



**HAL**  
open science

# Couplage entre microstructure et précipitation sous irradiation dans les alliages base fer

Quentin Tencé

► **To cite this version:**

Quentin Tencé. Couplage entre microstructure et précipitation sous irradiation dans les alliages base fer. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris-Saclay, 2023. Français. NNT : 2023UPASP044 . tel-04562490

**HAL Id: tel-04562490**

**<https://theses.hal.science/tel-04562490>**

Submitted on 29 Apr 2024

**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.

# Couplage entre microstructure et précipitation sous irradiation dans les alliages base fer

*On the coupling between microstructure and precipitation in iron-based  
alloys under irradiation*

## Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 564, Physique en Île-de-France (PIF)  
Spécialité de doctorat : Physique  
Graduate School : Physique. Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée dans l'unité de recherche **Service de Recherches de Métallurgie  
Physique (Université Paris-Saclay, CEA)**, sous la direction de **Maylise NASTAR**,  
Directrice de recherche, le co-encadrement de **Estelle MESLIN** et **Isabelle MOUTON**,  
Ingénieures de recherche

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 20 avril 2023, par

**Quentin TENCÉ**

## Composition du Jury

Membres du jury avec voix délibérative

<b>Jean-Philippe COUZINIÉ</b> Professeur, ICMPE, Université Paris- Est Créteil	Président
<b>Cristelle PAREIGE</b> Professeure, GPM Rouen	Rapporteur & Examinatrice
<b>Robin SCHÄUBLIN</b> Professeur, ETH Zürich	Rapporteur & Examineur
<b>Christophe DOMAIN</b> Ingénieur de recherche, EDF R&D Les Renardières	Examineur
<b>Lydia LAFFONT</b> Professeure, ENSIACET Toulouse-INP	Examinatrice

**Titre :** Couplage entre microstructure et précipitation sous irradiation dans les alliages base fer

**Mots clés :** irradiation, défauts ponctuels, nano-caractérisation, alliages modèles base fer, précipitation, décomposition spinodale

**Résumé :** Les phénomènes de précipitation dans les matériaux sous irradiation peuvent avoir un impact direct sur leurs propriétés mécaniques, en limitant par exemple le glissement des dislocations, et en contribuant ainsi à leur durcissement structural. Ils peuvent également avoir un impact indirect sur la résistance au gonflement ou à la corrosion, car ils sont étroitement liés à l'évolution microstructurale du matériau. Cette thèse s'intéresse précisément au couplage entre la microstructure d'irradiation et la précipitation dans des alliages austénitiques Fe-Ni et ferritiques Fe-MnNiSi, modèles des aciers de structure des réacteurs à eau pressurisée (REP) actuels. Toute l'originalité du travail consiste à envisager les défauts cristallins ponctuels (auto-interstitiels ou lacunes) créés sous irradiation comme des forces motrices thermodynamiques pouvant affecter les mécanismes de précipitation.

Pour simuler le dommage d'irradiation aux neutrons en réacteur, les échantillons sont irradiés à l'aide d'accélérateurs d'ions au sein de la plateforme JANNuS Saclay dans des conditions facilement contrôlables. Les auto-ions de fer de quelques MeV d'énergie utilisés génèrent ainsi un dommage compris entre quelques dixièmes et quelques dizaines de déplacements par atome (dpa). Les échantillons sont irradiés à un taux de dommage de l'ordre de  $10^{-4}$  dpa/s à une température comprise entre 250 et 550°C. Leur évolution microstructurale et analytique est suivie grâce à des techniques couplées de Microscopie Electronique en Transmission conventionnelle et à Haute Résolution (MET-HR), Diffraction des Rayons X (DRX), Sonde Atomique Tomographique (SAT) et STEM couplée à l'Analyse Dispersive en Énergie des Rayons-X (EDS).

Pour interpréter les résultats expérimentaux, nous appuyons sur des simulations de dynamique d'amas (CRESCENDO), des diagrammes de phase d'équilibre et contraints. Ces derniers traitent l'élimination du défaut ponctuel en excès sur le précipité comme une force motrice de précipitation.

Dans les alliages Fe-Ni, l'élimination des défauts ponctuels en excès induit la formation de boucles de dislocation et de tétraèdres de faute d'empilement (SFT), ainsi que la ségrégation induite de Ni à leur voisinage. A proximité des SFT, la formation de précipités ordonnés de densité supérieure à celle de la matrice serait quant à elle due à l'élimination d'une partie des auto-interstitiels. Nous modélisons la décomposition de la matrice à l'aide d'un modèle de décomposition spinodale induite par l'irradiation. Cette décomposition de phase n'a lieu que dans les zones minces irradiées, là où la croissance des boucles de dislocation est limitée.

Dans les alliages Fe-MnNiSi, l'élimination des interstitiels en excès induit la formation de précipités de type  $Ni_{2-3}Si$  tandis que celle des lacunes induit la formation de la phase G ( $Ni_{16}Mn_6Si_7$ ), moins dense que la matrice. Les précipités formés sur les boucles de dislocation et en volume n'ont pas la même composition. À partir des compositions et des paramètres de maille mesurés par DRX, nous proposons différentes distributions des atomes de fer dans les sous-réseaux de la phase G. Sous recuit à la température d'irradiation, les précipités se dissolvent et/ou changent de composition.

**Title :** On the coupling between microstructure and precipitation in iron-based alloys under irradiation

**Keywords :** irradiation, point defects, nano-characterisation, iron-based model alloys, precipitation, spinodal decomposition

**Abstract :** In most materials, irradiation typically leads to the formation of secondary phase precipitates. These precipitates can partially contribute to the structural hardening by impeding the movement of dislocations. Moreover, they may indirectly impact microstructural evolution by degrading swelling or corrosion resistance since they are closely linked to it. This PhD specifically focuses on the coupling between radiation-induced microstructural evolution and precipitation in Fe-Ni austenitic alloys and FeMnNiSi ferritic alloys, both of which are model alloys of structural steels in current pressurized water reactors (PWRs). The originality of the work lies in considering point defects (self-interstitials or vacancies) created under irradiation as a thermodynamic driving force that can affect the mechanisms of precipitation under irradiation.

To simulate neutron damage in reactors, samples are irradiated using ion accelerators in the JANNuS Saclay platform. The few-MeV Fe self-ions generate damage ranging from a few tenths to a few tens of displacement per atom (dpa). The damage rates are around  $10^{-4}$  dpa/s and the irradiation temperature is between 250 and 550°C. A set of coupled experimental techniques is used to follow the microstructural and analytical evolution of specimens, including conventional and High-Resolution Transmission Electron Microscope (HRTEM), X-Ray Diffraction (XRD), Atom Probe Tomography (APT), and STEM coupled with Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS). To analyze the experimental results, simulations based on rate theory, equilibrium and constrained phase diagrams are used, treating the elimination of point defects as a precipitation driving force.

In Fe-Ni alloys, the excess of point defects induces the formation of dislocation loops and stacking fault tetrahedral (SFT), as well as radiation-induced segregation (RIS) of Ni near these defects. Close to the SFTs, self-interstitials are partly eliminated, resulting in the formation of ordered precipitates that are denser than the matrix. A spinodal decomposition model induced by irradiation is introduced to simulate the matrix decomposition, which only occurs in thin irradiated zones where dislocation loop growth is limited.

In Fe-MnNiSi alloys, the excess of self-interstitials induces the precipitation of  $\text{Ni}_{2-3}\text{Si}$ , while the excess of vacancies induces the precipitation of G phase ( $\text{Ni}_{16}\text{Mn}_6\text{Si}_7$ ), which is less dense than the matrix. The precipitates on the dislocation loops and in the bulk do not have the same composition. Based on the compositions and lattice parameters measured by XRD, different partitions of the iron atoms in the sublattices of the G phase are suggested. Upon thermal annealing at the irradiation temperature, we observe the dissolution and/or composition change of the precipitates.



# Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein du SRMP (Service de Recherche en Métallurgie Physique) du CEA Saclay, devenu entre-temps la SRMP. Passage au féminin qui vient logiquement compléter une thèse réalisée avec une équipe d'encadrement 100% féminine, visant à étudier des alliages FÉM(i)nNiSi. Cette aventure humaine et scientifique de 3 ans et demi a été pour moi un réel plaisir. Pour cela je souhaite tout d'abord remercier Estelle Meslin et Maylise Nastar, de m'avoir fait confiance et de m'avoir permis d'aborder les problématiques de précipitation sous irradiation dans la meilleure équipe d'encadrement que j'aurais pu espérer, avec Isabelle Mouton (SRMA) et Brigitte Décamps (IJC Lab). Merci à vous quatre pour votre bienveillance, votre curiosité sans limites, votre optimisme à toute épreuve, mais surtout pour votre énergie débordante, qui m'ont permis de faire face aux diverses difficultés rencontrées au cours de cette thèse.

Avec Brigitte, j'ai pu découvrir les secrets des cartes de Kikuchi, du Weak Beam (« g, 2g, 3g ! ») et les caprices de l'électropolissage et de la préparation d'échantillons. Avec Isabelle, c'est l'univers de la SAT que j'ai pu explorer. Grâce à ton expertise, ta pédagogie et ton enseignement sur *post-it*, tout paraît plus simple et « tout va bien ». Avec Maylise, la complexité et les compétitions entre les mécanismes deviennent passionnants et « amusants ». Merci pour tout ce que tu m'as enseigné avec patience et pédagogie. A distance ou au laboratoire, j'ai toujours trouvé réponse à mes questions en venant te voir, même si je repartais aussi avec cinq fois plus de nouvelles questions qu'en arrivant. Tu m'as également permis au détour de plusieurs passages dans les bureaux de Thomas Jourdan, Thomas Schuler, Liangzhao Huang, ou encore Chu-Chun Fu - que je remercie pour le temps qu'ils m'ont accordé - de comprendre l'importance du couplage entre l'expérience et la modélisation. C'est d'ailleurs dans cette voie que je continue à l'issue de ma thèse.

Bien qu'ils ne fassent pas officiellement partie de mon encadrement, je souhaite remercier également Raphaëlle Guillou et Jean-Luc Béchade, d'avoir accepté de nous accompagner lors de nos analyses DRX au Synchrotron Soleil et de nous avoir fait bénéficier de leur expertise. Il en est de même pour tous les membres de l'équipe Jannus Saclay, qui n'ont pas compté les heures (sauf pour respecter le code du travail) pour que les irradiations de jour comme de nuit, soient effectuées avec un grand souci du détail et dans les meilleures conditions possibles. Merci en particulier à Marie Loyer-Prost, pour tous les conseils qu'elle m'a également apportés au cours de ma thèse, je pense notamment au *flash-polishing*.

Enfin, un grand merci à Estelle, qui m'a orienté et accompagné dans chacun de ces nombreux univers. Aucune manip, discipline, ni aucune interface logiciel exotique ne semble te résister ! Grâce à une excellente vision long terme et un certain « flair » pour les appareils en état de marche, les résultats expérimentaux n'ont jamais manqué, malgré les divers retards liés à la crise sanitaire survenue au début de ma thèse. Ce fut un réel plaisir de t'avoir comme encadrante principale, et comme tu le souhaitais au début de ma thèse, je me suis davantage senti comme un collègue plutôt que comme un « thésard ».

Merci à Cristelle Pareige et Robin Schäublin d'avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse. Merci à eux ainsi qu'à Jean-Philippe Couzinié, Christophe Domain et Lydia Laffont d'avoir accepté de faire partie de mon jury et de m'avoir permis d'entretenir une discussion très intéressante, qui restera dans ma mémoire comme un très agréable moment.

J'ai eu la chance de naviguer au sein des trois services du DMN (SRMP, SRMA, SEMI) et de collaborer avec de nombreux interlocuteurs extérieurs au CEA. Je tiens également à les remercier : Benoît Arnal, avec qui je pense avoir passé le plus de temps pendant le confinement de Novembre 2020 ainsi que lors de toutes les veilles de vacances de Noël au FIB ; Olivier Tissot et Thierry Vandenberghe pour les irradiations au THT ; Coraline Hossepied à la SAT ; Kan Ma au *flash-polishing*; Seoyun Sohn pour son travail de stage portant sur les alliages Fe-Ni concentrés, qui m'a été très utile ; Kangming Li pour les précieux résultats DFT qu'il nous a fourni ; Clovis Lapointe pour les codes Python ; Guilhem

Sagnes qui m'a rejoint aux paillasses du 2<sup>e</sup> étage alors que je m'y sentais bien seul ; Antoine Dartois pour les pointes SAT qu'il a su faire dès son premier jour de formation au polissage FIB et qui m'ont été très utiles à la fin de ma thèse ; Lisa Belkacemi-Rebrab pour son aide à la rédaction du *proposal* à Soleil ; Erik Elkaim pour son accompagnement sur la ligne Cristal du Synchrotron Soleil ; Robin Schäublin, de nous avoir fait profiter de son expertise et d'avoir accepté d'analyser sur les équipements de l'ETH Zurich un de nos échantillons irradié ; Maxime Vallet au MET TITAN de l'Ecole Centrale ; Anna Fraczkiewicz pour les échanges entretenus sur la synthèse des alliages modèles ; Philippe Vermaut pour son regard extérieur sur mon travail en tant que tuteur de thèse ; les équipes de Jannus Orsay IJC Lab etc.. la liste est encore plus longue.

Avoir été dans le bureau juste en face de la salle café m'a certainement permis d'accroître ma capacité de concentration en plein bruit. Mais cela m'a surtout permis de partager des moments de convivialité vraiment agréables, avec tous les membres du SRMP, permanents et non-permanents. Merci à tous pour cette bonne ambiance continue et pour toutes les conversations que nous avons pu avoir. Je pense notamment aux doctorants avec qui j'ai pu partager une partie de mon parcours : mes collègues de bureau Thomas Soyez et Charbel, qui ont supporté mes aller-retours incessants entre mon PC et le MET, Clovis, Marie-José, Pamela, Xixi, Orane, Yunho, Alice (à la SAT), Baptiste, Kangming, Yannick, Emile, son rire, Achraf, Mohand, Daphné, Maxime, Kajal, Anruo, Hilal, Thomas (tu dois être le 7<sup>e</sup> Thomas que j'ai croisé), Antoine, Mattia, Alexandre, Adrien, Quentin B, Anna, Azza et Paul (au SRMA), et aussi les post-docs : Thomas (les deux), Arnaud, Martin, Jingjun... j'espère vraiment n'oublier personne.

Merci aussi à Rosabelle, qui a toujours été arrangeante et disponible et m'a sorti plusieurs fois du pétrin administratif, ainsi que Jean-Luc et Bruno pour leur disponibilité et leur management bienveillant.

Je remercie également mes amis, qui ont suivi de près ou de loin mon parcours et merci à ma famille, qui comme toujours m'a soutenu dans mes choix et mes activités. Toutes ces personnes ont grandement contribué à mon bien-être, si important au quotidien.

Enfin, un immense merci à Lison, celle avec qui j'ai la chance de partager ma vie depuis plus de 6 ans maintenant, qui a toujours été là pour moi quelles que soient les circonstances et avec qui je souhaite accomplir plein de nouveaux et beaux projets. Une nouvelle page de ma vie se tourne, toujours à tes côtés.







# Table des matières

<b>Introduction Générale .....</b>	<b>13</b>
<b>Chapitre 1 Etat de l'art.....</b>	<b>16</b>
1.1 Evolution de la microstructure sous irradiation.....	16
1.1.1 Formation des Défauts Ponctuels .....	16
1.1.2 Réactions d'élimination des défauts ponctuels.....	18
1.1.3 Description des amas de défauts ponctuels .....	19
1.1.4 Redistribution des Défauts Ponctuels .....	23
1.1.5 Ségrégation induite par l'irradiation (SII) .....	26
1.1.6 Mécanisme de précipitation sous irradiation .....	29
1.2 Décomposition de phase dans les alliages Fe-Ni concentrés.....	34
1.2.1 Stabilité du Fe-Ni en condition thermique. ....	34
1.2.2 Stabilité du Fe-Ni sous irradiation.....	36
1.2.3 Conclusion sur la décomposition de phase du Fe-Ni concentré.....	39
1.3 Précipitation des phases durcissantes enrichies en Mn, Ni et Si .....	40
1.3.1 Description de la phase G et $\Gamma$ 2-C15 dans les alliages ferritiques .....	40
1.3.2 Aciers Ferrito-Martensitiques (F-M):.....	43
1.3.3 Aciers austéno-ferritiques (DSS).....	45
1.3.4 Alliages modèles des aciers de cuve (RPV) .....	50
<b>Chapitre 2 Matériaux et Méthodes .....</b>	<b>57</b>
2.1 Matériaux étudiés .....	57
2.1.1 Alliages Fe-Ni modèles austénitiques .....	57
2.1.2 Alliages Fe-MnNiSi modèles ferritiques.....	58
2.1.3 Préparation des matériaux avant irradiation .....	60
2.1.4 Conditions d'irradiations.....	61
2.1.5 Préparation des échantillons après irradiation .....	63
2.2 Techniques de caractérisation.....	66
2.2.1 Microscopie Electronique en Transmission (MET) .....	66
2.2.2 Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDS) .....	72
2.2.3 Sonde Atomique Tomographique (SAT) .....	73
2.2.4 Diffraction des rayons X (DRX) .....	84
<b>Chapitre 3 Précipitation sous irradiation dans le Fe-Ni concentré .....</b>	<b>87</b>
3.1 Analyse de la microstructure avant irradiation.....	87
3.2 Caractérisation de la microstructure irradiée.....	89

3.2.1	Microstructure de volume.....	90
3.2.2	Microstructure des zones minces.....	115
3.3	Rôle des défauts ponctuels dans la précipitation par décomposition spinodale .....	131
3.3.1	Calcul par DA de l'évolution des interstitiels .....	131
3.3.2	Evolution de la SII sur les boucles de dislocations .....	138
3.3.3	Modélisation du mécanisme de décomposition spinodale semi-cohérente .....	144
3.3.4	Interprétation des résultats expérimentaux .....	157
<b>Chapitre 4 Précipitation sous irradiation dans le Fe-MnNiSi dilué .....</b>		<b>164</b>
4.1	Analyse avant irradiation.....	164
4.2	Caractérisation de la microstructure sous irradiation des alliages Fe-MnNiSi.....	167
4.2.1	Irradiation à 400°C .....	167
4.2.2	Irradiation à 250°C .....	183
4.3	Rôle de la thermodynamique sur les précipités .....	190
4.3.1	Effet de la température d'irradiation .....	190
4.3.2	Analyse des alliages recuits après irradiation à 400°C.....	192
4.3.3	Prise en compte du fer dans la composition des précipités .....	198
4.4	Effet de la sursaturation de DP's d'irradiation .....	202
4.4.1	Evolution de la densité des phases secondaires formées sous irradiation .....	203
4.4.2	Cinétiques de précipitation .....	206
4.4.3	Evolution des précipités sous traitement thermique .....	208
<b>Conclusion et perspectives .....</b>		<b>212</b>
4.5	Conclusion générale .....	212
4.6	Perspectives .....	214
<b>Bibliographie.....</b>		<b>216</b>
<b>Annexe .....</b>		<b>234</b>
	Evolution de l'amplitude de la ségrégation induite en fonction du flux d'irradiation .....	234

# Liste des acronymes

BF : *Bright Field*

C : Concentration <sup>1</sup>

CC : Cubique Centré

CFC : Cubique à Faces Centrées

CRP : *Copper Rich Precipitate*

DA : Dynamique d'Amas

DF : *Dark Field*

DP : Défaut Ponctuel

DRX : Diffraction des Rayons X

DSS : *Duplex Stainless Steel*

EDS : *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*

FIB : *Focused Ion Beam*

F-M : Ferrito-Martensitique

HAADF : *High Angle Annular Dark Field*

HEA : High Entropy Alloy

I : Interstitiels <sup>2</sup>

MEB : Microscope Electronique à Balayage

MET : Microscope Electronique en  
Transmission

MET/HR : MET Haute Résolution

MET/THT : MET Très Haute Tension

MNSP : *Manganese-Nickel-Silicium-Rich  
Precipitates*

PKA : *Primary Knocked Atom*

RPV : *Reactor Pressure Vessel*, Réacteur à  
Eau Pressurisée

NRT : Norgett, Robinson et Torrens

SAT : Sonde Atomique Tomographique

SANS : *Small Angle Neutron Spectroscopy*

SII : Ségrégation Induite par l'Irradiation

STEM : *Scanning Transmission Electron  
Microscopy*

V : *Vacancy*

WBDF : *Weak Beam Dark Field*

ZE : Zone Epaisse

ZM : Zone Mince

---

<sup>1</sup> Nous désignons par ce terme les fractions atomiques

<sup>2</sup> Nous désignons par ce terme les auto-interstitiels



# Introduction Générale

Dans la plupart des matériaux soumis à une irradiation, on observe des phénomènes de précipitation hétérogènes et/ou homogènes [1]. Les précipités formés peuvent avoir un impact direct sur les propriétés mécaniques du matériau, en limitant par exemple le glissement des dislocations, et en contribuant ainsi à leur durcissement structural [2]. Il a également été montré que les transformations de phase sous irradiation étaient étroitement liées à l'évolution globale de la microstructure du matériau [3–6]. Une étude des effets d'irradiation sur les propriétés dimensionnelles comme le gonflement [5,7], les propriétés mécaniques [7] et la résistance à la corrosion [8,9], doit donc prendre en compte les phénomènes de précipitation et leurs couplages avec la cinétique de formation des défauts cristallins étendus comme les boucles de dislocation et les cavités. De nombreuses études se sont ainsi intéressées aux transformations de phase sous irradiation, et en particulier au rôle de l'irradiation sur les forces motrices et les constantes cinétiques des différents mécanismes de précipitation [2,10–18]. Des mécanismes de précipitation spécifiques aux systèmes sous irradiation, ont été mis en évidence. L'excès des défauts ponctuels créés sous irradiation joue un rôle crucial dans l'ensemble des mécanismes proposés :

- **Précipitation accélérée par l'irradiation** : L'excès des défauts ponctuels en accélérant la diffusion des atomes qui se déplacent au moyen d'échanges avec les défauts ponctuels proches voisins, peut accélérer la précipitation [1,19].
- **Précipitation hétérogène induite par l'irradiation** : Les défauts ponctuels en excès tendent à diffuser vers les puits de défauts pour s'éliminer. Un flux net de défauts ponctuels induit des flux atomiques, qui modifient ainsi la composition du matériau autour des puits de défaut. Ce phénomène de ségrégation induite, en modifiant localement la composition de l'alliage, peut entraîner la précipitation hétérogène d'une phase secondaire sur le puits de défauts ponctuels [20–23].
- **Précipitation homogène induite par l'irradiation** : Les défauts ponctuels en excès, en accommodant le désaccord de volume entre la phase précipitée et la matrice, peuvent devenir une force motrice de précipitation homogène, que ce soit la lacune [24], ou l'auto-interstitiel [25]. La phase précipitée devient alors un puits principal de l'un des défauts ponctuels et les interfaces précipité-matrice sont le plus souvent semi-cohérentes ou incohérentes [3,24].
- **Précipitation homogène par recombinaison induite par l'irradiation** : Un mécanisme de précipitation homogène alternatif a été proposé par Martin et Cauvin [16]. Une réaction de recombinaison mutuelle entre un auto-interstitiel et une lacune proche qui serait d'autant plus rapide que la concentration locale en soluté est élevée, pourrait ainsi générer une fluctuation locale en concentration de soluté suffisamment importante pour faire germer une phase.

Ces mécanismes de précipitation peuvent être concomitants, exclusifs ou successifs, et dépendent de la température, du flux d'irradiation et de l'évolution des autres populations de défauts de la microstructure. La plupart des études expérimentales n'envisagent pas les auto-interstitiels et/ou les lacunes créés sous irradiation comme des forces thermodynamiques qui peuvent potentiellement induire ou amplifier les phénomènes de précipitation observés.

**L'objectif principal de cette thèse est d'étudier les effets d'irradiations sur les phénomènes de redistribution des éléments d'alliage, en relation avec l'évolution de la microstructure dans des alliages modèles d'aciers austénitiques et ferritiques. On s'intéressera en particulier au rôle de la sursaturation des défauts ponctuels sur les mécanismes de précipitation.**

Les compositions et les conditions d'irradiation sont choisies pour amplifier les phénomènes de précipitation, et obtenir ainsi une fraction volumique et une taille moyenne des précipités suffisantes,

pour caractériser les propriétés structurales et chimiques des phases secondaires. Nous nous attachons à conserver des conditions d'irradiation et de température, proches des conditions réelles. Dans le cas des aciers ferritiques, pour l'une des nuances de nos alliages modèles, nous choisissons des rapports entre les concentrations de soluté proches de l'acier industriel de cuve 16MND5.

Après irradiation, nous effectuons une analyse approfondie de l'ensemble des objets de la microstructure par des techniques de caractérisation complémentaires de (S)TEM/BF, MET/HR, STEM/EDS, SAT, et DRX. Ces analyses couplées à des outils de modélisation et de simulation, nous permettent de modéliser certains des phénomènes de précipitation comme des mécanismes d'agglomération des défauts ponctuels à part entière, qui participent ainsi à la compétition entre les nombreuses réactions d'agglomération des défauts ponctuels. Cette démarche nous permet de mettre en place une approche quantitative des phénomènes de précipitation induite par l'irradiation.

Nous choisissons d'étudier les alliages Fe-Ni cubiques à faces centrées (CFC) qui contiennent deux des éléments majeurs des aciers austénitiques, et les alliages Fe-MnNiSi cubiques centrés (CC), qui contiennent les éléments de soluté entrant dans la composition des principaux amas et précipités observés dans les aciers de cuve ferritiques irradiés. Dans ces deux types d'alliage, des phases secondaires précipitent sous irradiation et les mécanismes de précipitation de ces phases sont encore mal expliqués. Nous modélisons les effets d'irradiation aux neutrons par des irradiations aux auto-ions de fer, ce qui permet de contrôler les conditions de dose, de flux et de température.

Dans les alliages de composition proche de celle des alliages Invar (Fe-35at.%Ni), la décomposition de la solution solide CFC en une solution riche en Ni et l'autre riche en Fe a été observée expérimentalement [13,26,27]. Certains auteurs l'ont observé à la fois sous irradiation et en condition thermique [13,26,28], tandis que d'autres affirment qu'elle ne se produit pas en condition thermique [29]. Ces divergences de résultats ont donné lieu à une controverse concernant le mécanisme de précipitation responsable de cette décomposition observée sous irradiation. Pour la première catégorie d'auteurs, le mécanisme de précipitation est accéléré par l'irradiation, alors que les résultats obtenus par la seconde catégorie d'auteurs suggèrent que le mécanisme de précipitation est induit par l'irradiation. Déterminer le mécanisme de précipitation est crucial car les alliages Fe-Ni concentrés sont des alliages modèles de plusieurs alliages d'importance technologique comme les aciers inoxydables [5], les alliages à haute entropie (HEA) [30–33], ou encore les alliages Invar [13,26,27]. D'autre part, l'étude de ces alliages modèles permet de tester le modèle de précipitation homogène induite par l'irradiation proposé par Nastar et al. pour les alliages dilués CC Fe-3Ni [25], dans le cas d'un alliage concentré CFC. Nous choisissons d'étudier trois nuances d'alliages de Fe-Ni, 30 at.%, 40 at.% et 50 at.% de Ni, parce qu'au voisinage de la composition INVAR (35 at. %), la variation de la densité atomique avec la composition est non linéaire.

Dans les aciers de cuve et leurs alliages modèles Fe-(Cu)MnNi(Si), on observe sous irradiation la formation d'amas de solutés ou de précipités riches en Mn, Ni et Si. Pour certains auteurs, ces amas sont diffus et riches en atomes de fer. Ils résulteraient d'un phénomène de ségrégation induite [34], et leur formation pourrait être une première étape vers un phénomène de précipitation induite hétérogène [10,11,35], tandis que pour d'autres, ces amas correspondraient à des précipités d'une phase secondaire prévue par le diagramme de phase. Ils se seraient formés par un mécanisme de précipitation accélérée par l'irradiation qui fait suite à un phénomène de ségrégation induite, et leur composition serait peu affectée par l'irradiation [2,36–39]. Une des principales phases envisagées est la phase G ( $\text{Ni}_{16}\text{Mn}_6\text{Si}_7$ ), qui est également observée en condition thermique dans les aciers inoxydables duplex [40] et sous irradiation dans les aciers ferrito-martensitiques [23]. Enfin une troisième catégorie d'auteurs considère que ces amas de soluté ne sont pas des précipités, et qu'il s'agit d'amas de solutés résultant d'une ségrégation induite par l'irradiation [34]. La compréhension du mécanisme de formation de ces précipités est cruciale, parce qu'ils ont un effet prépondérant sur le durcissement de l'acier constitutif de la cuve de réacteurs nucléaires, élément de sûreté essentiel d'une centrale nucléaire.

Le plan du manuscrit est le suivant :

Le **Chapitre 1** décrit les principales étapes d'évolution de la microstructure d'un métal irradié, jusqu'à la présentation des principaux mécanismes de précipitation sous irradiation abordés lors de cette étude. Il rend compte du niveau de connaissance actuel des mécanismes de précipitation dans les alliages de Fe-Ni concentrés CFC et dans les alliages modèles des aciers de structure des réacteurs nucléaires CC. Une description de la phase G, ainsi que de son observation dans plusieurs familles d'alliages ferritiques est également faite.

Dans le **Chapitre 2**, le choix des nuances d'alliages et des conditions d'irradiation sont détaillées. Les principales techniques expérimentales d'analyses employées pendant cette étude y sont également présentées.

Dans le **Chapitre 3** nous abordons l'étude du(/des) mécanisme(s) de précipitation sous irradiation dans l'alliage Fe-xNi avec  $x \in [30-50]$  at.%, à travers l'étude des réactions d'agglomération des DP. Pour cela, nous irradiions les échantillons dans trois conditions différentes afin de modifier les compétitions entre les différentes réactions d'agglomération des DP, puis nous caractérisons les microstructures obtenues par imagerie (S)TEM/BF, MET/HR et les hétérogénéités de composition chimique par SAT et/ou par STEM/EDS. Nous analysons les résultats obtenus à l'aide d'outils de modélisation et de simulation afin de déterminer les principaux facteurs affectant chacune des réactions d'agglomération des DP et conduisant à la formation de phases secondaires. Un modèle de décomposition spinodale induite par l'irradiation est alors proposé, ce qui nous amène à interpréter les évolutions microstructurales observées dans tous les alliages et pour chaque condition d'irradiation étudiée.

Nous appliquons ensuite la même démarche analytique dans le **Chapitre 4** pour déterminer le mécanisme de formation des amas de soluté dans deux alliages modèles d'acier de cuve ferritique Fe-MnNiSi. Pour cela, nous déterminons la nature, la structure cristallographique et la composition des amas de solutés et des amas de DP, en corrélant des analyses de MET, STEM-HR, DRX synchrotron et SAT. La stabilité des phases formées est ensuite évaluée par comparaison avec les données de la thermodynamique et en effectuant des recuits des échantillons irradiés. Enfin, sur la base des résultats obtenus et des connaissances acquises sur les alliages de Fe-Ni dilués et concentrés (première partie de la démarche), un mécanisme de précipitation est proposé pour chacune des phases secondaires formées sous irradiation.

Enfin, un résumé des résultats obtenus lors de cette étude et une présentation des perspectives qu'ils soulèvent sont présentés.



# Chapitre 1 Etat de l'art

L'irradiation d'un métal, engendre la formation de défauts ponctuels (DPs). Ces derniers interagissent entre eux pour former des amas de DPs, ou alors ils s'éliminent soit sur des défauts présents dans la microstructure avant irradiation, soit sur les autres amas de DPs. Les DPs peuvent être redistribués sur les différents défauts de manière non uniforme. Dans un alliage, les flux de DPs créés interagissent avec les différentes espèces chimiques présentes, et induisent des hétérogénéités de composition chimique, qui peuvent à leur tour déstabiliser l'alliage, ou bien accélérer la cinétique de précipitation d'une phase secondaire. Ainsi, l'irradiation peut induire ou bien accélérer les transformations de phase. La compréhension des caractéristiques de ces différentes étapes d'évolution de la microstructure, permet de déterminer les mécanismes de précipitation sous irradiation.

Dans ce chapitre, nous décrivons successivement ces différentes étapes d'évolution de la microstructure, afin de dresser un état des lieux des principaux mécanismes de précipitation sous irradiations connus à ce jour dans la littérature.

Puis, nous nous intéressons plus particulièrement en seconde et troisième partie à l'évolution sous irradiation des alliages de Fe-Ni concentrés de structure CFC, et des alliages modèles de aciers de cuve de structure CC, dans lesquels les mécanismes de précipitation sont encore méconnus, ou alors sont sujets à controverse.

## 1.1 Evolution de la microstructure sous irradiation

Nous abordons les différentes étapes de formation des amas de DPs, la redistribution des DPs, et les hétérogénéités de compositions chimique engendrées par la diffusion des DPs, avant de décrire les trois principaux mécanismes de précipitations qui seront considérés au cours de cette étude.

### 1.1.1 Formation des Défauts Ponctuels

Les mécanismes de formation des DPs sont décrits dans plusieurs ouvrages de référence des dommages d'irradiation dans les métaux [41,42] et sont également abordés dans les travaux de thèse de Ma [43] et Carpentier [44].

#### 1.1.1.1 Interaction particule-matière

Lorsque qu'une particule entre en collision avec un atome d'un métal, elle lui transmet une partie de son énergie cinétique  $E_c$ . Dans le cas d'une interaction élastique, l'énergie de la particule incidente est conservée et est égale à la somme des énergies de la particule et de l'atome après collision. Si l'énergie cinétique n'est pas conservée et qu'une partie est convertie en énergie thermique, on parle d'interaction inélastique. Enfin si la collision entre les particules entraîne une modification de la nature de l'atome et/ou de la particule, il s'agit d'une réaction nucléaire.

Le dommage d'irradiation dans un métal est principalement créé par les interactions élastiques. En fonction de l'énergie de la particule incidente et de son évolution après collision, les interactions élastiques et inélastiques peuvent avoir lieu successivement.

### 1.1.1.2 PKA, Paire de Frenkel

Si l'énergie cinétique de la particule incidente  $E_c$  est supérieure à l'énergie nécessaire pour déplacer un atome de son site cristallin  $E_d$ , alors l'atome devient un atome interstitiel, et une lacune est créée à sa place. L'atome interstitiel est appelé le PKA (pour *Primary Knocked Atom*) et la paire interstitiel – lacune est appelée une paire de Frenkel.

Si l'énergie transmise au PKA est supérieure à  $E_d$ , il pourra à son tour créer une paire de Frenkel, entraînant ainsi une réaction en chaîne jusqu'à ce que l'énergie du n-ième atome déplacé devienne inférieure à  $E_d$ . Il en est de même pour la particule incidente. Ces productions en chaîne de défauts sont appelées les cascades de défauts ponctuels (DPs). Au sein d'une cascade, un grand nombre de réactions de recombinaisons entre interstitiels et lacunes ont lieu. Les défauts n'ayant pas été recombinaisonnés deviennent des DPs du cristal.

On voit donc qu'en fonction de l'énergie de la particule initiale et de l'énergie transmise au PKA, les DPs ne sont pas créés avec la même efficacité. La fraction de paires de Frenkel ne s'étant pas recombinaisonnées au sein d'une cascade de défauts est dénommée l'efficacité de déplacement et est notée  $\bar{\epsilon}$ . On mesure le dommage créé par l'irradiation avec l'unité dpa (pour déplacement par atome). Cette unité quantifie le nombre de fois où chaque atome a changé de site dans le cristal. Une irradiation à la dose de 1 dpa signifie que chaque atome a été déplacé en moyenne une fois.

En divisant la dose par le temps d'irradiation, on obtient le taux de dommage en dpa.s<sup>-1</sup>. Il dépend du flux des particules incidentes, aussi appelé le flux d'irradiation, mais également du dommage créé par ces particules. L'efficacité de déplacement  $\bar{\epsilon}$  et l'énergie transmise au PKA dépendent de l'énergie de la particule incidente et de sa nature [45].

### 1.1.1.3 Effet de la nature et de l'énergie des particules

Les irradiations peuvent être effectuées avec des particules électriquement neutres (neutrons) ou chargées (électrons, protons, ions lourds).

- Les électrons créent principalement des séquences de remplacement, paires de Frenkel et remplacements des atomes, dans le cristal. La création de DPs par ce mode d'irradiation est très efficace. Les électrons pénètrent les métaux sur une grande profondeur, et le dommage créé est uniforme.
- Le dommage créé par une irradiation aux neutrons est également uniforme dans toute la profondeur du métal irradié. Il est produit par de grosses cascades de défauts.
- Les protons créent des cascades moins importantes et plus espacées que les neutrons. Ils pénètrent dans les métaux sur une grande profondeur comme les électrons (40 $\mu$ m, pour des protons de 3,4MeV). Le dommage créé est quasi uniforme et ne varie que d'un facteur 2 sur plusieurs dizaines de  $\mu$ m (sur 20  $\mu$ m pour 3,4MeV).
- Les tailles des cascades créées par des ions lourds, dépendent du numéro atomique des ions. Dans le cas du fer, elles sont beaucoup plus importantes que celles créées par des protons. Les irradiations affectent seulement les premiers microns, sous la surface irradiée (1,5 $\mu$ m, avec des ions Fe de 5MeV), et le dommage créé peut varier d'un ordre de grandeur sur 1  $\mu$ m. Plus l'énergie des ions lourds est importante, plus le profil de dommage créé est uniforme, mais il ne permet pas de reproduire le même profil de dommage que celui créé par les protons.

Lorsque l'énergie cinétique des ions n'est plus suffisante pour déplacer des atomes de leur site, ils sont implantés. Les tailles des cascades, l'efficacité de déplacement  $\bar{\epsilon}$ , et l'énergie transmise au PKA notée  $\bar{T}$  sont résumées pour chaque type de particule dans la Figure 1.1 [42,45].

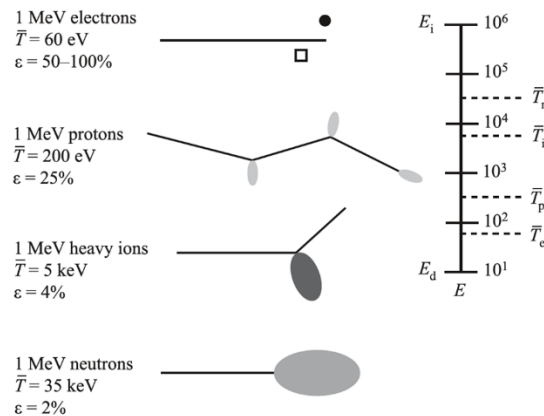


Figure 1.1 Différences de morphologies de dommage, d'efficacité de déplacement  $\bar{\epsilon}$  et de l'énergie transférée au PKA  $\bar{T}$ , pour différents types de particules. D'après [42,45].

Bien qu'elles soient les plus représentatives des conditions d'irradiations réelles, les irradiations aux neutrons dans les réacteurs expérimentaux présentent plusieurs inconvénients. Des temps d'irradiations importants sont nécessaires pour atteindre des fortes doses, et les neutrons activent les matériaux étudiés.

Les irradiations aux ions lourds étant les plus représentatives des irradiations aux neutrons en terme d'efficacité de déplacement  $\bar{\epsilon}$ , elles sont généralement employées pour l'étude des effets d'irradiations. En outre, ces irradiations sont plus facilement pilotables (Température, flux, dose, nature de l'ion), moins coûteuses, et elles n'activent pas les matériaux irradiés.

L'efficacité de déplacement des irradiations aux électrons étant élevée, elles ne sont pas les plus représentatives des irradiations aux neutrons. En revanche, le dommage créé est uniforme sur une profondeur de matériau plus importante que les ions. Elles sont également plus facilement comparables aux méthodes de simulations d'irradiations qui ne prennent pas systématiquement les effets des cascades en compte [46].

## 1.1.2 Réactions d'élimination des défauts ponctuels

L'énergie de formation des DP étant élevée (de l'ordre de l'eV), ils tendent à s'éliminer. Parmi les réactions d'élimination des DP, nous trouvons principalement [44] :

- Les recombinaisons : la rencontre entre un interstitiel et une lacune.
- L'élimination sur un puits : lorsqu'un DP s'élimine sur une discontinuité du cristal, comme une surface, un joint de grain, une interface d'un précipité ou une ligne de dislocation.
- L'agglomération : cette troisième réaction correspond à la rencontre entre plusieurs DP isolés et de même nature, donnant lieu à la formation d'un amas de DP. Une fois ce dernier formé, il agit à son tour comme un puits de DP.

Ces réactions coexistent et sont en compétition. La prédominance d'une ou de plusieurs d'entre elles dépend de plusieurs paramètres, parmi lesquels nous trouvons le taux de création de DP (flux,  $\bar{\epsilon}$ ), la densité de puits de DP, et de la température d'irradiation [42,47,48].

Si le flux d'irradiation est élevé, ou dans le cas d'une irradiation aux ions lourds créant d'importantes cascades de défauts (faible  $\bar{\epsilon}$ ), de nombreux DP peu mobiles sont créés. La probabilité de rencontre entre interstitiels et lacunes est élevée et les recombinaisons sont favorisées. Dans le cas d'un flux d'irradiation plus faible ou produisant moins de cascades de défauts ( $\bar{\epsilon}$  élevé), la balance entre les réaction de recombinaison et la diffusion devient plus favorable à la diffusion et la probabilité que plusieurs DP de même nature s'agglomèrent ou s'éliminent sur un puits de DP devient plus élevée. On voit donc qu'en plus du taux de production, la vitesse de diffusion des DP influe sur la compétition entre les différentes réactions d'élimination des DP.

Une fois que la microstructure comprend une importante densité d'amas de DP, alors ils constituent à leur tour des puits pour les DP. L'élimination d'un DP sur un puits peut le faire croître s'il est de la

même nature, ou bien ralentir sa croissance dans le cas opposé (une lacune s'élimine sur un amas d'interstitiels). Si la densité initiale de puits de DP est élevée, alors quelle que soit la vitesse de diffusion ou le taux de production des DP, leur probabilité de s'éliminer sur ces puits sera élevée et la réaction d'élimination sur les puits sera prédominante. C'est notamment le cas dans un matériau très écroui ou ayant une faible taille de grains. Les réactions d'agglomérations seront défavorisées et la densité numérique d'amas de DP sera plus faible. La microstructure initiale d'un matériau irradié peut donc affecter la densité d'amas de DP qui peuvent s'y former.

Enfin si la température d'irradiation est élevée, la concentration d'équilibre des lacunes est importante et la probabilité de recombinaison entre interstitiels et lacunes est très élevée [47]. De plus, la mobilité des interstitiels étant également élevée, ils peuvent rapidement diffuser jusqu'aux puits pour s'y éliminer [42]. Si cette température est basse, la mobilité des DP est réduite et leur recombinaison est également favorisée.

Nous voyons que les réactions d'élimination sont en compétition et dépendent de plusieurs paramètres pouvant eux-mêmes évoluer au cours de l'irradiation. C'est notamment le cas de la densité, de la taille et même de la nature des puits de DP. Une grande diversité de microstructures peut être obtenue en fonction du jeu de conditions d'irradiation sélectionné.

Nous proposons dans le paragraphe suivant une description des différents types d'amas de DP formés sous irradiation dans les alliages de structure CFC et CC.

## 1.1.3 Description des amas de défauts ponctuels

### 1.1.3.1 Amas de défauts bidimensionnels : boucles de dislocation

Dans la littérature, une boucle de dislocation formée sous irradiation correspond à la coalescence d'atomes interstitiels ou de lacunes [49,50]. Les boucles sont schématisées dans une vue de coupe d'un cristal par un plan atomique supplémentaire si elle sont interstitielles, ou manquant si elles sont lacunaires (Figure 1.2 [3,43,49–52]).

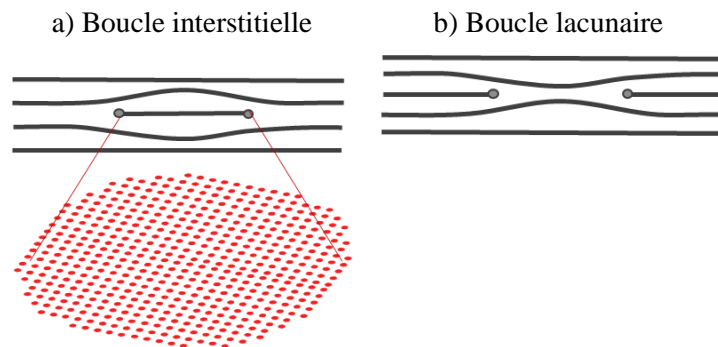


Figure 1.2 Schéma d'une vue de coupe d'une boucle de dislocation. Adapté d'après [3,43,49–52]

### 1.1.3.2 Boucles dans les métaux de structure CFC

Une boucle est décrite par son vecteur de Burgers  $\mathbf{b}$ , sa direction  $\mathbf{u}$ , et par son plan d'habitat. Dans un métal de structure CFC, les deux familles de boucles rencontrées sont :

- Les boucles de Frank : leur vecteur de Burgers est de type  $\mathbf{b} = \frac{a}{3} \langle 111 \rangle$ , où  $a$  est le paramètre de maille. Quatre familles de boucles de Frank peuvent être formées :  $a/3 [111]$ ,  $a/3 [11-1]$ ,  $a/3 [-111]$  et  $a/3 [1-11]$ .

- Les boucles parfaites : leur vecteur de Burgers égal à  $\mathbf{b} = \frac{a}{2} \langle 110 \rangle$ . Six familles de boucles parfaites peuvent être formées:  $a/2 [110]$ ,  $a/2 [101]$ ,  $a/2 [011]$ ,  $a/2 [-110]$ ,  $a/2 [-101]$  et  $a/2 [0-11]$ .

Les boucles de Frank sont situées dans des plans de type  $\{111\}$ . Leur vecteur de Burgers est normal au plan de la boucle et vaut  $\mathbf{b} = a/3 \langle 111 \rangle$ . Elles sont donc purement coin et sont sessiles. En ajoutant un plan atomique supplémentaire (resp. manquant) dans le cristal, ces boucles engendrent une faute d'empilement extrinsèque (resp. intrinsèque) dans la structure CFC. Ceci est illustré sur la Figure 1.3 [42].

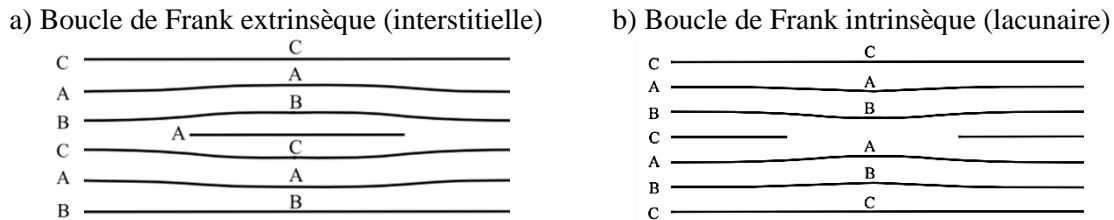


Figure 1.3 Schéma de la faute d'empilement extrinsèque et intrinsèque engendrées par la formation d'une boucle interstitielle et lacunaire. D'après [42].

