceau d'ions focalisés Ga^+ (FIB). L'échantillon est recouvert d'une couche protectrice de platine (Pt) pour limiter les effets d'irradiation aux ions Ga^+ (a). La première étape consiste à tailler un mur dans la zone d'intérêt sur laquelle est déposée la couche protectrice. Pour cela, on creuse un mur de part et d'autre de cette couche que l'on prélève à l'aide d'un micromanipulateur (b-c-d). Ce mur est segmenté de façon à ne laisser que de petits morceaux soudés sur des pré-pointes supports (e). La dernière étape consiste à tailler sous forme de pointe les petits morceaux de mur par usinage annulaire jusqu'à obtenir un rayon de courbure inférieure à 50 nm (f-g).

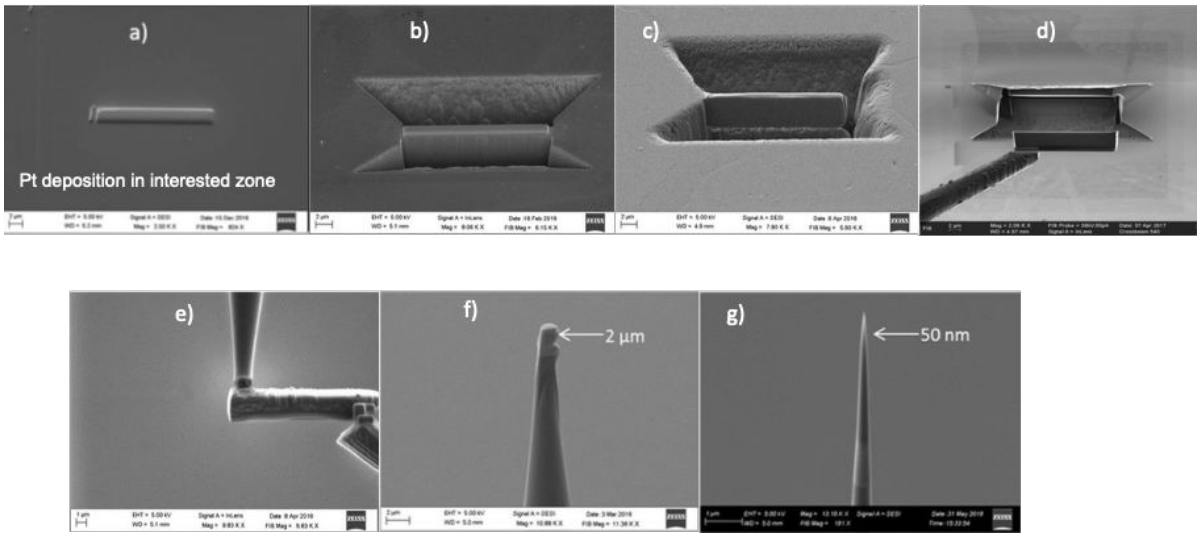


Figure 2 : méthode lift-out : (a) dépôt de couche protectrice; (b-c-d) tailler et extraire le mur; (e) soudure des morceaux du mur sur les pré-pointes ; (f-g) mise en forme de la pointe par usinage annulaire.