Les boucles parfaites sont des boucles glissiles, et ne sont pas nécessairement des boucles purement coin. Leur plan peut tourner dans leur cylindre de glissement [43,49,52]. Ces boucles sont donc mobiles, et tout comme les DP's isolés, elles peuvent s'éliminer sur les puits de DP's se trouvant sur la trajectoire de leur cylindre de glissement [30,53]. Elles sont formées suite au défautage des boucles de Frank par une dislocation partielle de Shockley. Le mécanisme est décrit ci-après.

Les partielles de Shockley sont des dislocations de vecteur de Burgers égal à  $\mathbf{b} = a/6 \langle 112 \rangle$ . Elles sont situées dans des plans  $\{111\}$ , et sont observées lors du défautage d'une boucle de Frank en boucle parfaite [43]. Dans ce mécanisme, la partielle de Shockley germe, puis balaye le plan de la boucle de Frank en éradiquant la faute d'empilement. Les réactions entre les partielles de Shockley et les fautes d'empilement intrinsèques (lacunaire) et extrinsèques (interstitielles) sont décrites par les équations (1.1) et (1.2) respectivement [52,54] :

$$\frac{1}{3} [111] + \frac{1}{6} [11\bar{2}] \rightarrow \frac{1}{2} [110] \quad (1.1)$$

$$\frac{1}{3} [111] + \frac{1}{6} [2\bar{1}\bar{1}] + \frac{1}{6} [\bar{1}2\bar{1}] \rightarrow \frac{1}{2} [110]. \quad (1.2)$$

Ce mécanisme a notamment été observé par Suzuki *et al* lors d'une expérience de traction *in situ* d'un échantillon de Fe-Cr-Ni préalablement irradié aux protons [55]. Dans la Figure 1.4 issue de ses travaux, on observe la suppression partielle de la faute d'empilement au sein des boucles de Frank. La dislocation située à la frontière entre la faute et le cristal parfait au centre de la boucle est une dislocation partielle de Shockley.

Une représentation schématique de la structure d'une boucle de Frank avant et après défautage est donnée par Hull et Bacon *et al* [52] (Figure 1.5). Le passage de la partielle de Shockley a pour effet de corriger l'alignement des atomes selon la direction  $[110]$ .

D'après les mêmes auteurs, les boucles parfaites formées juste après l'élimination de la faute d'empilement sont situées dans des plans  $\langle 111 \rangle$ . Puis dans un second temps, celles-ci peuvent tourner dans leur cylindre de glissement.

D'après Niewczas *et al* [56], les partielles de Shockley sont également présentes lors du maillage d'un cristal de structure CFC, en interaction avec des amas lacunaires nommés tétraèdres de faute d'empilement (SFT pour *Stacking Fault Tetrahedra*).

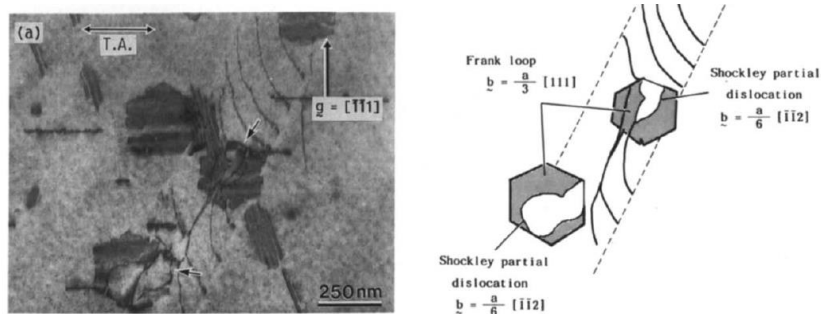


Fig. 8. An example of the interaction between glide dislocations and Frank loops. Partially unfaulted loops are identified by arrows in (a). Schematic drawing of (a) is shown in (b). At the boundary between the unfaulted and faulted regions, a single Shockley partial dislocation is observed.

Figure 1.4 Observation in situ de l'élimination de la faute d'empilement d'une boucle de Frank fautée par nucléation d'une dislocation partielle de Shockley. Les boucles de Frank sont également en interaction avec des dislocations induites par la déformation appliquée à l'échantillon. D'après [55].

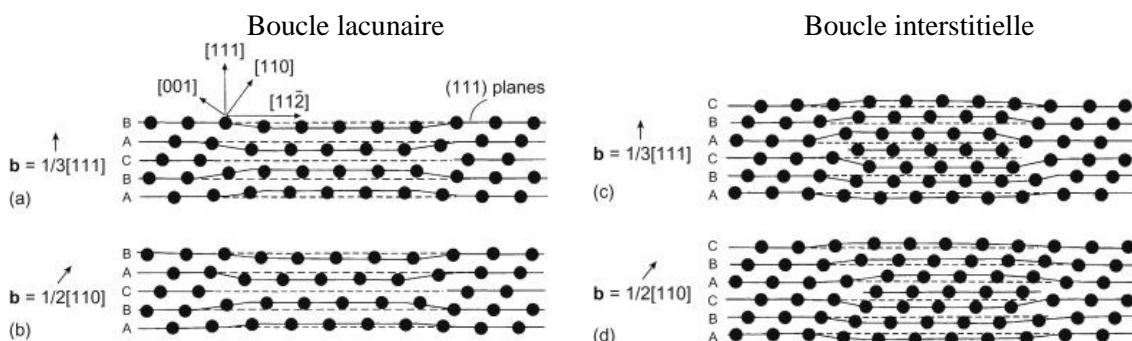


Figure 1.5 Représentation schématique de la structure d'une boucle de Frank (a) intrinsèque (lacunaire) et (c) extrinsèque (interstitielle), et des boucles parfaites correspondantes (b) et (d) après élimination de la faute par les équations (1.1) et (1.2). D'après [52].

### 1.1.3.3 Boucles dans les métaux de structure CC

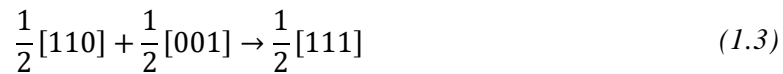
Dans un métal de structure CC, les deux familles de boucles rencontrées sont :

- Les boucles parfaites : leur vecteur de Burgers est de type  $\mathbf{b} = \frac{a}{2} \langle 111 \rangle$ . Quatre familles de boucles parfaites peuvent être formées :  $a/2[111]$ ,  $a/2[11-1]$ ,  $a/2[-111]$  et  $a/2[1-11]$ .
- Les boucles parfaites « coin » : leur vecteur de Burgers est de type  $\mathbf{b} = a \langle 100 \rangle$ . Trois familles de boucles coin peuvent être formées :  $a/2[100]$ ,  $a/2[010]$  et  $a/2[001]$ .

Les boucles parfaites sont situées dans des plans de type  $\{110\}$  et sont glissiles. Les plans de glissement de ces boucles sont les plans  $\{110\}$ ,  $\{112\}$  et  $\{123\}$  [52]. À l'inverse, les boucles coin, situées dans des plans de type  $\{100\}$ , sont généralement sessiles [57]. Les boucles coin sont observées dans le fer  $\alpha$  de structure CC mais ne sont pas présentes dans tous les matériaux de structure CC. La prédominance de ces deux familles dépend de la température : les boucles de type  $\langle 111 \rangle$  sont prédominantes à basse température et les boucles  $\langle 100 \rangle$  sont prédominantes à haute température [58,59]. Cependant, les deux familles de boucles cohabitent à des températures comprises entre 300°C et 500°C [60]. Tout comme les boucles parfaites glissiles des structures CFC, les boucles  $\langle 111 \rangle$  peuvent migrer et s'éliminer sur les puits de DP situés sur la trajectoire de leur cylindre de glissement [61].

D'après Hull and Bacon *et al* [52], les boucles dans les structures CC germent sous irradiation dans les plans les plus denses  $\{110\}$  et ont un vecteur de burgers orienté selon des directions de type  $\langle 110 \rangle$  [62]. Les fautes d'empilement dans ces plans n'étant pas stables, ces boucles se défaulteraient dès les

premiers stades de leur croissance en boucles parfaites  $1/2 \langle 111 \rangle$  et  $\langle 100 \rangle$  selon le mécanisme de Eyre et Bullough [63] décrit par les équations suivantes :



D'après les mêmes auteurs [23], les boucles de dislocations de type  $1/2\langle 111 \rangle$  pourraient se former directement au sein des cascades de défauts créées sous irradiation. D'autres mécanismes comme la formation de boucles de type  $\langle 100 \rangle$  par l'interaction entre des boucles de type  $\langle 111 \rangle$  [61], ou encore à partir de la formation d'amas de DP's ayant la structure de laves C15 sont envisagées [64–67] (§1.1.3.5.2). Une revue complète de ces mécanismes est faite par L. Belkacemi [3].

### 1.1.3.4 Evolution de la microstructure de boucles sous irradiation

Après avoir germé, les boucles agissent comme des puits de DP's et croissent par élimination des DP's de même nature [44,68]. Si la production de DP's est maintenue, elles croissent jusqu'à interagir entre elles. Lorsqu'un grand nombre de boucles ont interagi, elles ne sont plus discernables et forment un réseau de lignes de dislocations [69]. Ces lignes délimitent alors des plans atomiques de plus grande dimension. Ce mécanisme est observé expérimentalement dans un échantillon de Ni-Fe irradié aux ions Ni, et a récemment été reproduit par des simulations de dynamique moléculaire dans lesquelles on accumule des paires de Frenkel avec un taux de production très supérieur à ce que l'on peut produire expérimentalement [70]. Ces simulations ne peuvent pas modéliser la compétition entre les événements de création et de diffusion/réaction des DP's, mais elles sont utiles pour étudier certains des mécanismes d'évolution des boucles interstitielles, depuis leur germination jusqu'à leur interaction et la formation de plans cristallins (Figure 1.6) [30].

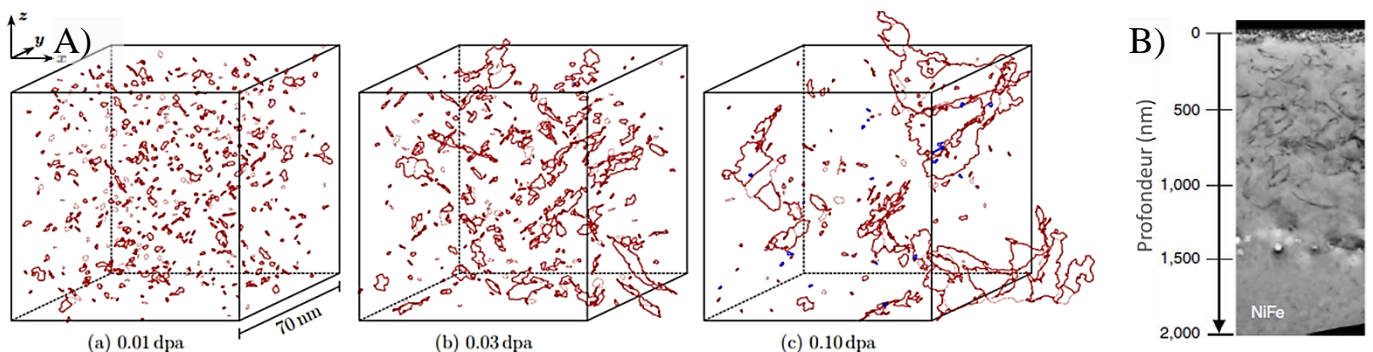


Figure 1.6 A) Simulations par dynamique moléculaire d'une accumulation de paires de Frenkel aboutissant à la formation d'une microstructure du tungstène irradié à la dose de (a) 0.01, (b) 0.03 et (c) 0.1 dpa. Rouge : boucles interstitielles. Bleu : boucles lacunaires [70]. B) Image d'un réseau de lignes de dislocations formées par interaction de boucles interstitielles [30].

### 1.1.3.5 Amas de défauts ponctuels tridimensionnels

#### 1.1.3.5.1 Amas lacunaires : les cavités et les tétraèdres de faute d'empilement (SFT)

Les amas lacunaires peuvent être des défauts bidimensionnels, sous forme de boucles lacunaires, mais peuvent également être des défauts tridimensionnels. De nombreuses études portant sur l'endommagement des aciers austénitiques sous irradiation, expliquent le rôle déterminant des amas lacunaires tridimensionnels sur les phénomènes de gonflement [5,71–73].

Les trois principales familles d'amas lacunaires tridimensionnels observés dans les métaux irradiés sont :

- Les bulles [5,74,75]
- Les cavités [5,30,43,68,76]
- Les tétraèdres de fautes d'empilement, appelés dans la littérature *Stacking Fault Tetrahedra* (SFT) [76–78].

Les bulles sont observées uniquement en présence d'un gaz, comme par exemple l'hydrogène, ou l'hélium qui est produit sous irradiation aux neutrons par transmutation des atomes du matériau cible [75]. Les bulles ont une forme circulaire, en raison de la pression interne du gaz [68,73]. Dans le cas des irradiations aux ions fer, aucune formation de gaz n'a lieu et cette famille de défaut n'est pas rencontrée.

Les cavités sont des amas de lacunes 3D facettés. A l'équilibre, les orientations des facettes sont principalement gouvernées par le rapport des énergies de surface. On peut s'appuyer sur la construction de Wulff [68] pour prendre en compte les contraintes géométriques et celles qui privilégient les orientations de basses énergies. Dans les métaux de structure CFC, elles sont généralement octaédriques avec des interfaces situées dans des plans  $\{111\}$  et  $\{100\}$  [68,73]. Dans les métaux de structure CC, on les trouve sous la forme de dodécaèdres (plans  $\{110\}$ ) ou de cubes (plans  $\{100\}$ ) [73].

Les SFTs sont également des défauts facettés. Ils sont par définition de forme tétraédrique avec des interfaces situées dans des plans  $\{111\}$  [77,78]. Plusieurs mécanismes de formation des SFTs sont envisagés dans la littérature. Ils pourraient se former à partir d'une boucle de Frank lacunaire, elle-même formée à partir d'une cavité [79]. Ils pourraient également se former directement à partir d'une cavité [80], ou encore au sein d'une cascade de défauts sans passer par une autre forme intermédiaire [77]. Dans tous les cas leur formation est favorisée sous un fort flux d'irradiation et à faible température, c'est-à-dire en présence d'une forte sursaturation de lacunes et une force motrice de germination accrue [68]. La formation des SFTs se fait préférentiellement dans les matériaux ayant une faible énergie de faute d'empilement. C'est notamment le cas de certains alliages CFC comme le Cu ou le Ni, (45mJ/m<sup>2</sup> et de 125mJ/m<sup>2</sup> respectivement [81]). Pour cette même raison, les SFTs ne sont pas observés dans les matériaux CC dans lesquels l'énergie de la faute d'empilement est élevée.

#### 1.1.3.5.2 Amas interstitiels : les phases de laves C15

Dans les métaux de structure CC, les interstitiels produits sous irradiation peuvent également coalescer sous forme d'amas tridimensionnels, adoptant une structure de même symétrie que celle des phases de laves C15 [67]. D'après des calculs DFT à 0K dans le Fe, le W et le V [82], cette configuration d'amas de DPs est plus stable que des boucles  $a/2\langle 111 \rangle$  si elles contiennent moins de 50 atomes interstitiels, ce qui correspond à des amas de 1,5 nm de diamètre environ. Selon d'autres références [64] ce nombre d'interstitiel critique est situé entre 20 et 30 atomes. Ces amas pourraient alors être les précurseurs des boucles de dislocations.

### 1.1.4 Redistribution des Défauts Ponctuels

Nous avons vu que les réactions d'agglomération des DPs conduisent à la formation de plusieurs familles d'amas de DPs lacunaires et interstitiels. La germination et la croissance de ces amas sous irradiation, implique que toutes les lacunes et les interstitiels produits ne s'éliminent pas de façon identique sur tous les puits présents dans la microstructure [44].

#### 1.1.4.1 Biais d'élimination des défauts ponctuels

La germination d'amas lacunaires est engendrée par l'élimination préférentielle des interstitiels sur des puits de nature interstitielle. C'est par ce phénomène que Greenwood *et al* [83] explique la formation de bulles dans des échantillons d'uranium sous irradiation. Cette élimination préférentielle, aussi appelée un biais d'élimination [42,44,84], engendre une sursaturation de lacunes qui permet la



germination et la croissance des amas lacunaires. D'autres études expérimentales d'alliages irradiés montrent que l'apparition des amas lacunaires intervient après celle des amas interstitiels [43,85]. Les simulations par dynamique d'amas d'après Boleininger *et al* [70], présentées dans la Figure 1.6 A), reproduisent également ce phénomène.

### 1.1.4.2 Vitesse de croissance des amas de défauts ponctuels

Brailsford *et al* [86] propose de déterminer la vitesse de croissance des amas lacunaires et interstitiels, en suivant l'évolution des concentrations des lacunes et des interstitiels au cours du temps. Pour cela il fait appel à des équations bilan sur les DP, prenant en compte les différentes réactions d'élimination et leur répartition sur les différents puits. Les concentrations en DP sont considérées uniformes dans tout le volume irradié. Ces équations, de type cinétique chimique homogène, sont aussi appelées les équations de *rate theory* ou encore de *chemical rate* selon les références [42,44,48,86,87], sont de la forme :

$$\begin{cases} \frac{dC_I}{dt} = \phi - K_R C_V C_I - \sum_p k_{p,I}^2 D_I (C_I - C_I^{eq}) \\ \frac{dC_V}{dt} = \phi - K_R C_V C_I - \sum_p k_{p,V}^2 D_V (C_V - C_V^{eq}) \end{cases}, \quad (1.5)$$

avec :

$C_I$  et  $C_V$ , les fractions atomiques d'interstitiels et de lacunes,

$C_I^{eq}$  et  $C_V^{eq}$ , les fractions d'équilibre,

$\phi$  le terme de production de DP. Dans cette étude, il sera égal au taux de dommage d'irradiation.

$D_I$  et  $D_V$ , les coefficients de diffusion des interstitiels et des lacunes

$K_R$  le coefficient de recombinaison  $K_R = (4\pi r_c / \Omega)(D_I + D_V)$ ,

$r_c$  le rayon de recombinaison des interstitiels et des lacunes,

$\Omega$  le volume atomique,

$k_{p,V}^2$  et  $k_{p,I}^2$  les forces de puits de lacunes et d'interstitiels sur un puits p.

Ces forces de puits permettent d'étudier le comportement des DP vis-à-vis des puits de la microstructure. Ainsi, si une famille de puits de DP a une force de puits pour les interstitiels supérieure à la force de puits pour les lacunes ( $k_{p,I}^2 > k_{p,V}^2$ ), un biais d'élimination est créé. La présence d'un biais d'élimination des interstitiels sur des boucles  $k_{boucles,I}^2 > k_{boucles,V}^2$  peut notamment entraîner la formation d'amas lacunaires [30,31,44,68].

### 1.1.4.3 Forces de puits

Les forces de puits des différents défauts de la microstructure dépendent de leur géométrie, de leur densité numérique, et d'un facteur nommé l'efficacité d'absorption des DP noté  $Z_j$  avec  $j=I$  ou  $V$ . Nous listons les expressions des forces de puits des principaux défauts rencontrés au cours de cette étude, à savoir : les boucles, les lignes de dislocations [44], et les puits plans comme les surfaces ou les joints de grains [88].

Pour les boucles :  $k_{boucle}^2 = 2\pi r_L \rho Z_{boucle}$  avec  $r_L$  le rayon des boucles et  $\rho$  leur densité en  $m^{-3}$ .

Pour les lignes :  $k_{ligne}^2 = \rho Z_{ligne}$ , avec  $\rho$  la densité de lignes en  $m^{-2}$ .

Pour les surfaces :  $k_{surf}^2 = 8/h^2$  avec  $h$  la profondeur sous la surface à laquelle  $k^2$  est calculé.

Les efficacités d'absorption des boucles et des lignes  $Z_{boucles}$  et  $Z_{lignes}$  s'expriment à leur tour :

$$Z_{boucle}^{Seeger} = \frac{2\pi}{\ln\left(\frac{8r_L}{r_c}\right)} \quad ; \quad Z_{ligne}^{Seeger} = \frac{2\pi}{\ln\left(\frac{R}{r_c}\right)} \quad (1.6)$$

avec  $r_c$  le rayon de capture des DP, ici choisi comme étant égal à trois fois la norme du vecteur de Burgers de la dislocation [84]. Plus l'efficacité d'absorption d'un amas de DP est grande plus sa croissance est favorisée [44]. Pour la ligne de dislocation,  $R$  est le rayon du cylindre exempt de défauts autour de la ligne de dislocation (Figure 1.7).

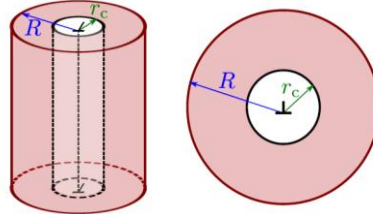


Figure 1.7 Géométrie à symétrie cylindrique pour déterminer la force de puits de la dislocation droite. D'après [44].

#### 1.1.4.4 Concentrations en DP dans le régime stationnaire

Nous avons vu au paragraphe 1.1.2 qu'à température et à flux d'irradiation fixés, l'évolution de la microstructure peut modifier à elle seule la prédominance des réactions d'élimination. Les concentrations en DP évoluent donc également en fonction des évolutions microstructurales. C'est ce qui est illustré dans les travaux de Sizmann *et al*, dont un exemple est reporté sur la Figure 1.8 [48]. Les évolutions des concentrations  $C_I$  et  $C_V$  sont obtenues à partir du système d'équations (1.5) pour chacun des régimes cinétiques, en négligeant certaines réactions d'élimination par rapport à d'autres.

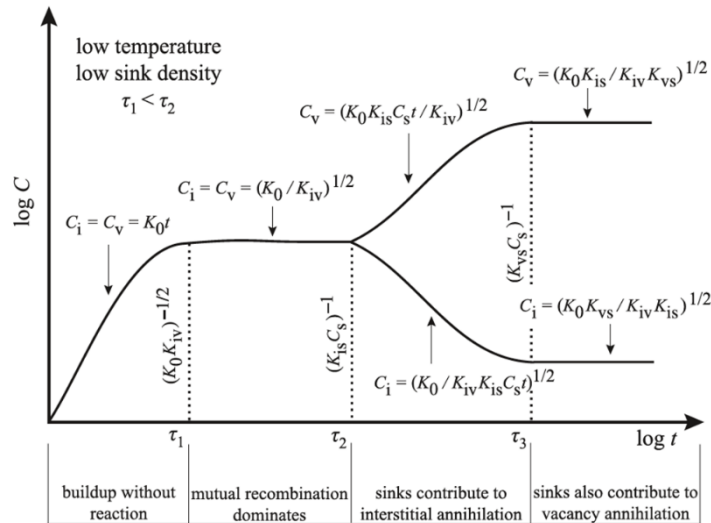


Figure 1.8 Représentation log-log de l'évolution de la concentration de DP à basse température ( $T < 0,3T_f$ ) et avec une faible densité de puits initiale de la microstructure. Illustration extraite depuis [48], [42].

On voit ainsi que les concentrations passent par des régimes cinétiques spécifiques, chacun correspondant à une évolution de la microstructure, avant d'atteindre un état stationnaire. Cet état stationnaire dépend de la température, du flux d'irradiation, de la vitesse de diffusion des DP ou de la force de puits initiale de la microstructure, mais il est atteint quelles que soient ces conditions [42].

À partir du régime stationnaire, le système d'équation (1.5) devient :

$$\begin{cases} \frac{dC_I}{dt} = 0 = \phi - K_R C_V C_I - \sum_p k_{p,I}^2 D_I (C_I - C_I^{eq}) \\ \frac{dC_V}{dt} = 0 = \phi - K_R C_V C_I - \sum_p k_{p,V}^2 D_V (C_V - C_V^{eq}) \end{cases}, \quad (1.7)$$

En considérant que tous les puits sont neutres vis-à-vis des DP, ( $k_V^2 = k_I^2 = k^2$ ) et que la concentration d'équilibre des interstitiels est négligeable, on obtient l'égalité suivante :

$$D_I C_I = D_V (C_V - C_V^{eq}) \quad (1.8)$$

Par conséquent, l'étude de l'évolution de la concentration de lacunes suffit à connaître l'évolution de la concentration de tous les DP. On déduit celle des auto-interstitiels du rapport des coefficients de diffusion  $D_I/D_V$ . Cette relation entre les deux populations de défauts, nous permet de ne travailler que sur l'une des populations, quand on s'intéresse par exemple aux profils de concentrations des DP au voisinage des puits de DP [47] (cf. §3.3.1.3, p137).

## 1.1.5 Ségrégation induite par l'irradiation (SII)

Lorsque les DP s'éliminent sur les puits, des gradients de concentration de DP s'établissent à leur voisinage [47,89]. Dans les métaux purs, les interactions entre les DP et les atomes sont toutes de même nature. Mais dans le cas des alliages, tous les atomes ne se comportent pas de la même manière vis-à-vis des DP : les fréquences d'échange DP-atome diffèrent suivant l'espèce échangée et suivant la composition locale autour de la paire qui s'échange. Les gradients de DP induisent des flux des DP, qui eux-mêmes induisent des flux atomiques dont le sens et l'intensité dépendent des coefficients de diffusion. Ces flux atomiques engendrent des hétérogénéités de compositions. C'est ce que nous abordons dans ce paragraphe.

### 1.1.5.1 Effet Kirkendall

Hors irradiation, au cours d'une expérience d'inter-diffusion entre un métal A et un métal B, si une espèce chimique diffuse plus lentement que l'autre, alors la différence de vitesse de diffusion sera compensée par la création d'un flux de lacunes [89]. Cet effet est nommé l'effet Kirkendall et a été observé la première fois lors d'expériences d'inter-diffusion dans un couple laiton-zinc [90,91].

### 1.1.5.2 Effet Kirkendall inverse

Sous irradiation, le flux de lacunes  $J_V$  s'éliminant sur un puits est compensé par un flux d'atomes de même direction mais dont la somme est de sens opposé au flux de lacunes:  $-J_V = J_A^V + J_B^V$  [89,92]. Dans le cas où les deux flux sont opposés au flux de lacunes : si l'espèce A s'échange préférentiellement avec les lacunes, alors elle diffuse plus rapidement loin du puits, et le puits s'enrichi en atomes de B. Le coefficient de diffusion de A par un mécanisme lacunaire est supérieur à celui de B :  $D_A^V > D_B^V$  et  $|J_A^V| > |J_B^V|$ .

Le même phénomène a lieu lorsqu'un gradient d'interstitiels est créé. Dans ce cas, le flux des interstitiels et celui des atomes ont la même direction et le même sens :  $J_I = J_A^I + J_B^I$ . Le puits est donc enrichi en l'espèce qui diffuse le plus rapidement par un mécanisme interstitiel.

Les différents cas de figures sont représentés sur la Figure 1.9 [43]. Notons également que les mécanismes lacunaires et interstitiels peuvent avoir lieu simultanément. Ils s'additionnent ou s'opposent en fonction des ratios  $D_A^V/D_B^V$  et  $D_A^I/D_B^I$  [3].

### 1.1.5.3 Entrainement du soluté par les Défauts Ponctuels.

Si les atomes de solutés B ont une énergie de liaison particulièrement forte avec une lacune ou un interstitiel, alors ils peuvent être entraînés par la diffusion de ces derniers : le flux des atomes B est dans ce cas de même direction et de même sens que celui des lacunes. Dans ce cas spécifique, quelle que soit l'interaction du soluté avec l'auto-interstitiel, le puits sera enrichi en soluté B. Ce mécanisme dépend donc de l'énergie de liaison  $E_{DP-soluté}$ . D'après Messina *et al* [93–96], ce mécanisme est prédominant à basse température ( $T < 0.3T_f$ ). Il est également représenté sur la Figure 1.9.

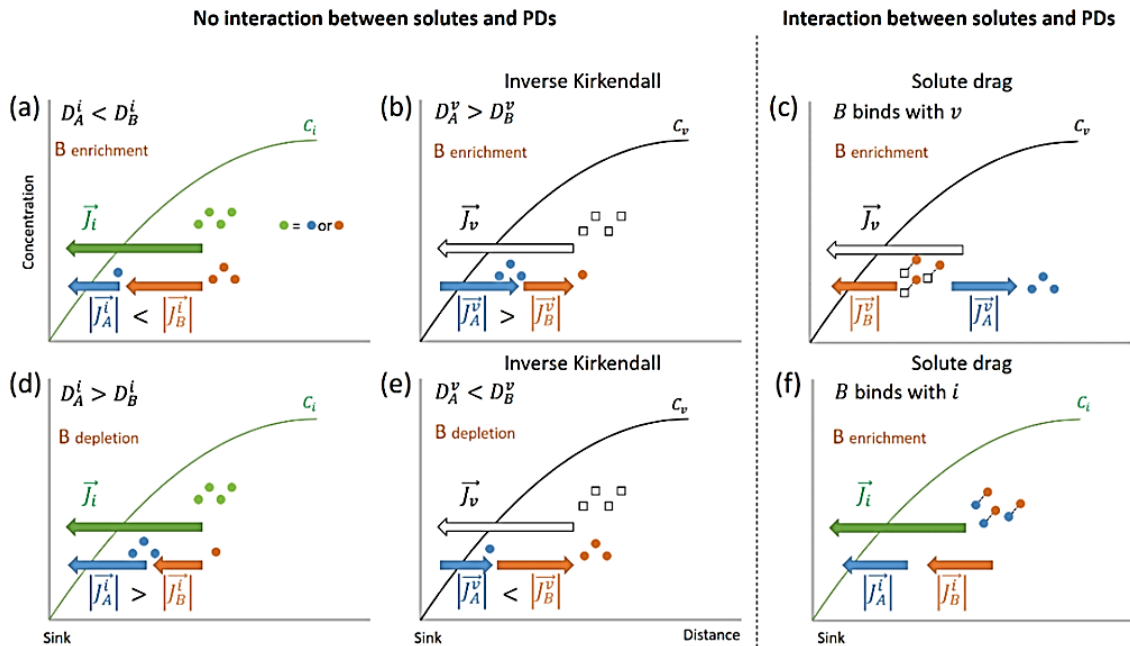


Figure 1.9 Illustration des différents mécanismes d'enrichissement en soluté pouvant être engendrés par un gradient de concentration de DP sur un puits. a) et d) diffusion rapide par un mécanisme interstitiel respectivement de A et de B, b) et e) effet Kirkendall inverse avec diffusion rapide de A et B respectivement, par un mécanisme lacunaire, c) entrainement de B par les lacunes et f) entrainement de B par les interstitiels sur le puits. D'après K. Ma [43]

### 1.1.5.4 Couplage de flux

D'après la thermodynamique des processus irréversibles [89], il est possible de diviser un système en sous-systèmes de taille suffisamment importante pour qu'ils soient à l'équilibre, et suffisamment faible pour considérer qu'ils soient homogènes. On désigne par  $J_\alpha$ , le flux d'une espèce chimique allant d'un volume à l'autre. Il est alors possible d'exprimer le flux de cette espèce par une combinaison linéaire des forces motrices thermodynamiques des autres espèces  $\beta$  présentes [95,96] :

$$J_\alpha = - \sum_{\beta} L_{\alpha\beta} \frac{\nabla \mu_\beta}{k_B T}. \quad (1.9)$$

$L_{\alpha\beta}$  représente le coefficient de proportionnalité décrivant la relation entre le flux de l'espèce  $\alpha$  et celui de l'espèce  $\beta$ . Il est aussi appelé coefficient de transports ou coefficient phénoménologique d'Onsager [47,94]. Dans un alliage binaire AB, en considérant que les lacunes et les interstitiels à l'état stationnaire sont des espèces conservatives, on peut écrire le ratio entre le flux de défauts ponctuels  $J_{d=I,V}$  et le flux des atomes de soluté B,  $J_B$  par :

$$\frac{J_B}{J_d} = \frac{L_{BB}\nabla\mu_B + L_{BA}\nabla\mu_A + L_{Bd}\nabla\mu_d}{L_{dB}\nabla\mu_B + L_{dA}\nabla\mu_A + L_{dd}\nabla\mu_d}. \quad (1.10)$$

Sous irradiation, les DP's sont loin de leur état d'équilibre. Les gradients de potentiel chimique prédominants sont donc ceux des DP's  $\nabla\mu_I$  et  $\nabla\mu_V$ . Le nombre d'atomes moyens de B entraînés par un DP  $d$  peut alors s'exprimer par les relations suivantes :

$$\frac{J_B}{J_d} = \frac{L_{Bd}}{L_{dd}} \quad (1.11)$$

Cette équation permet d'étudier les interactions entre les flux. Pour étudier le profil de SII, il faut également prendre en compte le phénomène de rétrodiffusion : l'enrichissement (ou l'appauvrissement) en soluté du puits étant hors d'équilibre, la première loi de Fick prévoit la formation d'un flux de B  $J_B$  s'opposant à ce dernier :

$$J_B = -D_B\nabla C_B. \quad (1.12)$$

**La ségrégation induite par l'irradiation (SII) est donc un équilibre dynamique entre les couplages de flux des DP's avec les espèces chimiques, et la rétrodiffusion.**

### 1.1.5.5 Relation de Wiedersich et facteur de ségrégation induite par l'irradiation

À l'état stationnaire dans un alliage binaire AB, le gradient de concentration de lacunes et d'éléments d'alliage B au voisinage d'un puits de DP's sont reliés par la relation de Wiedersich [89,97] prenant en compte les couplages de flux et la rétrodiffusion :

$$\nabla C_B = -\alpha(z) \cdot \nabla C_V \quad (1.13)$$

avec  $\alpha(z)$  le facteur de SII,

$$\alpha(z) = \frac{d_{AI}d_{AV}C_A C_B}{d_{AI}D_B C_A + d_{BI}D_A C_B} \cdot \alpha_S \quad (1.14)$$

Les coefficients  $d_{AI}$ ,  $d_{AV}$ ,  $d_{BI}$  et  $d_{BV}$  sont les coefficients de diffusion partiels des atomes A et B. Ils s'expriment en fonction des coefficients de transports  $L_{ij}$  définis au paragraphe précédent et leurs expressions sont détaillées dans la référence [47]. Le coefficient  $\alpha_S$  a pour expression :

$$\alpha_S = \frac{d_{BI}}{d_{AI}} - \frac{d_{BV}}{d_{AV}}. \quad (1.15)$$

Le signe de  $\alpha_S$  détermine le signe du facteur de SII. S'il est positif, alors la SII tend à enrichir le puits en élément d'alliage B. En raison de l'absence de données sur les énergies de formation, de migration et donc sur la diffusion de l'interstitiel [89], l'hypothèse est ici faite que leur contribution à la SII est nulle. Par conséquent,

$$d_{BI} = d_{AI} \quad \text{et} \quad \alpha_S = 1 - \frac{d_{BV}}{d_{AV}} \quad (1.16)$$

Notons qu'il est possible de donner une définition rigoureuse de ces coefficients de diffusion partiels en fonction des coefficients de transport  $L_{ij}$  introduits dans le paragraphe précédent [89]. Dans un alliage concentré, on peut démontrer que les coefficients de diffusion partiels  $d_{AV}$  et  $d_{BV}$  peuvent être approximés par la valeur des coefficients de traceurs [89,98] :

$$d_{AV} \approx D_A^* \quad \text{et} \quad d_{BV} \approx D_B^* \quad (1.17)$$

Dans un alliage binaire comme le Fe-Ni, le facteur de SII peut donc être exprimé en fonction du rapport des coefficients de traceurs du fer et du nickel par l'équation :

$$\alpha_S = 1 - \frac{D_{Ni}^*}{D_{Fe}^*} \quad (1.18)$$

### 1.1.5.6 Cartes Flux-Températures

Enfin pour connaître la variation du gradient de concentration de défaut et de la SII avec la microstructure et les conditions d'irradiation, il faut calculer le profil de concentration des défauts et en déduire celui des atomes de soluté. Dans le cas d'une géométrie simplifiée 1D des flux de défauts vers des puits planaires, Huang *et al* [47] a pu établir une expression analytique des profils de concentrations obtenue à partir de l'équation (1.13) [47]. La quantité de ségrégation induite est définie comme l'intégrale du profil de concentration de soluté délimité par la concentration de soluté en volume.

À partir de ces équations et de la connaissance des énergies de formation et de migration des DP, les mêmes auteurs ont pu établir une cartographie des différents régimes d'élimination des DP, en fonction du taux de dommage  $\phi$ , et de la température d'irradiation  $T$ . Dans chacun de ces régimes, l'amplitude de la SII, ou encore une estimation de la force de puits totale de la microstructure peuvent être calculés. Un exemple de cartographie est illustré sur la Figure 1.10. Il représente l'amplitude de la ségrégation de B=Ni ( $S_B/S_B^{\max}$ ) sur un puits de DP dans un régime thermique, un régime de recombinaison, ou d'élimination aux puits.

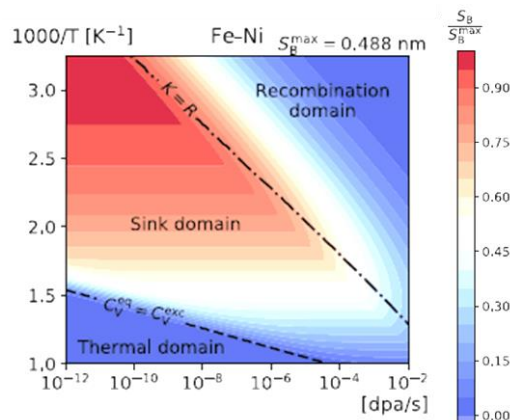


Figure 1.10 Carte Flux-Température tracée dans un alliage de Fe-1Ni[47] pour une force de puits égale à  $k^2=10^{15}m^{-2}$ .

Ces cartographies ont été établies dans plusieurs nuances d'alliages ferritiques binaires dilués, comportant 1 at.% de soluté.

## 1.1.6 Mécanisme de précipitation sous irradiation

Sous irradiation, plusieurs mécanismes de précipitation peuvent avoir lieu [99]. Au cours de cette étude, nous nous intéressons principalement aux mécanismes de précipitation accélérée par l'irradiation, la précipitation hétérogène induite par l'irradiation et enfin la précipitation homogène induite par l'irradiation. L'irradiation peut également entraîner la dissolution de précipités initialement présents au sein d'une microstructure d'un alliage. Nous présentons dans ce paragraphe ces différents mécanismes.

### 1.1.6.1 Précipitation accélérée par l'irradiation

La précipitation accélérée par l'irradiation est due à l'accélération des mécanismes de diffusion engendrée par la sursaturation de DP. Dans ce mécanisme, seule la cinétique de précipitation est

affectée et les phases formées sont celles prévues sur les diagrammes de phases d'équilibre. Ce mécanisme ne peut avoir lieu que dans un système sursaturé.

L'expression du coefficient de diffusion d'un soluté S sous irradiation  $D_{Ni}^{irr}$  est la suivante [3,99,100]:

$$D_S^{irr}(T) = D_S^{therm}(T) \frac{C_V(T)}{C_V^{eq}(T)}, \quad (1.19)$$

avec et  $D_S^{therm}$  le coefficient de diffusion des atomes de soluté S hors irradiation et  $C_V/C_V^{eq}$  la sursaturation de lacunes.

Ce mécanisme de précipitation est notamment envisagé pour expliquer la précipitation de la phase  $\beta$ -Nb dans un alliage de ZrNb sursaturé en Nb [101] ou encore la formation de précipités riches en Cu dans des alliages ferritiques Fe-Cu contenant plus de 0,1 at.% de Cu [19,102]. Dans ces deux exemples, la formation des précipités a lieu à des températures auxquelles la composition nominale des alliages est supérieure à la limite de solubilité.

Cependant, Toyama *et al* [100] ont montré que l'irradiation pouvait affecter la limite de solubilité du Cu dans le Fe. En analysant par SAT l'interface d'un couple de diffusion Fe/Cu irradié aux électrons ( $10^{-5}$ dpa, T=[500-620°C]), ils ont mesuré une diminution de la limite de solubilité d'environ 10 at.% par rapport aux limites obtenues par des traitements thermiques. L'irradiation peut donc modifier la cinétique de précipitation [102], mais elle peut également modifier les forces motrices de précipitation. C'est l'objet des deux paragraphes suivants.

### 1.1.6.2 Dissolution induite par l'irradiation

Le dommage balistique créé par l'irradiation, et plus particulièrement au sein des cascades de défauts, peut déstabiliser les précipités initialement présents au sein d'un alliage, ou encore les amas de solutés formés sous l'irradiation : la diffusion des atomes en dehors des précipités ou des amas est alors en compétition avec les mécanismes à l'origine de leur formation. Si la vitesse de dissolution d'un précipité ou d'un amas est plus importante que sa vitesse de croissance, alors ses atomes constitutifs sont redistribués dans la matrice [99] entraînant sa dissolution. Ce mécanisme est notamment envisagé pour expliquer la dissolution des amas enrichis en cuivre dans un alliage d'acier austénitique irradié aux ions [103], ou encore la dissolution de précipités d'un alliage Ni-Al irradié aux ions [104].

### 1.1.6.3 Précipitation hétérogène induite par l'irradiation

On parle de précipitation hétérogène induite par l'irradiation lorsque les hétérogénéités du champ de composition induites par la SII sur les défauts étendus, (§1.1.5, p26) génèrent une force motrice de précipitation. Cette force motrice thermodynamique est fixée par la composition locale au voisinage du défaut, qui est différente de la composition nominale. Les phases secondaires formées sont généralement celles prévues par le diagramme de phase d'équilibre pour une composition égale à la composition au voisinage du puits enrichi ou appauvri en soluté par SII.

Ce mécanisme est notamment envisagé pour expliquer la formation de phases durcissantes dans les alliages ferrito-martensitiques irradiés dans lesquels la précipitation induite nécessite la présence de puits enrichis en soluté par SII pour avoir lieu (§1.3.2,p43). Il est également à l'origine de la précipitation de la phase Ni<sub>3</sub>Si sur des boucles de dislocations formées dans un alliage dilué de Ni(Si) [105].

Notons que ce mécanisme est à différencier du mécanisme de précipitation hétérogène suite à un phénomène de SII, conduisant à la formation d'une phase d'équilibre.

### 1.1.6.4 Précipitation homogène induite par l'irradiation

- Description des principaux mécanismes

La précipitation homogène induite par l'irradiation a lieu lorsque la composition de la phase parent et/ou des phases formées sont hors d'équilibre : elles ne sont pas prédites par le diagramme de phase d'équilibre. Ce mécanisme peut avoir lieu à la fois dans un système sursaturé ou sous-saturé. Dans le cas d'un système sursaturé, la structure cristallographique, la composition ou la fraction volumique de la phase secondaire ne correspondent pas à ce qui est donné par le diagramme de phase d'équilibre. Plusieurs mécanismes de précipitation homogène induite ont été proposés dans la littérature :

- (1) Le premier mécanisme proposé s'appuie sur le caractère irréversible des réactions de recombinaison mutuelle entre les lacunes et les interstitiels. Une augmentation du taux de réaction de recombinaison avec la concentration locale en atomes de soluté permettrait d'entretenir localement une fluctuation de composition suffisante pour déclencher un phénomène de précipitation. Celle-ci a été utilisée pour modéliser la précipitation induite de phases riches en Zn ou Cu dans l'aluminium [1,16,106].
- (2) Un deuxième mécanisme a été proposé pour expliquer la précipitation induite de phases moins denses que la matrice. Ce mécanisme souligne le rôle majeur des lacunes pour relaxer les contraintes d'interface de la précipitation incohérente d'une phase peu dense. La croissance du précipité entretiendrait l'absorption de lacunes à l'interface [24]. Toutefois, même si le mécanisme invoqué est un mécanisme d'accommodation des contraintes d'interface, les auteurs introduisent une correction d'énergie qui est proportionnelle au volume du précipité.
- (3) Enfin, plus récemment un troisième mécanisme de précipitation induite a été proposé par Nastar *et al* [25]. De manière analogue, ce mécanisme permet d'expliquer la précipitation induite de phases moins denses que la matrice, en accommodant les contraintes de désaccord de volume par absorption des lacunes (Figure 1.11 d)). Les auteurs ont étendu cette approche à la précipitation de phases plus denses que la matrice par absorption d'interstitiels (Figure 1.11 c)).

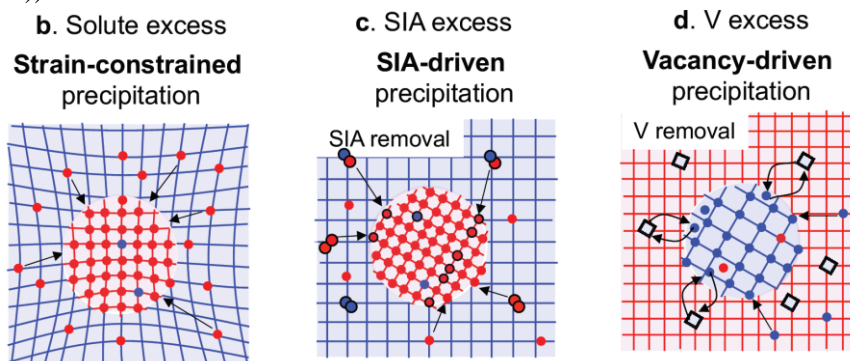


Figure 1.11 Schéma illustrant la croissance d'une phase secondaire de densité atomique différente de celle de la matrice. a) En l'absence de DP's : sursaturation de soluté et contraintes de cohérence à l'interface ; b) Sursaturation d'interstitiels :  $\rho^P > \rho^{mat}$  ; c) Sursaturation de lacunes :  $\rho^P < \rho^{mat}$  . D'après [25].

Nastar *et al* [25] ont alors établi une formulation générale de la force motrice de précipitation induite par un excès de DP's, ainsi qu'une méthode de calcul de diagrammes de phases contraints. Dans le cas d'un précipité plus dense que la matrice (Figure 1.11 c)), la contrainte est le nombre de d'interstitiels qu'il est nécessaire de transformer en nouveaux sites cristallins dans la phase qui précipite, pour accommoder le désaccord de volume avec la matrice moins dense. Ce désaccord de volume peut être représenté par la transformation d'une inclusion de phase parent en phase secondaire plus dense que la matrice (Figure 1.12).



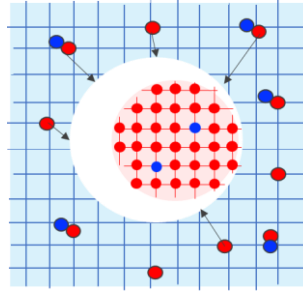


Figure 1.12 Schéma illustrant le désaccord de volume entre la matrice et une inclusion de phase parent s'étant transformée en phase secondaire plus dense que la matrice. D'après [25].

Le désaccord de volume est calculé par l'expression suivante :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Omega_P - \Omega_{mat}}{\Omega_{mat}} \quad (1.20)$$

avec  $\Omega_P$  et  $\Omega_{mat}$  le volume atomique moyen du précipité et de la matrice respectivement. Il est négatif si le précipité est plus dense que la matrice, et positif si le précipité est moins dense que la matrice. Lors de la précipitation d'une phase respectivement plus ou moins dense que la matrice, la fraction atomique d'interstitiels  $\nu_I$  ou de lacunes  $\nu_V$  transformés en sites cristallins est donc égale au désaccord de volume :

$$\nu_I = \frac{|\Delta V|}{V} \quad \text{et} \quad \nu_V = \frac{\Delta V}{V} \quad (1.21)$$

L'énergie par atome de précipité libérée par l'élimination d'un interstitiel ou d'une lacune dans la transformation de phase a pour expression :

$$\delta g = -\nu_d k_B T \ln\left(\frac{C_d}{C_d^{eq}}\right) \quad (1.22)$$

avec  $d = I$  ou  $V$ ,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $C_d$  la fraction atomique d'interstitiels, et  $C_d^{eq}$  la fraction atomique d'interstitiels à l'équilibre dans la phase mère qui est calculée à partir de l'énergie de formation de d'interstitiel par la formule  $C_I^{eq} = \exp(-E_f^d/k_B T)$ .

En prenant en compte ce terme énergétique, les diagrammes de phases contraints obtenus prennent en compte la densité relative de la matrice et du précipité, ainsi que la sursaturation de DPs à l'état stationnaire. Ces diagrammes peuvent ainsi être utilisés comme des diagrammes de phase sous irradiation.

- Exemples de mécanismes de précipitation homogène induits

Le mécanisme (3) a été appliqué à l'étude de la précipitation de la phase austénitique dans les alliages de Fe-Ni CC. Belkacemi et al [44] ont observé des précipités de structure CFC contenant autour de 50 et 25 at.% at. de Ni, dans un alliage de Fe-3Ni irradié aux ions Fe à 400°C. À sa composition de 3 at.% de Ni, cet alliage est sous-saturé et la précipitation d'une phase austénitique n'est pas prévue thermodynamiquement. À faible dose ( $\approx 1$ dpa), des boucles de dislocations interstitielles enrichies en Ni par SII, ainsi que les précipités CFC contenant 50 at.% Ni sont formés. Lorsque la dose augmente (2-10 dpa), la densité numérique de boucles décroît, tandis que la densité numérique et la taille des précipités augmente. La teneur en nickel des précipités diminue pour atteindre une composition d'environ 25 at.% de Ni. À partir de la connaissance de la structure cristallographique et de la composition chimique de ces précipités, Nastar *et al* [25] ont pu proposer un mécanisme de précipitation de ces phases en deux étapes:

- La première étape est la précipitation hétérogène induite par l'irradiation. La SII sur les boucles interstitielles a lieu, jusqu'à localement dépasser la limite de solubilité du Ni dans le Fer, de 9 at.% à 400°C. Une phase austénitique précipite de façon hétérogène sur la boucle. Cette phase est la solution solide CFC contenant 50 at.% de Ni en équilibre avec la ferrite  $\alpha$ , prévue par le diagramme de phase Fe-Ni à 400°C. La formation de ce précipité dense est favorisée par la boucle interstitielle qui disparaît dans le processus de germination.
- En l'absence du puits de DP, la croissance du précipité n'est plus entretenue par un mécanisme de SII du Ni. Le deuxième mécanisme de précipitation est alors activé : la précipitation homogène induite par l'irradiation, illustrée sur la Figure 1.11. Le mécanisme de précipitation homogène est ici facilité par une première étape de précipitation hétérogène.

Un autre mécanisme de précipitation homogène induit par l'irradiation est reporté par Ezawa *et al* [14]. Un alliage d'Au-2.7Ni est irradié *in situ* dans un MET avec des électrons de 3MeV, aux températures de 100, 120, 140 et 200°C à la dose de 1 dpa. De 100 à 140°C, des boucles de dislocations interstitielles sont formées. À 200°C, des précipités enrichis en Ni sont formés, et aucune boucle de dislocation interstitielle n'est observée. En maintenant la température constante et en abaissant la tension du faisceau d'électrons en dessous du seuil d'irradiation, les précipités se dissolvent, ce qui montre qu'il s'agit de phases hors d'équilibre. Dans cet exemple, l'observation de la séquence complète de la précipitation montre qu'aucune étape de précipitation hétérogène induite sur les boucles n'a été nécessaire pour que la précipitation homogène ait lieu. D'autre part, cette expérience montre que les réactions d'élimination des interstitiels sous forme d'amas et la précipitation induite par les DP sont en compétition.

### 1.1.6.5 Identification des mécanismes de précipitation

La précipitation induite dans le Fe-3Ni comme dans l'Au-Ni montrent que la connaissance de la nature des amas de DP (lacunaire ou interstitiels) donne une information sur les DP à l'origine de la précipitation. En l'occurrence dans ces deux alliages les précipités se seraient formés par l'action des interstitiels. Il apparaît donc que la connaissance des réactions d'élimination des DP permette de différencier plusieurs mécanismes de précipitation induite par l'irradiation.

A la difficulté de déterminer les effets de l'irradiation, s'ajoute également l'identification des phases « hors d'équilibre » d'un système. Lorsque les vitesses de diffusion thermique sont suffisamment importantes (comme dans le cas de l'Au-Ni) ou que la température est élevée, les traitements de recuits post-irradiation sont des données précieuses pour déterminer si les phases formées sous irradiation sont stables. Au contraire si elle est trop lente ou que la température est trop faible, les précipités même hors d'équilibre ne se dissolvent pas et il n'est pas possible de démontrer leur caractère instable. On s'appuie alors sur une caractérisation des structures cristallographiques, des compositions et de l'ordre à longue distance des précipités, et sur leur comparaison avec les phases d'équilibre connues.

À haute température, les outils de modélisation thermodynamique semi-empiriques comme CALPHAD sont alors utilisés pour tracer des diagrammes de phase. A basse température, les calculs *ab initio* permettent également de déterminer les phases les plus stables à 0K. Cependant, aux températures intermédiaires ( $T < 0,3 T_{\text{fusion}}$ ), l'extrapolation des données à haute et basse température, ne permet pas toujours de déterminer précisément les domaines des diagrammes de phase. Lorsqu'il s'agit d'alliages multi-composants, cette détermination est encore complexifiée par le plus grand nombre de phases pouvant être en équilibre.

Notons que les diagrammes de phase de systèmes métalliques communs comme les alliages binaires Fe-Ni concentrés et les nuances d'aciers composant les réacteurs nucléaires sont encore mal connus dans l'intervalle de température 200-500 °C. Dans le cas de l'alliage Fe-Ni, certains auteurs remettent même en question la stabilité thermique de la phase austénitique autour de sa composition INVAR à haute température entre 500 et 800 °C. Les alliages binaires Fe-Ni concentrés [107,108] et les nuances d'aciers

de cuve composant les réacteurs nucléaires sont deux exemples où les mécanismes de précipitations sont mal compris.

On utilise souvent l'irradiation pour accélérer la diffusion et donc les phénomènes de diffusion et obtenir ainsi les limites de phase du diagramme de phase. Cependant, si la précipitation est celle d'une phase de densité différente de la matrice, on s'attend à ce que l'irradiation modifie les équilibres et donc les limites de phase.

Nous proposons ci-dessous une revue des résultats expérimentaux et théoriques obtenus dans les alliages de Fe-Ni concentrés et sur les mécanismes de précipitation des phases durcissantes dans les aciers des réacteurs nucléaires.

## 1.2 Décomposition de phase dans les alliages Fe-Ni concentrés

Les alliages Fe-Ni concentrés sont des alliages modèles de plusieurs importantes familles d'alliage. Parmi elles nous trouvons les alliages INVAR, les alliages inoxydables Fe-Ni-Cr, et plus récemment, les alliages à haute entropie (HEA).

L'alliage Fe-Ni INVAR est composé de 35 at.% de Ni (Fe-35Ni), et est ainsi nommé en raison de son faible coefficient de dilatation thermique entre 0 et 400°C [12,27]. La connaissance du diagramme de phase Fe-Ni autour de la composition de l'INVAR a donc fait l'objet de nombreuses études [1,12,13,26–29,107–120]. Un résumé de plusieurs de ces études est effectué par Russel et Garner [106].

### 1.2.1 Stabilité du Fe-Ni en condition thermique.

#### 1.2.1.1 Recuits en laboratoire ( $T > 400^\circ\text{C}$ )

La formation de phases secondaires dans l'alliage Fe-Ni concentré a principalement été étudiée par des techniques de diffraction des rayons X (DRX), des électrons (par MET) et des neutrons (SANS). En raison de la faible mobilité atomique à basse température (à 300°C, 1 saut atomique/10<sup>4</sup> années[107]), la plupart des recuits ont été effectués à des températures de l'ordre de 600°C.

Hausch et Warlimont *et al* [121] ont effectué des recuits à 600°C sur des échantillons de Fe-Ni Invar et ont analysé leur microstructure par diffraction des électrons *in situ*. Après 15min de recuit, ils ont observé l'apparition de taches de diffraction supplémentaires d'une phase secondaire qu'ils attribuent à la phase ordonnée Fe<sub>3</sub>Ni. Selon les mêmes auteurs [122] la présence des phases secondaires est à l'origine des anomalies de constantes d'élasticité mesurées dans un alliage de Fe-33Ni.

Ji et Garner [13,112] ont recuit un alliage de Fe-35Ni 480h à 625°C. En comparant les diffractogrammes obtenus par DRX avant et après recuit, ils observent un élargissement des pics de diffraction indiquant la présence de deux phases de paramètres de maille différents après recuit. Asano et Kachi [1] arrivent aux mêmes conclusion en comparant deux alliages de Fe-20 at.% Ni et Fe-30 at.% Ni.

Les atomes de fer et de nickel ayant sensiblement le même pouvoir de diffraction des électrons, des rayons X et des neutrons [112], les décompositions de phases sont difficilement observables. Pour y remédier, Wiedenmann *et al* [26] analysent un alliage Fe-34Ni enrichi en isotope Ni<sup>62</sup>, pour améliorer la résolution de la diffraction des neutrons (SANS). Après 220 jours de recuit à 625°C, ils observent des fluctuations de composition d'une longueur d'onde d'environ 200 nm, entre des zones riches en Ni (36.5 at.%) et des zones appauvries en Ni (28.5 at.%). A la température de 725°C, aucune décomposition n'est

observée. Ils interprètent ces résultats par la présence d'une lacune de miscibilité sur le diagramme de phase Fe-Ni autour de la composition de 35 at.% Ni, qui s'étend jusqu'à 625°C.

Ces conclusions sont en accord avec la révision du diagramme de phase proposée par Tanji *et al* [115], qui déterminent la présence d'une lacune de miscibilité centrée autour de la concentration de 35 at.% de Ni. Ces résultats sont obtenus en suivant l'évolution du potentiel d'électrodes élaborées en alliages de Fe-Ni contenant de 0 à 70 at.% de Ni.

Contrairement aux précédents auteurs mentionnés, Simon *et al* [29] montrent l'absence de décomposition dans trois nuances d'alliages Fe-35Ni, Fe-40Ni et Fe-43Ni recuits à 645°C pendant 230 jours. Les alliages sont analysés par trois techniques spécifiquement adaptées à l'analyse des hétérogénéités de concentration dans le Fe-Ni, précisées dans l'article. Contrairement à Wiedenmann *et al* [26] ces méthodes comprennent l'analyse directe de la microstructure par MET. Aucune fluctuation de composition supérieure à 0.25 at.% de Ni n'est mesurée. D'autres expériences infirmant la présence d'une lacune de miscibilité sont reportées par Ji *et al* [112].

Pour conclure, sur l'intervalle de température 600°C-750 °C, les études expérimentales sur la stabilité thermique de Fe-Ni au voisinage de la composition de l'Invar ne convergent pas vers les mêmes conclusions.

### 1.2.1.2 Météorites Fe-Ni (T<400°C)

Les météorites ont subi des temps de refroidissement infiniment lents ( $10^{-6}$  °C/an)[108] et les phases qui y sont analysées sont considérées comme étant stables. Pour explorer les zones du diagramme de phase Fe-Ni à plus basse température, des alliages de Fe-Ni de composition voisine de l'Invar ont été prélevées sur des météorites afin d'en étudier la microstructure [27,107,108,111].

Scorzelli *et al* [111] analysent un alliage extrait d'une météorite de même composition moyenne que l'Invar. Deux phases sont distinguées : une phase enrichie en Ni (48-51 at.%), minoritaire (35-42vol.%), et une phase appauvrie en Ni (26-31 at.%) majoritaire (56-63%). Les analyses de DRX et de spectroscopie Mössbauer montrent la présence d'une structure ordonnée caractéristique de la phase L10.

La phase L10 est également observée dans les études de météorites effectuées par Reuter *et al* [107] et Yang *et al* [108]. Leurs observations expérimentales leur ont notamment permis de faire figurer les limites d'un domaine de décomposition spinodale, ainsi que le domaine de la phase FeNi L10. Néanmoins, Yang *et al* considère que cette phase est métastable.

Récemment, Li *et al* [120] ont confirmé par des calculs *ab initio* la présence de la phase L10 sur le diagramme de phase à basse température (Figure 1.13 ci-dessous).

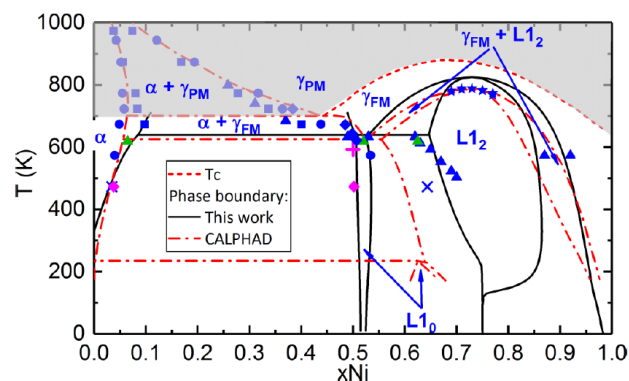


Figure 1.13 Comparaison du diagramme de phase calculé par Li et Fu *et al* [120] comprenant la phase L1<sub>0</sub>, du diagramme CALPHAD évalué par Cacciamani *et al*, et des résultats expérimentaux obtenus en condition thermique, dans des météorites, et sous irradiation (détail des références dans l'article de Li et Fu *et al*).

**Conclusion des études en condition thermique :**

A  $T < 400^\circ\text{C}$ , les études expérimentales de météorites convergent vers l'idée d'une décomposition de la solution solide en une phase appauvrie en Ni et une phase enrichie en Ni de structure L10. Cette phase apparaît sur plusieurs diagrammes de phases Fe-Ni [107,108,120,123,124] qu'elle soit prédite comme étant stable [114,120] ou métastable [108]. Néanmoins, l'observation directe de la phase L10 reste peu renseignée dans la littérature, en dehors des analyses de météorites, et sous irradiation [114]. La stabilité de cette phase fait donc toujours l'objet d'études théoriques et expérimentales [116,123,125].

A  $T > 600^\circ\text{C}$ , la présence d'une lacune de miscibilité autour de la composition de 35 at.% de Ni est évoquée dans plusieurs articles. Cependant, sa présence est toujours sujet à controverse, et elle ne figure pas sur les versions les plus récentes du diagramme Fe-Ni.

## 1.2.2 Stabilité du Fe-Ni sous irradiation

Pour différencier les mécanismes de précipitation induits et accélérés par l'irradiation, la plupart des auteurs comparent les résultats obtenus sous irradiation à une expérience de référence hors irradiation. Parmi elles nous trouvons les traitements thermique et les analyses de météorites abordés au paragraphe précédent, mais aussi expériences dénommées « non-conventionnelles » par Scorzelli *et al* [27]. Elles consistent principalement à élaborer des alliages sursaturés en lacunes, puis à les recuire pour accélérer la diffusion par mécanisme lacunaire. Nous présentons quelques exemples de ces études non conventionnelles avant d'aborder les études sous irradiation.

### 1.2.2.1 Décomposition de phase du Fe-Ni obtenues par des méthodes non conventionnelles

Kachi *et al* [109] utilisent la réaction de réduction de poudres d'oxalates de fer-nickel en solution aqueuse, pour former des précipités de solution solide contenant des lacunes en excès. Les poudres utilisées ont les compositions suivantes :  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{C}_2\text{O}_4$  avec  $x=0.29, 0.32, 0.50, 0.75$ . Des traitements thermiques entre  $350^\circ\text{C}$  à  $800^\circ\text{C}$  sont ensuite appliqués aux alliages. Les analyses corrélatives par DRX et analyse thermique différentielle (DTA), montrent la formation d'une phase secondaire de structure CC entre  $250^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$ , qui est dissoute à  $600$  et  $800^\circ\text{C}$ . Cette phase est identifiée comme étant la phase  $\text{Fe}_3\text{Ni}$ . Notons que l'excès de lacunes a sans doute accéléré le phénomène de précipitation, mais il a pu également induire la précipitation de la phase CC moins dense que la matrice.

Scorzelli [27] et plus récemment Rodriguez *et al* [116] ont élaboré des solutions solides de Fe-40Ni et Fe-50Ni par broyage de poudres. Les lacunes sont introduites par le fort taux de déformation appliqué aux poudres. Après recuit à  $T=350^\circ\text{C}$  sur une durée comprise entre 20 et 240 heures, Scorzelli observe dans le Fe-40Ni la formation d'une phase secondaire CFC contenant 50 at.% de Ni par spectroscopie Mössbauer. Dans le Fe-50Ni, Rodriguez *et al* [116] détermine par DRX, EXAFS et spectroscopie Mössbauer, que cette phase correspond à la phase ordonnée FeNi (L10).

### 1.2.2.2 Décomposition de phase du Fe-Ni sous irradiation

#### 1.2.2.2.1 Mise en ordre de la phase FeNi L10 ( $T < 400^\circ\text{C}$ )

Chamberod *et al* [12] ont irradié des alliages de Fe-Ni avec des électrons de 3 MeV. Les alliages contiennent entre 30 at.% à 50 at.% de Ni, et les irradiations sont effectuées entre 80 et  $400^\circ\text{C}$ .

Les alliages sont systématiquement analysés par DRX, diffraction des électrons et par spectroscopie Mössbauer. Les résultats sont résumés dans le Tableau 1-1.

Tableau 1-1 Présence de signal caractéristique la formation d'une phase secondaire V= Visible ; X = non visible ; '-' : Non renseigné dans l'article.

T/Ni at. %	DRX						Diffractions des électrons						Mössbauer					
	30	35	40	42	45	50	30	35	40	42	45	50	30	35	40	42	45	50
80°C	V	V	V	X	X	X	X	X	X	X	X	X	V	V	V	-	-	-
250 °C	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	-	-	-
350 °C	-	X	X	X	V	-	-	V	X	X	V	V	V	V	X	X	X	X
400 °C	-	-	X	X	X	X	-	X	X	X	X	X	-	-	X	X	X	X

La structure tétragonale de la phase L10 est identifiée par spectroscopie Mössbauer aux températures de 80 et 250°C dans les alliages contenant 30 à 40 at.% de Ni. A 350°C, une phase secondaire est toujours présente pour les concentrations  $\leq 35$  at.%, mais l'ordre L10 n'est plus détecté. Au-delà de 350°C les alliages sont monophasés. La température de mise en ordre est alors déterminée lorsque les signaux caractéristiques des phases secondaires disparaissent. Même si l'auteur n'envisage pas de mécanisme de décomposition induite par l'irradiation, il nous semble intéressant de remarquer que la mesure de paramètres de maille moyen avant et après irradiation met en évidence une nette décroissance du volume atomique moyen après irradiation. Une transformation de phase sous irradiation accompagnée d'un changement de volume mais certainement en jeu les défauts ponctuels créés sous irradiation.

Selon le même protocole, Reuter *et al* [114] observent la formation de la phase L10 par diffraction dans quatre nuances de Fe-Ni irradiés *in situ* avec des électrons de 1 MeV. Ils déterminent l'évolution de la température de mise en ordre L10 en fonction de la composition en Ni, et montrent qu'elle est de 320°C dans l'alliage Fe-50Ni. En parallèle, ils effectuent un recuit d'un alliage de Fe-49.5Ni élaboré par déposition en phase gazeuse pour y introduire des lacunes en excès. La même mise en ordre L10 que sous irradiation est observée. Ces deux expériences montrent que l'irradiation a eu pour simple effet d'accélérer la mise en ordre sans affecter la force motrice de précipitation. Ce résultat est confirmé par l'analyse de la microstructure d'une météorite (paragraphe 1.2.1.2).

De manière analogue, Scorzelli *et al* [111] comparent un alliage Invar non irradié, un autre irradié, et un échantillon prélevé d'une météorite. Par des analyses DRX et spectroscopie Mössbauer, ils parviennent à la conclusion que la phase secondaire formée sous irradiation est identique à la phase d'équilibre formée dans la météorite. Aucune mention de précipitation induite par l'irradiation n'est faite dans cette étude.

#### 1.2.2.2.2 Décomposition spinodale (T>400°C)

Nous avons présenté au paragraphe 1.2.1.1 les décompositions de phases sous recuit à 625°C obtenues par Wiedenman *et al* [26,28] et Ji *et al* [112] dans un alliage de type Invar. Ces deux mêmes équipes de recherche comparent leurs résultats aux décompositions de phase obtenues sous irradiation. L'ensemble des conditions sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 1-2 Résumé des conditions d'irradiation, des temps de recuits conduits dans différentes nuances d'alliages de Fe-Ni et Fe-CrNi

Référence	nuance	particule	Dose (dpa)	Température [°C] (durée de recuit)	Analyse
Wiedenman <i>et al</i> [26,28]	Fe-34Ni (Ni <sup>62</sup> )	Protons -	0,5 -	625 625 (220 j)	SANS
Garner <i>et al</i> [13,113]	Fe-30Ni, Fe-35Ni, Fe-40Ni	Ions Ni	102-117	625-675	MET, EDS
	Fe-35Ni	Neutrons	14	510	
	Fe-35Ni-7Cr	Neutrons	12,5	625	
Ji <i>et al</i> [112]	Fe-35Ni	-	-	625 (2-20 j)	DRX, dureté

Sous irradiation et sous recuit, Wiedenman *et al* [28] observent une décomposition de phase périodique, d'une longueur d'onde 220nm, entre des zones riches en Ni (36.5 at.%) et des zones appauvries en Ni (28.5 at.%). L'irradiation a permis d'atteindre en 50h le même état de décomposition qu'en 220 jours de recuit. Les auteurs en concluent qu'elle a accéléré la décomposition sans affecter la force motrice thermodynamique. Aucune analyse microstructurale n'est effectuée pour confirmer ces longueurs d'onde de décomposition.

Sur plusieurs nuances d'alliages irradiés de Fe-Ni et Fe-NiCr contenant entre 30 et 40 at.% de Ni, Garner *et al* [13,113] effectuent des analyses microstructurales par MET et chimiques par MET-EDS. Au préalable, les microstructures sont révélées par électro-polissage sélectif des zones appauvries en Ni. Ils observent une décomposition de phase périodique, d'une longueur d'onde comprise entre 200 nm et 1 µm, entre des zones riches en Ni (50 at.%) et des zones appauvries en Ni (25 at.%). Les différentes zones sont alignées dans des directions cristallines de type <110>. La longueur d'onde de décomposition dépend principalement de la température et est peu affectée par le flux d'irradiation [106]. Des boucles de dislocations enrichies en Ni par SII sont également présentes, mais leur densité n'est pas corrélée aux longueurs d'onde de décomposition.

D'après les auteurs, la solution solide s'est décomposée selon un régime spinodal, en raison de la présence d'une lacune de miscibilité sur le diagramme de phase Fe-Ni (Figure 1.15a, p39). Par comparaison avec les faibles amplitudes de décomposition obtenues sous recuit par Wiedenman *et al* (28.5-36.5 at.%), Russel et Garner, en concluent que les limites de cette lacune de miscibilité sont significativement modifiées sous irradiation. Bien qu'aucun mécanisme de décomposition induite par l'irradiation ne soit proposé par les auteurs, cette modification des limites de solubilité peut s'expliquer par l'effet d'une force motrice de décomposition induite par la sursaturation de DP's d'irradiation.

En parallèle du mécanisme de précipitation induite par les DP's présenté au paragraphe 1.1.6.4, p 30, Nastar *et al* [25] ont proposé un diagramme de phase Fe-Ni contraint par la sursaturation de DP's (Figure 1.15d). La lacune de miscibilité y figure et prévoit une décomposition de l'alliage Invar sous irradiation en une phase enrichie en Ni ( $\gamma$  ou L12) et une phase enrichie en Fe ( $\gamma_m$ ). Cette dernière ne figure pas sur le diagramme d'équilibre. Notons que la composition de l'Invar à T>500°C se trouve dans le domaine spinodal et pourrait expliquer les microstructures modulées observées par Garner *et al* [13,113]. Les limites des domaines calculées sont en bon accord avec les concentrations des phases formées sous irradiation dans l'alliage de Fe-3Ni [85] et de Fe-35Ni [13,113], à l'exception de la phase enrichie en Ni dans l'alliage de Fe-35Ni. **En particulier, la formation de la phase  $\gamma_m$  riche en fer semble avoir lieu aussi bien depuis les alliages CC de faible teneur en Ni que depuis les alliages CFC de compositions proche de l'Invar.**

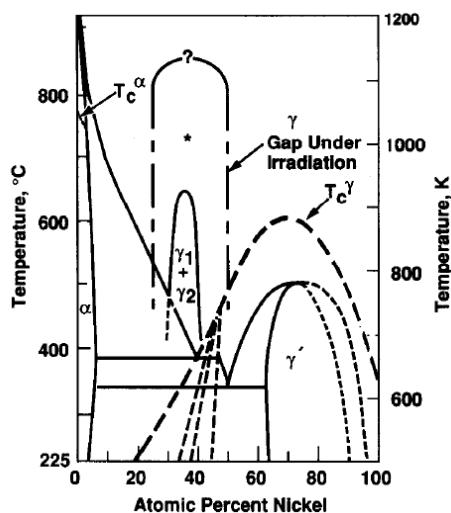


Figure 1.14 Diagramme de phase Fe-Ni proposé par Russel et Garner et al [76]. La lacune de miscibilité hors irradiation et sous irradiation sont représentées autour de la composition de 35 at.% de Ni.

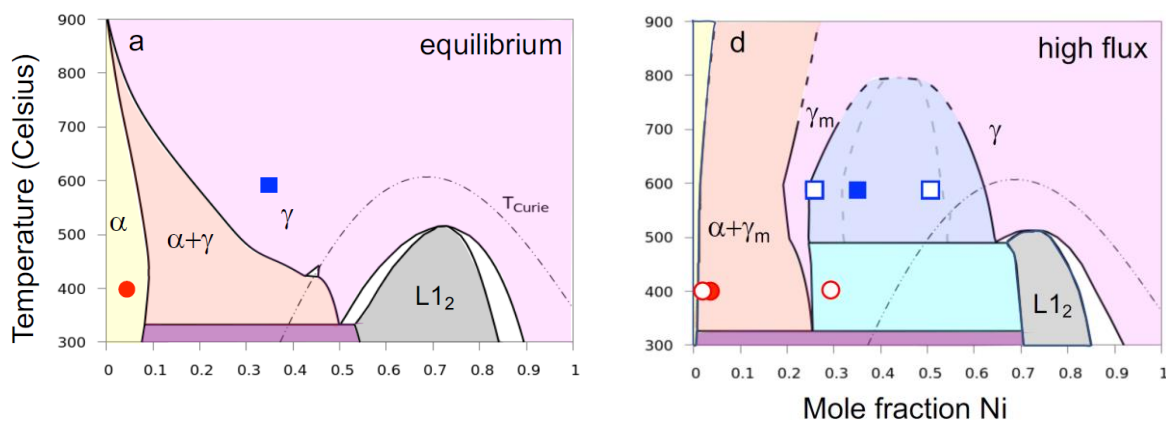


Figure 1.15 a) Diagramme de phase Fe-Ni à l'équilibre [123], et d) sous une sursaturation de DP. Les points pleins correspondent aux compositions nominales et les points vides correspondent aux compositions des phases formées sous irradiation [25]. Bleu : Garner et al [13] ; Rouge : Belkacemi et al [85].

### 1.2.3 Conclusion sur la décomposition de phase du Fe-Ni concentré

A des températures inférieures à 400°C, l'ensemble des études mentionnées s'accordent sur la formation de la phase L10. Elle est représentée sur le diagramme de phase Fe-Ni, qu'elle soit considérée comme étant stable [114,120] ou métastable [108]. Sous irradiation, la précipitation de cette phase serait simplement accélérée par l'irradiation. Ces conclusions reposent principalement sur des méthodes d'analyse par diffraction, et à ce jour, seule une observation directe de la phase L10 sous irradiation est renseignée dans la littérature [114].

Pour des températures supérieures à 400°C, la présence d'une lacune de miscibilité est toujours sujet à controverse. Les analyses par des méthodes indirectes (SANS, diffraction) des alliages recuits sur de longues durées, aboutissent à des résultats opposés concernant la décomposition de phase de la solution solide. La stabilité des alliages Fe-Ni est étayée par des observations microstructurales directes (MET) et cette lacune de miscibilité n'est généralement pas reportée sur les plus récentes versions du diagramme Fe-Ni.



Sous irradiation, l'observation d'une décomposition de phase est moins controversée. En revanche, la stabilité de l'alliage CFC Fe-Ni en condition thermique n'étant pas établie, les conclusions concernant l'origine de la décomposition divergent. D'après Wiedenmann [26], la formation des phases secondaires a une origine thermodynamique et est accélérée par l'irradiation. D'après Russel et Garner [106], l'irradiation modifie les limites de la lacune de miscibilité mais aucune force motrice induite par l'irradiation n'est mentionnée. Ces deux mécanismes impliquent l'existence d'une lacune de miscibilité hors irradiation. Enfin, d'après Nastar *et al* [25], la décomposition est induite par l'irradiation. Dans ce dernier cas, le mécanisme de décomposition ne nécessite pas une lacune de miscibilité déjà présente dans le diagramme de phase d'équilibre, car la force motrice induite par les DP est à l'origine de la lacune de miscibilité. Ce mécanisme est établi à partir des résultats expérimentaux obtenus dans le Fe-3Ni irradié aux ions Fe [85].

Les trois mécanismes décrits s'accordent sur la présence d'une lacune de miscibilité sous irradiation impliquant la présence de phases CFC  $\gamma_m$  contenant environ 25 at.% de Ni. Depuis les fortes concentrations (Fe-35Ni) cette phase constitue la matrice, depuis les alliages dilués c'est la phase qui précipite. Contrairement au cas du Fe-3Ni, les analyses chimiques MET/EDS du Fe-35Ni ont été effectuées sur des microstructures à épaisseur variables, (électro polissage sélectif des zones riches en Fe) et n'ont pas bénéficié des méthodes de cartographie chimiques avancées. De plus, la redistribution des DP entre les boucles enrichies en Ni et la modification de l'amplitude de la décomposition spinodale n'est pas établie.

## 1.3 Précipitation des phases durcissantes enrichies en Mn, Ni et Si

La formation de amas enrichis en Mn, Ni et Si durcissants est observée sous irradiation dans plusieurs familles d'aciers. Certains les identifient comme des précipités de phase secondaire (MNSPs pour *Mn-Ni-Si-rich Precipitates*) [2], les principales phases identifiées sont la phase G et la phase  $\Gamma_2$  – C15. D'autres les identifient comme des zones enrichies en atomes de soluté suite à un phénomène de SII, ces dernières pouvant être des précurseurs pour la formation de précipités [10,11,35], ou alors restant à l'état d'amas enrichis en soluté [34]. On observe des amas enrichis en Mn, Ni et Si dans la phase ferritique des aciers inoxydables duplex, dans les aciers ferrito-martensitiques, ainsi que dans les aciers de cuve bainitiques. En effet, le Ni, le Mn et le Si entrent dans la composition de ces trois familles d'alliages.

Nous proposons une revue bibliographique sur la formation des MNSPs dans un premier temps dans les aciers ferrito-martensitiques (F-M), puis dans la phase ferritique des aciers inoxydables duplex (DSS pour *Duplex Stainless Steels*), et enfin dans les alliages modèles des aciers de cuve (RPV pour *Reactor Pressure Vessel*).

### 1.3.1 Description de la phase G et $\Gamma_2$ -C15 dans les alliages ferritiques

Les phases qui sont le plus souvent mentionnées parmi les MNSPs sont les phases G et C15. Nous en donnons une description dans les deux prochains paragraphes.

#### 1.3.1.1 Phase G - $\text{Ni}_{16}\text{Mn}_6\text{Si}_7$

C'est dans un alliage Fe-NiCrSi A-286 que la structure de la phase G a été observée la première fois. Elle est dénommée ainsi en raison de son apparition sur des joints de grains [126].

La phase G a une structure CFC et appartient au groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  #225. Sa maille élémentaire peut être décrite comme un assemblage  $2 \times 2 \times 2$  de mailles  $L2_1$  ( $Ni_2MnSi$ ), avec des atomes de Mn en position CFC sur les sommets et au centre des faces, des atomes de Si au milieu des arêtes et au centre de la maille, et les atomes de Ni en position tétraédrique. En remplaçant 8 atomes de Mn et 4 atomes de Si par des lacunes, on obtient la maille élémentaire de la phase G (Figure 1.16) [127,128]. La maille contient 116 atomes. La stœchiométrie de la phase G est  $Ni_{16}Mn_6Si_7$ , soit **55,17 at.% Ni - 24,13 at.% Si - 20,7 at.% Mn**. Sa densité est inférieure à celle de la matrice, assimilée à celle du fer CC.

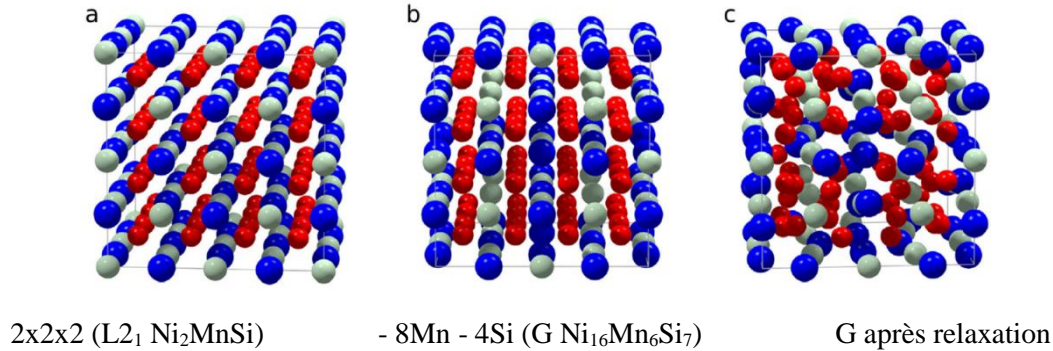


Figure 1.16 Illustration de la structure de la phase G à partir de la structure  $L2_1$  [127]. (rouge=Ni, bleu=Mn, gris=Si).

Tableau 1-3 Calcul de la densité de la phase G et du fer CC expérimentaux mesurés à température ambiante.

Phase	a (nm)	$N_{at}/\text{maille}$	$\rho_{at}$ (at.nm <sup>-3</sup> )	$\Omega_{at} = 1/\rho$ (Å <sup>3</sup> .at <sup>-1</sup> )
$Ni_{16}Mn_6Si_7$	1,117 [129]	116	83,23	<b>12,01</b>
Fe (CC)	0,287 [130]	2	84,60	<b>11,82</b>

Les atomes de la phase G sont distribués sur 3 sous réseaux :  $(Ni)_{16}(Mn)_6(Si)_7$ . A l'exception des atomes Si qui ne partagent pas leur sous réseau, les deux autres sous réseaux peuvent contenir des atomes Fe, Ni ou Mn. Plusieurs atomes de soluté peuvent se substituer aux atomes de ces sous réseaux, et quelques indications sur la variation de l'enthalpie de formation de la phase G avec sa composition sont données dans la référence [131]. Dans le cas des alliages quaternaires Fe-MnNiSi, la répartition du fer sur l'ensemble des sous réseaux est énergétiquement défavorable et l'énergie de substitution des atomes du sous réseau du Ni, de celui du Mn et de celui du Si, évolue dans l'ordre décroissant  $Si > Ni > Mn$ . Cependant l'énergie de substitution des atomes de Si par des atomes de Fe ( $\approx 1.5$ eV) est largement supérieure à celle du Ni ( $\approx 0.8$  eV) et celle du Mn ( $\approx 0.5$ eV). Autrement dit, les atomes de Fe occupent préférentiellement les sites du sous-réseau du Mn et la solubilité du fer dans le sous-réseau du Si est négligeable. Ce résultat est également confirmé par les calculs *ab initio* d'après Jacob *et al* [132]. Ceci peut s'expliquer par le faible rayon atomique du Si, son caractère covalent et sa différence d'électropositivité avec les métaux de transition considérés (Ni, Mn, Fe).

Aux vues des études *ab initio*, nous choisissons donc la description suivante des occupations des sous-réseaux de la phase G :  $(Ni,Fe)_{16}(Mn,Fe)_6(Si)_7$  [132]. La substitution des atomes de Mn et de Ni par les atomes de Fe densifie la phase G. Néanmoins, quelle que soit sa teneur en fer, la phase G est toujours une phase de densité inférieure à celle du fer CC.

### 1.3.1.2 Phase $\Gamma$ 2-C15 - $Mn_2Ni_3Si$

La description complète de la phase  $\Gamma$ 2-C15 est donnée par Whithing *et al* [133]. Cette phase a une structure CFC et appartient au groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  #227. Sa maille élémentaire est illustrée sur la Figure 1.17 [133].

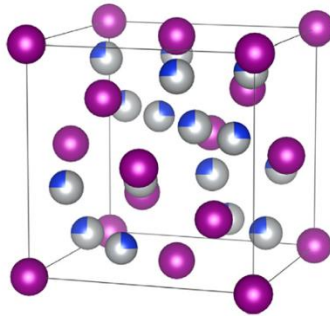


Figure 1.17 Illustration de la structure de la phase  $\Gamma 2$ -C15 de stœchiométrie  $Mn(Ni_{1-x}Si_x)_2$  avec  $x=0.25$ , soit sa stœchiométrie  $Mn_2Ni_3Si$  (ici Mn=violet, Ni=gris, Si=bleu).

La phase  $\Gamma 2$ -C15 peut être décrite à l'aide de deux sous réseaux : un sous-réseau occupé par des atomes de Mn et le second occupé par des atomes de Ni et de Si. La teneur en Si dans le second sous-réseau est variable, mais les trois configurations les plus probables, pour lesquelles l'enthalpie de formation de cette phase atteint un minimum local, sont décrites sur la Figure 1.18. Ces trois configurations ont en commun 11 sites de Ni et 3 sites de Si sur les 16 sites du sous-réseau (Ni, Si), et les atomes de Mn sont seuls dans leur sous-réseau. Les sites restants sont occupés par des atomes de Si ou de Ni en fonction de la composition nominale de l'alliage.

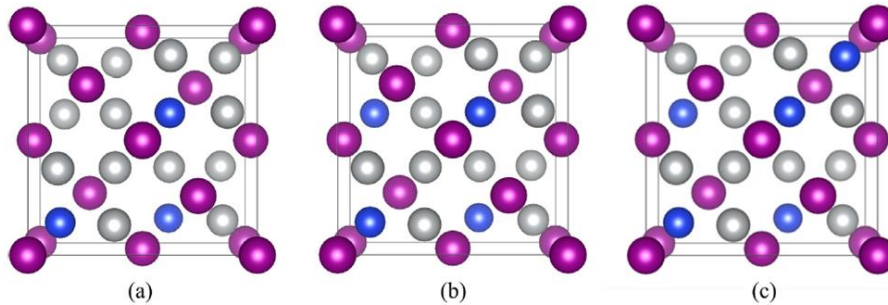


Figure 1.18 Illustration des trois configurations pour lesquelles l'enthalpie de formation est minimale (ici Mn=violet, Ni=gris, Si=bleu).

Plusieurs atomes de soluté peuvent également être dissous dans ces sous réseaux, et l'évolution de l'enthalpie de formation de la phase  $\Gamma 2$ -C15 pour chaque soluté est détaillée dans la référence [133]. Dans les alliages quaternaires Fe-MnNiSi, la substitution des atomes de fer dans chacun des deux sous-réseaux est énergétiquement défavorable. L'énergie de substitution des atomes de Mn, de Ni et de Si, dans leur sous-réseau respectif évolue dans le sens opposé de celui de la phase G :  $Si > Ni > Mn$ . Cependant, contrairement à la phase G, les trois énergies de substitutions sont voisines et comprises entre 0.8 et 0.9 eV. La densité de la phase C15 est inférieure à celle du fer CC. En considérant des valeurs de paramètre de maille du fer et de la phase  $\Gamma 2$ -C15 mesurées expérimentalement [130,134], sa densité est inférieure à celle du fer CC (Tableau 1-4), comme la phase G.

Tableau 1-4 Calcul de la densité de la phase G et du fer CC.

Phase	a (nm)	$N_{at}/\text{maille}$	$\rho_{at}$ (at.nm <sup>-3</sup> )	$\Omega = 1/\rho$ (Å <sup>3</sup> .at <sup>-1</sup> )
$Ni_3Mn_2Si$	0,668 [134]	24	80,91	<b>12,36</b>
Fe (CC)	0,287 [130]	2	84,60	<b>11,82</b>

Notons que la température à laquelle le paramètre de maille de la phase  $\Gamma 2$ -C15 est mesuré dans la référence [134] n'est pas renseignée, mais est en accord avec les valeurs de paramètres de maille calculées par DFT à 0K qui varient entre 0,662 et 0,665 nm en fonction de la teneur en atomes de Si de la phase [133].

### 1.3.2 Aciers Ferrito-Martensitiques (F-M):

Les aciers F-M sont des alliages de structure ferritique, contenant les lattes de martensite ainsi que des carbures de type  $M_{23}C_6$  enrichies en Mn, Si, Cr, W, et V. De nombreuses études ont été menées sur les alliages F-M [135,136], et notamment sur deux nuances : HT9, T91 (Tableau 1-5).

Tableau 1-5 Composition chimique des aciers ferrito-martensitiques HT9 et T91 ( at.%) (Fe bal.)

Nuance	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	C	Cu	W,V,P,N,S
HT9 [20,22]	11.8	0.51	0.5	0.21	1.03	0.21	0.035	0.8
T91 [20]	8.37	0.21	0.45	0.28	0.9	0.1	0.17	0.2 (sans W)

L'objectif de la plupart des études est d'évaluer les effets de l'irradiation à forte et très forte dose ( $1-10^1$  dpa) sur la microstructure de ces alliages, qui peuvent affecter leurs propriétés mécaniques [137–141]. Elles ont été effectuées dans des conditions très variées, et sont par conséquent difficilement comparables [20,136]. Pour remédier à cela, des études systématiques des effets de la dose et de la température sur la microstructure des alliages T91 et HT9 ont été effectuées. C'est notamment ce qui a été fait par Jiao *et al* [20,21] et Zheng *et al* [22,23,142].

#### 1.3.2.1 Conditions d'irradiations étudiées

Jiao *et al* [20,21] ont effectué des irradiations aux protons et aux neutrons dans la nuance d'alliage T91. Les doses atteintes par les irradiations aux ions sont de 1,3,7 et 100 dpa à des températures comprises entre 400 et 500°C et entre 15 et 35 dpa pour les irradiations aux neutrons à des températures comprises entre 376°C et 524°C. Dans la nuance d'alliage HT9, Zheng *et al* [22,23,142] ont effectué des irradiations aux ions fer aux doses de 1, 10 et 20 dpa à 470°C et aux températures de 420 et 440°C à la dose de 20 dpa. Des irradiations aux neutrons ont également été effectuées entre 377 et 460°C à des doses comprises entre 15 et 19 dpa, puis à 377°C entre 17 et 35 dpa. Ces études portant principalement sur des doses et températures élevées, Yan *et al* [143] ont étudié la nuance d'alliage HT9 dans trois domaines de températures ( [281 – 380°C], [488 – 498°C] et [520 – 600°C]) sous irradiation aux neutrons à plus faible dose, entre 0.12 et 4 dpa. Ces différentes conditions sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 1-6 Conditions d'irradiation des alliages HT9 et T91 effectuées par Jiao *et al* [20,21], Zheng *et al* [22,23,142], et Yan *et al* [143].

Référence	nuance	particule	Dose (dpa)	Température (°C)
Jiao <i>et al</i> [20,21]	T91	protons	1,3,7,100	400 - 500
		neutrons	15 - 35	376 - 415 - 460 - 524
Zheng <i>et al</i> [22,23,142]	HT9	Ions Fe	1, 10, 20	420 - 470
		neutrons	15 - 35	377 - 460
Yan <i>et al</i> [143]	HT9	neutrons	0.12 et 4	[281-380], [488 - 498] et [520 - 600]

La microstructure et les hétérogénéités de composition chimiques sont principalement analysées par MET, STEM-EDS, et SAT.

#### 1.3.2.2 Identification chimique des précipités

Dans toutes les conditions d'irradiation décrites, les puits de DP sont enrichis en atomes de soluté (Ni, Si, Mn) suite à un phénomène de SII. La formation de précipités MNSPs et de précipités riches en Cu (CRPs pour *Cu-Rich Precipitates*) est également observée en particulier dans la nuance de T91 plus riche en Cu que la nuance HT9. En se basant sur les ratios des concentrations en Ni, Mn et Si (Ni:Mn:Si), les différents auteurs déterminent que les MNSPs correspondent à des précipités de phase G. La composition de ces précipités évolue en fonction de leur taille : les précipités d'environ 10 nm de

diamètre contiennent entre 70 et 80 at.% d'atomes de Ni, Mn et Si contre 50 at.% environ dans les précipités de taille plus faibles. Les autres atomes présents dans ces précipités sont les atomes de fer et de chrome en abondance dans la matrice. Dans toutes les études citées, la précipitation se fait principalement sur les défauts présents dans la microstructure comme les lignes de dislocations, les joints de grains ou encore aux interfaces avec les lattes de martensite.

### 1.3.2.3 Structure cristallographique de la phase G

Parmi les différentes études, si la composition chimique des précipités est systématiquement étudiée, leur structure cristallographique est plus rarement abordée.

- Dans un alliage HT9 irradié, Zheng *et al* [22] observe la présence de taches supplémentaires sur un cliché de diffraction des électrons. Ces taches correspondraient à des réflexions (400) de la phase G. Néanmoins, l'orientation de la lame n'est pas renseignée, et les paramètres de maille ne peuvent pas être comparés au paramètre de maille d'équilibre d'un échantillon de phase G macroscopique [129].
- Par ailleurs, Anderoglu *et al* [137] mentionnent l'observation de précipités de phase G par MET Haute Résolution. Les distances inter planaires mesurées sont reportées dans le tableau ci-dessous :

	Anderoglu <i>et al</i> [137]	Yan <i>et al</i> (référence) [129]
$d_{111}$ (nm)	0,67	0,65
$d_{113}$ (nm)	0,35	0,34

Ces distances sont en bon accord avec les valeurs de références obtenues par DRX par Yan *et al* [129]. Cependant, aucune image de haute résolution ni de relation d'orientation entre la phase G et la matrice n'est donnée.

- Sencer *et al* [139,144] ont observé par MET la formation de précipités dans un alliage HT9 irradié aux neutrons à la dose de 155 dpa à 443°C. Ces précipités sont des précipités  $\alpha'$  riches en Cr, et des précipités de phase G. L'auteur différencie les deux familles de précipités en comparant des images d'une même zone, effectuées en champ clair et en champ sombre. Les précipités  $\alpha'$  étant de structure CC comme la matrice, ces derniers ne sont visibles que sur les images en champ clair, et les précipités imagés en champ sombre sont les précipités de phase G. Les précipités de phase G apparaissent en champ clair avec des contrastes de franges de Moiré, et ont un diamètre supérieur aux valeurs renseignées par Zheng *et al* [23] d'environ 20 nm, pour des conditions d'irradiations similaires. Ici encore, ni les clichés de diffraction des électrons ni les taches de diffractions sélectionnées pour effectuer ces images ne sont données.
- Egalement dans l'alliage HT9, Getto *et al* [145] mentionnent la présence de précipités de phase G caractérisés par MET et SAT. Le diamètre de ces derniers est trop faible pour en déterminer la structure par nano-diffraction. Cependant, leur composition chimique est comparable à celle de précipités de phase G de plus grand diamètre, formés à plus forte dose. Les auteurs considèrent alors dans leur étude que la structure des plus petits précipités est identique à celle de précipités G formés à plus forte dose dont la structure est analysable par nano-diffraction. Néanmoins, les résultats de cette seconde condition d'irradiation ne sont pas présentés.