Résumé

Les aciers ferritiques-martensitiques (F/M) de haute teneur en chrome sont envisagés comme matériaux de structure (tubes hexagonaux) pour les réacteurs du futur grâce à leur bonne conductivité thermique et leur excellente résistance au gonflement sous irradiation. Cependant, l'un des problèmes clés qui limitent la fenêtre d'utilisation de ces aciers est la fragilisation à basse température (< 400 °C) avec durcissement. Cette fragilisation est causée par la formation d'amas riches en solutés NiSiPCr, des zones de type α' (zones riches en Cr) et des boucles de dislocation. La compréhension des mécanismes à l'origine de la formation des amas d'impuretés et des zones de type α' est nécessaire pour comprendre l'évolution de la microstructure sous irradiation. L'objectif de ce travail adossé au projet européen H2020/M4F (Multiscale Modeling for fusion and fission materials) est d'étudier les impacts des conditions d'irradiation sur l'évolution microstructurale des aciers ferritiques-martensitiques (F/M) en particulier les alliages modèles FeCr. La caractérisation des échantillons avant et après irradiation a été réalisée par sonde atomique tomographique. L'étude de l'influence de la dose d'irradiation et de la teneur en impuretés Ni, Si et P sur l'évolution de la microstructure des alliages Fe15CrX (X=Ni, Si, P ou NiSiP) montrent montre l'existence d'un effet de synergie des impuretés dans les alliages. Les résultats montrent que des amas de P se forment sur lesquels ségrégent les atomes de Ni et de Si et que les amas riches en solutés NiSiPCr et les boucles de dislocation sont de même nature. Les caractéristiques des zones de type α' observées évoluent avec la dose. Les résultats de l'influence de l'énergie des ions sur la formation des amas d'impuretés et les zones de type α' montrent que les amas et boucles de dislocation croissent avec l'augmentation de l'énergie des ions et que cette dernière n'a pas d'effet significatif sur la formation des zones de type α'. Les résultats de l'influence du taux de dommage sur la formation des amas d'impuretés dans l'alliage Fe15CrNiSiP ne montrent pas un effet significatif du taux de dommage. L'influence du taux de dommage sur la formation des zones de type α' montre que la densité des zones riches en Cr augmente avec la diminution du flux. Le mode d'irradiation balayé ou défocalisé n'a aucun effet significatif sur la formation des zones de type α', des amas et boucles riches en solutés NiSiPCr. La comparaison des résultats après irradiation aux ions et aux neutrons a permis de montrer qu'aucun effet significatif de la différence de taux de dommage entre les deux irradiations n'a été observé sur la formation des amas d'impuretés dans ces alliages. Les résultats montrent aussi qu'il est préférable d'utiliser une plus haute énergie des ions pour reproduire la microstructure observée après irradiation aux neutrons. La densité des amas riches en solutés NiSiPCr augmente avec la concentration en impuretés dans les alliages après irradiation aux neutrons. La précipitation α' semble être retardée par la présence des impuretés Ni, Si et P dans les alliages. L'absence de précipitation α' dans certains alliages peut être due à la dissolution balistique qui est aussi responsable du

fait que les fluctuations de concentration sont moins développées sous irradiation aux ions dans l'alliage Fe15CrNiSiP.

Mots clés : FeCr, irradiation ions/neutrons, sonde atomique tomographique, précipitation α', amas riches en solutés NiSiPCr

Abstract

Ferritic-martensitic (F-M) steels with high chromium content are envisaged as structural material (hexagonal tubes) for future reactors due to their good thermal conductivity and their excellent swelling resistance under irradiation. However, one of the key issues that limit the operating window of these steels is the low temperature embrittlement (<400 °C) due to hardening. This low temperature embrittlement is caused by the formation of NiSiPCr enriched clusters, α' clusters (Cr rich clusters) and dislocation loops. Understanding of the mechanisms underlying the formation of NiSiPCr enriched clusters and α' clusters is necessary to understand the microstructural evolution under irradiation. The aim of this work performed in the framework of the European H2020/M4F project (Multiscale modeling for fusion and fission materials) is to study the impacts of irradiation conditions on the microstructural evolution of ferritc-martensitic (F-M) steels, in particular FeCr model alloys. Samples characterization before and after irradiation were carried out by atom-probe tomography. The influence of irradiation dose and Ni, Si and P content on the microstructural evolution of Fe15CrX (X=Ni, Si, P or NiSiP) alloys revealed the existence of a synergetic effect of the impurities on clustering in the alloys. NiSiPCr enriched clusters first enriched in P and then enriched in Ni and Si. NiSiPCr enriched clusters were shown to be small dislocation loops or point defects clusters. α' clusters characteristics evolve with the dose. The influence of the ion energy on NiSiPCr enriched clusters and α' clusters formation shows that loops and NiSiPCr enriched clusters grow with the increase of the ion energy whereas there is no significant effect on α' clusters formation. The influence of the damage rate on NiSiPCr enriched clusters formation in 15CrNiSiP alloy is very close to those observed in the case of the influence of ion energy. The influence of the damage rate on α' clusters formation show that the density of Cr-rich zones increases when flux decrease. Rastered or defocused irradiation mode have no significant effect on NiSiPCr enriched clusters, α' clusters formation and loops. Comparison between ion and neutron irradiations showed that there is no significant effect due to the difference in damage rate between these two irradiations on NiSiPCr enriched clusters formation in these alloys. We also noticed that it is preferable to use a higher ion energy to obtain a microstructure similar to the one observed under neutron irradiation. After neutron irradiation, NiSiPCr enriched clusters density increases with the concentration of impurities in the alloys. High impurity content in alloys seems to delay the α' clusters formation. After ion irradiation of Fe9Cr alloy, α' clusters do not appear whereas α' clustering is observed after neutron irradiation because of ballistic dissolution. Ballistic dissolution is also responsible for the fact that concentration fluctuations are less developed under ion irradiation in the Fe15CrNiSiP alloy.

Keywords: FeCr, ion/neutron irradiation, tomographic atom-probe, α' formation, NiSiPCr enriched clusters