La structure de la phase G est identifiée par plusieurs auteurs. Cependant les données concernant les paramètres de mailles, les relations d'orientation ou de cohérence avec la matrice sont partiellement renseignées.

### 1.3.2.4 Effet de la dose et de la température sur la phase G

Lorsque la dose et la température augmentent, le diamètre moyen des précipités augmente, leur densité numérique diminue, et leur fraction volumique augmente. Les diamètres moyens évoluent entre 1 nm et 15 nm respectivement pour les faibles et les fortes doses [22]. Les densités des précipités varient entre  $10^{21}$  et  $10^{23}m^{-3}$  et les fractions volumiques de phase G varient entre 0.01% et quelques % selon la dose atteinte. Néanmoins, dans l'alliage T91, la fraction volumique atteint une valeur maximale

d'environ 0,05% à forte dose. D'après Jiao *et al* [20], cette valeur maximale s'explique par la plus faible teneur en Ni de l'alliage T91 en comparaison de celle de l'alliage HT9. Ceci pourrait également s'expliquer par la plus forte teneur en Mo dans l'alliage HT9, une espèce qui favoriserait la précipitation de la phase G [40,132,146].

Aux températures supérieures ou égales à 460°C [21,23], et pour des doses inférieures à 1 dpa [20,143], la formation de phase G n'est pas observée. D'après les différents auteurs, l'absence de précipités de phase G dans ces conditions s'explique par la faible densité de sites de germination, de puits de DP, ainsi que par la faible amplitude de la SII des atomes de solutés Ni, Si et Mn. Ici encore la température maximale de formation de la phase G dans l'alliage T91 est inférieure à celle de l'alliage HT9 en raison de sa faible teneur en Ni [21].

### 1.3.2.5 Résumé des résultats et mécanisme de précipitation

Bien que dans plusieurs études, on identifie les précipités MNSPs à des précipités de phase G, cette identification repose principalement sur une caractérisation de la composition chimique des précipités. Plus exactement, les ratios Ni:Mn:Si mesurés seraient proches de ceux d'une phase G de référence  $Ni_{16}Mn_6Si_7$ . Ces derniers auraient une teneur non négligeable en atomes de fer et de chrome (éléments majeurs de la matrice). La teneur en atomes de soluté serait comprise entre 50 et 90 at. % en fonction de la taille du précipité. Aucune étude cristallographique des précipités ne permet à ce jour de confirmer leur nature sans ambiguïté.

La formation de ces précipités est favorisée par une importante densité de sites de germination et de puits de DP, ainsi que par la SII. Ces deux facteurs sont d'ailleurs décrits par un modèle de dynamique d'amas semi-empirique [37,38], comme étant nécessaires à la précipitation de la phase G. D'autre part, d'après Zheng *et al* [142], la formation de phase G n'est pas attendue pour des températures supérieures à 370°C d'après les prédictions thermodynamiques.

Dans les alliages F-M, la phase G est formée par un mécanisme de précipitation hétérogène sur les puits enrichis en soluté par SII. Si la plupart des auteurs cités s'accordent pour dire qu'il s'agit d'un mécanisme de précipitation hétérogène induite par l'irradiation [21,22,136,137,147], le mécanisme de précipitation accélérée par l'irradiation est également envisagé [141].

## 1.3.3 Aciers austéno-ferritiques (DSS)

Les aciers austéno-ferritiques sont des alliages inoxydables biphasés, constitués d'une phase ferritique et d'une phase austénitique. Tous comme les alliages F-M, de nombreuses études ont été menées sur les alliages DSS parce qu'ils sont les constituants des revêtements intérieurs des cuves de centrales nucléaires à eau pressurisée de génération II et III.

### 1.3.3.1 Conditions de recuit et d'irradiation

Dans les des phases ferritiques  $\delta$  des aciers DSS, les MNSPs se forment sous irradiation et sous vieillissement thermique. Les compositions représentatives des alliages DSS étudiés sont reportées dans le Tableau 1-7.

Tableau 1-7 Composition chimique des aciers DSS étudiés (wt.%) (Fe bal.)

Nuance	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	C
CF3 [148]	20,18	8,59	0,63	1,13	0,34	0,023
AISI329 [149]	24,60	5,40	1,73	0,34	1,40	0,036
Alloy 'B' [40]	20,08	11,68	0,81	1,12	2,49	0,03
Alloy 'E' [40]	20,30	8,40	0,84	0,95	0,04	0,03

Dans ces alliages, les effets de l'irradiation [148,150,151] ont moins souvent été abordés que les effets d'un traitement sous recuit [40,146,149,152–162]. La plupart des études d'aciers DSS sous irradiation portent sur l'évolution des phases austénitiques  $\gamma$  [103,136,163–166].

Les recuits sont généralement effectués à des températures comprises entre 250 et 500°C [149] sur des durées de l'ordre de  $10^3$ - $10^4$ h [156], allant parfois jusqu'à  $2.10^5$ h [159] (23 ans). Les effets d'irradiation sont alors évalués dans des alliages préalablement recuits et non recuit. Les conditions de recuit et d'irradiations sont partiellement résumées dans le Tableau 1-8 ci-dessous.

Tableau 1-8 Résumé des conditions d'irradiation et de recuit effectués dans les aciers DSS.

Référence	T recuit (°C)	Temps de recuit (h)	T irradiation (°C)	Particule – Dose (dpa)	Technique d'analyse
Shiao [161]	400	$10^4$	-	-	MET
Danoix [160]	400	$3.10^4$	-	-	SAT
Mateo [149]	275-475	$2.10^4$	-	-	MET
Pareige [40,159]	350	$[0,25-20].10^4$	-	-	SAT
Li [155]	400, 450	$2.10^4$	-	-	MET, EDS
Zhang [153]	300, 400, 450	$2.10^4$	-	-	SAT
Matsukawa[167]	400	$[0,05-1].10^4$	-	-	SAT, MET
Takeuchi [151,156,158]	400	$10^4$	290*	Neutrons – 10	SAT
Li <i>et al</i> [148]	400	$10^4$	315*	Neutrons – 0,08	SAT
Fujii <i>et al</i> [150]	300	$4.10^4$	400*	Ions Fe – 1	SAT

\* l'ordre dans lequel les recuits et les irradiations sont faites est précisé dans le paragraphe 1.3.3.2 suivant.

### 1.3.3.2 Identification chimique des précipités

- Composition sous recuit

Sous recuit, la phase ferritique  $\delta$  se décompose selon une cinétique de type spinodale en deux phases ferritiques cohérentes,  $\alpha$  riche en fer et  $\alpha'$  riche en chrome [40,149,153,156,158]. La formation de MNSPs est observée au sein des grains à l'interface  $\alpha - \alpha'$ , et à l'interface entre la phase ferritique et la phase austénitique  $\delta - \gamma$ . Ils sont identifiés comme étant des précipités de phase G.

La taille et la concentration en Ni, Mn, et Si des précipités augmentent avec le temps de recuit. Nous reportons sur la Figure 1.19 a) les évolutions mesurées par Zhang *et al* [153]. Les concentrations obtenues après 20 000h sont proches de celles de la phase G de stœchiométrie  $Ni_{16}Mn_6Si_7$  et les concentrations en Fe et en Cr sont inférieures à 10 at.%. Ces valeurs sont en accord avec celles obtenues après 10 000h de recuit par Takeushi *et al* [156,158] (Figure 1.19 b)).

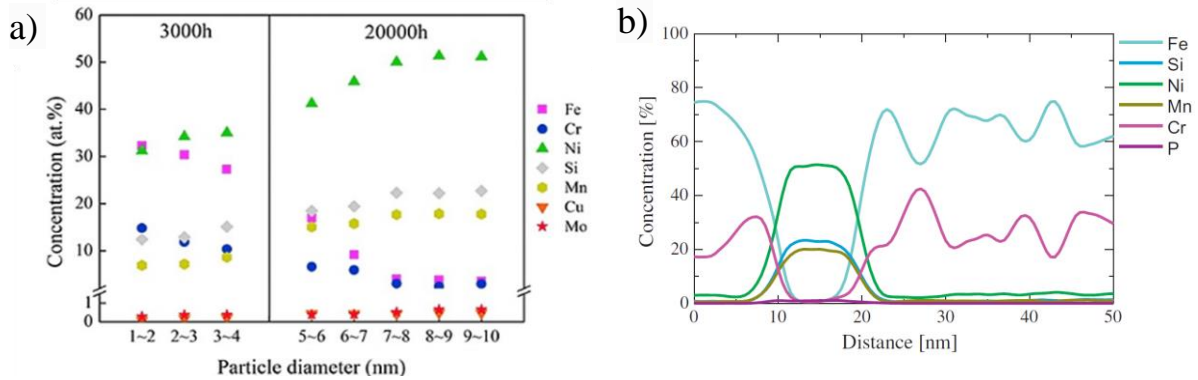


Figure 1.19 a) Evolution de la composition des précipités en fonction de leur taille à deux temps de recuit à 400°C [153]. b) Concentration d'un précipité de phase G après 10 000h de recuit à 400°C [156].

Les concentrations en soluté dans les autres études citées (Tableau 1-8) suivent la même tendance que sur la Figure 1.19 a). En revanche, leur taille et les concentrations en soluté sont inférieures ou égales à celles renseignées sur ce graphique et varient en fonctions des compositions nominales des alliages.

D'après Pareige *et al* [159], la fraction volumique de la phase G croît en fonction du temps jusqu'à atteindre une valeur maximale d'équilibre d'environ 8% à partir de 30 000h de recuit, après quoi elle reste constante jusqu'à un temps de recuit de 200 000h.

- Composition sous irradiation

Les effets de l'irradiation sur les précipités de phase G et sur la décomposition spinodale, dépendent fortement de la dose et de la nature des particules utilisées (Tableau 1-8) :

- Fujii *et al* [150] observent une diminution de l'amplitude de la décomposition spinodale et une augmentation de la taille des précipités de phase G.
- Takeuchi *et al* [151], observent aussi une diminution de l'amplitude de la décomposition spinodale, mais ils n'observent aucun précipité de phase G, bien qu'ils aient été observés avant irradiation, après le traitement de recuit. Ils se sont donc dissous, ou sont présents en trop faible densité pour être détectés par SAT.
- Li *et al* [148] comparent des alliages recuits, recuits puis irradiés et uniquement irradiés. Ils constatent que les effets du recuit et de l'irradiation sont comparables et que l'irradiation des alliages recuits augmente l'amplitude de la décomposition spinodale et la croissance des précipités de phase G. Les concentrations en soluté des précipités évoluent selon l'ordre suivant :  $C_{soluté}^{recuit} < C_{soluté}^{irradié} < C_{soluté}^{recuit+irradié}$ , avec par conséquent une diminution de la teneur en fer des précipités dans le sens opposé (Figure 1.20).

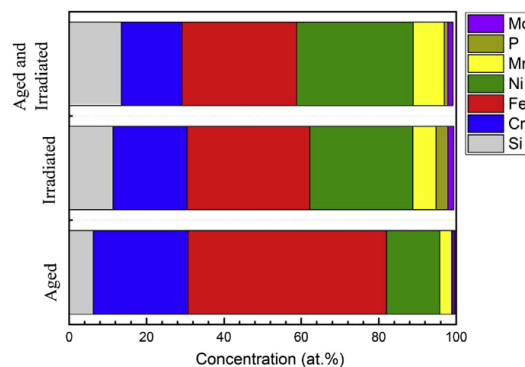


Figure 1.20 Composition des précipités de phase G formés dans la phase  $\delta$  d'aciers DSS recuits, irradiés, et recuits puis irradiés. [148]



Les concentrations en soluté obtenues après irradiation ne sont pas mesurées dans les deux autres études mentionnées [150,151].

### 1.3.3.3 Structure cristallographique de la phase G

- Après recuit

Les précipités formés après recuit ont des tailles et des proportions volumiques suffisamment importantes pour que leur structure puisse être déterminée par MET [149,155,161,167]. Ils sont analysés par diffraction des électrons, et également par MET Haute résolution. Les relations d'orientations de la phase G de structure CFC avec la matrice CC sont :

$$(100)_{CC} // (100)_G$$

$$(011)_{CC} // (011)_G$$

$$(111)_{CC} // (111)_G$$

Le paramètre de maille de la phase G est déterminé à partir des clichés de diffraction des électrons effectués par MET. Le paramètre de maille de la matrice est déterminé par diffraction des rayons X :

$$a_G = 1.1484 \text{ nm} ; a_\alpha = 0.2871 \text{ nm}$$

Ces valeurs correspondent aux valeurs de référence renseignées dans la littérature [129] et elles vérifient également la relation  $a_G \approx 4a_{Fe}$ , caractéristique de la phase G. Cette valeur de paramètre de maille évolue en fonction de sa composition, comme cela est renseigné dans plusieurs études [131,149,168]. En effectuant de la microscopie à haute résolution, Li *et al* [155] montre que toutes les interfaces formées ne sont pas cohérentes ce qui donne lieu à la formation de dislocations de désaccord (*dislocation misfit*) à l'interface. Cette perte de cohérence pourrait être responsable des franges de Moiré observées par Sencer *et al* dans les alliages F-M irradiés [139,144].

- Sous irradiation

L'analyse structurale des précipités G après irradiation n'est pas renseignée dans la littérature.

### 1.3.3.4 Mécanismes de précipitation

- Précipitation après recuit

D'après Mateo *et al*, Pareige *et al* ou encore Danoix *et al* [149,152,159], la formation de la phase G dans les grains ferritiques se déroule en deux étapes. Dans un premier temps, la décomposition spinodale  $\alpha - \alpha'$  a lieu. Les éléments constitutifs de la phase G (Si, Ni, Mn) en solution dans la phase  $\delta$  initiale, sont rejetées des phases filles  $\alpha$  et  $\alpha'$  et ségrègent aux interfaces  $\alpha/\alpha'$ . Lorsque la concentration en atomes de soluté atteint une valeur critique, la phase G précipite suite à des réarrangements atomiques d'amplitude inférieure aux distances interatomiques.

A l'interface  $\delta - \gamma$ , Zhang *et al* [153] observe également la formation de phase G. Néanmoins, d'après ses analyses de SAT, les précipités ont une composition et une cinétique de croissance différentes des précipités formés au sein des grains. Il analyse les interfaces  $\delta - \gamma$  à deux temps de recuit et observe la séquence de décomposition suivante :

- t=3000h : Dans un premier temps, l'interface  $\delta - \gamma$  s'enrichit en éléments constitutifs de la phase G. Une zone appauvrie en Ni d'une largeur d'environ 9 nm se forme du côté du grain  $\delta$ . Loin de l'interface, la décomposition spinodale a lieu et conduit à la germination de précipités de phase G dont le diamètre moyen est de 5 nm.
- t=20 000h : Lorsque le recuit se poursuit, la zone appauvrie en Ni s'élargit et atteint 30 nm. Les précipités de phase G ayant germé à une profondeur entre 9 et 30 nm de l'interface après 3000h de recuit, sont dissous. De plus des précipités de phase G de 10 nm de diamètre sont formés à l'interface  $\delta - \gamma$ . Au sein du grain, la décomposition spinodale se poursuit et les précipités G ont un diamètre moyen de 10 nm.

D'après Zhang *et al*, cette ségrégation induite thermiquement a lieu afin de diminuer l'énergie d'excès de Gibbs à l'interface  $\delta - \gamma$ . La germination hétérogène des précipités est retardée par rapport aux précipités formés dans les grains, en raison de l'importante solubilité du Ni au niveau de l'interface  $\delta - \gamma$ . D'après les concentrations mesurées dans les zones appauvries en soluté, ils en déduisent que la phase G est instable si la concentration en nickel est inférieure à la valeur seuil de 4 at.%.

Matsukawa *et al*, a également étudié une nuance d'alliage recuite pendant 10 000h à 400°C. Par une analyse combinée SAT et MET, il a déterminé un mécanisme de formation de la phase G en deux étapes. La première étape consiste à former un amas enrichi en solutés constitutifs de la phase G. Les amas croissent puis s'enrichissent jusqu'à atteindre la composition critique de  $\text{Ni}_{16}\text{Mn}_6\text{Si}_{3.5}(\text{Fe,Cr})_{3.5}$  à partir de laquelle ils adoptent la structure cristallographique de la phase G par une transformation displacive. Ces étapes sont illustrées dans la séquence ci-dessous. Ce mécanisme a fait l'objet d'une rectification par King *et al* [169], qui à partir de calculs *ab initio* aboutit à la conclusion que la répartition des atomes de Si dans les sous réseaux est  $\text{Ni}_{16}\text{Mn}_6(\text{Si,Fe})_7$ . Néanmoins les mêmes auteurs indiquent que la substitution des atomes de Si par les atomes de Fe est défavorable énergétiquement dans un autre article [131], ce qui est également confirmé par d'autres calculs *ab initio* [127,132] (§1.3.1.1, p40).

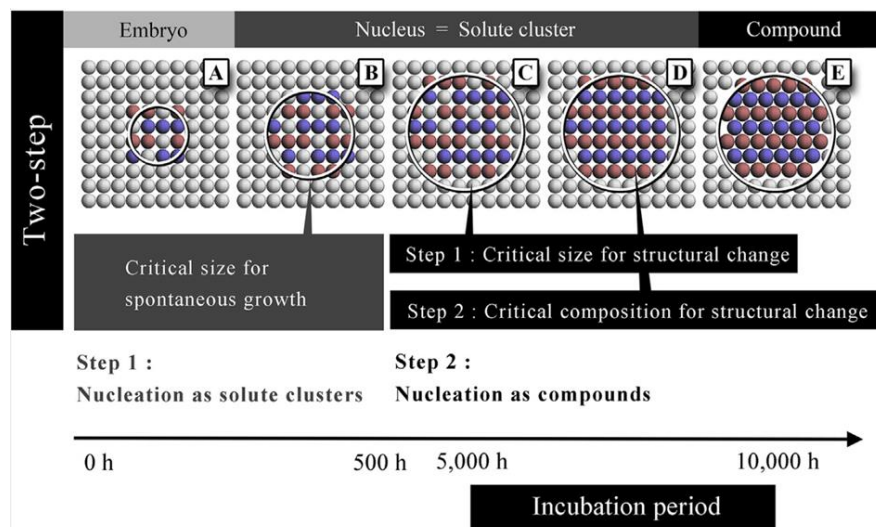


Figure 1.21 Schéma de la séquence de précipitation en deux étapes de la phase G sous recuit à 400°C d'après Matsukawa *et al* [134].

- Précipitation sous irradiation

Li *et al* [148] ont montré que la stabilité des phases secondaires dépend fortement des conditions d'irradiation. En fonction du taux de dommage et de la dose atteints, l'irradiation peut accélérer la précipitation des MNSPs ou bien dissoudre les précipités formés après recuit [99,104]. D'après les mêmes auteurs, la connaissance de la structure des phases formées sous irradiation est nécessaire pour savoir si les précipités formés correspondent à la phase G. Aucune hypothèse sur mécanisme de précipitation sous irradiation n'est formulée.

### 1.3.3.5 Bilan sur les alliages DSS

La connaissance de la structure et de la composition chimique des MNSPs formés sous recuit, ont permis d'identifier la phase G plus précisément que dans les aciers F-M. Plusieurs mécanismes de formations détaillés sont proposés à partir de ces analyses.

Sous irradiation, aucune étude microstructurale ne permet d'affirmer si les phases formées sont identiques à la phase G formée après recuit, ou bien si elles correspondent à d'autres phases [148].

### 1.3.4 Alliages modèles des aciers de cuve (RPV)

Les alliages modèles des aciers de cuve sont des alliages ferritiques, faiblement alliés dont les principaux solutés sont : Mn, Ni, Si, Mo et le Cu selon les alliages. De nombreuses nuances ont été étudiées afin d'évaluer l'effet des différents atomes de soluté sur la formation des MNSPs sous irradiation. Ces nuances peuvent néanmoins être classées en deux catégories : les alliages avec cuivre, ou sans Cu. D'autres alliages modèles ont également été étudiés afin d'évaluer individuellement l'effet des solutés [3,11,85,170]. Les compositions de quatre de ces alliages ayant fait l'objet de nombreuses études [2,171–177] sont renseignées dans le Tableau 1-9 ci-dessous.

*Tableau 1-9 Composition chimique d'alliages modèles des aciers de cuve ( at.%) (Fe bal.)*

Nuance	Cu	Ni	Mn	Si	Mo	C	Cr, Al, P, S, N
LD [171]	0.33	1.16	1.37	0.45	0.5	0.24	Traces de P
LG [171]	0.01	0.69	1.36	0.43	0.5	0.24	Traces de P
R3U [174]	0.07	1.50	1.48	0.42	0.29	0.24	≈ 0.20
CM6 [171]	0.02	1.57	1.50	0.33	0.5	0.30	Traces de P

#### 1.3.4.1 Conditions d'irradiation

Les aciers de cuve sont irradiés aux neutrons à une dose d'environ 0,2 dpa sur une durée d'environ 40 ans [10] à 300°C. Pour cette raison, les doses atteintes dans la plupart des études menées après irradiation aux neutrons, ions ou électrons des MNSPs sont comprises entre 10<sup>-3</sup> et 10 dpa et les températures d'irradiation varient entre 250 et 300°C [2,10,35,76,132,171–175,178]. Quelques études de comportement des alliages sous vieillissement thermique ont également été effectuées [176,179]. Nous reportons dans le Tableau 1-10 des conditions d'irradiation représentatives des différentes études publiées.

*Tableau 1-10 Résumé des conditions d'irradiation et de recuit effectués dans les alliages modèles des aciers de cuve, comprenant les nuances contenant du Cu et sans Cu.*

Référence	Nuance	Particule	Dose (dpa)	Température (°C)	Technique d'analyse
Meslin [10,180]	Fe-MnNi, Fe-MnNiCu	neutrons	0,032-0,2	300	SAT
Radiguet [35]	Fe-MnNiP, Fe-CuMnNiP,	Electrons Ions Fe	10 <sup>-3</sup> -0,035 0,4	250 - 300	SAT
Wells, Odette, Almirall [2,171,172]	CM6, LD, LG	Neutrons	0,2-1,8	290-300	SAT,EDS
Almirall [173]	CM6	Neutrons / Ions Fe	0,2-1,8 / 13	290-300	SAT
Jenkins [76]	R3U	Neutrons	0,17	290	SAT
Styman, Edmondson [174,175]	R3U	Neutrons	10	284	SAT
Styman [176]	HN	-	-	365 (10 <sup>5</sup> h)	SAT

#### 1.3.4.2 Alliages modèles Fe-MnNi, Fe-CuMnNi et Fe-MnNiP, Fe-CuMnNiP

Meslin *et al* [10,180] ont analysé par SAT des alliages modèles de Fe-Cu, Fe-MnNi et Fe-MnNiCu irradiés aux neutrons à T=300°C, à des doses comprises entre 0,026 dpa et 0,2 dpa. Le cuivre étant très insoluble dans le fer  $\alpha$  (solubilité limitée à 50 appm), il précipite sous la forme d'amas dans les alliages contenant du Cu. De plus, le Mn et le Ni sont associés aux amas de Cu et se forment également dans l'alliage ternaire, en l'absence de Cu. Par ailleurs, des traitements de recuits de 50h à T=400°C appliqués aux alliages de Fe-MnNi irradiés, ont conduit à la dissolution des amas MnNi. Ils démontrent ainsi que

la formation de ces amas enrichis en soluté n'a pas pour origine une force motrice thermodynamique. Ils seraient formés par un mécanisme de ségrégation induite par l'irradiation (SII) hétérogène sur les amas de DP.

Dans un alliage plus complexe Fe-CuMnNiP, Radiguet *et al* [35] ont observé la formation d'amas CuMnNi sur les puits de DP formés sous irradiation aux ions, conformément aux résultats de Meslin *et al* dans le Fe-MnNiCu [180] irradiés aux neutrons. En revanche, aucun amas de MnNi n'a été formé dans l'alliage Fe-MnNiP contrairement aux alliages de Fe-MnNi [10] et Fe-MnNiCu [180] irradiés aux neutrons. Cette différence peut s'expliquer par les importantes différences de taux de dommage [35] : le Fe-MnNiP est irradié aux ions avec un taux de dommage plusieurs ordres de grandeurs supérieur au taux de dommage utilisé pour irradier les alliages de Fe-MnNi aux neutrons. Ces résultats renforcent l'hypothèse d'une formation des amas enrichis en MnNi par un mécanisme induit par l'irradiation.

La formation des amas enrichis en Cu pourrait également être induite par l'irradiation : d'une part, l'état d'avancement de la précipitation du cuivre dans les alliages Fe-Cu étudiés par Meslin *et al* [10,180] ne correspond pas au diagramme de phase. D'autre part, une étude expérimentale récente démontre que l'irradiation réduit la limite de solubilité de Cu dans le fer [100]. Les amas riches en Cu formés dans les alliages de Fe-CuMnNiP et Fe-MnNiCu pourraient avoir été formés par SII.

Bien que les amas de soluté analysés par les deux auteurs cités ne soient pas décrits comme des précipités aux doses atteintes, ils considèrent que leurs mécanismes formations pourraient correspondre aux premières étapes d'un mécanisme de précipitation.

### 1.3.4.3 Alliages modèles des aciers de cuve contenant du cuivre

De manière analogue aux alliages Fe-MnNi et Fe-MnNiCu, Wells *et al* [171] ont effectué des irradiations à plus forte dose dans des alliages complexes contenant du cuivre (LD) et n'en contenant pas (CM6).

- A la dose de 0,2 dpa, des amas enrichis en Cu sont formés dans l'alliage LD. Ils sont cette fois-ci considérés comme des précipités (CRPs). Aucun précipité n'est formé dans l'alliage CM6.
- A la dose de 1.8 dpa, les précipités enrichis en Mn, Ni et Si (MNSPs) sont formés dans l'alliage CM6 et apparaissent comme étant associés aux CRPs dans l'alliage LD.

À faible dose, les CRPs ont une structure cœur-coquille avec un cœur riche en Cu et une coquille riche en Mn, Ni et Si. A plus forte dose, les mêmes MNSPs que ceux formés dans l'alliage CM6 apparaissent associés aux CRPs. Les précipités formés dans l'alliage LD à faible et forte dose sont représentés dans la Figure 1.22. D'autres études expérimentales de Miller *et al* [181–185] aboutissent à des conclusions similaires.

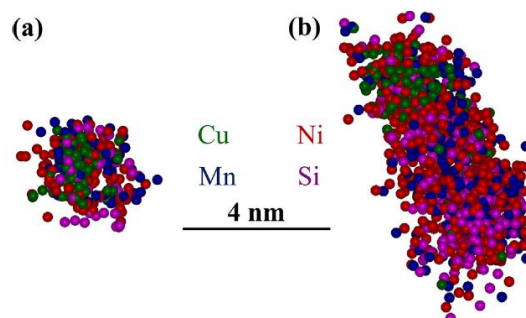


Figure 1.22 images obtenues par SAT de précipités formés dans l'alliage LD contenant du Cu : a) à faible dose, b) à forte dose.

Les mêmes auteurs en concluent que les CRPs formés à faible dose agissent comme de sites de germination des MNSPs. Ces derniers ne sont donc pas présents à faible dose dans les alliages sans cuivre.

Les différents auteurs semblent s'accorder sur le mécanisme de précipitation accélérée par l'irradiation [99] des CRPs. En revanche, aucun consensus n'est trouvé sur le mécanisme de formation des MNSPs. Or, les teneurs en Ni, Mn et Si sont largement supérieures aux teneurs en Cu dans les aciers de cuve et les MNSPs se formeraient avec des fractions volumiques plus importantes que les CRPs à forte dose. Celles-ci contribueraient donc majoritairement au durcissement des aciers de cuve sous irradiation [2].

Nous consacrons donc la suite de cette revue bibliographique aux études des mécanismes de formation des MNSPs dans les alliages faiblement concentrés en cuivre.

### 1.3.4.4 Alliages modèles des aciers de cuve sans cuivre

#### 1.3.4.4.1 Identification des précipités

Parmi toutes les conditions d'irradiation décrites dans le Tableau 1-10, les MNSPs ont été observées dans la plupart des nuances des alliages irradiés à des doses supérieures à 1 dpa. Tout comme dans les alliages F-M, l'identification des phases auxquelles correspondent les MNSPs, repose principalement sur les ratios des concentrations en Ni:Mn:Si et les prédictions thermodynamiques obtenues avec Thermocalc en utilisant une base de données établie dans l'aluminium (TCAL2):

- D'après Wells *et al* [171], les MNSPs formées dans les alliages CM6 et LG correspondent à la phase  $\Gamma_2 - C15$  de stoechiométrie  $Ni_3Mn_2Si$ .
- Dans la nuance d'alliage R3U de composition proche de l'alliage CM6, Styman *et al* [174] observent également la précipitation de MNSPs, sans pouvoir identifier la nature de la phase précipitée. D'après les compositions des précipités obtenus par Wells *et al*, ils correspondraient également à des phases  $\Gamma_2 - C15$ .
- Almirall *et al* [173] réalisent des irradiations aux ions et aux neutrons dans deux familles de nuances d'alliages (*L-series* et *A-series*) dont certaines ont des compositions comparables entre elles. D'après les mesures de composition, les phases des MNSPs formés correspondent aux phases G et  $\Gamma_2 - C15$  selon les nuances. De plus, les auteurs constatent que les compositions des précipités ne sont pas affectées par la nature des particules employées pour faire les irradiations.

Tous les précipités analysés contiennent d'importantes quantités d'atomes de fer. Lorsque celles-ci sont renseignées, elles sont de l'ordre de 50 at.% [36,171].

Les diamètres et les fractions atomiques des précipités obtenus après irradiations aux neutrons et aux ions sont comprises respectivement entre 2 et 4 nm et entre 1 et 3%. Notons cependant, que pour atteindre une fraction volumique de précipités équivalente à celle des neutrons, les irradiations aux ions doivent être faites à des doses dix fois supérieures (dans son étude 1,8 dpa et 13 dpa)[173]. D'après Wells *et al*, les fractions volumiques de précipités sont proportionnelles aux concentrations nominales de soluté, et plus particulièrement du Ni.

Les compositions, les tailles et les fractions atomiques sont déterminées à partir des analyses de SAT, en utilisant un programme d'identification d'amas [186] inclus dans le logiciel de traitement des données de SAT, IVAS. Cependant tous les MNSPs n'ont pas la même morphologie. Odette *et al* [36] proposent donc de différencier les MNSPs formés dans la matrice, des précipités formés sur les dislocations. Les fractions volumiques moyennes des précipités formés sur les dislocations ( $f_d$ ) sont plus importantes avec des irradiations aux ions qu'avec des irradiations aux neutrons, et inversement pour les précipités formés en volume dans la matrice ( $f_m$ ) :

Particules	$f_m$	$f_d$
Ions [36]	0.5%	1.5%
Neutrons [36]	1.4%	0.2%

La teneur en fer est d'environ 80 at.% dans les précipités formés sur les dislocations, contre 50% environ dans les précipités formés en volume [36]. Jenkins *et al* [177] ont systématiquement étudié les compositions des MNSPs formés sur différents puits. D'après ces études, les ratios Ni:Mn:Si sont peu affectés par la nature des puits et des interfaces où ces précipités ont germé, à l'exception des précipités formés sur les carbures.

#### 1.3.4.4.2 Effet du recuit post irradiation

Pour évaluer la stabilité thermodynamique des précipités formés sous irradiation, Almirall et Styman ont effectué des recuits post-irradiation, dont les durées et températures sont reportées dans le tableau suivant.

Référence	Température (°C)	Durées
Styman [174]	450°C	30min ; 30min à 450°C + 10min 500°C
Almirall [172,187]	425°C	1, 7, 17, 29, 57 semaines

Après 30 min de recuit à 450°C, les tailles et les compositions des précipités sont peu affectées, et la fraction volumique des précipités décroît de 1,4% à 1,1%. Après 10 min supplémentaires à 500°C, cette décroissance se poursuit jusqu'à 0,5 % et le diamètre moyen des précipités décroît de 3,4 nm à 2 nm. Les précipités sont principalement appauvris en Mn par rapport à leur composition avant recuit. D'après Styman *et al* [174], le Mn est entraîné par les DP's diffusant en dehors du précipité. D'après les auteurs, cet appauvrissement sélectif montre que les DP's sont impliqués dans la formation des précipités. Nous déduisons de ce raisonnement que le mécanisme de précipitation envisagé ici est un mécanisme de précipitation homogène induite par l'irradiation (§1.1.6.4, p30) dans lequel les DP's sont transformés en nouveaux sites de réseau cristallin de la phase qui précipite. De plus, cette évolution de la composition des précipités sous recuit indique que la composition d'équilibre n'est pas atteinte sous irradiation, et que les phases formées sont des phases métastables.

La conclusion inverse est donnée par Almirall *et al* [172,187]. Au cours des 7 premières semaines de recuit, les fractions volumiques et les diamètres de précipités décroissent, puis elles croissent à nouveau entre 7 et 57 semaines de recuit. A l'issue du recuit, les compositions des précipités ont évolué, et ils sont principalement situés au niveaux des joints de grains et des dislocations. D'après les mêmes auteurs, la dissolution observée dans les premières semaines de recuit s'explique par l'évolution du rayon critique en fonction de la concentration en soluté dans la matrice : après irradiation, la concentration en soluté est minimale. Le rayon critique au-dessus duquel les précipités sont stables est supérieur au rayon moyen des précipités. Au fur et à mesure que les plus petits précipités se dissolvent, la concentration en soluté dans la matrice croît, le rayon critique diminue et devient inférieur au rayon des plus gros précipités. Si ces derniers croissent, alors ils correspondent à des phases d'équilibre. Le mécanisme de précipitation envisagé est la précipitation accélérée par l'irradiation. Notons que les calculs de rayon critique théoriques, ont une nouvelle fois été effectués en utilisant la base de données Thermocalc TCAL2 adaptée à l'étude des alliages d'aluminium, avec une valeur d'énergie d'interface  $\gamma_{PM} = 0,175 J/m^2$  dont la détermination ou le calcul n'est pas détaillé dans l'article [187]. Dans le même article, les auteurs mentionnent cependant que la composition des précipités évolue au cours du recuit : la teneur en Ni des précipités passe de 64 at.% avant recuit à 54 at.% après recuit. De même, le Mn passe de 16 at.% à 31 at.% et le Si de 20 at.% à 15 at.%. En outre, à l'issue du plus long temps de recuit, les précipités initialement localisés en volume et sur les joints de grains, sont principalement localisés aux joints de grain. Ces évolutions sont donc également compatibles avec, d'une part la dissolution de précipités métastables formés en volume par un mécanisme de précipitation homogène

induite par l'irradiation (§1.1.6.4, p30), et d'autre part la croissance de précipités stables formés sur les joints de grains par un mécanisme de précipitation hétérogène suite à un phénomène de SII.

### 1.3.4.4.3 Structure cristallographique de la phase G

Les diamètres des précipités formés étant inférieurs à 5nm de diamètre, ils sont difficilement analysables par MET et par diffraction des électrons. C'est la raison pour laquelle, Sprouster *et al* [188] ont effectué des analyses par rayonnement synchrotron DRX des alliages CM6 et des séries 'L' (LD, LG, LH, LI) irradiés dans les conditions décrites par Wells *et al* [171]. Le traitement des diffractogrammes par affinement Rietveld montre que les précipités formés correspondent aux phases prédites par ThermoCalc, à savoir les phases G dans les alliages L et  $\Gamma 2 - C15$  dans l'alliage CM6. Les paramètres de mailles de la phase G (moyenne sur les nuances L) et  $\Gamma 2 - C15$  obtenus, diffèrent significativement de leur valeur théorique de +1.8% et -7.1% respectivement, c'est-à-dire  $a_G = 11,368$  Å nm au lieu de  $a_G = 11,1674$  Å et  $a_{C15} = 6,21$  Å au lieu de  $a_{C15} = 6,67$  Å. Toutefois dans l'alliage LG ne contenant pas de Cu, le paramètre de maille de la phase G est  $a_G = 11,268$  Å, et est plus proche de la valeur de référence (+0,9 %). Les diffractogrammes correspondants aux alliages CM6 et LD sont reportés sur la Figure 1.23.

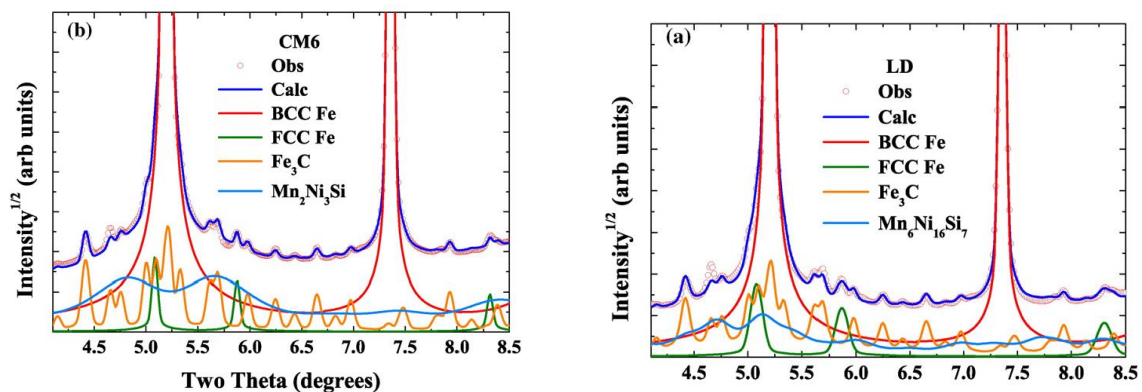


Figure 1.23 Diffraction patterns obtained in the alloys CM6 (left b)) and LD (right a)), irradiated with neutrons according to the conditions described by Wells *et al* [171].

Les fractions volumiques et les diamètres moyens des précipités évalués par diffraction aux petits angles sont en bon accord avec les fractions déterminées par SAT.

Toutefois, les pics caractéristiques des MNSPs ne sont pas directement visibles sur les diffractogrammes issus de l'expérience, en raison de leur faible amplitude et de la présence de carbures. Ces derniers ne sont visibles qu'après affinement Rietveld, et apparaissent significativement convolués avec les pics des carbures présents dans les alliages. Tout comme dans les aciers F-M, il apparaît que la structure des MNSPs ne puisse pas être déterminée sans ambiguïté dans les alliages modèles des aciers de cuve.

### 1.3.4.4.4 Bilan et discussion des résultats expérimentaux

À des doses inférieures à 1 dpa, des amas enrichis en Mn et Ni sont observés dans des alliages modèles ternaires Fe-MnNi irradiés aux neutrons [10]. Dans les alliages modèles des aciers de cuve contenant du cuivre et dans l'alliage Fe-CuMnNi, les MNSPs, les amas CuMnNi et MnNi sont formés sous irradiations aux neutrons pour des doses inférieures à 1 dpa [35,171,180]. L'effet du Cu serait de catalyser la formation des MNSPs en agissant comme des sites de germination [36,176].

Pour des doses supérieures à 1 dpa, les MNSPs sont observés en présence ou en l'absence de cuivre dans les alliages modèles des aciers de cuve [171]. Ils sont formés avec des fractions volumiques comprises entre 2 et 3% et des diamètres compris entre 2 et 4 nm [171–174,177,187]. Ces précipités peuvent être divisés en deux catégories : les précipités formés dans les zones de matrice, contenant environ 50 at.% de fer, et ceux formés sur les lignes de dislocations contenant 20 at.% de fer [2]. En

reportant les ratios Ni:Mn:Si mesurés sur un diagramme ternaire NiMnSi [36,189], les phases stables les plus proches sont les phases G ( $\text{Ni}_{16}\text{Mn}_6\text{Si}_7$ ) et  $\Gamma 2 - C15$  ( $\text{Ni}_3\text{Mn}_2\text{Si}$ ).

En raison de leur taille nanométrique, les analyses structurales de ces précipités par MET ne peuvent pas être effectuées. A ce jour, seule une analyse DRX est présentée dans littérature [188]. Les structures déterminées sont en accord avec les analyses chimiques effectuées dans les mêmes alliages par SAT [171].

Sous recuit après irradiation, les précipités se dissolvent dans un premier temps [172,174]. Après cette phase de dissolution, ils précipitent à nouveau de façon hétérogène et leurs compositions chimiques évoluent [172]. Ces évolutions de fraction volumique et de composition donnent lieu à des interprétations opposées sur les mécanismes de précipitation des MNSPs sous irradiation. La première tend à montrer que l'irradiation n'a pas d'effet sur la force motrice de précipitation [172], la seconde émet l'hypothèse d'un mécanisme impliquant les DP dans la formation des précipités [174].

Des outils de modélisations faisant appel à la base de données TCAL2 du logiciel Thermocalc confirment qu'à la température d'irradiation et à la composition nominale des alliages étudiés, les MNSPs sont des phases d'équilibre :

- Ke *et al* établissent un modèle de dynamique d'amas prenant en compte les phénomènes de SII et la diffusion accélérée par l'irradiation. Ce dernier est en accord avec les données expérimentales obtenues dans les aciers F-M [61] et les alliages modèles des aciers de cuve irradiés [38].
- Almirall *et al* [173] proposent de comparer l'évolution de la fraction volumique mesurée par SAT avec la fraction volumique théorique calculée à partir du produit de soluté des phases G et  $\Gamma 2 - C15$ .
- Almirall *et al* [187] calculent également l'évolution théorique du rayon critique des MNSPs au cours du temps à la température de 425°C, afin d'interpréter les résultats expérimentaux obtenus dans les alliages recuits post-irradiation.

Le principal mécanisme de précipitation envisagé est donc un mécanisme de précipitation accélérée par l'irradiation, qui serait précédé par la ségrégation induite hétérogène des atomes de soluté sur les différents puits de la microstructure.

### **Toutefois, plusieurs incertitudes et contradictions sur ces différents résultats subsistent.**

Les prédictions thermodynamiques obtenues avec une base de données établie dans le fer par Jacob *et al* (Mc-Fe60) [132], diffèrent de celles obtenues avec la base de données TCAL2. Celle-ci prend notamment en compte la substitution des atomes de Mn et de Ni dans leur sous-réseau, par des atomes de Fe ainsi que d'autres atomes de solutés dans les phases G et C15. L'évolution théorique de la fraction volumique des phases G et C15 avec la base mc-fe60 et TCAL2 sont représentées ci-dessous (Figure 1.24). Plusieurs courbes sont tracées avec la base mc-fe60 pour évaluer l'effet d'une variation de concentration de Ni dans la composition de l'alliage CM6. On voit que la fraction volumique théorique de phase C15 est cinq à dix fois supérieure (à T= 200°C) à la valeur prédite avec la base TCAL2 pour le même alliage CM6.



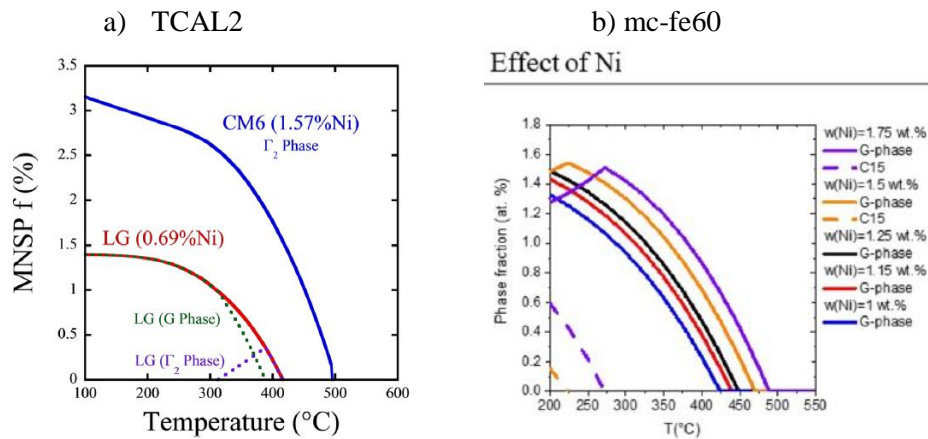


Figure 1.24 Evolution de la fraction atomique des MNSPs G et C15, en fonction de la température : a) Calphad, TCAL2 : pour les alliages LG (G+ $\Gamma_2$ ) et CM6 ( $\Gamma_2$ ) ; b) Matcalc mc-fe60 [132] : l'effet d'une variation de la composition nominale de Ni par rapport à la composition de l'alliage CM6 est également représentée par les différentes courbes.

De plus, la prise en compte du fer dans la composition des MNSPs est mentionnée dans plusieurs études théoriques et expérimentales [127,131,133]. Notamment, Edmondson *et al* [175] évaluent par une analyse corrélative STEM-EDS et SAT des concentrations de Fe dans les MNSPs de l'ordre de 6 at.%, au lieu des 50 at.% obtenus par SAT.

L'identification de la structure cristallographique des phases n'est présentée que dans une seule étude [188]. Les résultats sont obtenus à partir de signaux DRX de très faible intensité par rapport au bruit de fond, et sont convolués avec les pics des carbures présents dans l'alliage.

Les expériences de recuits montrent des variations de la fraction volumique, de la taille, mais également de la composition des précipités. Sous irradiation, les précipités sont formés dans toute la microstructure, et après recuit ils sont principalement localisés sur les joints de grains. Ces évolutions chimiques et microstructurales sont donc également compatibles avec la formation de précipités métastables sous l'effet de l'irradiation, qui auraient évolué vers des phases plus stables sous recuit.

Enfin aux plus faibles doses, plusieurs modèles montrent que les MNSPs ne correspondraient pas à des phases secondaires mais à des amas de soluté induits par SII [34,190].

# Chapitre 2 Matériaux et Méthodes

## 2.1 Matériaux étudiés

### 2.1.1 Alliages Fe-Ni modèles austénitiques

#### 2.1.1.1 Choix des nuances d'alliages

Au regard des conclusions du paragraphe 1.2.3, nous décidons d'analyser trois nuances d'alliages de Fe-Ni concentrés contenant 30, 40 et 50 at.% de Ni. Ce choix est motivé d'une part afin d'évaluer la stabilité sous irradiation de ces alliages et d'autre part de déterminer le rôle des DP dans la précipitation de phases secondaires. Nous prenons comme référence à l'équilibre le diagramme de phase sans lacune de miscibilité entre 30 et 50 at.% (Figure 2.1).

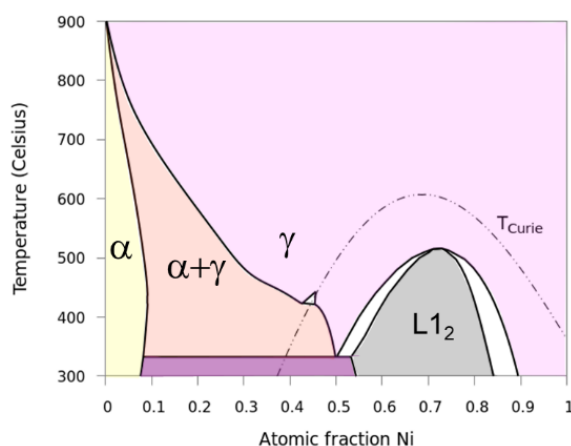


Figure 2.1 Diagramme de phase du Fe-Ni à l'équilibre [123]

#### 2.1.1.2 Etat à réception

Les trois nuances ont été synthétisées à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne (EMSE). Ils sont désignés sous la nomenclature Fe-30Ni, Fe-40Ni et Fe-50Ni.

Les alliages sont usinés sous forme de lingots cylindriques de 1,2 cm de diamètre. Ils ont été forgés à chaud puis traités thermiquement à la température de 950°C pendant 8 à 11h selon les nuances. Les recuits suivis de la trempe 'four ouvert' sont effectués sous atmosphère d'argon. Ils sont donc de structure CFC, conformément au diagramme de phase Fe-Ni de la Figure 1.15.

Les teneurs en éléments indésirables susceptibles d'interagir avec les DP tels que O, C, N et S et en Ni ont été contrôlées par un laboratoire indépendant (Bureau Veritas). Les concentrations mesurées obtenues étaient bien supérieures au niveau de pureté requis, en raison de la présence de fissures oxydées sur les bords du lingot. Ce problème étant identifié, l'EMSE a renouvelé les mesures de concentration en impuretés au cœur des lingots. Les teneurs en Ni, sont mesurées par MEB-EDS et les traces de C, S,

O, et N sont mesurées par des analyses infrarouges (équipements LECO). Ces dernières sont reportées dans le Tableau 2-1.

Tableau 2-1 : Contrôle de composition chimique des échantillons Fe-30Ni, Fe-40Ni et Fe-50Ni post-fabrication, au cœur des lingots par l'EMSE.

			Fe30Ni	Fe40Ni	Fe50Ni
<b>C</b>	appm	<	80,27	56,94	23,84
<b>S</b>	appm	<	17,73	17,81	17,90
<b>O</b>	appm	<	49,63	42,74	34,37
<b>N</b>	appm	<	20,25	20,35	20,45
<b>Ni</b>	at.% at	=	30,53	40,09	50,05

Comme il a été préconisé par l'EMSE, nous n'exploitons que les zones des lingots situées à plus de 2 mm des bords, où la teneur en oxygène n'est pas affectée par les fissures.

Les échantillons sont ensuite analysés par MEB afin de déterminer la taille moyenne de grains (Figure 2.2 a)). Celle-ci est de  $188 \pm 100 \mu\text{m}$ , le plus petit grain mesuré rend compte d'une dimension de  $50 \mu\text{m}$ . (Figure 2.2 b)).

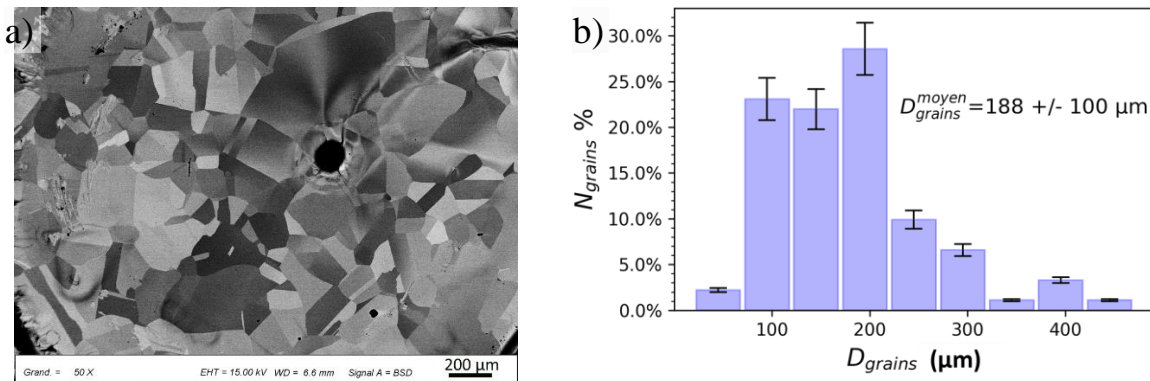


Figure 2.2 a) Image MEB de la microstructure de grains austénitiques d'un alliage de Fe-40Ni après électropolissage. Le trou situé en son centre est formé par l'électropolissage. b) Distribution en taille des grains. La taille moyenne des grains est également reportée.

## 2.1.2 Alliages Fe-MnNiSi modèles ferritiques

### 2.1.2.1 Choix des nuances d'alliages

La composition des deux alliages (nommés arbitrairement A2 et A3 par l'EMSE) étudiés au cours de ce travail a été optimisée, d'une part pour répondre aux problématiques rencontrées dans la littérature sur la formation des amas enrichis en Mn, Ni et Si dans les aciers de cuve, et d'autre part pour répondre aux problèmes de faisabilité des alliages :

- Les concentrations en soluté sont augmentées au maximum, pour favoriser la formation de précipités plus importants en termes de taille et de proportion [171], tout en limitant l'effet gammagène du Ni et du Mn qui déstabilise la phase CC lors des étapes de fabrication. Nous verrons que cette étape est cruciale pour l'interprétation des données de SAT (§2.2.3.2.3, p79).
- L'introduction de C, O et N est limitée au maximum pour éviter d'une part le piégeage des DP's et d'autre part la formation de carbures, nitrures et oxydes, pouvant masquer les pics de la phase G en analyse par diffraction des électrons [191] et des rayons X [188].
- Seuls le Ni, le Mn et le Si sont introduits, pour limiter les interactions complexes entre les différents solutés dans la formation de la phase G (ex : Mo [132]).
- Dans la nuance A3, les concentrations de soluté sont dans des proportions identiques à la stœchiométrie de la phase  $\text{Ni}_{16}\text{Mn}_6\text{Si}_7$ . Nous choisissons cette composition pour qu'aucun

des trois éléments ne soit en défaut par rapport aux autres. Cette hypothèse est en effet mentionnée à plusieurs reprises dans la littérature pour expliquer l'absence de phase G [36], ou sa formation avec d'autres MNSPs de stœchiométrie différente comme les phases  $\Gamma_2 - C15$  [132].

- La nuance A2 contient des proportions identiques à celles de la nuance d'acier commercial 16MND5.
- En étudiant deux nuances en parallèle, il sera possible de déterminer si les compositions des MNSPs sont proportionnelles aux compositions nominales des alliages [34] et vérifier si les résultats expérimentaux correspondent aux domaines décrits sur les diagrammes ternaires NiMnSi [132,189].

A l'issue de la première étape de fabrication des lingots par fusion par induction, les alliages ont une structure CFC. D'une part, pour obtenir une structure 100% CC, les alliages doivent être recuits plusieurs heures à une température inférieure à la température de transformation allotropique CFC-CC d'au moins 100°C. La teneur en éléments gamma-gènes des alliages, détermine cette température de transformation, et par extension, elle fixe la température de recuit. D'autre part, pour que la cinétique de la transformation puisse se faire dans un temps acceptable (de 24h maximum), la température de recuit doit être supérieure ou égale à 700°C. Nous déterminons donc la concentration maximale en éléments gamma-gènes Ni et Mn, permettant d'obtenir une température de transformation CFC-CC d'environ 900°C afin d'effectuer des essais de recuits de 12h à 800°C et de 24h à 700°C.

Pour cela, nous traçons des diagrammes binaires Fe-Ni, Fe-Mn, et Fe-Si, en fixant pour chaque système les concentrations des deux autres atomes de soluté. À l'aide de ces diagrammes, nous déterminons que la teneur maximale en éléments gamma-gènes est d'environ 2,5 at.%. Après avoir synthétisé les alliages, nous effectuons des analyses MEB-EDS, et des analyses DRX de laboratoire pour contrôler la structure cristalline des échantillons et l'homogénéité des alliages recuits à T=700°C et T=800°C. Les analyses DRX indiquent que les deux conditions de recuits ont permis d'avoir une structure 100% CC, mais les cartographies chimiques EDS indiquent que les échantillons recuits à 700°C sont plus homogènes que les échantillons recuits à 800°C. Nous sélectionnons donc la condition de recuit des lingots définitifs : 700°C pendant 24h.

### 2.1.2.2 Etat à réception

Les deux nuances ont été synthétisées à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne (EMSE). Ils sont arbitrairement dénommés A2 et A3.

*Tableau 2-2 : Contrôles chimiques et microstructuraux des alliages A2 et A3 après fabrication. La teneur en soluté de l'alliage commercial 16MND5 est également renseignée à titre de comparaison pour l'alliage A2.*

		A2		A3		16MND5 [192]
		EMSE	Filab	EMSE	Filab	(%poids)
<b>C</b>	wppm <	5	-	5	-	0,16
<b>S</b>	wppm <	5	-	5	-	0,008
<b>O</b>	wppm	= 5,3	-	< 5	-	-
<b>N</b>	wppm <	5	-	5	-	0,07
<b>P</b>	at.% <	-	0,009	-	0,009	0,005
<b>Ni</b>	at.% =	0,8	0,77	1,8	1,60	0,7
<b>Si</b>	at.% =	0,4	0,42	0,8	0,72	0,24
<b>Mn</b>	at.% =	1,4	1,36	0,7	0,58	1,37

Les teneurs en Ni, Mn, Ni et Si sont mesurées par MEB-EDS et les traces de C, S, O, N sont mesurées par des analyses infrarouges (équipements LECO).

Les deux nuances d'alliages sont constitués de deux populations de grains : des grains de plusieurs centaines de microns, et des zones de plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$  comportant des grains de quelques

microns (Figure 2.3 a)). La taille moyenne des gros grains est de  $212 \pm 114 \mu\text{m}$ , et la distribution en taille est reportées sur la Figure 2.3 b). Dans cette étude, nous analysons les zones à gros grains.

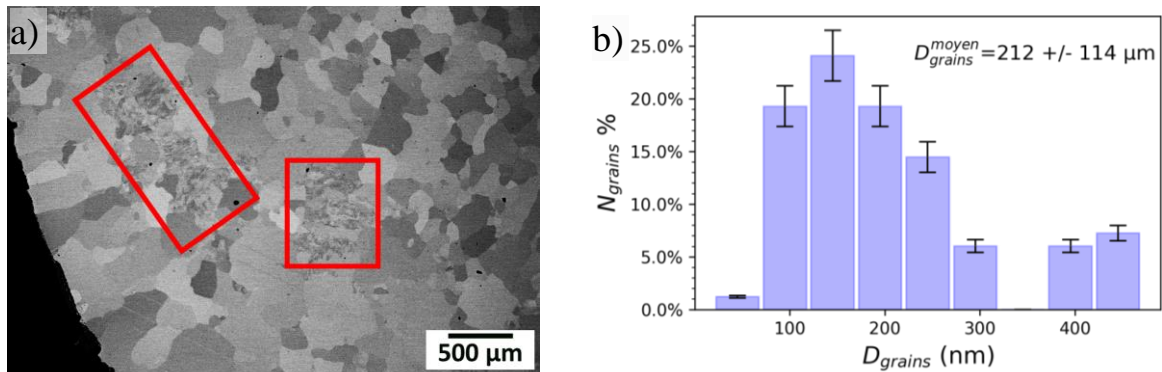


Figure 2.3 a) Image MEB de la microstructure de grains ferritiques d'un échantillon d'alliage A3 après polissage mécanique. Deux populations de grains sont présentes, les zones comportant des grains de quelques microns sont encadrées en rouge. b) Distribution en taille de la population de gros grains. Leur taille moyenne est également reportée.

## 2.1.3 Préparation des matériaux avant irradiation

### 2.1.3.1 Polissage mécanique et traitement thermique

Des disques de  $500 \mu\text{m}$  d'épaisseur sont découpées dans le lingot à l'aide d'une meuleuse Struers Accutom-100, avec une vitesse d'avance de  $0.05 \text{ mm/s}$  et une faible force de découpe pour introduire le minimum de contraintes possible. Les disques obtenus sont ensuite affinés par polissage mécanique jusqu'à une épaisseur de  $100 \mu\text{m}$ , avec des papiers de polissage (SiC) de granulométrie décroissante (1200-2500-4000), d'une part pour affiner l'état de surface, et d'autre part pour réduire à chaque étape la profondeur de matériau écrouie sous la surface. En effet, le matériau est écroui sur une profondeur environ égale à 4 fois la granulométrie du papier utilisé [3]. Les disques obtenus sont alors poinçonnés sous formes de pastilles de  $3 \text{ mm}$  de diamètre (Figure 2.4).

Les pastilles de matériau sont recuites sous vide ( $10^{-7} \text{ mbar}$ ) dans des conditions identiques aux recuits finaux effectués à l'EMSE, afin de relâcher les éventuelles contraintes résiduelles et diminuer au maximum la densité de dislocations introduites par le polissage mécanique et le poinçonnage. Avant le recuit, 3 balayages d'Ar sont effectués, et des copeaux de Zr sont disposés à côté des échantillons pour absorber l'oxygène résiduel de la chambre du four.

Pour les lingots de Fe-Ni, nous extrayons des pastilles à plus de  $2 \text{ mm}$  des bords des disques pour obtenir des teneurs en oxygène  $< 10 \text{ appm}$  (Paragraphe 2.1.1.2).

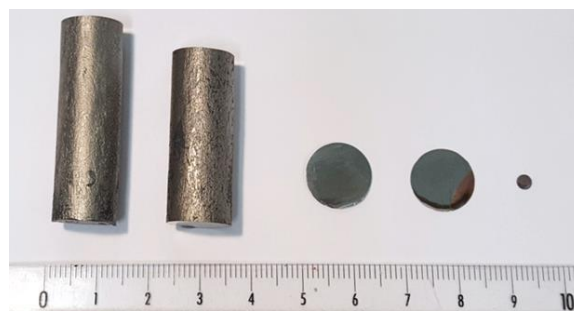


Figure 2.4 De gauche à droite : deux tronçons de lingots de Fe-30Ni et de Fe-40Ni, un disque tronçonné de  $500 \mu\text{m}$  d'épaisseur, un disque poli miroir de  $100 \mu\text{m}$  d'épaisseur, une pastille de  $3 \text{ mm}$  de diamètre extraite après recuit.

### 2.1.3.2 Electropolissage

Pour atteindre un état de surface poli miroir, et pour retirer les dernières couches écrouies, les échantillons sont électropolis à l'aide d'une électropolisseuse Tenupol-5 Struers. Les conditions de polissage et la solution électrolytique utilisée pour les alliages ferritiques et austénitiques sont résumées ci-dessous :

Tableau 2-3 Conditions d'électro polissage des alliages Fe-Ni et Fe-MnNiSi

Matériau	Solution électrolytique	Température	Tension	Courant
Fe-MnNiSi (CC)	Méthanol 95% - 5% acide perchlorique	-40°C	23V	100mA
Fe-Ni (CFC)	Méthanol 70% - 30% acide nitrique	-30°C	14V	100mA

La pastille est polie à l'aide d'un double jet d'électrolyte sur ses deux faces, jusqu'à son perçage. Le polissage est arrêté automatiquement par détection de rayonnement infrarouge, dès l'apparition d'un trou de l'ordre de la dizaine de nanomètres de diamètre. Les zones au bord du trou sont suffisamment minces (< 300 nm) pour être transparentes aux électrons et donc analysables par MET. Les échantillons obtenus sont dénommés des **lames minces**.

Pour obtenir des échantillons analysables par DRX en réflexion, les lames sont polies électrolytiquement sur une seule face en protégeant l'autre face par un film plastique. Une épaisseur estimée à 20 µm est alors retirée en polissant les lames pendant 30 secondes. Les échantillons obtenus sont dénommés des **lames massives**.

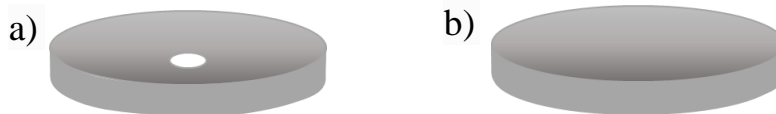


Figure 2.5 a) Schéma d'une lame mince et b) d'une lame massive.

## 2.1.4 Conditions d'irradiations

### 2.1.4.1 Déroulement des irradiations

Durant cette thèse, des irradiations ont été effectuées avec des ions Fe sur des lames minces et des lames massives et des électrons sur des lames minces uniquement. Les irradiations ont été effectuées sur la plateforme d'irradiation Jannus Saclay (SRMP-CEA Saclay), Jannus Orsay (IJC-Lab) (Figure 2.6) et au MET THT (SRMA-CEA Saclay).

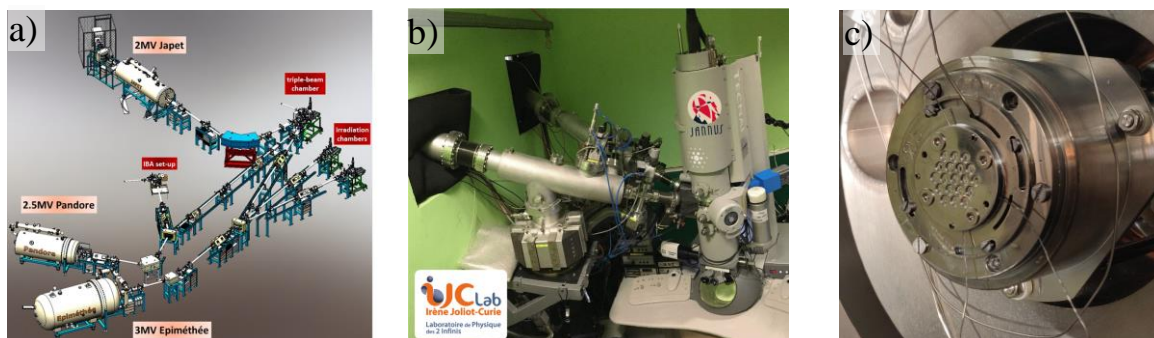


Figure 2.6 a) Plateforme Jannus Saclay, et b) plateforme Jannus Orsay ; c) Photographie du porte échantillons disposé dans la chambre d'analyse à Jannus Saclay, sur lesquels les thermocouples sont visibles.

À Jannus Saclay, un porte échantillon 19 positions est employé, et le faisceau est balayé sur les 19 positions tout au long des irradiations. À Jannus Orsay et dans le MET THT, les échantillons sont irradiés individuellement dans un porte échantillon chauffant. Le faisceau est balayé à Jannus Orsay, et défocalisé dans le MET THT.

A Jannus Saclay, plusieurs précautions sont prises pour limiter au maximum la pollution au carbone pendant l'irradiation. Le porte échantillon est conservé sous vide primaire à 200°C. Avant introduction dans la chambre d'irradiation, le porte échantillon et les échantillons sont nettoyés successivement à l'aide d'un plasma de H<sub>2</sub> puis d'air. Une fois positionnés dans la chambre, ils sont recuits sous vide à la température d'irradiation pour être dégazés. L'irradiation est ensuite faite en présence d'un piège froid, à une pression d'environ 10<sup>-7</sup> mbars. La température est contrôlée par 4 thermocouples insérés dans le porte échantillon, au contact de trois échantillons et du porte échantillon lui-même. Une caméra thermique calibrée sur la température d'irradiation permet également de contrôler les variations de températures. A Jannus Orsay et au MET THT, le vide est inférieur à 10<sup>-7</sup> mbars également.

### 2.1.4.2 Choix des conditions d'irradiation

Les conditions d'irradiations utilisées pour les alliages de Fe-Ni et Fe-MnNiSi sont résumées dans le Tableau 2-4 ci-dessous.

#	Nuance	Particule - Energie (MeV)	Dose max (dpa)	Flux × 10 <sup>-4</sup> (dpa.s <sup>-1</sup> )	Flux (±25%) (part.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	T (°C)	Plateforme (ligne d'irradiation)
1	Fe-40Ni	Fe <sup>9+</sup> - 27	6	0,7	7,46.10 <sup>10</sup>	330	Jannus Saclay (Epiméthée)
2	Fe-40Ni	Fe <sup>5+</sup> - 5	100	23	2,08.10 <sup>12</sup>	440	
3	Fe-30Ni	Fe <sup>+</sup> - 2	0,26	1,7	1,85.10 <sup>11</sup>	550	Jannus Orsay (Aramis) IJC-lab
	Fe-40Ni		0,13*				
4	Fe-40Ni	Electrons - 1	0,18	5,6.10 <sup>-5</sup>	3,55.10 <sup>18</sup>	400	MET THT KRATOS EM7 - SRMA
5	A2-A3	Fe <sup>9+</sup> - 22,5	6	0,4	7,77.10 <sup>10</sup>	400**	Jannus Saclay (Epiméthée)
6	A2-A3				7,44.10 <sup>10</sup>	250***	

\* Irradiation interrompue pour éviter l'interaction des boucles de dislocations. \*\*Irradiation séquencée en sept séquences d'un total de 40h. Le faisceau d'ions et le chauffage sont interrompus pour éviter le recuit des défauts ou la germination de défauts à basse température ; \*\*\*Irradiation en continu de 40h

Le fer étant le principal composant de tous les alliages étudiés, nous choisissons les ions Fe pour les irradiations aux ions afin de minimiser les changements de composition.

Dans les alliages Fe-Ni concentrés, nous nous plaçons dans des conditions propices à la formation de phases secondaires. La condition #1 a conduit à la formation de précipités  $\gamma'$  dans le Fe-3Ni [85]. La condition #2 est choisie pour reproduire les décompositions observées par Garner *et al* [13] dans le Fe-35Ni (ions Ni, 117 dpa, 625°C). Le choix de la condition #3 a été impacté par l'accès à la plateforme d'irradiation Jannus Saclay (crise sanitaire 2020-2021). Sur la plateforme Jannus Orsay, la dose atteinte avec les irradiations *in situ* est donc plus faible. La température de 550°C est sélectionnée pour se rapprocher des températures employées dans la littérature [13,26]. Ces trois conditions permettent d'évaluer l'effet de la température, et de la composition nominale de Ni. Plus important encore, elles permettent d'évaluer la stabilité des alliages dans des conditions d'irradiation très différentes, pour évaluer les principaux facteurs conduisant à la formation de phases secondaires.

De la même manière, nous sélectionnons des conditions d'irradiation des alliages Fe-MnNiSi permettant de répondre aux problématiques soulevées au chapitre Etat de l'art. D'après la littérature, la dose d'irradiation doit être supérieure à 1 dpa pour précipiter les MNSPs dans les alliages modèles des aciers de cuve sans Cu [171]. Le taux de dommage est choisi pour reproduire les conditions de la précipitation  $\gamma'$  dans les alliages Fe-3Ni [3,85]. En effet, d'après Belkacemi-Rebrab *et al* [18], un faible

taux de dommage ( $\approx 10^{-5}$  dpa.s<sup>-1</sup>) est nécessaire à la formation de précipités dans des alliages de Fe-3Mn et Fe-3Ni irradiés aux ions. Cet effet du flux est aussi constaté pour la formation de phase G dans les aciers DSS irradiés [148]. Nous choisissons les températures de 250°C et 400°C afin de favoriser respectivement la formation de la phase C15 et G conformément aux prédictions thermodynamiques d'après Jacob *et al* [132] présentées au paragraphe 1.3.4.4.4 (p 54).

### 2.1.4.3 Calcul du taux de dommage et de la dose d'irradiation

Le taux de dommage des ions est calculé selon l'approche en collision binaire de Norgett, Robinson et Torrens (NRT) [193] avec le logiciel Iradina [194] en mode *quick calculation*. L'énergie seuil de déplacement pour le fer  $E_d$ , est prise égale à 40 eV. Le taux de dommage calculé avec ce mode de calcul est similaire aux valeurs classiquement calculées à l'aide de SRIM [3]. L'évolution de la dose et de la fraction d'ions implantés sont ensuite tracés en fonction de la profondeur, comme sur la Figure 2.7 a). Les zones irradiées des échantillons sont schématiquement représentées sur la Figure 2.7 d). Le taux de dommage des irradiations aux électrons est évalué d'après les tables d'Oen [195].

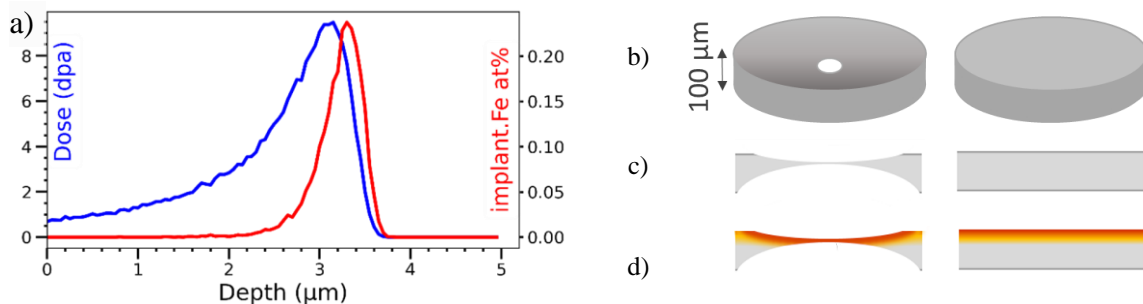


Figure 2.7 a) Exemple de profil de dommage et de la fraction d'ions implantés, correspondant aux irradiations #4 et #5 du Tableau 2-4. b) Schéma d'une lame mince et d'une lame massive et de leur vue en coupe c) avant irradiation et d) après irradiation.

## 2.1.5 Préparation des échantillons après irradiation

Après irradiation, les échantillons sont analysés sous quatre formes différentes : directement sous forme de lames massives (DRX) ou de lames minces (MET), sous forme de lames minces transverses (MET), ou bien sous forme de pointes de rayon de courbure inférieur à 100 nm (SAT). Les lames transverses et les pointes de SAT sont usinées à l'aide d'un MEB associé à un faisceau d'ions focalisés (FIB pour *Focused Ion Beam*)

Le fonctionnement d'un MEB-FIB est similaire à celui d'un MEB, à la différence près que deux modes d'imagerie sont disponibles : l'imagerie électronique permet de visualiser l'échantillon, et l'imagerie ionique permet de visualiser l'échantillon et de pulvériser la matière avec des formes géométriques définies par l'utilisateur, ce qui permet d'usiner des échantillons nanométriques. Le MEB-FIB Helio 650 NanoLab dual beam du SRMA au CEA Saclay a été utilisé pendant cette thèse.

### 2.1.5.1 Lames minces usinées par abrasion ionique (FIB)

Les lames minces transverses usinées par abrasion ionique, aussi appelées « lames FIB », sont prélevées dans les zones épaisses d'une lame mince ou dans une lame massive irradiée, sous forme de « murs » d'environ 1 µm d'épaisseur. Ces murs sont soudés à des grilles-support de molybdène, puis ils sont affinés sur chacune de leur face jusqu'à atteindre une épaisseur finale inférieure à 200 nm pour être transparentes aux électrons et analysables par MET (Figure 2.8).



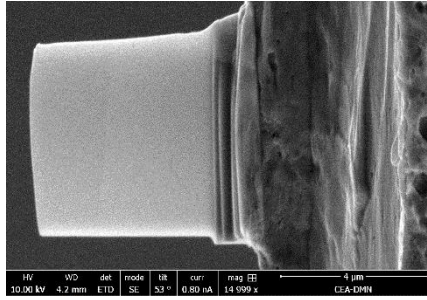


Figure 2.8 Image électronique d'une lame FIB de Fe-40Ni irradié, transparente aux électrons de 10kV.

Le principal inconvénient de cette méthode est que les ions Ga utilisés pour abraser la matière, produisent également des défauts d'irradiation qui apparaissent sous forme de points noirs. Si des étapes de polissage finales ne sont pas appliquées, ces derniers peuvent alors détériorer le contraste des microstructures irradiées dans les conditions décrites au paragraphe 2.1.3, p60. Deux méthodes de polissages finales ont été utilisées au cours de cette thèse.

- L'électro-polissage « Flash » [43,196]

Le dispositif d'électro-polissage « flash » est une cellule électrolytique classique dans laquelle l'échantillon joue le rôle de l'anode. L'échantillon est relié à un générateur continu équipé d'un programmeur capable d'appliquer une différence de potentiel avec une précision de 0,01s. Le polissage peut donc se faire sur une très courte durée, afin de retirer l'épaisseur de la lame FIB endommagée par le faisceau ionique. Le schéma du dispositif est illustré sur la Figure 2.9 [43].

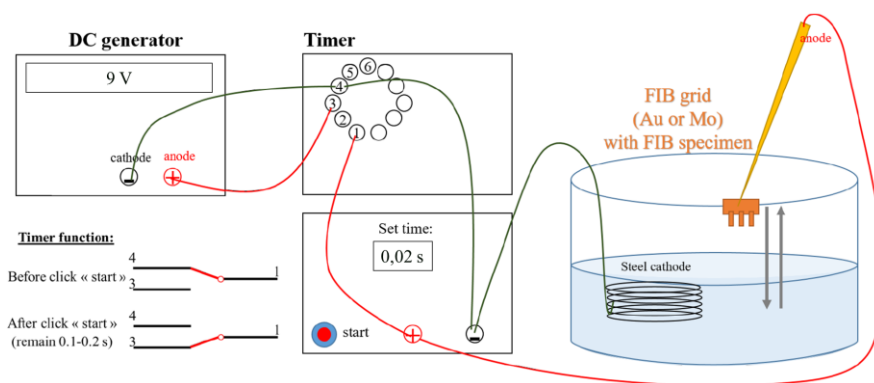


Figure 2.9 Schéma du dispositif de polissage « Flash », d'après [43].

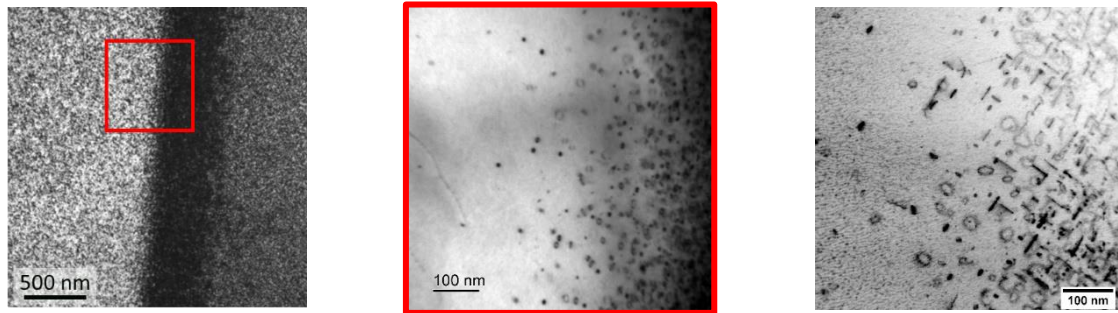
L'électrolyte est un mélange constitué de 96% d'éthanol et de 4% d'acide perchlorique, maintenu à la température de  $-46^{\circ}\text{C}$ . La tension appliquée est de 9V et le temps de polissage de 0.02s. La tension dépend fortement de la concentration en acide de l'électrolyte : plus il est concentré, plus la tension à appliquer pour obtenir un bon état de surface sera basse. Le temps de polissage dépend de l'épaisseur initiale et de l'épaisseur finale souhaitée de la lame. L'épaisseur initiale est comprise entre 200 et 300 nm, et l'épaisseur finale d'environ 150 nm.

- Le polissage final FIB

La profondeur endommagée par les ions Ga étant proportionnelle à la tension d'accélération, il est également possible d'effectuer les étapes de polissage finales en diminuant progressivement la tension du faisceau ionique. À partir d'une épaisseur de lame de 300 nm d'épaisseur, la tension est abaissée de 30 à 16 kV jusqu'à atteindre une épaisseur de lame d'environ 200 nm. La tension est ensuite abaissée successivement à 5 kV puis 2 kV, en contrôlant avec l'imagerie électronique la transparence de la lame aux électrons.

Nous représentons sur la Figure 2.10 les résultats obtenus avec chacune des étapes de polissage finales. Une zone située entre le pic de dommage et la zone non irradiée est imagée pour différencier les deux types de dommage (irradiation aux ions et irradiation par le FIB). L'état de surface obtenue par

polissage « flash » est de meilleure qualité, mais son taux de réussite moyen est inférieur à celui du polissage FIB.



Alliage A3 avant polissage final

Alliage A3 Après polissage « Flash » (zoom)

Alliage A2 Après polissage final FIB

Figure 2.10 Effet des étapes de polissage final sur la microstructure d'une lame FIB. La partie droite de chaque image correspond à la zone irradiée par les ions Fe, la partie gauche correspond à la zone située au-delà de la profondeur irradiée.

### 2.1.5.2 Pointes SAT

Des murs de forme pyramidale à base rectangulaire sont prélevés à la surface des échantillons irradiés. Ces murs sont ensuite découpés en tronçons de  $2,5\mu\text{m}$ , soudés sur des pré-pointes d'un micro-coupon en silicium. La pré-pointe est ensuite orientée dans la direction du faisceau ionique, puis un polissage de forme annulaire concentrique permet après plusieurs étapes d'atteindre la géométrie requise pour l'analyse par SAT, c'est-à-dire, une pointe de rayon de courbure inférieur à  $50\text{ nm}$ . Les dernières étapes de polissage consistent, comme pour les lames FIB, à nettoyer la surface endommagée par les ions Ga de forte énergie, en abaissant la tension jusqu'à  $2\text{ kV}$  [18,43,197,198].

Les pointes peuvent être usinées à des profondeurs allant de  $200\text{ nm}$  à  $1\text{ }\mu\text{m}$  sous la surface. En revanche, la profondeur ne peut pas être déterminée avec une grande précision. L'image d'une pointe et des principaux repères géométriques utilisés est représentée sur la Figure 2.11.

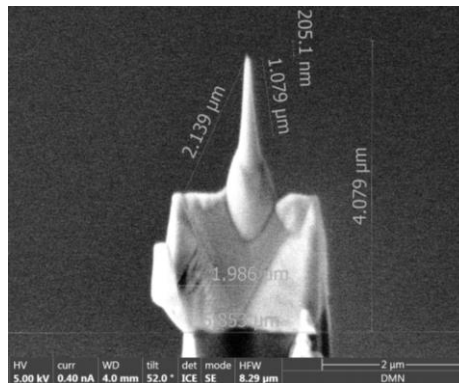


Figure 2.11 Image électronique d'une pointe d'alliage A3. Les principaux repères visuels utilisés sur la géométrie finale des pointes sont reportés. De gauche à droite : distance minimale aux appendices de matériau parasites, longueur de la pointe, distance estimée sous la surface, repère initial de la surface avant polissage.

## 2.2 Techniques de caractérisation

### 2.2.1 Microscopie Electronique en Transmission (MET)

#### 2.2.1.1 Contraste de diffraction

La microscopie électronique en transmission consiste à faire passer un faisceau d'électrons à travers un échantillon et de le projeter sur un écran phosphorescent afin d'analyser sa microstructure. L'interaction du faisceau d'électrons cohérent, avec le réseau cristallin de l'échantillon crée un déphasage et donne lieu à la formation d'interférences constructives dans les directions vérifiant la loi de Bragg :  $2d_{hkl} \sin(\theta_{B,hkl}) = n\lambda$ , avec  $d_{hkl}$  la distance inter réticulaire de la famille de plans ( $hkl$ ),  $\theta_{B,hkl}$  l'angle entre la famille de plans et le faisceau d'électrons incident,  $\lambda$  la longueur d'onde des électrons et  $n \in \mathbb{N}$ , l'ordre de la diffraction. Une succession de lentilles magnétiques permettent de faire converger les faisceaux diffractés dans le plan de Fourier, formant ainsi une figure de diffraction, et l'image de la microstructure dans le plan image. Ainsi, chaque nœud d'indice ( $hkl$ ) dans l'espace réciproque correspond à une famille de plans ( $hkl$ ) dans l'espace réel.

De façon équivalente à la loi de Bragg, toutes les familles de plans dans l'espace réciproque interceptées par la sphère d'Ewald se trouvent dans les conditions exactes de Bragg. Le vecteur de diffraction est noté  $\mathbf{g}$ , un nœud d'indice ( $hkl$ ) est noté P sur la Figure 2.12 (a) [43,51]. Dans les conditions exactes de Bragg, le faisceau incident est fortement diffracté. Si on s'écarte des conditions exactes de Bragg, alors la diffraction diminue : c'est le relâchement des conditions de diffraction. L'écart à l'angle de Bragg est noté  $s_g$  et est donné par la relation  $\mathbf{k} = \mathbf{g} + \mathbf{s}_g$ , avec  $\mathbf{k}$  le vecteur de diffraction en conditions de Bragg, et  $\mathbf{g}$  le vecteur de diffraction réel. La tâche de diffraction analysée est alors désignée par  $g_{hkl}$ .

Pour se placer dans ces différentes conditions de diffraction, on utilise les lignes de Kikuchi, qui sont engendrées par la diffusion des électrons de façon incohérente dans toutes les directions dans l'échantillon [50]. La position des lignes et l'intensité des taches diffractées correspondantes sont également représentées sur la Figure 2.12.

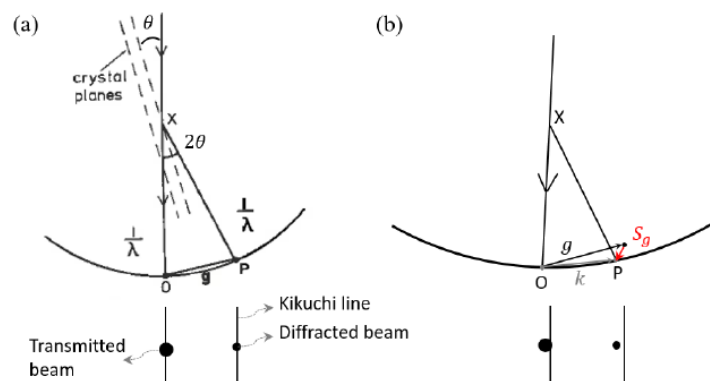


Figure 2.12 Schéma de la construction de la sphère d'Ewald a) en condition de Bragg, et b) avec un relâchement des conditions de diffraction : l'écart à l'angle de Bragg est noté  $s_g$  et est représenté en rouge. La position des lignes de Kikuchi correspondantes est représentée. D'après [43].

Trois conditions de diffractions permettent alors d'imager les défauts du cristal (Figure 2.13 [51]) :

**Condition deux-ondes dynamique ( $s_g=0$ )** : La loi de Bragg est respectée et le faisceau incident est fortement diffracté. L'intensité du faisceau transmis est donc faible et il est difficile d'identifier les défauts dans cette condition. (Figure 2.13 a))

**Condition cinématique à deux ondes ( $s_g>0$ )** : l'échantillon est incliné de façon à s'éloigner de l'angle de Bragg et diminuer l'intensité du faisceau diffracté (Figure 2.13 b). Les lignes de Kikuchi sont placées au-delà de la tache de diffraction  $g_{hkl}$ . Dans ces conditions, la proportion de faisceau incident diffracté est plus faible. Seules les zones du cristal distordues par des dislocations sont en condition de diffraction. Il est alors possible de visualiser les défauts en champ clair ou en champ sombre en sélectionnant respectivement les taches transmises ou les taches diffractées. Cependant, le contraste obtenu reste fort étant donné que le champ de déformation d'une dislocation s'étend à plusieurs plans atomiques voisins.

**Condition de faisceau faible à deux-ondes ( $s_g \gg 0$ )** : En inclinant davantage l'échantillon, les plans d'ordre supérieurs  $ng$  ( $3g$  sur la Figure 2.13c)) interceptent la sphère d'Ewald. Cette méthode consiste à d'une part, éloigner des conditions de Bragg les plans de la matrice et les plans faiblement distordus, et d'autre part, à rapprocher des conditions de Bragg les plans très distordus, proches des dislocations. Les intensités obtenues sont très faibles, mais le rapport d'intensité entre les plans très distordus et ceux de la matrice est suffisant pour que les défauts soient observables. Les boucles de dislocation présentent alors un contraste très fin.

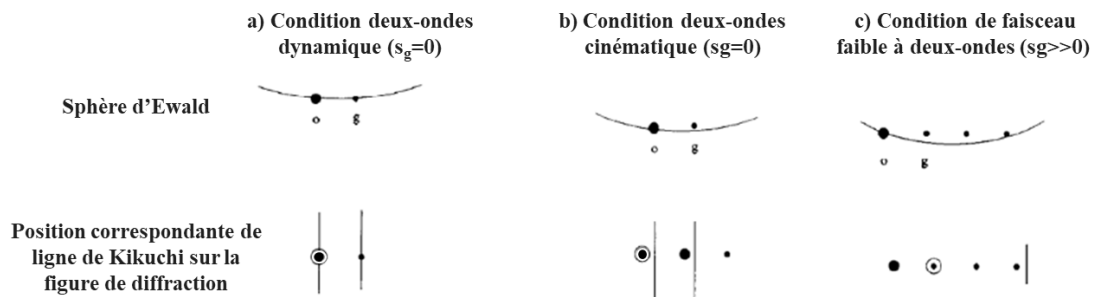


Figure 2.13 Schéma des différentes conditions de diffraction permettant d'analyser les défauts d'un cristal. La tache entourée représente le diaphragme positionné dans le plan de Fourier pour sélectionner les différentes taches de diffraction. D'après [76].

Cet écart à la loi de Bragg engendre une modification de l'intensité du faisceau diffracté et donne lieu à un contraste de diffraction visible sur l'image.

### 2.2.1.2 La convention FS/RH

Pour définir l'orientation du vecteur de Burgers d'une boucle de dislocation, la direction de la dislocation  $\mathbf{u}$  doit être connue [51]. Lorsqu'une boucle est vue du dessus, dans l'axe du faisceau d'électrons du MET, nous choisissons de dessiner le sens de rotation de  $\mathbf{u}$  dans le sens horaire. Le vecteur de Burgers d'une dislocation coin est ensuite déterminé par la convention FS/RH (Finish-Start/Right-Hand). Dans une vue de coupe de la dislocation (Figure 2.14 b) c)), un circuit fermé est dessiné dans le cristal autour de la dislocation, dans le sens de rotation défini par la règle de la main droite : un circuit tournant dans le sens horaire est tracé autour de la ligne de dislocation dont la direction  $\mathbf{u}$  entre dans le plan de la figure (Figure 2.14a)). Ayant défini le sens de rotation de  $\mathbf{u}$  comme étant dans le sens horaire vu du dessus, le circuit est toujours dessiné sur la partie gauche de la boucle en vue de coupe (Figure 2.14 b) et c)).

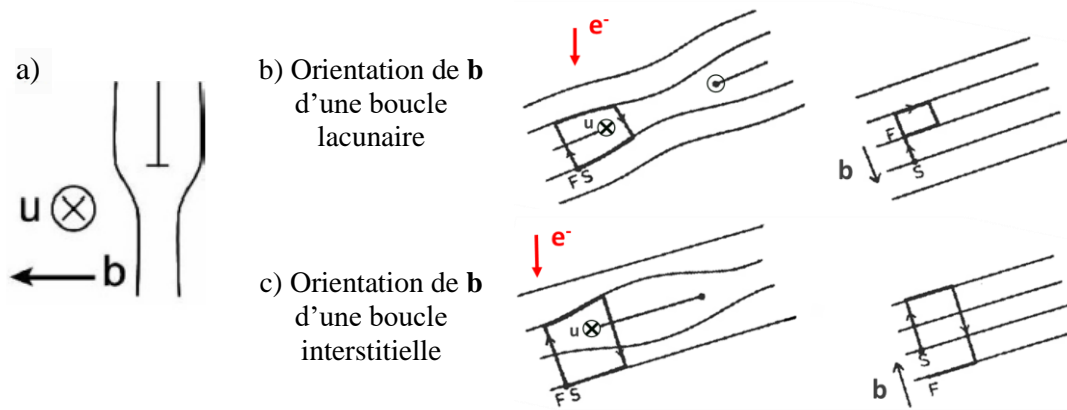


Figure 2.14 a) schéma d'une vue de coupe d'une dislocation coin, dont la direction  $u$  est orientée comme entrant dans le plan de la figure, et dont l'orientation du vecteur de Burgers  $b$  est défini dans la convention FS/RH. b) Application au cas d'une boucle lacunaire et c) d'une boucle interstitielle. D'après [51].

### 2.2.1.3 Détermination de la nature d'une boucle

Dans cette étude, nous déterminons uniquement la nature des boucles formées dans les alliages Fe-Ni de structure CFC, c'est-à-dire si elles sont interstitielles ou lacunaires. Dans les échantillons ferritiques de structure CC, la nature des boucles n'est pas déterminée par MET (§4.2.1.1 et §4.4.2).

Nous rappelons que dans cette structure, six familles de boucles parfaites  $b=a/2\langle 110 \rangle$  et quatre familles de boucles de Frank  $b=a/3\langle 111 \rangle$  peuvent se former (paragraphe 1.1.3.2, p19). Pour connaître leur nature, nous utilisons l'analyse de contraste de diffraction avec le protocole suivant, qui est développé par la suite :

(1) Détermination du vecteur de Burgers  $b$  de la boucle

(2) Détermination du signe de  $b$  en examinant le contraste interne ou externe de la boucle en condition  $\pm g$

(3) Détermination de la nature de la boucle avec le signe du produit scalaire  $b \cdot n$

Pour les boucles de Frank (boucles coin) : Détermination du sens de  $b$ , c'est-à-dire s'il est orienté vers le haut ou vers le bas du cristal.

Pour les boucles parfaites (boucles mixtes vis-coin) : Détermination de la boucle de Frank dont elles sont issues pour appliquer le même critère que les boucles de Frank (condition *Safe*), ou bien détermination du plan de la boucle (condition *Unsafe*).

(1) **Le vecteur de Burgers  $b$**  est déterminé à l'aide du critère d'invisibilité [199], selon lequel une boucle a un contraste résiduel ou nul si la condition  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$  est vérifiée. Par une combinaison de vecteurs de diffraction  $\mathbf{g}$ , le vecteur de Burgers est déterminé sans ambiguïté. D'après Loretto et Smallman [51], si le produit scalaire  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$  pour une boucle de Frank est un multiple de 3, alors la dislocation est visible et la faute d'empilement est invisible. Un exemple de tableau résumant les conditions de visibilité des boucles de Frank est reporté sur la Figure 2.15.

Axe de zone		(101)			(011)		
		$g$ [hkl]	[1-1-1]	[11-1]	[020]	[1-11]	[200]
$\pm \frac{a}{2}$	$b$ [hkl]	[110]	I	V	V	I	V
		[1-10]	V	I	V	V	V
		[011]	V	I	V	I	I
		[01-1]	I	V	V	V	I
		[101]	I	I	I	V	V
		[10-1]	V	V	I	I	V
$\pm \frac{a}{3}$		[111]	V	V	V	V	V
		[1-11]	V	V	V	V, fi	V
		[11-1]	V	V, fi	V	V	V
		[-111]	V, fi	V	V	V	V

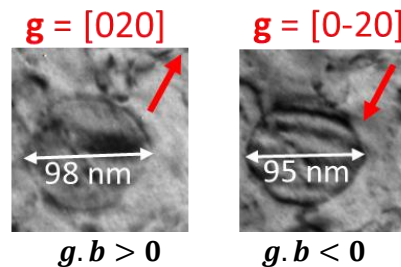
V = Visible  
I = Invisible  
fi = faute invisible

Figure 2.15 Tableau résumant les conditions de visibilité des boucles d'un cristal de structure CFC selon cinq vecteurs de diffraction. Si le contraste d'une boucle correspond à la séquence IVVIV avec les  $g$  explorés dans l'ordre du tableau, sont vecteur de Burgers est  $b = \pm a/2[110]$ .

(2) Le sens de  $b$  est déterminé grâce à l'inversion de contraste d'une boucle lorsqu'elle est imagée avec deux vecteurs de diffraction de signe opposé :

- La boucle a un contraste externe si  $g \cdot b \cdot s_g > 0$ .
- La boucle a un contraste interne si  $g \cdot b \cdot s_g < 0$ .

Si la boucle est analysée en conditions deux-ondes avec  $s_g > 0$ , alors le signe de  $b$  est déduit du signe de  $g$ , connu grâce à l'orientation du cristal et des cartes de Kikuchi. Par exemple, si à l'étape (1) le vecteur de Burgers identifié est  $b = \pm a/3[111]$ , et que la boucle a un contraste externe et interne lorsqu'elle est imagée respectivement avec  $g = [020]$  et  $-g = [0-20]$ , alors  $b = +a/3[111]$ . Un contraste externe ou interne peut être identifié visuellement, ou bien vérifié en mesurant le diamètre de la boucle :  $D_{boucle}^{ext} > D_{boucle}^{int}$ .



(3) La nature de la boucle est donnée par le signe du produit scalaire  $b \cdot n$  :

- La boucle est lacunaire si  $b \cdot n < 0$ .
- Elle est interstitielle si  $b \cdot n > 0$ .

Deux cas de figures sont à distinguer :

Pour les boucles de Frank (boucle coin  $b \cdot u = 0$ , où  $u$  est le vecteur de la ligne de dislocation) Figure 2.16 (a) : le vecteur de Burgers est perpendiculaire au plan de la boucle. La normale  $n$  étant orientée vers le haut du cristal dans la convention FS/RH, il suffit de représenter le vecteur de Burgers de la boucle sur une projection stéréographique pour vérifier s'il pointe vers le haut ( $b \cdot n > 0$ ) ou vers le bas ( $b \cdot n < 0$ ) du cristal.

Pour les boucles parfaites (boucle mixte vis-coin) : la boucle peut tourner dans son cylindre de glissement (Paragraphe 1.1.3.1, p19) et peut présenter une composante de cisaillement ( $b \cdot u \neq 0$ ). Dans ce cas, le plan de la boucle est inconnu, et le sens de  $b$  peut évoluer en fonction de l'inclinaison de la boucle. Ceci est illustré sur la Figure 2.16 [43], qui illustre l'évolution du contraste de trois boucles interstitielles en fonction de leur inclinaison. Lorsque la boucle dépasse sa position sur chant (entre (b) et (c)),  $n$  ( $n_{loop}$  sur la figure) change de sens pour rester orientée vers le haut. La nature de la boucle est interstitielle quel que soit son inclinaison ( $b \cdot n > 0$ ) et donc le sens du vecteur de Burgers est inversé.

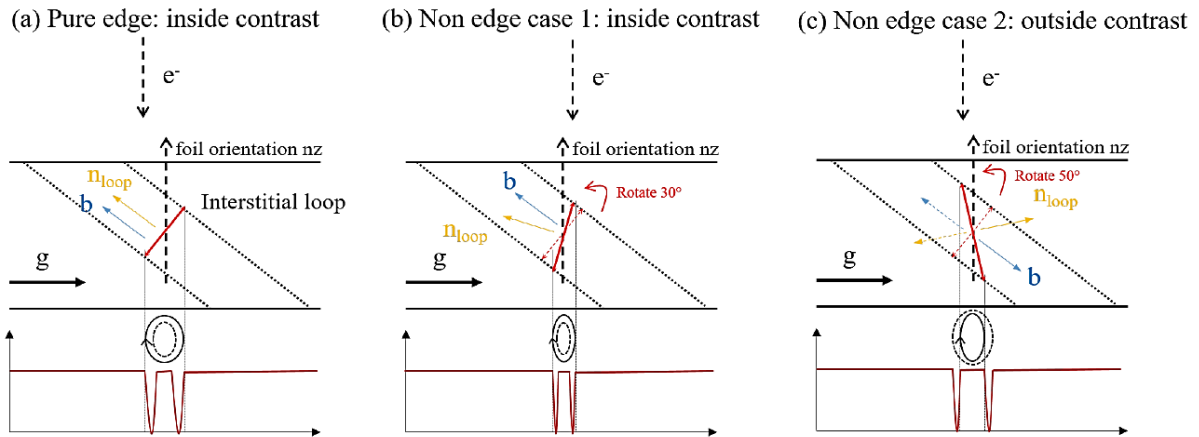


Figure 2.16 Schéma de l'évolution du contraste d'une boucle interstitielle (trait rouge) en fonction de son inclinaison. Le rond plein illustre la position réelle, de la boucle, le rond pointillé illustre la position du contraste de la boucle dont l'intensité est représentée par la courbe rouge). D'après [43,76,200]

Deux méthodes sont alors envisageables pour poursuivre la détermination de la nature de la boucle. Leur choix dépend des conditions nommées *Safe* et *Unsafe*. Ces conditions ont été définies dans un premier temps dans les matériaux de structure CC [76,201] puis dans les matériaux de structure CFC [43,71].

- Dans la condition *Safe*, on est sûr que la boucle parfaite n'a pas subi d'inversion de sens comme cela est décrit sur la Figure 2.16 b) et c). Les boucles de Frank dont elle peut être issue sont toutes orientées dans le même sens. L'orientation de  $\mathbf{b}$  sur une projection stéréographique suffit donc à déterminer la nature de la boucle.
- Dans la condition *Unsafe*, les boucles de Frank dont la boucle parfaite est issue ne sont pas toutes orientées dans le même sens. L'orientation de  $\mathbf{b}$  a pu être inversée par rotation de la boucle et il faut alors explicitement déterminer son plan d'habitat.

Il est possible de définir des domaines angulaires dans lesquels les conditions d'analyses sont *Safe* et *Unsafe*. En effet, les boucles parfaites étant issues du défautage des boucles de Frank dans les métaux CFC (§1.1.3.2, p19), leur rotation est bornée par les plans des boucles de Frank dont elles peuvent être issue. Le domaine angulaire décrit est schématisé sur la Figure 2.17 a) : une boucle parfaite  $\mathbf{b}=a/2[110]$  qui aurait la même orientation qu'une boucle coin est schématisée en vert. Elle peut être issue du défautage de la boucle de Frank 1 (bleu) ou de la boucle de Frank 2 (rouge). Le domaine angulaire décrit est de  $\pm 35^\circ$ , et il correspond à l'angle entre les vecteurs de Burgers  $1/3\langle 111 \rangle$  et  $1/2\langle 110 \rangle$ . À partir de cette disposition particulière, on voit que les boucles de Frank 1 et 2 forment un angle de  $55^\circ$  avec l'axe de zone  $z$ . Si le vecteur de Burgers est désaligné avec un angle  $\alpha = (\mathbf{b} \cdot \mathbf{z}) < 55^\circ$ , aucune inversion de la boucle ne peut avoir lieu dans le domaine angulaire, c'est une configuration *Safe* (Figure 2.17 b)). Si  $\alpha > 55^\circ$ , la boucle peut être issue de la boucle de Frank 1 (bleu) et passer sur chant lors de sa rotation, c'est une configuration *Unsafe* (Figure 2.17 c)).

Finalement, le critère majeur est l'angle entre le vecteur de Burgers de la boucle parfaite, et l'axe de zone proche du quel elle est analysée (orientation de la lame). La détermination complète d'une boucle de Frank et d'une boucle parfaite dans la condition *Unsafe* est détaillée au paragraphe 3.2.1.1, p90.

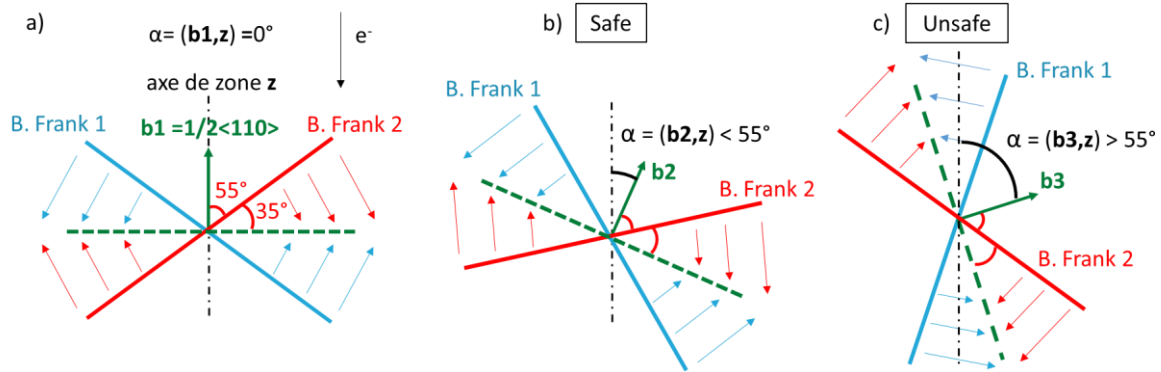


Figure 2.17 Représentation schématique d'une boucle parfaite  $\mathbf{b} = 1/2[110]$  (vert) lorsque  $\alpha < 55^\circ$  et  $\alpha > 55^\circ$ , et des deux plans des boucles de Frank (B. Frank 1 (bleu) et B. Frank 2 (rouge)) dont elle peut être issue. La boucle parfaite en vert est représentée en pointillés car elle peut se trouver dans le domaine angulaire délimité par les plans des boucles de Frank 1 et 2. Le cas  $\alpha = 0^\circ$  est illustré pour faire apparaître les angles formés par les boucles de Frank avec une boucle coin qui aurait le même vecteur de Burgers qu'une boucle parfaite.

#### 2.2.1.4 Mesure d'épaisseur des lames minces

Pour mesurer l'épaisseur des lames, nous utilisons la diffraction des électrons en faisceau convergent (CBED) [50]. La méthode de mesure employée est décrite pour la première fois par Kelly *et al* [202] et est également détaillée par Williams et Carter [50]. Elle repose sur la relation existant entre la distance des franges d'égalité d'épaisseur et la distance d'extinction  $\xi_g$  du matériau [50], avec un vecteur de diffraction  $\mathbf{g}$ . Elle permet de mesurer des épaisseurs comprises entre 50 et 200 nm avec une incertitude inférieure à 10% [43]. Pour l'appliquer, nous utilisons la programmation effectuée par K. Ma [203] de la méthode de Kelly *et al* [202]. Ce programme utilise en données d'entrée la distance entre la tâche transmise et la tâche diffractée d'indice  $\mathbf{g}$ , et l'espacement entre les franges sombres de la tâche diffractée (Figure 2.18).

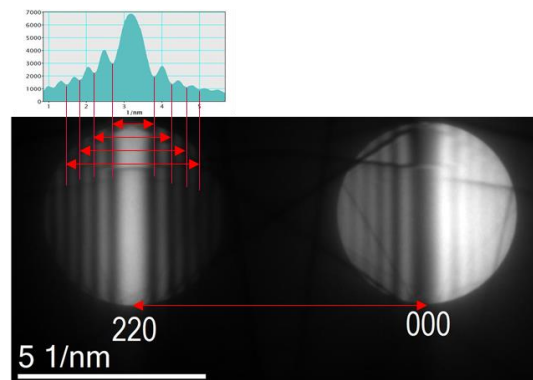


Figure 2.18 Image du cliché de diffraction des électrons en faisceau convergent dans une lame mince électropolie de Fe-40Ni. La réflexion  $\mathbf{g} = [220]$  est utilisée pour mesurer l'espacement des franges d'égalité d'épaisseur.

#### 2.2.1.5 Distribution en taille et densité

Le nombre et la distribution en taille des boucles de dislocations et des précipités sont déterminés manuellement à l'aide du logiciel ImageJ. L'outil de mesure est calibré sur les échelles de chaque image. Le diamètre des boucles est mesuré avec leur plus grande dimension projetée sur les images MET. La densité d'objets détectés dans les échantillons analysés par MET est calculée par l'expression (2.1) :



$$\rho = \frac{\text{nombre d'objets}}{\text{Aire de la zone} \times \text{Épaisseur de la zone}} \quad (2.1)$$

L'épaisseur est mesurée par CBED (§ 2.2.1.4).

## 2.2.2 Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDS)

### 2.2.2.1 Principe de fonctionnement

Lorsqu'un électron accéléré à plusieurs kV entre en collision avec un atome métallique, il peut l'ioniser en éjectant un de ses électrons de cœur. Les électrons situés sur les couches périphériques de plus haute énergie se déséxcitent pour combler la position vacante en émettant un rayonnement de longueur d'onde  $\lambda = hc/E$  (h constante de Planck, c la célérité de la lumière et E l'énergie perdue lors de la déséxcitation de l'électron). Les atomes ayant des niveaux d'énergie qui leur sont propre, la longueur d'onde émise est caractéristique de l'espèce chimique ionisée. La spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie repose sur ce principe pour faire de l'identification chimique.

Le photon X est capté par un détecteur qui transmet une impulsion électrique d'intensité proportionnelle à l'énergie du photon. Le dispositif est équipé d'un discriminateur qui sépare les impulsions par niveaux d'énergie et permet d'obtenir un spectre d'énergie (spectre EDS). Chaque pic de ce spectre correspond à une ou plusieurs espèces chimiques. Leur intensité est proportionnelle au nombre de photons qui y sont comptés, et donc à la concentration de l'espèce dans l'échantillon analysé.

### 2.2.2.2 Choix de la méthode d'analyse

Le programme utilisé pour acquérir et traiter les spectre EDS est Esprit 2.0. Ce logiciel permet notamment de déconvoluer les pics à partir de la hauteur relative des différents pics d'une même espèce chimique.

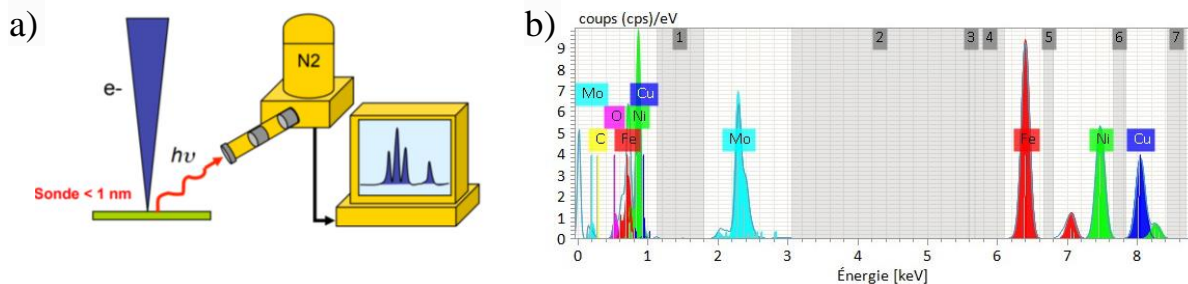


Figure 2.19 Schéma du dispositif de l'analyse EDS. La source électronique peut être celle d'un MET ou bien d'un MEB. La géométrie du détecteur varie en fonction des microscopes. D'après [204]. b) Exemple de spectre EDS obtenu dans un échantillon de Fe-Ni. Le Mo le Cu et les autres espèces déconvoluées proviennent des pièces polaires du microscope et du support de l'échantillon, le bruit de fond est ajusté par les zones grisées.

Le mode d'analyse utilisé dans cette étude est le mode « cartographie », qui permet d'obtenir un spectre pour chaque pixel d'une image STEM, puis pixel après pixel, de reconstruire une cartographie chimique en deux dimensions. Les analyses EDS ont été menées dans trois microscopes différents : le MET Thermofischer Talos (ETH Zurich), le MET Thermofischer Titan corrigé des aberrations sphériques (Ecole Centrale de Paris, ECP), et MET Jeol NeoARM (SRMA LA2M). Ces trois microscopes sont équipés de sources FEG qui permettent d'obtenir un nombre de coups important sur les détecteurs, une bonne statistique et d'atteindre une taille de sonde de l'ordre de 1 nm<sup>2</sup>. La résolution des cartographies est généralement réglée pour obtenir 1 pixel = 1 nm<sup>2</sup>.

### 2.2.2.3 Traitement des données

La quantification chimique est obtenue par la méthode de Cliff-Lorimer [50], qui relie les rapports d'intensité des pics aux concentration par un facteur k, dépendant des paramètres du microscope et du numéro atomique des espèces analysées. L'expression correspondante est :

$$\frac{I_{Fe}}{I_{Ni}} = k_{FeNi} \frac{C_{Fe}}{C_{Ni}}. \quad (2.2)$$

Dans un alliage binaire,

$$C_{Fe} + C_{Ni} = 100 \text{ at. \%} \quad (2.3)$$

Le système à deux équations et deux inconnues peut être résolu pour déterminer  $C_{Ni}$  et  $C_{Fe}$ . Les facteurs k sont à calibrer sur un témoin dont la composition est connue, ou bien ils sont fixés par les valeurs théoriques du logiciel Esprit lorsqu'aucun témoin n'est disponible.

Nous calculons les erreurs de mesure selon la méthode préconisée par Williams et Carter [50]. Les pics étant des Gaussiennes, et seule l'intensité des pics  $K_{\alpha 1}$  étant considérée dans la quantification, l'écart type standard peut s'exprimer  $\sigma_{I_{Ni}} = \sqrt{N_{Ni}}$ , avec  $N_{Ni}$  le nombre de coups intégrés dans le pic  $K_{\alpha 1}^{Ni}$ . Pour estimer l'erreur de mesure globale obtenue par l'expression de Cliff-Lorimer (2.2), les erreurs de chaque terme doivent être sommées en quadrature avec l'expression suivante :

$$\left( \frac{\sigma_c}{C_{Fe}/C_{Ni}} \right) = \sqrt{\left( \frac{\sigma_{k_{FeNi}}}{k_{FeNi}} \right)^2 + \left( \frac{\sigma_{I_{Fe}}}{I_{Fe}} \right)^2 + \left( \frac{\sigma_{I_{Ni}}}{I_{Ni}} \right)^2}. \quad (2.4)$$

Pour mesurer  $\sigma_{k_{FeNi}}$  il est préconisé de mesurer les k-facteurs de 30 spectres avec des pics intégrant environ 200 000 coups, puis d'en extraire une erreur  $\sigma_{k_{FeNi}}$  par un test de Student [50]. Dans notre étude, les témoins sont des zones non irradiées, dont les concentrations sont considérées égales aux concentrations nominales des alliages. En plus de cette hypothèse, les zones témoins ne sont pas systématiquement analysables (par exemple une lame électropolie irradiée sur toute sa surface). Nous fixons donc la valeur de  $\sigma_{k_{FeNi}}/k_{FeNi}$  à 1%, la valeur obtenue dans la référence [50], et nous considérons que nous sous-estimons cette erreur. L'erreur de mesure est donc donnée par l'expression suivante :

$$\left( \frac{\sigma_c}{C_{Fe}/C_{Ni}} \right) = \sqrt{(0,01)^2 + \left( \frac{\sigma_{I_{Fe}}}{I_{Fe}} \right)^2 + \left( \frac{\sigma_{I_{Ni}}}{I_{Ni}} \right)^2}. \quad (2.5)$$

### 2.2.2.4 Protocole d'analyse des boucles de dislocations

Dans cette étude, afin d'obtenir une analyse chimique des boucles, corrélée à leur image électronique (STEM-BF), le cristal doit être orienté de façon à (1) mettre en contraste les boucles à analyser et (2) à les orienter sur chant, de façon à minimiser la contribution de la matrice dans leur analyse. Pour être comparés entre elles, (3) les boucles analysées doivent avoir des tailles similaires et se situer dans des zones d'épaisseur voisines.

## 2.2.3 Sonde Atomique Tomographique (SAT)

### 2.2.3.1 Principe de fonctionnement

L'analyse par sonde atomique tomographique consiste à ioniser et évaporer les atomes d'un échantillon pour en obtenir une cartographie chimique en trois dimensions. C'est une méthode

destructive. Nous présentons son principe de fonctionnement à partir des ouvrages de référence suivants [197,198,205] ainsi que les travaux de thèse de Mouton *et al* [163].

### 2.2.3.1.1 L'effet de champ

L'ionisation et l'évaporation d'un atome d'un métal nécessite un champ électrique de l'ordre de quelques dizaines de V/nm. Pour atteindre un tel champ, un potentiel continu  $V$  est appliqué à un échantillon préparé sous forme de pointe, ayant à son extrémité un rayon de courbure  $R$  inférieur à 50 nm. L'intensité du champ généré  $E$  a pour expression :

$$E = \frac{V}{\beta R} \quad (2.6)$$

avec  $\beta$  un facteur géométrique permettant d'approximer l'extrémité de la pointe par une demi-sphère. Il est généralement compris entre 3 et 8.

Avec une telle géométrie, l'application d'un potentiel de quelques kilovolts suffit pour atteindre un champ inférieur à la dizaine de kilovolts (Si  $V = 5$  kV,  $\beta = 4$  et  $R = 50$  nm, alors  $E = 25$  V/nm). Le champ à partir duquel un atome est ionisé est le champ d'évaporation  $E_e$ . Sa valeur dépend de l'intensité des liaisons atomique dans l'échantillon, autrement dit de la nature de l'atome et de son environnement. Une fois évaporés, les ions sont accélérés par le potentiel continu et atteignent un détecteur sensible en position, qui permet de déduire la position que les ions occupaient dans la pointe.

### 2.2.3.1.2 Spectrométrie de masse à temps de vol

Pour connaître la nature des ions évaporés, le temps de vol entre la surface de la pointe et le détecteur est mesuré. Il est donc nécessaire de connaître le temps auquel les atomes sont évaporés, et le temps auquel ils atteignent le détecteur. Pour cela, l'évaporation doit se faire de manière contrôlée. On applique donc une tension continue juste inférieure à la tension qui permet l'évaporation, à laquelle on superpose des impulsions électriques ou des impulsions laser ultra brèves. Le dépassement du champ d'évaporation par ces deux techniques est illustré sur la Figure 2.20 [207].

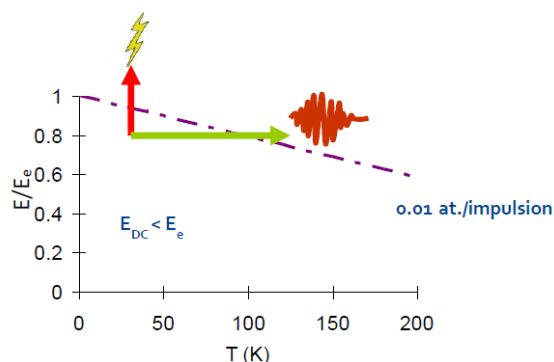


Figure 2.20 Evolution du champ appliqué à la pointe par l'action d'une impulsion de potentiel (flèche rouge) et de la température de la pointe par l'impulsion laser (flèche verte). La ligne violette schématise l'évolution du champ d'évaporation de la pointe  $E_e$  en fonction de la température, d'après [207].

Ces deux modes d'évaporation contrôlée sont également appelés le mode électrique et le mode laser. Lorsque les atomes ionisés s'évaporent, leur énergie potentielle est convertie en énergie cinétique. L'égalité suivante est obtenue :

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

$m$  est la masse de l'ion,  $n$  sa charge,  $e$  la charge élémentaire,  $V$  le potentiel appliqué et  $v$  la vitesse de l'ion, qui peut également s'exprimer en fonction du temps de vol  $t_v$  :

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

avec D la distance entre la pointe et le détecteur. On exprime alors le rapport  $m/n$  en fonction du temps de vol de l'ion par l'expression suivante :

$$\frac{m}{n} = \frac{2eVt_v^2}{D^2}.$$

À l'issue d'une expérience, un spectre de masse  $m/n$  des atomes de la pointe est obtenu. Un exemple de spectre de masse obtenu dans un échantillon de Fe-Ni est représenté sur la Figure 2.21.

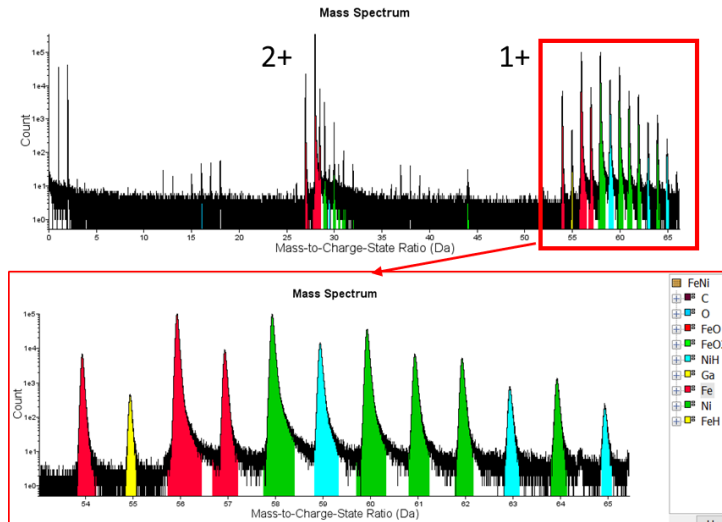


Figure 2.21 Exemple de spectre de masse d'un échantillon de Fe-Ni. Les pics obtenus correspondent aux différents isotopes des espèces chimiques détectées pendant l'analyse de la pointe de SAT. Une portion du spectre de masse est agrandie dans l'encadré rouge.

Chaque espèce analysée correspond sur le spectre à un ensemble de pics de ses différents isotopes. Le nombre d'ions de chaque espèce est obtenu en intégrant ses pics (Figure 2.21). La composition est ensuite calculée en divisant ce nombre par le nombre total d'ions analysés. **Pour uniformiser les appellations de la fraction atomique dans la suite du manuscrit, nous désignons la composition par le terme 'concentration'.**

Pour évaluer l'erreur de mesure sur la concentration nous utilisons une incertitude d'échantillonnage statistique dont l'expression est la suivante [3,197] :

$$\Delta C = 2 \times \sqrt{\frac{C(1-C)}{N}}, \quad (2.7)$$

avec N, le nombre d'ions détectés. D'autres atomes introduits pendant la préparation d'échantillons ou bien provenant du vide résiduel de la chambre d'analyse sont présents sur le spectre de masse. Ceci justifie également le maintien de la chambre d'analyse sous ultra-vide. Des ions moléculaires peuvent également se former ( $MH^+$ ). Les ions peuvent être détectés avec une charge 1+, 2+, et plus rarement 3+. Les ions 1+ sont favorisés par le mode laser et les ions 2+ sont favorisés par le mode électrique en raison de la différence de champ continu appliqué aux pointes.

Finalement le principe de fonctionnement de la SAT peut être résumé sur le schéma de la Figure 2.22 [206] :

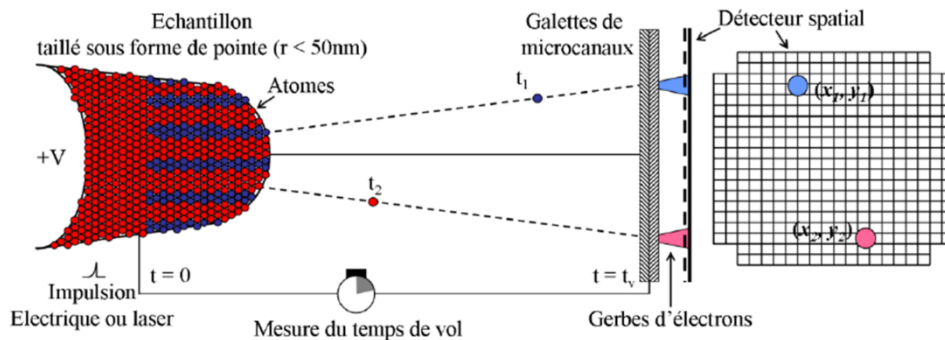


Figure 2.22 Schéma du principe de fonctionnement de la SAT, d'après [206].

### 2.2.3.1.3 Algorithme de reconstruction

Pour reproduire la géométrie de la pointe et déterminer la position des atomes en 3D, un algorithme de reconstruction est utilisé [206]. Celui-ci fait appel à une loi de projection inverse qui permet de calculer la position de l'atome à la surface de la pointe, à partir de ses coordonnées (X, Y) sur le détecteur. Le grandissement de l'image de la pointe est calculé par l'expression :

$$G = \frac{L}{(m + 1)R} \quad (2.8)$$

Ce grandissement dépend du rayon de courbure de la pointe  $R$ , de sa distance par rapport au détecteur  $L$ , et d'un paramètre géométrique  $m$ . Ce dernier prend en compte la projection d'un atome de la pointe sur le détecteur, ainsi que les trajectoires des ions en fonction de leur position à la surface de la pointe. Pour connaître la profondeur des atomes dans la pointe, l'algorithme calcule un incrément en profondeur  $dz$  à partir du nombre d'atomes détectés, du volume atomique moyen du matériau  $\Omega$ , et de l'efficacité de détection  $\eta$  de l'appareil utilisé :

$$dz = \frac{\Omega}{\eta S} \quad (2.9)$$

avec  $S$  la surface de la pointe analysée, également obtenue par une loi de projection inverse. L'efficacité de détection  $\eta$  est définie par la zone utile du détecteur d'ions et par l'éventuelle présence d'un dispositif de correction de temps de vol des ions, nommé réflectron [198]. Dans le cas de la SAT LEAP4000XHR du CEA Saclay est de  $\eta = 0.42$ .

La résolution latérale des analyses de SAT est moins précise que la résolution selon l'axe (Oz) (dans la direction de l'évaporation) qui permet de distinguer les plans atomiques.

### 2.2.3.1.4 Méthodes de mesure de la concentration

Pour mesurer la concentration sur une boucle de dislocation, un précipité ou dans une zone de matrice, nous faisons appel à trois outils différents : les profils de concentration linéaires, les surfaces d'iso-concentration et les proxigrammes (*proximity-histogram*) [206].

Les profils linéaires sont tracés en interceptant un objet à quantifier avec une forme géométrique adaptée : un objet plan sera intercepté par un parallépipède, un objet sphérique sera intercepté par un cylindre. Le volume est subdivisé en tranches dans la direction du profil, puis la concentration dans chacune des subdivisions est calculée. Nous utiliserons des subdivisions de 1 nm d'épaisseur. Un profil linéaire est schématisé sur la Figure 2.23.

Les profils peuvent également être tracés dans des volumes plus importants pour mesurer l'évolution de la concentration dans la matrice.

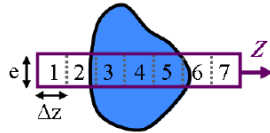


Figure 2.23 Schéma d'un profil linéaire orienté selon la direction Z, subdivisé en tranches d'épaisseur  $\Delta z = 1 \text{ nm}$ , d'après [206]

Les surfaces d'iso-concentration sont définies par un seuil de concentration d'un élément présent dans le volume analysé, ou de la somme de plusieurs éléments. Elles délimitent un volume à l'intérieur duquel la concentration est supérieure au seuil fixé. Contrairement aux concentrations en soluté que nous notons C, les seuils des surfaces d'iso-concentration seront notées S. Par exemple :  $S_{NiMnSi} = 15 \text{ at. \%}$  désigne une surface d'iso-concentration  $C_{Ni} + C_{Mn} + C_{Si} = 15 \text{ at. \%}$ . Ce seuillage permet notamment de séparer les zones de matrice, de l'ensemble des précipités d'un volume (Figure 2.24 (a) et (b) [197]).

Les proxigrammes sont des profils en trois dimensions, dont l'origine est une interface placée à l'aide d'une surface d'iso-concentration. Les concentrations sont calculées dans des couches d'épaisseur qui suivent la forme de la surface d'origine (Figure 2.24 (c) et (d) [197]). Nous utiliserons une épaisseur de couche de 0,35 nm d'épaisseur. Le nombre d'ions par couche n'étant pas constant, l'incertitude de mesure calculée avec l'expression (2.7) évolue en fonction de la distance à l'interface.

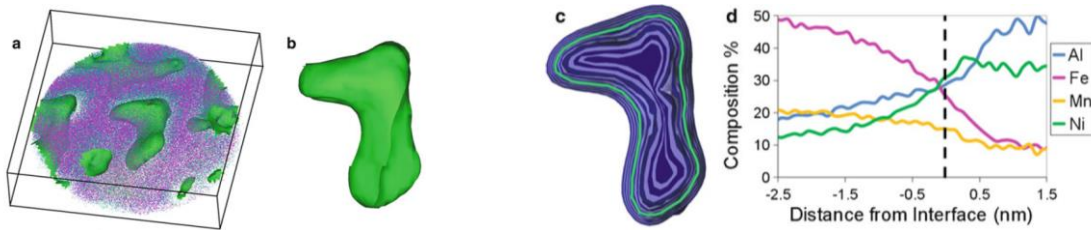


Figure 2.24 Tracé d'un proxigramme dans un échantillon de Fe-MnNiAl, (a) et (b) Surface d'iso-concentration  $S_{Ni} = 25 \text{ at. \%}$  ; (c) schéma des couches dans lesquelles la concentration est calculée ; (d) Profil de concentration obtenu : les valeurs positives représentent l'intérieur du précipité enrichi en Al et en Ni. D'après [197].

## 2.2.3.2 Artefacts de reconstruction et choix effectués pour l'étude

### 2.2.3.2.1 Evolution du rayon de courbure au cours de l'analyse.

Au cours de l'évaporation, le rayon de courbure de la pointe augmente. Une des méthodes pour estimer son évolution dans la reconstruction consiste à calculer sa valeur à partir de l'équation (2.6), et de l'évolution du champ électrique appliqué [206]. En mode électrique, cette approximation est raisonnable étant donné que le champ appliqué est proche du champ d'évaporation de la pointe. Cependant, en mode laser, le champ continu est très inférieur au champ d'évaporation. L'équation (2.6) sous-estime alors le rayon de courbure de la pointe.

Pour obtenir une reconstruction fidèle aux dimensions réelles de la pointe, nous choisissons de calibrer les paramètres de reconstruction à l'aide des cartes de distribution spatiale, orientées selon des directions cristallines connues [85,197]. Ces directions sont identifiées sur la projection de l'image de la pointe dans le plan du détecteur (Figure 2.25 a)).

Selon une direction  $\langle hkl \rangle$ , nous calibrons la valeur initiale du rayon de courbure, de façon à ce que la distance inter-planaire reconstruite  $d_{hkl}^{SAT}$  vérifie l'égalité suivante :

$$d_{hkl}^{SAT} = d_{hkl}^{théo} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.10)$$

avec  $a$  le paramètre de maille du matériau analysé et  $d_{hkl}^{théo}$  la distance inter-planaire théorique. Un exemple de calibration est reporté sur la Figure 2.25.

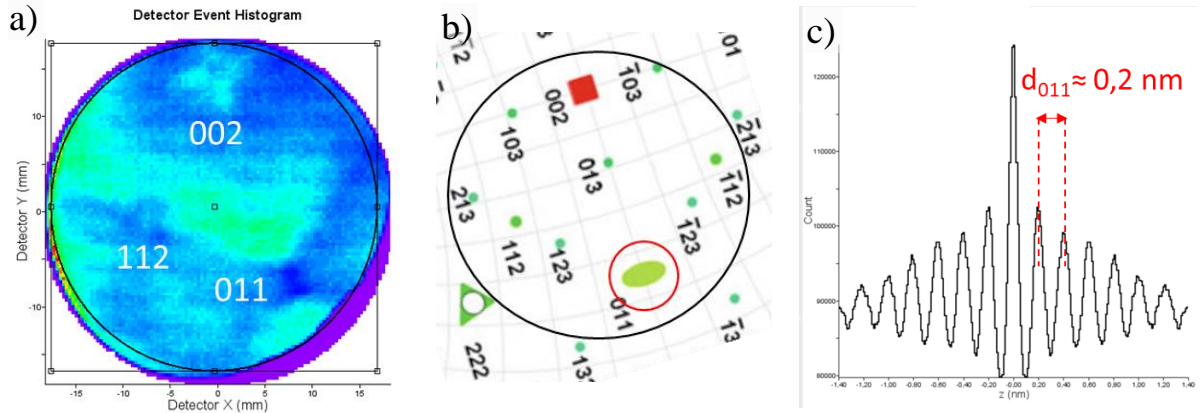


Figure 2.25 Exemple de calibration de la reconstruction selon la direction cristalline  $\langle 011 \rangle$  d'une pointe de SAT. a) Projection XY de la densité d'atomes détectés. b) Identification des pôles  $\langle 002 \rangle$ ,  $\langle 112 \rangle$  et  $\langle 011 \rangle$ , d'après [197]. c) Carte de distribution spatiale des atomes lorsque la direction  $\langle 011 \rangle$  est orientée selon Z et que le rayon de courbure initial est calibré ( $R=15\text{nm}$ ). Le matériau analysé est un alliage ferritique dont le paramètre de maille est environ  $a=0.287\text{ nm}$ ,  $d_{011}\approx 0,2\text{ nm}$

### 2.2.3.2.2 Recouvrement isotopique

Nous avons vu sur la Figure 2.21 que l'identification des atomes se fait en attribuant chaque pic du spectre de masse, à un des isotopes d'une espèce chimique. Lorsque deux espèces chimiques différentes ont le même rapport  $m/n$ , elles sont convoluées. C'est notamment le cas de des isotopes  $^{58}\text{Fe}^+$  et  $^{58}\text{Ni}^+$ . L'isotope  $^{58}\text{Ni}^+$  est l'isotope majoritaire du Ni et son abondance naturelle est d'environ 68,1%. L'isotope  $^{58}\text{Fe}^{2+}$  est un isotope minoritaire du Fe et son abondance naturelle est de 0.28%. Dans un alliage de Fe-40Ni homogène, si on attribue le pic situé à 58 Da au Ni, la quantité de Ni est légèrement surestimée. En revanche, dans un alliage dilué Fe-MnNiSi constitué à 97% de Fe, l'erreur de quantification du Ni devient trop importante si nous ne déconvoluons pas les pics.

#### 2.2.3.2.2.1 Fe-Ni concentrés

Nous déconvoluons les isotopes  $^{58}\text{Fe}^+$  et  $^{58}\text{Ni}^+$ , à partir des abondances naturelles de chaque espèce. Pour cela nous calculons le nombre théorique d'ions  $^{58}\text{Ni}^+$   $N_{Ni^+}^{58}$ , à partir du nombre d'ions d'isotope  $^{60}\text{Ni}^+$ ,  $N_{Ni^+}^{60}$ . Celui-ci est quantifié dans un pic qui n'est pas convolué avec les isotopes du Fe, ni avec les ions moléculaires  $\text{NiH}^+$ . Son abondance naturelle est d'environ 26,2%. Nous obtenons alors l'expression suivante :

$$N_{Ni^+}^{58} = \frac{68,1 \times N_{Ni^+}^{60}}{26,2} \quad (2.11)$$

Le nombre d'atomes de Fe intégrés dans le pic 58 est déduit à partir de la valeur de  $N_{Ni^+}^{58}$  et  $N_{tot}^{58}$  :

$$N_{Fe^+}^{58} = N_{tot}^{58} - N_{Ni^+}^{58} \quad (2.12)$$

Ce traitement est également appliqué au pic 29 des ions de charge 2+. Notons qu'avec cette méthode, toute erreur de quantification sur le pic 60 du Ni est propagée à la quantification de l'isotope  $^{58}\text{Ni}^+$ . Le

pic choisi comme référence doit donc contenir un nombre d'ions statistiquement représentatif des abondances naturelles.

**Dans la suite de cette étude, la déconvolution des pics 58 et 29 sera systématiquement effectuée dans les alliages de Fe-Ni concentrés.** De plus les pics correspondant aux ions moléculaires  $\text{NiH}^+$  seront pris en compte dans la concentration de Ni.

#### 2.2.3.2.2.2 Fe-MnNiSi dilués

Dans les alliages Fe-MnNiSi les concentrations de Ni mesurées dans la matrice sont d'environ 1 at.%, et dans les zones les plus enrichies (sous irradiation), elles atteignent 60 at.% (§ 4.2, p 167). En revanche, les volumes analysés sont très différents : les zones enrichies sont analysées dans des volumes contenant environ  $10^3$  ions, alors que les zones de matrices comprennent  $10^6$  ions. Le calcul des abondances naturelles dans les petits volumes conduit à d'importantes erreurs statistiques.

**Dans la suite de cette étude, la déconvolution ne sera donc pas appliquée dans les zones enrichies du Fe-MnNiSi.**

Pour justifier ce choix, nous avons comparé les concentrations mesurées dans des volumes de matériau enrichis en solutés par deux méthodes :

- La première consiste à attribuer les pics à 29Da et 58Da au Ni, et à n'effectuer aucune déconvolution.
- La seconde [208], consiste à prendre en compte toutes les convolutions pouvant avoir lieu entre le Fe, le Mn, le Ni et le Si, ainsi que chacun de leurs ions  $\text{MH}^+$ ,  $\text{MH}_2^+$ ,  $\text{MH}_2^+$ , et  $\text{MH}_2^{2+}$ . Chaque pic du spectre de masse est exprimé par une combinaison linéaire de tous les isotopes qu'il peut intégrer et de leur abondance naturelle. Puis, une solution de ce système au sens des moindres carrés donne la contribution des isotopes dans chaque pic. Cette méthode permet non seulement de prendre en compte les convolutions multiples, mais également de limiter l'erreur statistique en comptabilisant un plus grand nombre d'ions.

Les résultats de cette analyse comparative sont présentés dans le Tableau 2-5 et montrent que l'absence de déconvolution n'engendre pas d'erreur significative dans les zones enrichies en soluté du Fe-MnNiSi.

*Tableau 2-5 Etude comparative d'un volume de Fe-MnNiSi enrichi en soluté déconvolué et non déconvolué.*

Concentration (at.%)	Fe	Si	Mn	Ni
Non déconvolué	$6,28^* \pm 0,06^{**}$	$27,02 \pm 0,11$	$9,10 \pm 0,71$	$57,22 \pm 0,12$
Déconvolué	$6,28 \pm 0,06$	$27,25 \pm 0,11$	$9,13 \pm 0,72$	$57,33 \pm 0,12$
Erreur rel. (%)	0,12%	0,8%	0,3%	0,2%

\*Les concentrations sont données avec deux chiffres après la virgule afin de montrer les différences de concentrations obtenues. \*\*Les incertitudes correspondent aux incertitudes d'échantillonnage statistique (2.7).

#### 2.2.3.2.3 Effets de loupe ou effet de mélange

Lorsqu'un précipité d'une phase secondaire est analysé, son champ d'évaporation peut être inférieur ou supérieur à celui de la matrice. On assiste alors à l'évaporation préférentielle des atomes de plus bas champ, et à la rétention préférentielle des atomes de plus haut champ [197]. Ceci peut localement modifier le rayon de courbure, et donc affecter le grandissement des précipités. Ce phénomène est dénommé l'effet de grandissement local [209] (ou l'effet de loupe), et est illustré sur la Figure 2.26 [197].



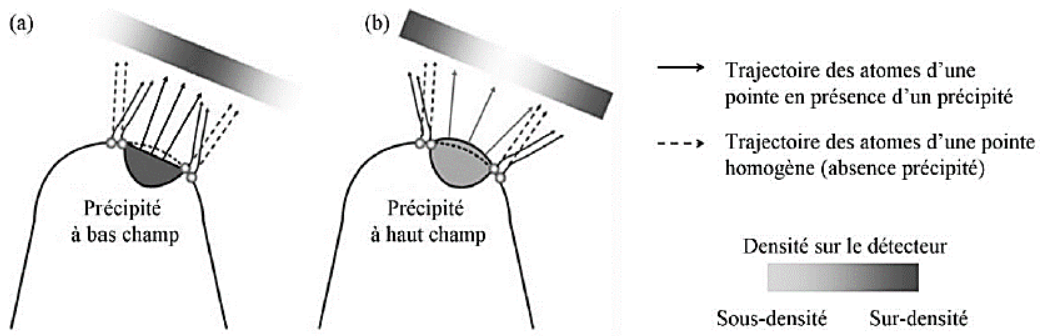


Figure 2.26 Illustration des trajectoires ioniques (a) lors de l'évaporation d'un précipité à bas champ, (b) et d'un précipité à haut champ. Les densités atomiques détectées sont également représentées schématiquement. D'après [197].

Dans le cas d'un précipité à bas champ, l'effet de grandissement local peut donner lieu à deux artefacts [206] :

- L'effet de focalisation des trajectoires ioniques des atomes du précipité : Lorsque les trajectoires des ions du précipité sont focalisées sur le détecteur, cela donne lieu après reconstruction à une compression des précipités dans le plan perpendiculaire à la direction d'évaporation. Par conséquent, une surdensité atomique est mesurée à l'endroit du précipité, mais cela ne modifie pas sa composition.
- L'effet de recouvrement des trajectoires ioniques des atomes de la matrice au voisinage des précipités : Les atomes de la matrice sont artificiellement détectés à l'endroit des précipités, ce qui engendre une sous densité atomique autour du précipité, et une surdensité atomique dans le précipité. Dans ce cas, la concentration en soluté du précipité est artificiellement diminuée.

Ces deux phénomènes ont été observé dans les travaux de thèse d'Isabelle Mouton [206], dans un système Ge-Mn constitué de nano-colonnes riches en Mn dans une matrice de Ge. Les colonnes orientées dans la direction d'évaporation de la pointe ont un champ d'évaporation inférieur à celui de la matrice. Les variations de densité et de composition des colonnes avant et après reconstruction obtenues sont schématisées sur la Figure 2.27.

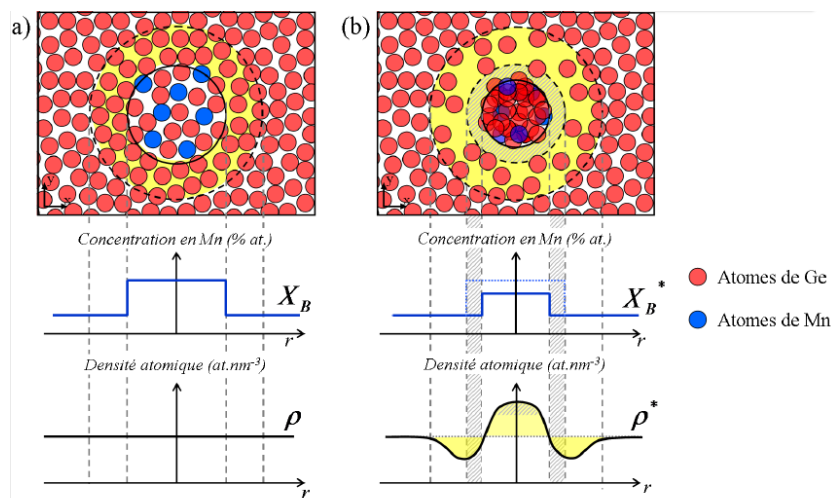


Figure 2.27 Représentation de l'effet de grandissement local sur une nano-colonne à bas champ d'évaporation, a) avant l'analyse par SAT et b) après reconstruction. D'après[206].

Si les précipités à bas champ ont un diamètre suffisamment important, leur composition à cœur est préservée des effets de recouvrement [209]. De plus, ces recouvrements interviennent principalement aux interfaces orientées dans les directions X et Y. L'orientation des profils de concentration selon Z est donc à privilégier [210].

Pour vérifier cette hypothèse, nous traçons des profils de concentration et de densité atomique à travers un même précipité, en faisant varier l'orientation et le diamètre des cylindres utilisés pour tracer ces profils (Figure 2.28). Le précipité enrichi en atomes de Mn, de Ni et de Si analysé est formé dans un alliage Fe-MnNiSi composé d'environ 97 at.% de fer. Ces précipités sont des précipités à bas champ d'après plusieurs références [171,175].

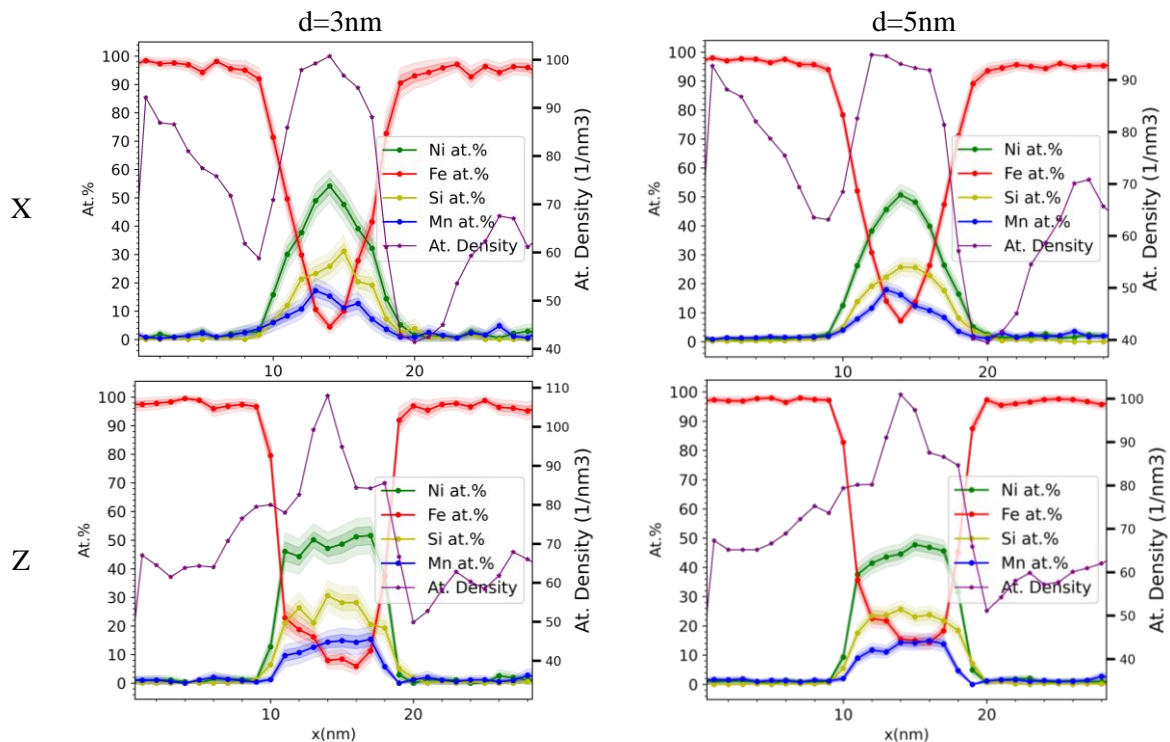


Figure 2.28 Profils de concentrations tracés dans des volumes cylindriques interceptant un précipité enrichi en soluté dans un alliage de Fe-MnNiSi. Le volume est orienté selon Z et X avec un diamètre de 3nm et 5nm.

La position des interfaces matrice-précipité est plus abrupte selon Z. Selon X, la concentration à cœur est identique à celle mesurée selon Z, mais elle n'atteint pas un plateau et est affectée par les interfaces. L'évolution du profil de densité atomique selon X est caractéristique des effets de grandissements locaux observés précédemment sur la Figure 2.27 b) : une surdensité est mesurée dans le précipité et une sous densité est mesurée dans la matrice à son voisinage. Les profils tracés avec  $d=5\text{nm}$  interceptent des zones affectées par le recouvrement. D'autre part, ces profils peuvent également intercepter des zones de matrices riches en fer, en raison de la résolution latérale de la SAT qui est de l'ordre de 0,85 nm. Dans ces zones de matrices riches en fer, le recouvrement isotopique mentionné précédemment peut également affecter les concentrations mesurées au cœur des précipités. Pour ces différentes raisons, les concentrations mesurées avec des cylindres de  $d=5\text{nm}$  sont inférieures de quelques at.% à celles obtenues avec  $d=3\text{nm}$ .

**Nous choisissons donc dans cette étude de privilégier les profils de concentrations orientés selon la direction Z avec un diamètre de 3 nm.**

En dépit de ces précautions, des surdensités atomiques sont toujours visibles avec un maximum au cœur des précipités, à l'endroit où les concentrations atteignent une valeur plateau ( $\rho_{Fe\ CC} \approx 84\text{ at./nm}^3$ ). Si cette surdensité avait été engendrée principalement par le recouvrement de trajectoire des atomes de la matrice riche en fer, elle aurait été corrélée à une évolution de la concentration en fer. Cette corrélation n'est pas observée dans notre cas, la surdensité provient probablement des effets de focalisation des trajectoires ioniques. Donc les atomes de Fe détectés à l'intérieur du précipité ne proviennent vraisemblablement pas uniquement d'un artefact de recouvrement des atomes de Fe de la matrice, mais appartiennent en majorité aux précipités (même si la valeur peut être légèrement surestimée suivant la taille des précipités). De plus, nous avons mesuré des concentrations de fer au cœur de précipités de diamètre plus important que celui de la Figure 2.28, où les effets de recouvrement sont théoriquement plus faibles [209]. Ces concentrations de fer sont du même ordre de grandeur.

Le recouvrement des atomes de la matrice est donc limité pour des précipités de taille supérieure à 5nm et les surdensités mesurées seraient donc principalement dues à la focalisation des atomes du précipité.

Pour compenser les erreurs statistiques liées au faible nombre d'ions interceptés [209], plusieurs précipités sont analysés avec des cylindres de taille identique ( $d=3\text{nm}$ ). L'incertitude de mesure est alors fixée par l'écart moyen des concentrations de chaque précipité (§ 4.2.1.3.2, p 177).

#### 2.2.3.2.4 Artefacts liés à l'utilisation du mode laser

Le mode électrique est en général privilégié au mode laser pour l'analyse des matériaux métalliques, ces derniers étant de bons conducteurs électriques. Cependant, le mode électrique sollicite mécaniquement et périodiquement la pointe pouvant conduire à sa rupture prématurée.

L'utilisation du mode laser de la SAT permet d'effectuer des analyses avec une statistique plus importante et retardant la rupture. Son usage est donc pertinent pour l'analyse des défauts d'irradiation, dont la densité numérique ne permet pas toujours d'en analyser un grand nombre par pointe. Cependant, son utilisation peut engendrer des artefacts de reconstruction et de quantification chimique qui n'existent pas en utilisant le mode électrique. Pour cette raison, une étude d'énergie laser est effectuée afin de quantifier les artefacts induits par l'utilisation du mode laser.

Pour cela, un échantillon non irradié de Fe40Ni a été analysé en mode laser, en faisant varier son énergie de 60 à 30pJ par échelons de 10pJ et par pas de 500 000 ions. Tous les autres paramètres sont maintenus constants. La température est de 60K, le taux de détection est de 0,2% et la fréquence d'impulsions laser est de 200kHz.

L'évolution du potentiel en fonction de l'énergie laser est présentée sur la Figure 2.29. La diminution de l'énergie laser s'accompagne d'une augmentation du potentiel pour maintenir le taux de détection à la consigne de 0,2%. Si l'énergie du laser est trop faible, alors le champ au niveau de pointe augmente et peut conduire à l'évaporation préférentielle, voire l'évaporation continue, d'une espèce de l'alliage. Si l'évaporation n'est plus contrôlée, les ions sont détectés dans le bruit de fond du spectre de masse. A l'inverse, si l'énergie du laser est trop importante, la tension continue appliquée à la pointe diminue et la pointe peut s'ioniser de manière inhomogène. De plus, une diminution du champ favoriserait l'ionisation des atomes d'hydrogène présents dans la chambre d'analyse.

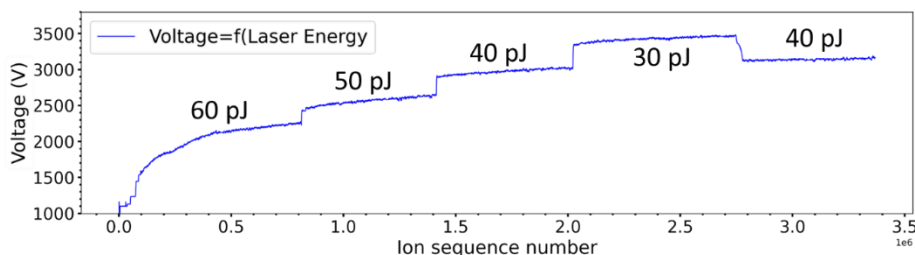


Figure 2.29 Evolution de la tension continue au cours de l'analyse d'une pointe de Fe-40Ni, en faisant varier l'énergie laser tous les 500 000 ions détectés.

L'évolution du spectre de masse en fonction de l'énergie laser est présentée sur la Figure 2.30. On remarque que la diminution de l'énergie laser entraîne une augmentation des pics des ions de  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  et une diminution de ceux des ions  $\text{Fe}^+$  et  $\text{Ni}^+$ . Ces variations de ratio ionique  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^+$  et  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^+$  peuvent s'expliquer à l'aide des courbes de Kingham, représentées sur la Figure 2.31. Ces dernières représentent la prédominance des états de charge en fonction du champ appliqué à la pointe.

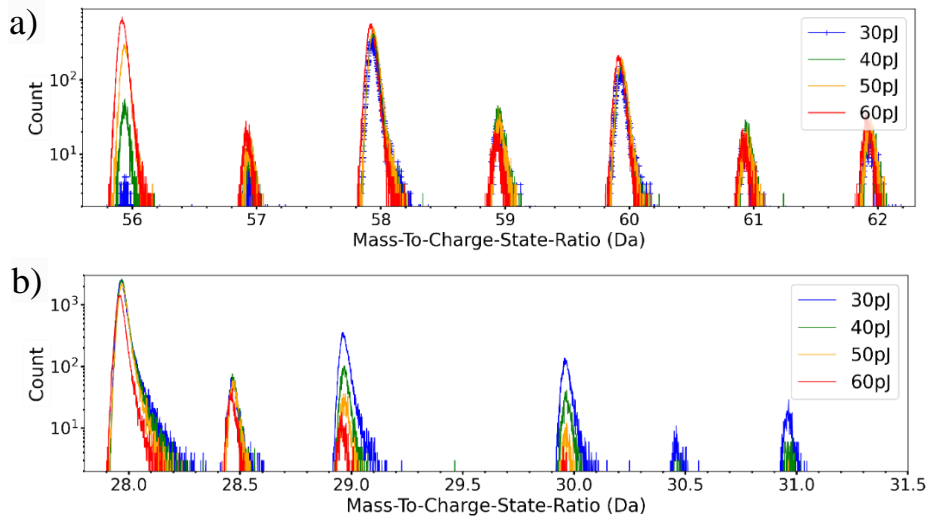


Figure 2.30 Evolution du spectre de masse des ions de charge a) 1+ et b) 2+ en fonction de l'énergie du laser dans le Fe-40Ni.

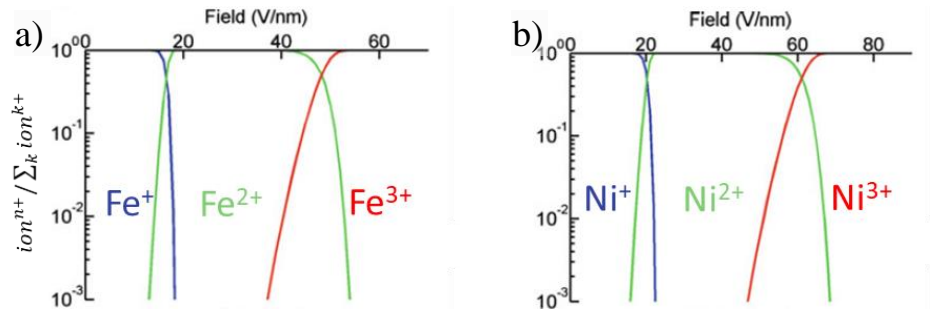


Figure 2.31 Courbes de Kingham calculées pour le fer et le nickel purs, d'après [197]. Ces courbes représentent les domaines de prédominance des états de charge en fonction du champ appliqué à la pointe.

Nous superposons alors l'évolution des ratios  $Fe^{2+}/Fe^+$  et  $Ni^{2+}/Ni^+$  à l'évolution de la composition (Figure 2.32). Le profil de concentration est tracé dans un cylindre orienté dans le sens d'évaporation de la pointe. Les ratios  $Fe^{2+}/Fe^+$  et  $Ni^{2+}/Ni^+$  croissent d'un ordre de grandeur entre 60 et 40 pJ et entre 40 et 30 pJ. Le ratio  $Ni^{2+}/Ni^+$  est deux ordres de grandeurs inférieur au ratio  $Fe^{2+}/Fe^+$ .

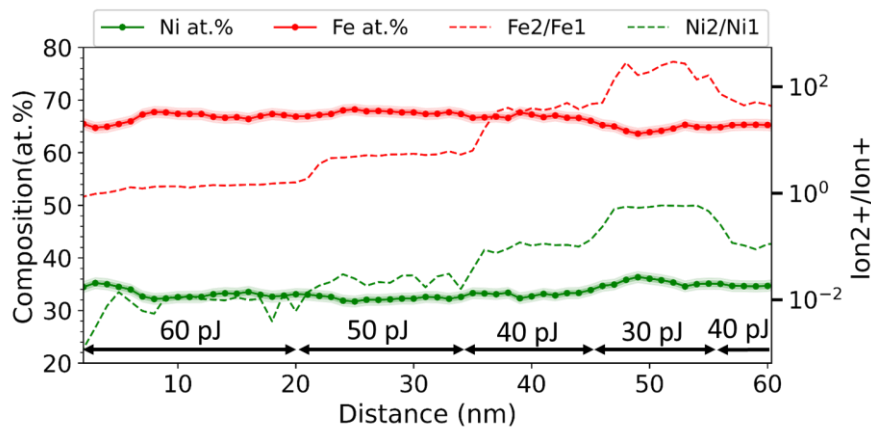


Figure 2.32 Evolution de la composition chimique et des ratios  $Fe^{2+}/Fe^+$  et  $Ni^{2+}/Ni^+$  en le long d'une pointe de Fe-40Ni en faisant varier l'énergie laser tous les 500 000 ions détectés.

Finalement, la composition évolue de 1 at.%, entre 60 et 40pJ et de 2 à 3 at.% supplémentaires entre 40pJ et 30pJ. Cette étude tend à montrer qu'avec une énergie laser inférieure à 30pJ, ou en mode

électrique, la bonne composition aurait pu être obtenue. Cependant les différentes tentatives d'analyse du Fe-Ni à des énergies inférieures à 40pJ ont conduit à leur rupture prématurée, ce qui témoigne de leur faible résistance mécanique. Nous analysons les pointes de Fe-Ni à des énergies de 40 et 50pJ.

A ces deux énergies, les teneurs en nickel sont sous-estimées, mais elles sont comparables entre elles. Nous privilégions donc l'analyse des variations de composition entre des pointes analysées dans des conditions similaires, que l'analyse des concentrations absolues.

Dans les alliages de Fe-MnNiSi non irradiés, les analyses en mode électrique ont été réalisées à titre de comparaison. Les résultats sont présentés au Chapitre 4.

## 2.2.4 Diffraction des rayons X (DRX)

### 2.2.4.1 Principe de fonctionnement

Le principe de la diffraction des rayons X par un réseau tri périodique repose sur le même phénomène physique que la diffraction des électrons (§ 2.2.1, p 66). L'interaction du faisceau de photons cohérent avec le réseau cristallin crée un déphasage et donne lieu à la formation d'interférences constructives dans les directions vérifiant la loi de Bragg :  $2d_{hkl} \sin(\theta_{B,hkl}) = n\lambda$  [211]. Le faisceau diffracté peut alors être analysé en transmission à travers un échantillon mince, comme les électrons dans un MET, mais il peut aussi être analysé en réflexion (Figure 2.33 a)). Contrairement aux électrons qui sont focalisés dans le plan de Fourier pour obtenir une figure de diffraction, les rayons X diffractés sont détectés directement après interaction avec l'échantillon.

Une famille de plan  $hkl$  d'un cristal se trouvant dans les conditions de Bragg, diffracte les rayons X dans une direction incluse dans un cône de diffraction ayant un angle d'ouverture égal à  $2\theta_{B,hkl}$ . Dans un échantillon polycristallin, si le nombre de cristaux dans les conditions de Bragg est suffisamment important, des anneaux de diffraction sont détectés (Figure 2.33 b)). Sur un détecteur en deux dimensions, les images de diffraction obtenues sont donc des arcs de cercles, correspondant à l'intersection des cônes de diffraction par le détecteur plan.

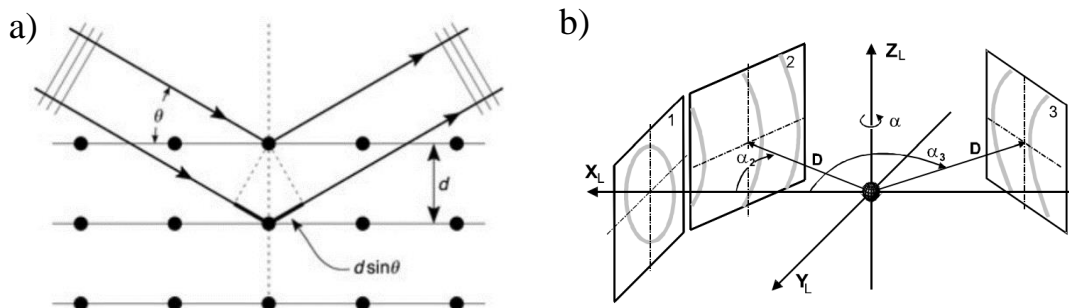


Figure 1.8 — Detector position in the laboratory system  $X_L, Y_L, Z_L$ ;  $D$  is the sample-to-detector distance;  $\alpha$  is the swing angle of the detector

Figure 2.33 a) Schéma d'une famille de plans cristallins dans les conditions de Bragg, créant une différence de chemin optique égale à  $2d \sin(\theta)$ ; b) Schéma des figures de diffraction obtenues sur les détecteurs 2D en fonction de leur angle  $\alpha$  formé avec le faisceau incident ( $X_L$ ). D'après [212]

En mesurant l'angle  $\theta_{B,hkl}$  auquel chaque arc de cercle est détecté, il est possible de remonter à la structure de l'échantillon analysé, et des phases qu'il comporte.

### 2.2.4.2 Choix des conditions d'analyses

- Rayonnement Synchrotron

L'intensité du faisceau diffracté par une phase dépend notamment de sa fraction volumique, de la taille des précipités, de l'intensité du faisceau incident et du volume analysé comportant ces phases. Si

la fraction volumique d'une phase est faible et les précipités de taille nanométrique, il est nécessaire d'augmenter le volume analysé, l'intensité du faisceau et sa résolution en énergie.

Dans le cadre de cette étude, les échantillons analysés sont des lames *bulk* (§ 2.1.3.2, p61) irradiées sur une zone de 2 à 3 mm de diamètre. Il n'est donc pas possible d'augmenter le volume analysé uniquement en augmentant la taille du faisceau. D'ailleurs, les essais menés sur des appareils de DRX conventionnels (de laboratoire) n'ont pas permis de détecter les phases secondaires formées sous irradiation.

Par conséquent, les échantillons ont été analysés au Synchrotron SOLEIL, sur la ligne CRISTAL. Le rayonnement synchrotron et les spécificités de cette ligne permettent d'avoir un faisceau avec un flux élevé dans la gamme d'énergie attendue et avec une excellente résolution. Ce dernier est capable de pénétrer dans une profondeur de matériau suffisante pour analyser des phases nanostructurées et en très faible fraction volumique.

- Paramètres du faisceau de rayons X

Les échantillons analysés sont des échantillons de Fe-MnNiSi (§2.1.2, p58), irradiés à  $T=400^{\circ}\text{C}$  (§2.1.4.2, p62) sur une profondeur d'environ  $4\ \mu\text{m}$  sous la surface. La zone irradiée comporte deux phases : la matrice CC, et les précipités formés sous irradiation à analyser. Au-delà de la zone irradiée, il ne reste que de la matrice CC. Les conditions d'analyse sont donc fixées par la taille et la profondeur de la zone irradiée. Pour optimiser l'intensité du signal provenant des précipités (minoritaires), et minimiser la contribution de la matrice (majoritaire), nous analysons les échantillons en réflexion. Nous ajustons l'énergie du faisceau, sa forme et l'angle d'inclinaison  $\Omega$  des échantillons par rapport au faisceau incident des rayons X (Figure 2.34), pour répondre à trois critères :

- Le faisceau doit éclairer une surface irradiée la plus grande possible.
- Les zones voisines, comme le support de l'échantillon ne doivent pas être éclairées pour éviter les signaux parasites
- Le faisceau doit pénétrer dans une profondeur d'environ  $4\ \mu\text{m}$  pour intercepter le maximum de précipités et le minimum de matrice au-delà de  $4\ \mu\text{m}$ .

Nous fixons d'abord l'énergie et la taille du faisceau, ces derniers étant moins facilement ajustables que l'inclinaison des échantillons. Nous choisissons une énergie de  $15,626\ \text{keV}$  ( $\lambda=0.7934\ \text{\AA}$ ), et une taille du faisceau de  $900 \times 50\ \mu\text{m}^2$ . À cette énergie, les angles d'inclinaisons  $\Omega$  de  $3^{\circ}$ ,  $5^{\circ}$ , et  $10^{\circ}$  permettent d'atteindre une profondeur d'environ 1, 2 et  $4\ \mu\text{m}$  respectivement. La projection du faisceau sur les échantillons varie entre 0,3 et  $1\ \text{mm}^2$  selon la valeur de  $\Omega$  et ne dépasse pas des échantillons. Les profondeurs de pénétration sont calculées d'après les références [213,214]. Notons que l'angle  $\Omega$  doit être fixe pendant l'analyse pour sonder une profondeur de matériau constante.

- Montage des échantillons sur le goniomètre :

Nous disposons les lames *bulk* irradiées sur des supports d'échantillons dédiés pour le MEB. Ils sont collés à l'aide d'un film de carbone de façon à éviter un système de pinces qui pourrait interférer avec le faisceau. Ils sont ensuite montés sur une tête goniométrique permettant de régler la position dans le plan de focalisation ainsi que la planéité lors de sa mise en rotation (ceci permettant d'augmenter la statistique de comptage). L'ensemble est ensuite monté sur un goniomètre 6-cercles.

À la longueur d'onde étudiée, nous étudions le spectre de diffraction du fer CC sur la gamme angulaire  $2\theta \in [0^{\circ} - 72^{\circ}]$ . Pour détecter les faibles intensités de rayons diffractés par les précipités, tout en minimisant la contribution du bruit de fond, nous utilisons un détecteur 2D à pixel hybride XPAD2 [215]. Ce détecteur couvre une gamme angulaire  $\Delta\theta$  de  $24^{\circ}$ . Sa position est incrémentée en  $\theta$  par pas de  $1^{\circ}$  entre  $12^{\circ}$  et  $48^{\circ}$  avec un temps d'acquisition de 30 secondes /pas. L'angle inclinaison  $\Omega$  des échantillons est ajusté à  $3^{\circ}$ ,  $5^{\circ}$  ou  $10^{\circ}$  en fonction de la qualité du signal obtenu après une acquisition préliminaire rapide (1 seconde /pas).

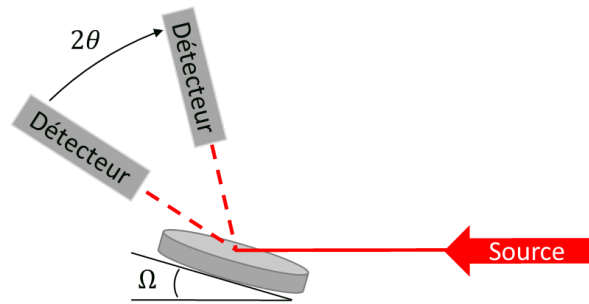


Figure 2.34 Schéma de l'angle d'inclinaison  $\Omega$  de l'échantillon par rapport au faisceau  $X$  incident (rouge), et de l'angle  $2\theta$  formé entre le détecteur et le faisceau incident.  $\Omega$  est fixe.

### 2.2.4.3 Traitement du signal

Le signal brut obtenu est une succession d'images 2D sur lesquelles les cercles de diffraction projetés sont détectés (Figure 2.35). Nous utilisons le logiciel ImageReducer (développé par le synchrotron SOLEIL) pour traiter les données. Sur chaque image, nous effectuons une intégration azimutale pour obtenir une portion de diffractogramme sur  $24^\circ$ . Nous appliquons un masque éliminant les zones perturbées proches du faisceau direct et les zones de recouvrement des portions du détecteur plan (Figure 2.35 avec masque).

Chaque acquisition représente 48 images avec un recouvrement sur  $23^\circ$  d'une image à l'autre. Elles sont assemblées, puis moyennées pour obtenir le diffractogramme complet sur la gamme angulaire  $[0^\circ - 72^\circ]$ .

Le diffractogramme a ensuite été traité par affinement Rietveld avec le Logiciel MAUD [216–218]. Les paramètres de Cagliotti fixant la résolution instrumentale sont déterminés à partir de l'analyse d'une poudre de  $\text{LaB}_6$ .

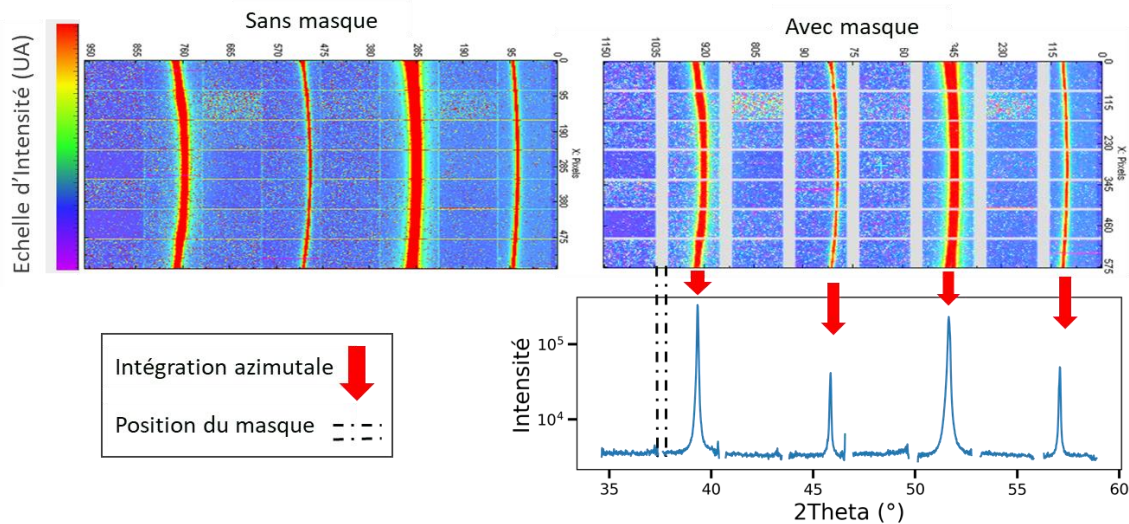


Figure 2.35 Exemple d'une image des cercles de diffraction, avant et après application du masque, et de la portion de diffractogramme obtenue après intégration azimutale de l'image.

# Chapitre 3 Précipitation sous irradiation dans le Fe-Ni concentré

L'objectif de ce chapitre est de mettre en évidence le(s) mécanisme(s) de précipitation sous irradiation dans l'alliage  $Fe_{1-x}Ni_x$  avec  $x \in [30-50]$  à travers l'étude des réactions d'agglomération des DPes et des éléments d'alliage.

En premier lieu, les trois nuances d'alliage sont analysées avant irradiation par MET et SAT, afin de déterminer l'état initial de leur microstructure, en particulier la densité de défauts agissant comme des puits de DPes.

Nous analysons ensuite la microstructure des alliages de Fe-Ni irradiés sous trois conditions d'irradiation différentes, afin d'identifier les réactions d'agglomération des DPes et la redistribution spatiale des éléments d'alliage associée. Les microstructures de défauts comme les boucles de dislocation sont analysées par imagerie (S)TEM/BF. La quantification de la redistribution du Ni est effectuée par SAT et/ou STEM/EDS. L'ensemble des résultats obtenus est résumé dans le Tableau 3-6, p127.

Dans un troisième temps, après avoir montré expérimentalement la nature des différentes réactions d'élimination de DPes, leurs mécanismes sont détaillés afin de déterminer les principaux facteurs favorisant chacune de ces réactions. A cette occasion, nous faisons appel à un modèle théorique de décomposition spinodale semi-cohérente développé au sein du laboratoire.

Enfin, l'interprétation de l'ensemble des microstructures observées fera l'objet d'une discussion.

## 3.1 Analyse de la microstructure avant irradiation

Les microstructures des alliages avant irradiation sont choisies comme état de référence des systèmes irradiés. Les nuances d'alliages de Fe-30Ni, Fe-40Ni et Fe-50Ni sont à l'état de solution solide homogène de structure CFC (§ 2.1.1 p57).

- Microstructure des alliages avant irradiation

Une caractérisation par MET montre que les échantillons sont complètement austénitiques et ont une microstructure exempte de défauts dans des zones de plusieurs dizaines de  $\mu m^2$  (Figure 3.1).

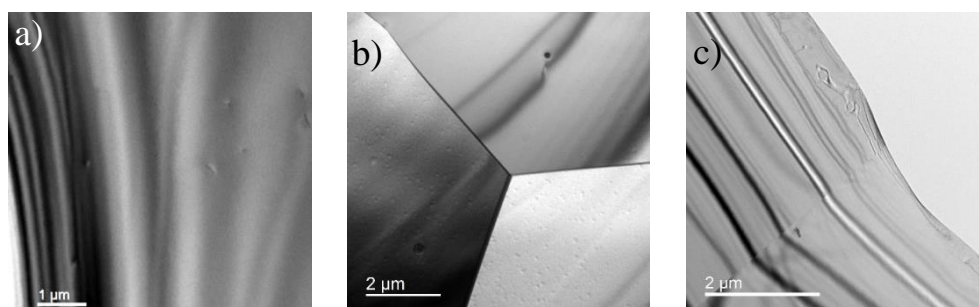


Figure 3.1 Image MET en condition deux ondes représentant la microstructure austénitique des alliages a) Fe-30Ni, b) Fe-40Ni et c) Fe-50Ni, dans les zones minces électropolies avant irradiation.  $\rho_{lignes} = 4.10^7 cm^{-2}$

La densité de lignes de dislocation  $\rho_{lignes}$  est d'environ  $4.10^7 cm^{-2}$  dans les échantillons dans lesquels elle a pu être mesurée. La distance moyenne entre deux dislocations calculée par l'expression (3.1)[44] est d'environ 180  $\mu m$ .



$$D = \frac{2}{\sqrt{\pi\rho_{ligne}}} \quad (3.1)$$

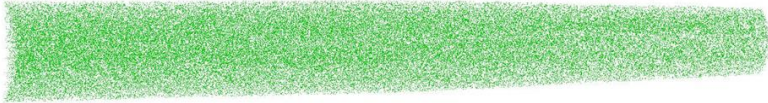
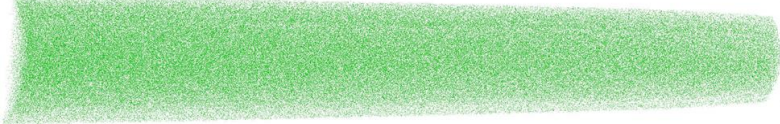
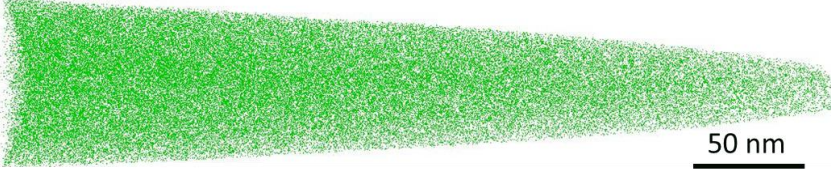
- Composition chimique des alliages avant irradiation

Nous effectuons des analyses par SAT des matériaux non irradiés pour en contrôler la composition, et l'homogénéité (Tableau 3-1). Les conditions d'analyse sont voisines de celles utilisées dans les matériaux irradiés, c'est-à-dire à une température de 60K, une énergie laser comprise entre 50 et 60 pJ selon les échantillons, un taux de détection fixé à  $dr=0.2$  et une fréquence d'impulsions laser comprise entre 125 et 200 kHz.

Les compositions nominales des trois nuances sont sous estimées par l'analyse en mode laser comme cela a été expliqué au Chapitre 2 (§2.2.3.2.4, p82). Un écart de concentration en nickel de 3 à 5 at.% par rapport aux concentrations nominales est mesuré selon la nuance de l'alliage. Ces variations de composition peuvent s'expliquer par l'évolution du champ électrique au cours de l'analyse, pendant laquelle le rayon de courbure de la pointe évolue. Pour pallier ces erreurs de quantification, nous analysons principalement les variations de composition entre des pointes analysées dans des conditions similaires, et les concentrations mesurées par SAT sont corrélées avec les concentrations mesurées par STEM-EDS.

La répartition du Ni dans chacun des volumes analysés est homogène, excepté au voisinage des pôles cristallographiques autour desquels une surdensité d'atomes de Ni est mesurée.

*Tableau 3-1 Reconstruction 3D de pointe de SAT des nuances d'alliages Fe-30Ni, Fe-40Ni et Fe-50Ni avant irradiation, et résumé des conditions d'analyse de chaque pointe.*

Nuance et conditions d'analyse	$C_{Ni}$ (at.%)	Reconstruction 3D des pointes correspondantes (vert = atomes de Ni)
Fe-30Ni 40pJ, 200kHz, 60K, $dr=0,2$	[ 26 – 27 ]	
Fe-40Ni 50pJ, 200kHz, 60K, $dr=0,2$	[ 35 – 37 ]	
Fe-50Ni 40pJ, 200kHz, 60K, $dr=0,2$	[ 45 – 50 ]	

## 3.2 Caractérisation de la microstructure irradiée

L'objectif de ce paragraphe est d'identifier les réactions d'agglomération des DP et de caractériser les hétérogénéités de composition dans les trois nuances d'alliages de Fe-Ni irradiés.

Pour explorer les différents régimes cinétiques de redistribution des DP et des éléments d'alliages, d'une part nous faisons varier les conditions d'irradiation, d'autre part nous utilisons la variation d'épaisseur des échantillons comme un degré de liberté supplémentaire.

Nous nous intéressons à la nature, à la densité, à la distribution en taille et enfin aux hétérogénéités de composition chimique au voisinage des phases et défauts formés sous irradiation. Ces derniers, obtenus pour chaque condition d'irradiation et chaque nuance d'alliage, seront dans un premier temps décrits en volume, dans les zones épaisses (ZE) puis dans un second temps dans les zones minces (ZM) comme représenté sur la Figure 3.2. L'ensemble des résultats obtenus est résumé dans le Tableau 3-6, p127.

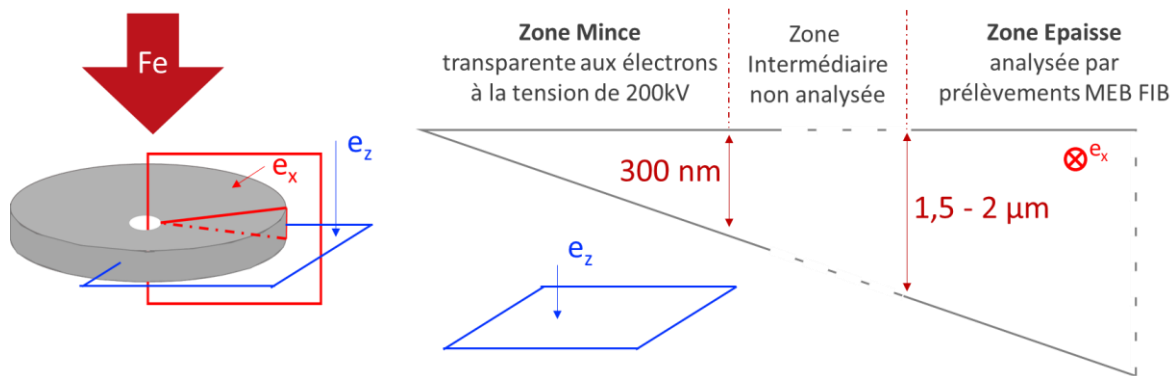


Figure 3.2 Schéma d'une lame électropolie, irradiée aux ions fer et représentation d'une vue de coupe de la lame ainsi que des plans de projections de la microstructure analysée avec un MET dans les zones minces et épaisses.

Les différentes conditions d'irradiation sont rappelées sur la Figure 3.3. Pour chacune d'entre elles, les profils de dommage et de la concentration d'ions implantés en fonction de la profondeur sont présentés. Les doses atteintes dans chacun des échantillons prélevés en volume sont reportées sur ces courbes. La dose atteinte dans les zones minces correspond quant à elle à la première centaine de nm du profil. L'ensemble des conditions d'irradiation est résumé sur une carte, sur laquelle la dose, la température, le flux, la nuance d'alliage concernée et enfin les différentes zones d'épaisseur sont reportées.

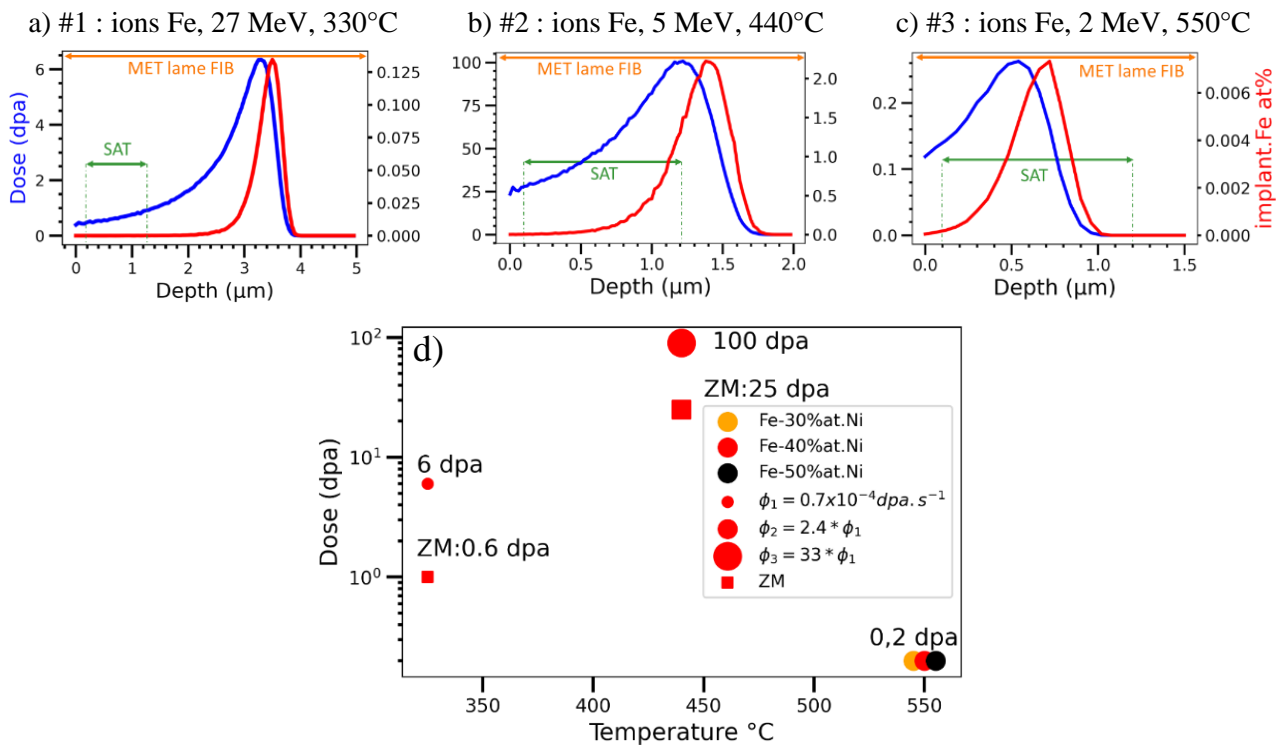


Figure 3.3 a), b) et c) Courbes d'évolution de la dose et de la fraction atomique d'ions implantés en fonction de la profondeur, pour chacune des conditions d'irradiations utilisées (Tableau 2-4, p62). Les doses atteintes dans les échantillons prélevés par MEB-FIB sont reportées sur les profils de dommage (les lames minces en orange et pointes SAT en vert) ; d) Cartographie de l'ensemble des conditions d'irradiation : la température d'irradiation est en abscisse, la dose en ordonnée, le code couleur correspond à la nuance d'alliage concernée, la forme des points précise la zone d'épaisseur (carré pour zones minces (ZM), rond pour zones épaisses), et la taille des points représente le flux d'irradiation appliqué. Les doses atteintes dans les zones minces et épaisses à 550°C ne sont pas discernables sur la cartographie.

## 3.2.1 Microstructure de volume

Dans cette partie, les résultats ainsi que la démarche analytique sont détaillés pour une condition d'irradiation (Fe-40Ni irradié à 330°C), puis ils sont présentés de façon plus brèves pour les autres conditions d'irradiation.

### 3.2.1.1 Analyse microstructurale

#### 3.2.1.1.1 Fe-40Ni irradié à 330°C, 6 dpa, 27MeV

La microstructure d'un échantillon prélevé dans les zones épaisses imagée en Microscopie Electronique à Transmission conventionnelle (MET) et balayée (STEM) en champ clair (BF) est représentée dans la Figure 3.4 a) et b). Dans la zone irradiée, elle est majoritairement constituée de boucles de dislocation. Quelques lignes de dislocation sont visibles également. Les boucles de dislocation observées sont des boucles parfaites et des boucles de Frank, reconnaissables par leur plan

de faute. Nous n'observons dans la zone non irradiée aucun défaut ni aucun indice d'une décomposition thermique après irradiation.

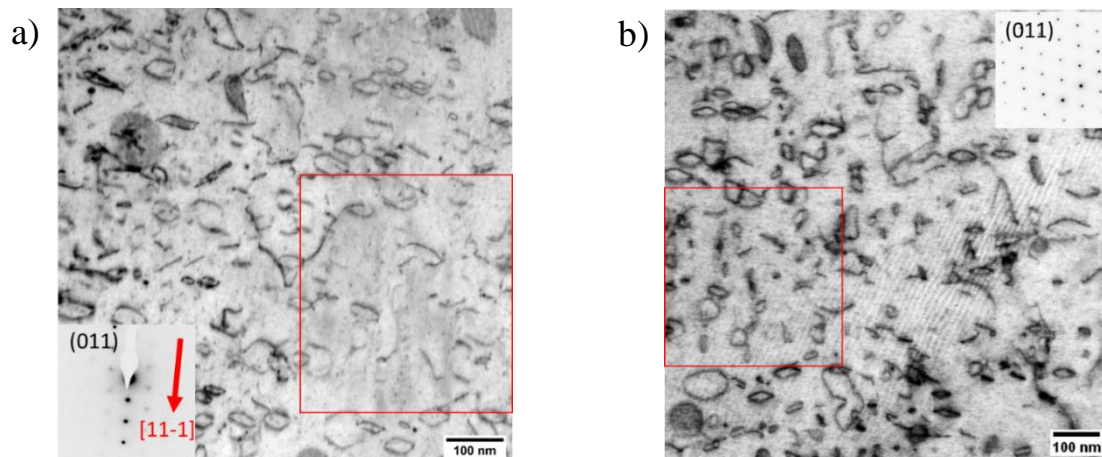


Figure 3.4 Exemples d'images de la microstructure irradiée d'une lame FIB, prélevée dans le Fe-40Ni ( $330^{\circ}\text{C}$ , max  $0,7 \cdot 10^{-4} \text{ dpa} \cdot \text{s}^{-1}$ , 6 dpa) ; a) Image MET prise en condition deux ondes, proche de l'axe de zone (011) g [11-1] ; b) Image STEM prise en axe de zone (011). Les deux images ont été prises à environ  $1,6 \mu\text{m}$  de profondeur ( $\approx 1 \text{ dpa}$ ), les encadrés en rouge correspondent à la même zone de l'échantillon.

- Détermination de la nature des boucles

Même si dans les métaux, les boucles interstitielles (ou extrinsèques) sont souvent beaucoup plus nombreuses que les boucles lacunaires (ou intrinsèques)[30,219,220], ces dernières ont été observées dans des échantillons de Ni faiblement alliés de structure comparable aux alliages Fe-Ni concentrés étudiés [71]. Par conséquent, nous avons choisi d'analyser la nature des boucles de dislocations formées dans nos alliages irradiés.

Pour cela, la détermination de la nature des boucles de Frank et des boucles parfaites est effectuée suivant la méthode décrite au Chapitre 2 (§ 2.2.1.3 p 68). Il est rappelé que cette méthode consiste à déterminer (1) la direction du vecteur de Burgers  $\mathbf{b}$  de la boucle, (2) son sens, c'est-à-dire le signe de  $\mathbf{b}$  en examinant le contraste interne ou externe de la boucle analysée en condition  $\pm \mathbf{g}$ , (3) calculer le produit scalaire  $\mathbf{b} \cdot \mathbf{n}$ , c'est-à-dire déterminer l'orientation de  $\mathbf{b}$  par rapport à la normale au plan d'habitat de la boucle, orientée vers le haut du cristal dans la convention FS/RH. La suite de ce paragraphe décrit l'analyse de la nature d'une boucle de Frank fautive, puis celle d'une boucle parfaite segmentée.

Une boucle de Frank de vecteur de Burgers de type  $a/3 \langle 111 \rangle$ , située à une profondeur de 500nm, est analysée selon les vecteurs de diffraction renseignés dans la Figure 3.5.

- (1) La boucle ainsi que sa faute d'empilement étant visibles pour tous les vecteurs de diffraction investigués, son vecteur de Burgers est par conséquent de type  $\mathbf{b} = \pm a/3[111]$ .
- (2) Le contraste de la boucle est interne ( $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} \cdot \mathbf{s}_g < 0$ ) avec  $\mathbf{g}=[020]$ , et externe ( $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} \cdot \mathbf{s}_g > 0$ ) lorsque  $\mathbf{g}=[0-20]$ . L'écart à l'angle de Bragg étant positif en conditions d'analyse cinématique,  $s_g > 0$  alors,  $\mathbf{b} = a/3[111]$ .
- (3) La boucle de dislocation étant une boucle de Frank, la normale à son plan d'habitat,  $\mathbf{n}$ , est colinéaire à son vecteur de Burgers et est orientée vers le haut du cristal dans la convention FS/RH. Sur la projection stéréographique du cristal en axe de zone (011), le vecteur de Burgers  $a/3[111]$  est également orienté vers le haut du cristal (Figure 3.5f)). Le produit scalaire  $\mathbf{b} \cdot \mathbf{n}$  est positif et donc la boucle est de nature interstitielle.

Il est à noter que la forme circulaire est un indice supplémentaire de la nature interstitielle des boucles de Frank, comme cela a déjà été observé dans des alliages de Ni irradiés [71].

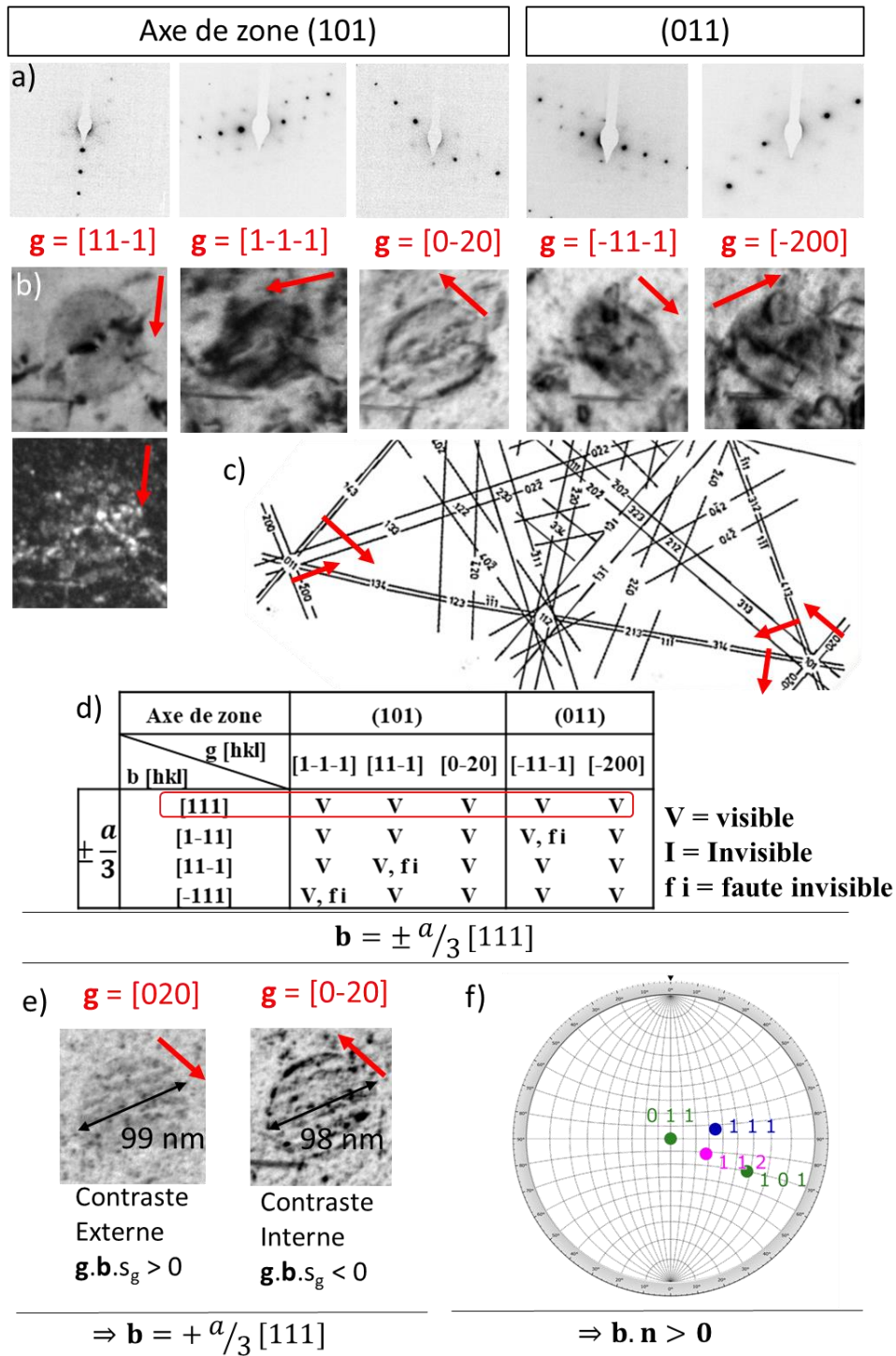


Figure 3.5 Illustration des étapes de l'analyse de la nature d'une boucle de Frank : a) Image des vecteurs de diffraction en contraste inversé et reportés en b) et c) par des flèches rouges ; b) Images BF correspondantes de la boucle de dislocation étudiée. Pour le vecteur de diffraction [11-1], nous imageons la boucle en condition WB-DF pour visualiser la faute d'empilement ; c) Carte de Kikuchi utilisée afin d'orienter le cristal en conditions de diffraction [51] ; d) Tableau de visibilité des boucles ; e) Analyse de contraste de la boucle pour deux vecteurs d'onde de signe opposés  $\pm \mathbf{g}$ , en conditions WB-DF en contraste inversé ; f) Projection stéréographique du cristal en axe de zone (011).

Une boucle parfaite segmentée de vecteur de Burgers de type  $a/2 <110>$  située à une même profondeur est analysée selon la combinaison de vecteurs de diffraction renseignés dans la Figure 3.6 :

- (1) La boucle est invisible pour un des vecteurs de diffraction étudiés, son vecteur de Burgers est  $\mathbf{b} = \pm a/2[110]$ .
- (2) Le contraste de la boucle est interne ( $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} \cdot s_g < 0$ ) avec  $\mathbf{g} = [-200]$  et externe ( $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} \cdot s_g > 0$ ) lorsque  $\mathbf{g} = [200]$ . L'écart à l'angle de Bragg étant positif,  $s_g > 0$ , alors le vecteur de Burgers de la boucle est  $\mathbf{b} = +a/2[110]$ .

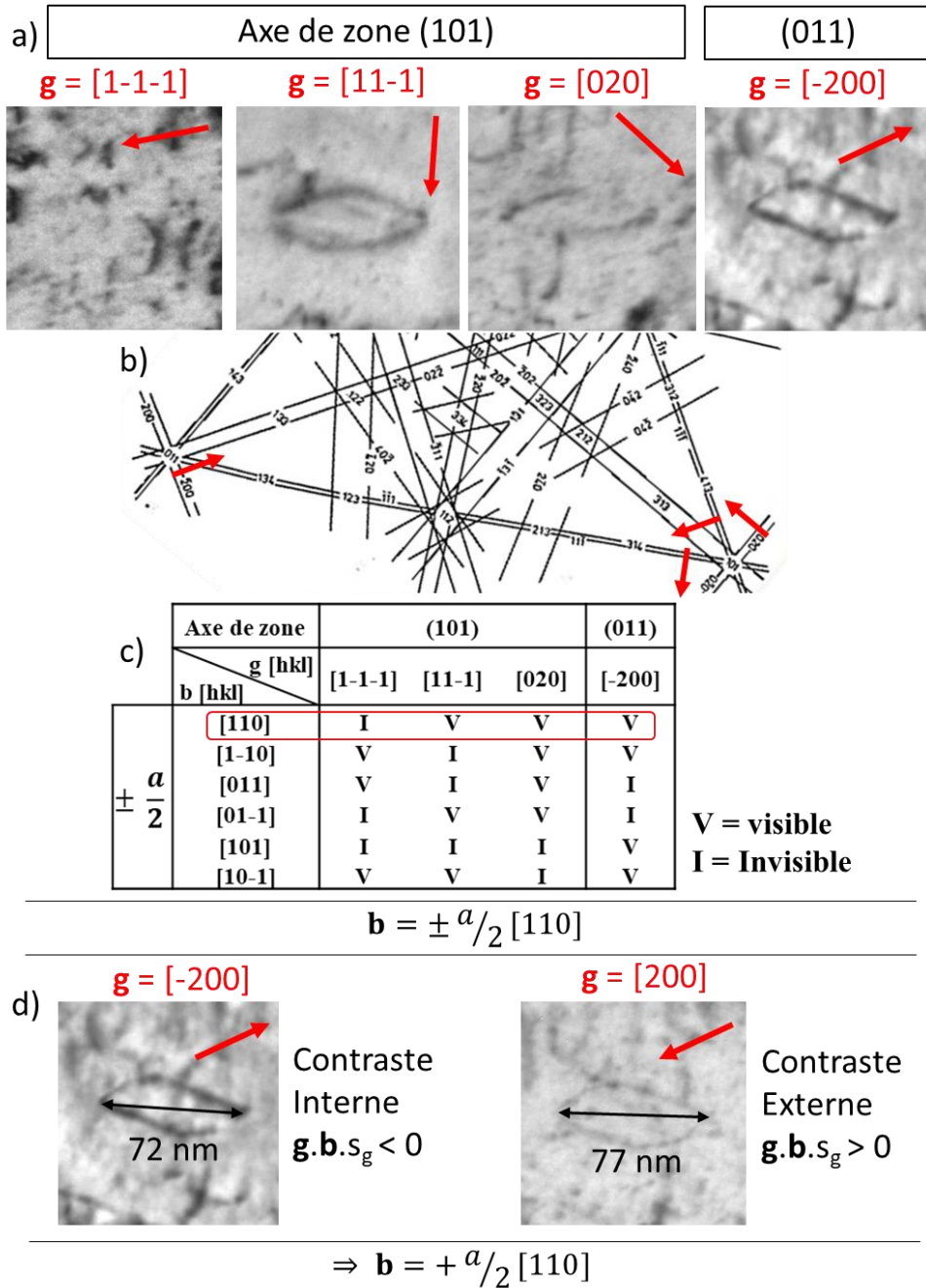


Figure 3.6 Détermination de la nature d'une boucle parfaite : a) Images BF de la boucle de dislocation en condition deux ondes pour les différents vecteurs de diffractions renseignés et représentés par les flèches rouges sur chaque image ; b) Carte de Kikuchi illustrant les vecteurs de diffraction étudiés par rapport à l'orientation du cristal [51] ; c) Tableau de visibilité des boucles ; d) Analyse de contraste de la boucle pour deux vecteurs d'onde de signe opposés  $\pm \mathbf{g}$ .

- (3) La détermination du vecteur de Burgers d'une boucle de dislocation parfaite ne permet pas de connaître son plan d'habitat contrairement à la boucle de Frank. Il faut donc vérifier si elle est en condition d'analyse *Safe* (§2.2.1.3, p 68) c'est à dire si la détermination exacte de son plan d'habitat est nécessaire pour connaître le signe de  $\mathbf{b.n}$ . Pour cela, l'angle formé par le vecteur de Burgers  $\mathbf{b} = +a / 2 [110]$  et l'axe de zone (011), utilisé pour visualiser le contraste en  $\pm\mathbf{g}$ , doit être mesuré.

L'angle entre le vecteur de Burgers de la boucle et l'axe de zone est  $\alpha = (\mathbf{b.z}) \geq 55^\circ$  avec  $\mathbf{b} = +a / 2 [110]$  et  $\mathbf{z} = [011]$  (Figure 3.7 a) et b)). La boucle analysée peut donc être issue du défautage d'une boucle de Frank de type [111] ou [11-1]. La direction [11-1] étant située dans la zone *Unsafe*, la connaissance de son plan d'habitat est nécessaire pour connaître le signe de  $\mathbf{b.n}$ .

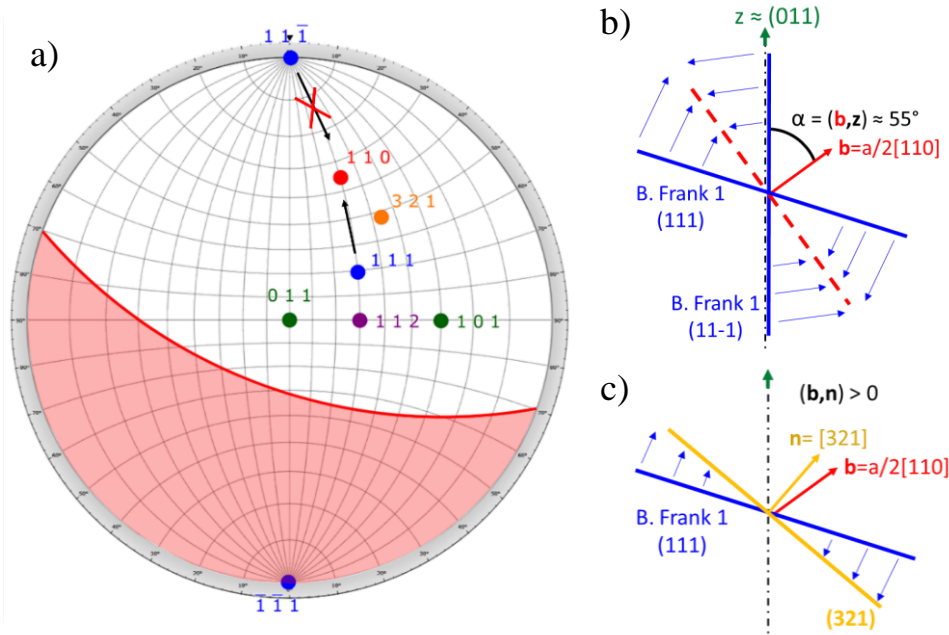


Figure 3.7 a) Projection stéréographique du cristal centrée en  $z=[011]$ . Sont représentés en bleu, les vecteurs de Burgers des boucles de Frank dont la boucle parfaite en rouge peut être issue. La zone rouge est la zone dans laquelle le défautage d'une boucle de Frank peut conduire à son passage sur chant lors du défautage. En jaune, l'orientation de la boucle calculée à partir de la projection de ses segments. b) Schéma illustrant le domaine angulaire dans lequel le plan de la boucle parfaite peut être orientée, avec  $\alpha \approx 55^\circ$  donc en condition *Unsafe*. c) Schéma de la boucle parfaite après détermination de son plan d'habitat (321).

Le plan d'habitat de la boucle de normale  $\mathbf{n}$  est calculé à partir de l'orientation de ses segments, notés  $\mathbf{A}$  et  $\mathbf{B}$ , eux-mêmes déterminés à partir de leurs projections  $\mathbf{P}_{hkl}^i$ ,  $i=\mathbf{A},\mathbf{B}$  dans les plans d'analyse (h,k,l) (Figure 3.8), selon les équations suivantes :

$$\begin{cases} \mathbf{P}_{011}^A \wedge (011) = \mathbf{n}_{011}^A \\ \mathbf{P}_{101}^A \wedge (101) = \mathbf{n}_{101}^A, \text{ de même, } \mathbf{B} = \mathbf{n}_{011}^B \wedge \mathbf{n}_{101}^B \text{ et } \mathbf{n} = \mathbf{A} \wedge \mathbf{B} \\ \mathbf{A} = \mathbf{n}_{011}^A \wedge \mathbf{n}_{101}^A \end{cases}$$

Il en résulte que  $\mathbf{n} = \mathbf{A} \wedge \mathbf{B} \approx [321]$  avec  $\mathbf{P}_{011}^A \approx [-11 - 1]$ ,  $\mathbf{P}_{011}^B \approx [-200]$ ,  $\mathbf{P}_{101}^A \approx \frac{1}{3}[-151]$ ,  $\mathbf{P}_{101}^B \approx [-111]$ . La Figure 3.8 illustre la détermination des projections  $\mathbf{P}_{hkl}^i$  des segments de la boucle. Le plan d'habitat de la boucle (321) est représenté sur la projection stéréographique et le schéma de la Figure 3.7. La boucle analysée est donc issue du défautage d'une boucle de Frank de vecteur de Burgers  $\mathbf{b} = \pm a / 3 [111]$ , orienté vers le haut du cristal. Le produit scalaire  $\mathbf{b.n}$  est positif et donc la boucle est de nature interstitielle.

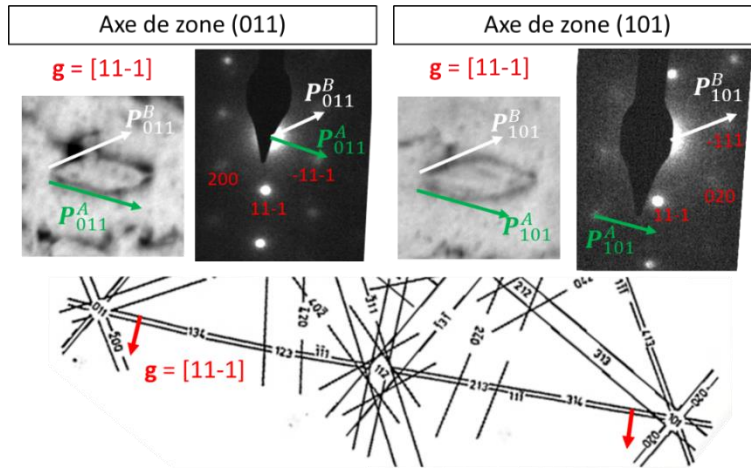


Figure 3.8 Détermination des projections des segments de la boucle selon les axes de zone (011) et (101)

Maintenant que la nature des boucles observées est connue, nous nous intéressons à leur densité  $\rho$  et à leur rayon moyen  $R$ , afin de quantifier la force de puits de la microstructure.

- Densité et taille des boucles.

Comme cela est illustré par le tableau de visibilité des boucles sur la Figure 3.6 c), toutes les familles de boucles ne sont pas visibles simultanément en condition deux ondes. Nous imageons donc la microstructure en axe de zone ( $s_g \approx 0$ ) afin d'exciter tous les vecteurs de diffraction de ce dernier. Une plus grande proportion de boucles de dislocation est ainsi visible, comme cela est illustrée par la comparaison des images de la Figure 3.4 a) avec un seul  $\mathbf{g}$  excité ( $[11-1]$ ) proche d'un axe de zone (011) et b) avec 4  $\mathbf{g}$  excités ( $[200]$ ,  $[11-1]$ ,  $[1-11]$  et  $[02-2]$ ) en axe de zone (011). Pour s'affranchir du contraste dynamique obtenu en axe de zone, ces analyses sont faites en mode STEM-BF [221]. Cette méthode permet de mesurer la densité de boucle et leur taille moyenne avec une meilleure précision.

Néanmoins, certaines familles de boucles sont hors contraste pour tous les vecteurs de diffraction d'un axe de zone. C'est notamment le cas des boucles dont le vecteur de Burgers est colinéaire à l'axe de zone (011), comme ici la famille  $\mathbf{b} = +a / 2[011]$ . Nous multiplions donc les densités de boucles mesurées par un facteur correctif, en faisant l'hypothèse d'une distribution en proportions égales des boucles par famille. Cette hypothèse est justifiée étant donné que la mobilité des boucles interstitielles est très réduite dans les alliages concentrés [30,31,33,222]. La densité de boucles corrigée est donc égale à :

$$\rho_{\text{corrigé}} = \frac{\rho_{\langle 110 \rangle}^{\text{visible}}}{p_{\langle 110 \rangle}^{\text{visible}}} + \frac{\rho_{\langle 111 \rangle}^{\text{visible}}}{p_{\langle 111 \rangle}^{\text{visible}}} \quad (3.2)$$

avec  $\rho_{\langle 110 \rangle}^{\text{visible}}$ ,  $\rho_{\langle 111 \rangle}^{\text{visible}}$  les densités de boucles parfaites et de boucles de Frank visibles respectivement,  $p_{\langle hkl \rangle}^{\text{visible}} = \frac{N_{\langle hkl \rangle}^{\text{visible}}}{N_{\langle hkl \rangle}}$  la proportion de boucles de vecteur de Burgers  $\langle hkl \rangle$  visibles et  $N_{\langle hkl \rangle}$  le nombre de vecteurs de Burgers par famille de boucles ( $N_{\langle 110 \rangle} = 6$  et  $N_{\langle 111 \rangle} = 4$ ). Le facteur de correction à appliquer pour obtenir la densité de boucles corrigée est donc :

$$\frac{\rho_{\text{corrigé}}}{\rho_{\text{tot}}^{\text{visible}}} = \frac{1}{p_{\langle 110 \rangle}^{\text{visible}}} \left( 1 - \frac{\rho_{\langle 111 \rangle}^{\text{visible}}}{\rho_{\text{tot}}^{\text{visible}}} \right) + \frac{1}{p_{\langle 111 \rangle}^{\text{visible}}} \frac{\rho_{\langle 111 \rangle}^{\text{visible}}}{\rho_{\text{tot}}^{\text{visible}}} \quad (3.3)$$

avec  $\rho_{\text{tot}}^{\text{visible}} = \rho_{\langle 111 \rangle}^{\text{visible}} + \rho_{\langle 110 \rangle}^{\text{visible}}$ .

Dans le cas présent, l'ensemble des familles de boucles de Frank sont visibles en axe de zone (011), et leur densité représente  $\approx 2,5\%$  de la densité totale de boucles visibles :



$$\frac{\rho_{<111>}^{visible}}{\rho_{tot}^{visible}} = 0.025 \quad \text{et} \quad \frac{\rho_{corrigé}}{\rho_{tot}^{visible}} \approx \frac{1}{P_{<110>}^{visible}} = \frac{6}{5}. \quad (3.4)$$

Nous considérerons donc que la correction de la densité totale de boucles visibles est celle des boucles parfaites, soit un facteur 6/5. En revanche, nous estimons la taille moyenne des boucles de la microstructure seulement à partir de la taille des boucles visibles. L'évolution de la taille et de la densité de boucles avec la dose est représentée sur la Figure 3.9.

- Détermination de la force de puits de la microstructure

Nous avons vu au paragraphe 3.1 (p 87) que les alliages avant irradiation comprennent une faible densité de joints de grains (taille de grain  $\approx 100 \mu\text{m}$ ) et de lignes de dislocations ( $4 \cdot 10^{11} \text{m}^{-2}$ , soit  $k_{lignes}^2 = 10^{11} \text{m}^{-2}$ ). Les principaux puits de DP sont donc les surfaces libres. Sous irradiation, les boucles, les lignes de dislocation et les précipités s'ajoutent aux puits présents avant irradiation. Dans le cas présent, la microstructure est essentiellement constituée de boucles de dislocations. La force de puits totale s'exprime alors par l'expression :

$$k_{tot}^2 = k_{surf}^2 + k_{boucle}^2 = \frac{8}{h^2} + 2\pi R\rho Z_{boucle}, \quad (3.5)$$

avec  $h$  la profondeur à laquelle  $k^2$  est calculé,  $R$ ,  $\rho$  et  $Z_{boucle}$  respectivement le rayon moyen, la densité et l'efficacité d'absorption des boucles de dislocation (§1.1.4.3, p 24).

L'évolution de la force de puits  $k_{tot}^2$ , de la densité de boucles  $\rho_{corrigée}$ , et leur diamètre moyen  $2R$  avec la dose sont superposés à la microstructure observée en axe de zone  $z=(011)$  sur la Figure 3.9. On remarque que son évolution peut être divisée en trois domaines de profondeur :

- Dans les 100 premiers nm, la force de puits des surfaces  $k_{surf}^2$  est prédominante et sa valeur moyenne est de  $7 \cdot 10^{15} \text{m}^{-2}$ .
- De 100 à 500 nm, la force de puits des surfaces est toujours prédominante et décroît rapidement, alors que force de puits des boucles de dislocation croît. La force de puits totale est décroissante sur cet intervalle.
- À partir de 500 nm, la force de puits des surfaces devient négligeable devant la force de puits des boucles qui croît avec la dose. Ceci s'explique par l'augmentation de la densité de boucles de dislocations, tandis que leur diamètre moyen diminue de façon linéaire.

Ainsi, nous pouvons estimer la force de puits totale sur chacun des intervalles décrits. Sur l'intervalle de 0 à 100nm, la force de puits totale est estimée par la valeur moyenne de force de puits des surfaces, sur le second intervalle de 100 à 500 nm, la somme des deux contributions doit être effectuée et sur le dernier intervalle, la force de puits est égale à la force de puits de la microstructure.

À l'endroit du pic d'implantation des ions, la taille des boucles est minimale et la force de puits est maximale. La germination des boucles interstitielles est favorisée par la forte concentration en interstitiels à cette profondeur. La répartition des interstitiels se faisant alors sur un plus grand nombre de boucles, leur diamètre moyen est plus faible que celui des boucles proches de la surface. L'effet de la sursaturation d'interstitiels sur la microstructure est davantage développé au paragraphe 3.2.2.2.

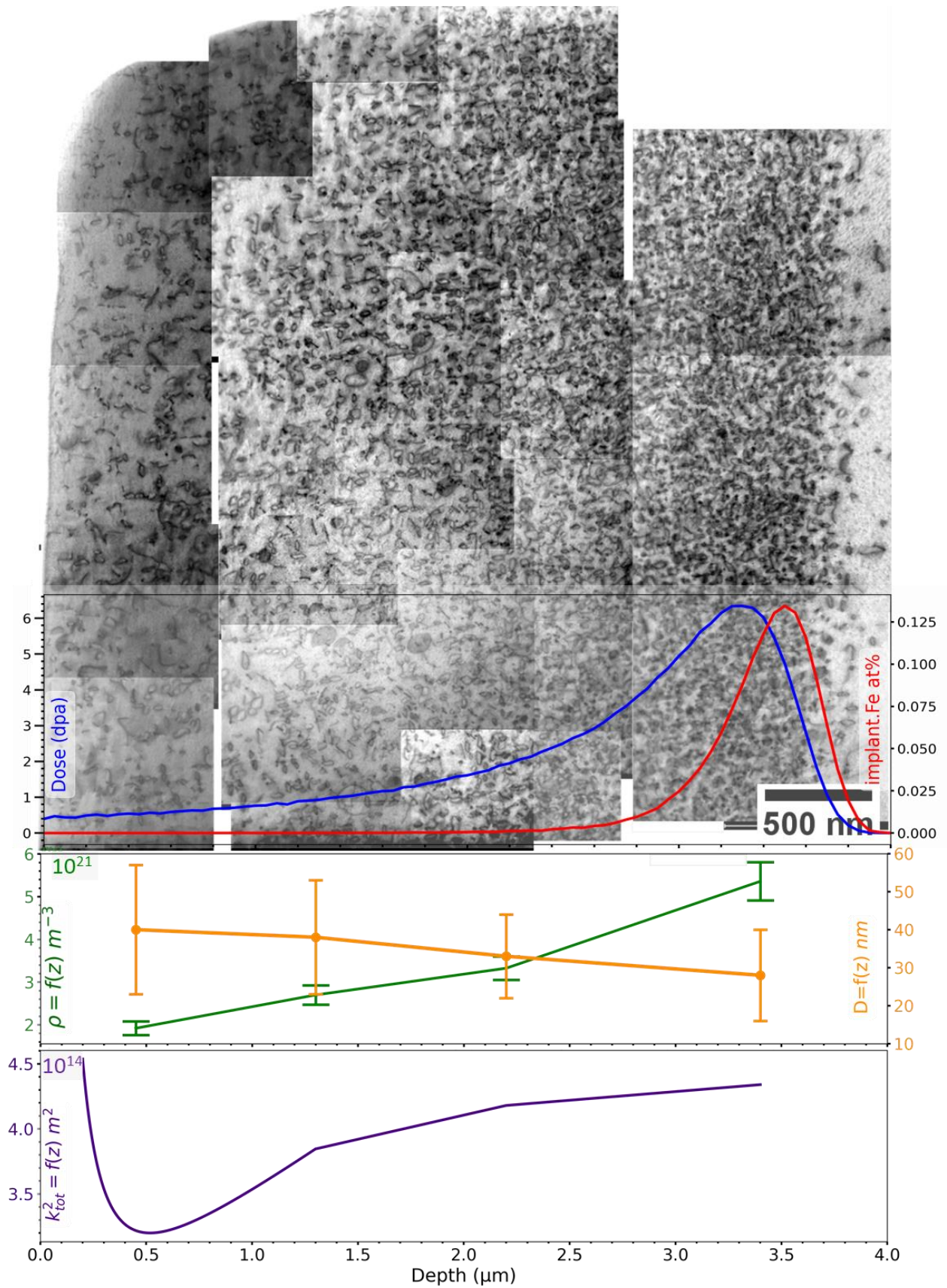


Figure 3.9 Images de la microstructure irradiée du Fe-40Ni irradié (330°C, max  $0,7 \cdot 10^{-4} \text{ dpa} \cdot \text{s}^{-1}$ , 6 dpa) en mode STEM-BF en axe de zone (011) ; évolution de la dose (bleu), de la fraction d'interstitiels injectés (rouge) de  $k_{\text{tot}}^2$  (violet), de la densité et du diamètre des boucles,  $\rho$  (vert), et  $D$  (orange).

### 3.2.1.1.2 Fe-40Ni irradié à 440°C, 100 dpa, 5 MeV

La microstructure obtenue pour cette condition d'irradiation est constituée de boucles parfaites, de boucles de Frank et d'une densité de lignes de dislocation plus importante que dans la condition d'irradiation décrite précédemment. Une image MET de cette microstructure est représentée dans la Figure 3.10.

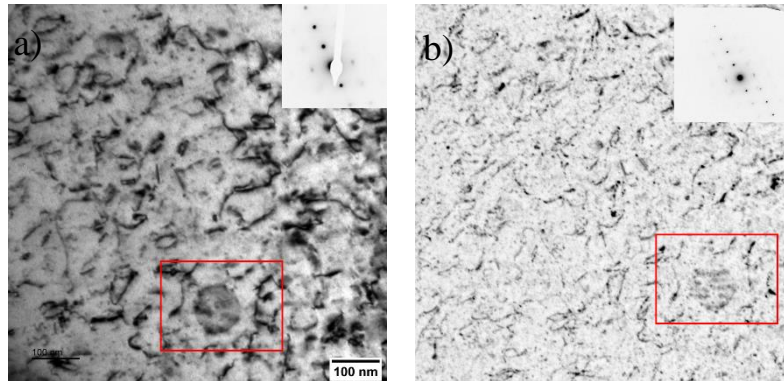


Figure 3.10 Exemple d'image MET BF de la microstructure irradiée située à 500nm de profondeur ( $\approx 45$  dpa), prélevée dans le Fe-40Ni irradié (440°C, max  $2.10^{-3}$  dpa.s<sup>-1</sup>, 100 dpa). a) Image effectuée en condition deux ondes en axe de zone (101) avec un vecteur de diffraction  $\mathbf{g} = [-111]$ , b) Image effectuée en condition WBDF ( $\mathbf{g}$ ,  $4\mathbf{g}$ ) sur la même zone (contraste inversé). Les encadrés en rouge correspondent à la même zone de l'échantillon.

- Détermination de la nature des boucles

Dans cet échantillon, la détermination complète de la nature des boucles de Frank, montre qu'elles sont de nature interstitielle. Les boucles parfaites étant issues du défautage des boucles de Frank (§ 1.1.3.1, p19), nous faisons l'hypothèse qu'elles sont également interstitielles. La zone non irradiée est exempte de défauts après irradiation, aucune décomposition thermique n'a donc eu lieu.

- Densité et taille des boucles et des lignes de dislocation

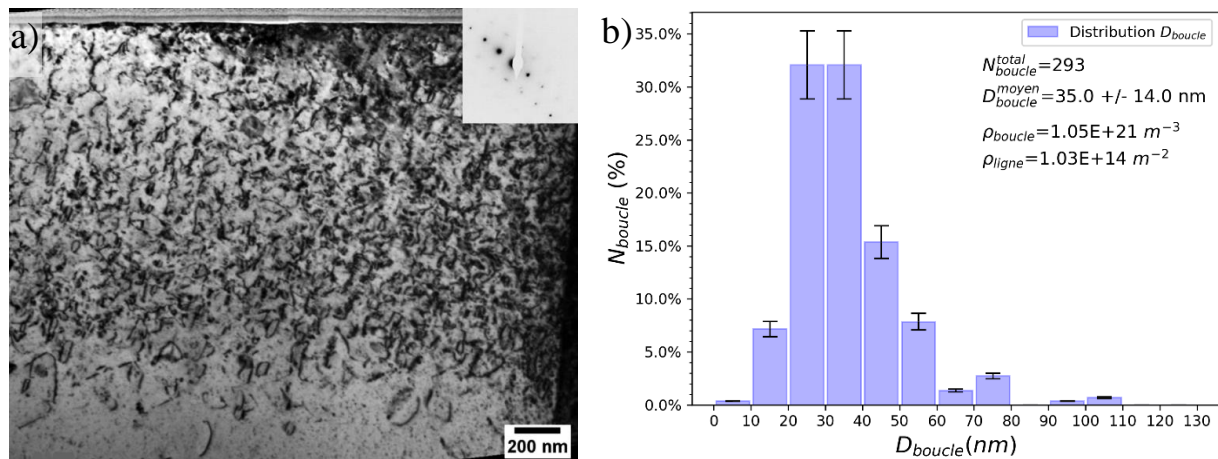
Nous imageons la microstructure en condition deux ondes avec  $\mathbf{g} = [-1-11]$  en axe de zone (101). Le choix du vecteur de diffraction est conditionné par l'orientation du cristal, qui permet ici de maintenir la valeur de  $s_g$  la plus constante possible sur toute la largeur et la profondeur de la lame, comme illustré sur la Figure 3.11 a).

Pour ce vecteur de diffraction, la moitié des boucles parfaites et un quart des boucles de Frank sont hors contraste. Les boucles de Frank ne représentant que 1,2% de la densité totale de boucles visibles, nous considérons que la correction à appliquer est celle des boucles parfaites, soit un facteur 2. Les lignes de dislocation étant formées par interaction des boucles parfaites [30,70](§1.1.3.4, p22), nous choisissons d'appliquer également un facteur 2 à  $\rho_{\text{ligne}}$ . La distribution en taille des boucles ainsi que les valeurs moyennes de la densité de boucles et des lignes de dislocation sont représentées sur la Figure 3.11 b).

- Détermination de la force de puits de la microstructure

Les principaux puits de DP de la microstructure après irradiation sont les surfaces, les boucles et les lignes de dislocations qui sont pour cette condition d'irradiation en nombre non négligeable. Nous ajoutons donc à l'équation (3.5) la force de puits des lignes de dislocations  $k_{\text{lignes}}^2$ .

L'évolution de la force de puits totale en fonction de la profondeur est représentée dans le tableau de la Figure 3.11 c). Celle-ci suit la même tendance que dans l'alliage de Fe-40Ni irradié à 330°C et atteint une valeur minimale entre 500 et 900 nm de profondeur. En raison de la forte dose atteinte (Figure 3.3 b), page 90), elle demeure supérieure, même à sa valeur minimale, aux forces de puits de boucles atteintes en volume dans les autres conditions d'irradiation. Comme dans le cas précédent, la force de puits des lignes et des boucles de dislocation atteint sa valeur maximale à la profondeur du pic de dose.



c)

Intervalle de profondeur (nm)	[0-100]	[100-500]	[500-900]	[900-1400]
$k_{surf}^2$	$7.10^{15}m^{-2}$	$1,3.10^{14}m^{-2}$	$10^{12}m^{-2}$	
$k_{ligne}^2$		$2,4.10^{14}m^{-2}$	$3,6.10^{14}m^{-2}$	$4.10^{14}m^{-2}$
$k_{boucle}^2$		$2,7.10^{13}m^{-2}$	$1.10^{14}m^{-2}$	$3,4.10^{14}m^{-2}$
$k^2$	$7.10^{15}m^{-2}$	$4,0.10^{14}m^{-2}$	$4,6.10^{14}m^{-2}$	$7,4.10^{14}m^{-2}$

Figure 3.11 a) Image de la microstructure irradiée prélevée dans le Fe-40Ni irradié (440°C, max  $2.10^{-3} dpa.s^{-1}$ , 100 dpa). L'image est effectuée en condition deux ondes, en axe de zone (101), avec un vecteur de diffraction  $g = [-1-11]$  ; b) Histogramme de la distribution en taille des boucles de dislocations. Le nombre total de boucles comptées, leur diamètre moyen et les densités de lignes et de boucles sont reportés sur cet histogramme ; c) Tableau d'évolution de la force de puits de DP's totale en fonction de la profondeur, ainsi que de chacun des termes avec laquelle elle est calculée.

### 3.2.1.1.3 Fe-30Ni, Fe-40Ni et Fe-50Ni irradiés à 550°C, 0.26 et 0.13 dpa, 2 MeV

Les microstructures de chacune des nuances d'alliages irradiées, imagées par MET et STEM sont représentées dans la Figure 3.12 a)-c). Ces trois microstructures comportent toutes des boucles de dislocation et une densité négligeable de lignes de dislocation. Il est à noter que la dose atteinte dans l'échantillon de Fe-50Ni est d'environ 0,1 dpa, soit deux fois moins importante que dans les nuances de Fe-30Ni et Fe-40Ni. Néanmoins, nous considérons qu'elles sont du même ordre de grandeur en comparaison des doses atteintes lors des irradiations à 330 et 440°C (Figure 3.3, p90).

- Détermination de la nature des défauts

Les analyses de boucle de Frank dans les nuances de Fe-40Ni et Fe-50Ni montrent qu'elles sont de nature interstitielle. Ici encore, nous faisons l'hypothèse que toutes les boucles parfaites formées dans les différentes nuances sont de nature interstitielle.

- Cas particulier du Fe-30Ni

L'alliage de Fe-30Ni comporte des boucles de dislocation et des défauts ayant un contraste de points noirs dans la zone irradiée. La zone non irradiée comporte également des points noirs ainsi que de nombreux défauts colonnaires qui n'apparaissent pas dans la zone irradiée. Ne pouvant pas dissocier les défauts formés hors et sous irradiation, nous choisissons de ne pas effectuer l'analyse complète de la microstructure. L'évolution de la microstructure des zones minces de cet échantillon sous irradiation *in situ* est abordée au paragraphe 3.2.2.1.2, p116.

- Densité et taille des boucles de dislocation

Nous imageons la microstructure des alliages de Fe-40Ni et Fe-50Ni en condition deux ondes selon des vecteurs de diffraction de type  $g = \langle 200 \rangle$  en axe de zone (001). Les boucles de Frank représentent 10% du nombre total de boucles dans le Fe40Ni et près de 50% des boucles dans le Fe-50Ni. En utilisant l'équation (3.3), leur densité est donc corrigée d'un facteur 1,45 et 1,25 respectivement. Les distributions en taille et les densités moyennes des boucles dans les alliages de Fe-40Ni et Fe-50Ni sont reportées dans la Figure 3.13.

Dans le Fe-40Ni, la distribution en taille montre une importante dispersion. Celle-ci s'explique par le diamètre des boucles de Frank, qui est près d'un ordre de grandeur supérieur à celui des boucles parfaites. Il correspond sur la Figure 3.13 a) aux 10% de boucles de plus grand diamètre. Dans le Fe-50Ni au contraire, la distribution est centrée autour du diamètre moyen de 25nm. La microstructure est constituée de 50% de boucles de Frank de même diamètre moyen que les boucles parfaites. En dépit de ces différences microstructurales, les tailles moyennes et les densités de boucles sont similaires.

- Détermination de la force de puits de la microstructure

Les principaux puits de DPs de la microstructure après irradiation sont les surfaces et les boucles. Les forces de puits totales s'expriment alors selon l'équation (3.5) et sont reportées sur la Figure 3.13. Leurs variations avec la dose sont moins importantes que pour les conditions d'irradiation reportées précédemment. Ce résultat est attendu au regard du profil de dommage représenté sur la Figure 3.3 c) (p 90), qui n'évolue que d'un facteur 2 avec la dose.

En dépit des importantes différences de distribution en taille des boucles, les forces de puits des deux microstructures sont similaires. Notons que dans la nuance de Fe-40Ni, les forces de puits des boucles parfaites et des boucles de Frank sont calculées séparément puis sommées, en raison de leur importante différence de taille.

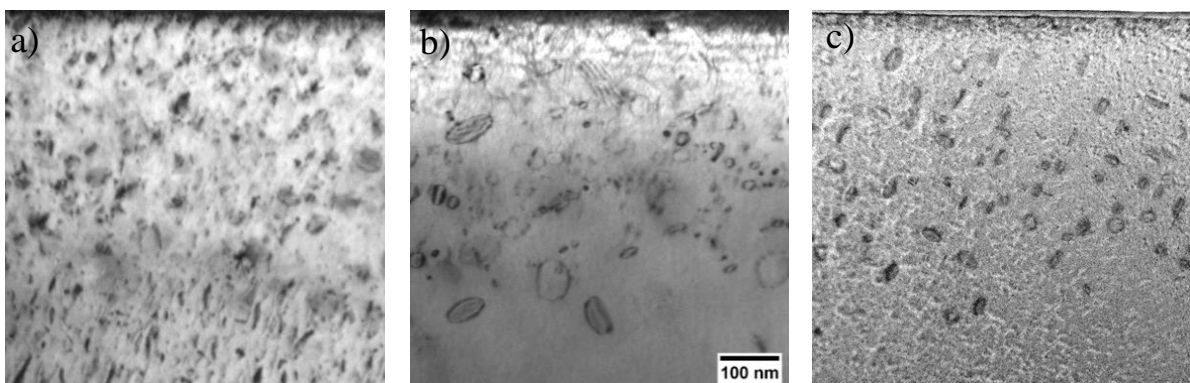
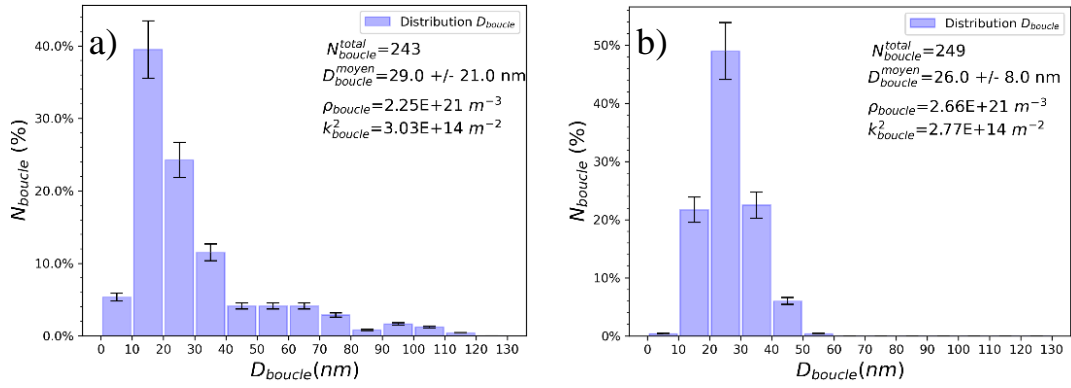


Figure 3.12 Exemple d'image MET BF de la microstructure irradiée prélevée dans trois nuances d'alliages Fe-Ni irradiés ( $550^{\circ}\text{C}$ ,  $\max 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ dpa} \cdot \text{s}^{-1}$ , 0,2 dpa. Les images sont effectuées par MET en condition deux ondes : l'image a) est prise dans le Fe-30Ni, proche d'un axe de zone de type  $\{112\}$ . L'image b) est prise dans le Fe-40Ni, proche d'un axe de zone de type  $\{001\}$ . L'image c) est prise dans le Fe-50Ni, en axe de zone de type  $\{100\}$  par STEM BF.



Intervalle de profondeur (nm)	[0-100]	[100-500]	
	$k_{surf}^2$	$7.10^{15}m^{-2}$	$1,3.10^{14}m^{-2}$
$k_{boucle}^2$	/	Fe-40Ni	Fe-50Ni
		$3,03.10^{14}m^2$	$2,8.10^{14}m^{-2}$
$k^2$	$7.10^{15}m^{-2}$	$3,9.10^{14}m^{-2}$	$4,1.10^{14}m^{-2}$

Figure 3.13 Histogrammes de la distribution en taille des boucles de dislocations dans les alliages a) Fe-40Ni et b) Fe-50Ni. Le nombre total de boucles comptées, leur diamètre moyen, la densité de boucle et la force de puits des boucles sont reportées sur ces histogrammes. c) Tableau dans lequel sont reportés l'évolution de la force de puits de DP's totale en fonction de la profondeur, ainsi que de chacun des termes avec laquelle elle est calculée.

- Défautage des boucles de Frank

Nous comparons nos résultats avec des résultats obtenus dans un alliage de complexité plus importante, l'alliage complexe quaternaire Fe-22Ni-17Mn-15Cr, irradié dans les mêmes conditions que l'alliage binaire Fe-40Ni.

La microstructure des alliages quaternaires est constituée de 15% de boucles de Frank et la différence de diamètre moyen avec les boucles parfaites est de 33 %. Dans l'alliage Fe-40Ni, la microstructure ne comporte que 10% de boucles de Frank dont le diamètre est supérieur d'un ordre de grandeur à celui des boucles parfaites. Dans l'alliage quaternaire, l'énergie de faute d'empilement (SFE pour *Stacking Fault Energy*) est donc inférieure à la SFE dans le Fe-40Ni dans lequel plus de boucles de Frank se sont défautées sous forme d'amas de boucles parfaites de plus faible diamètre. Cette différence de SFE peut s'expliquer par la différence de complexité chimique entre le Fe-40Ni, binaire, et le quaternaire Fe-22Ni-17Mn-15Cr. Cependant, la microstructure de l'alliage de Fe-50Ni, irradié dans les mêmes conditions et à une dose inférieure de 0,1 dpa est constituée d'une proportion de boucles de Frank de 50%, avec une différence de taille avec les boucles parfaites inférieure à 10%. La différence de complexité chimique entre le Fe-40Ni et Fe-50Ni étant faible, elle seule ne suffit donc pas à expliquer les différences de SFE.

D'après le diagramme de phase Fe-Ni représenté sur la Figure 2.1, p57 la température de Curie évolue entre 350°C et 500°C lorsque la composition de Ni passe de 40 à 50%. L'alliage de Fe-50Ni est donc proche de l'état ferromagnétique, contrairement à l'alliage de Fe-40Ni qui est à l'état paramagnétique comme l'alliage quaternaire Fe-22Ni-17Mn-15Cr. Il est envisageable que l'ordre magnétique dans le Fe-50Ni abaisse la SFE et stabilise les boucles de Frank.

La proportion de boucles de Frank dans le Fe-40Ni est comparable à celle de l'alliage quaternaire et inférieure à celle du Fe50Ni.

La différence de taille entre les boucles de Frank et les boucles parfaites est la plus importante dans le Fe40Ni, de 33% dans le HEA et inférieure à 10% dans le Fe-50Ni.

### **Conclusion sur l'étude microstructurale des zones épaisses**

Nous avons déterminé pour chaque condition d'irradiation et pour les trois nuances d'alliages de Fe-Ni (Fe-30Ni, Fe-40Ni et Fe-50Ni) les caractéristiques de la microstructure et des amas de DP, c'est-à-dire leur nature, leur densité, leur distribution en taille et leur force de puits. Nous nous intéressons désormais aux hétérogénéités de composition chimique au voisinage des défauts formés sous irradiation.

#### **3.2.1.2 Analyse chimique**

Au regard des microstructures analysées, exemptes de précipités et des expériences d'irradiation d'alliages de Fe-Ni mentionnées dans la littérature, nous nous intéressons à la redistribution des éléments d'alliage au voisinage des défauts [42,89,223,224], ainsi qu'aux fluctuations de composition chimique en volume, pouvant être la signature d'un début de décomposition spinodale [1,13].

Ces fluctuations de composition n'étant pas visibles en contraste de diffraction, nous analysons la microstructure des différents échantillons par STEM-EDS puis par SAT, afin d'obtenir des informations complémentaires, à différentes échelles et plusieurs doses.

##### **3.2.1.2.1 STEM-EDS**

Il est rappelé ici que pour minimiser la contribution de la matrice dans l'analyse chimique des boucles de dislocations, le cristal doit être orienté de façon à (1) mettre en contraste les boucles et (2) à les orienter sur chant [221]. Afin de comparer les enrichissements de plusieurs boucles, (3) ces dernières doivent avoir un diamètre voisin afin de prendre en compte la même épaisseur de matrice.

Nous orientons donc les échantillons analysés en axe de zone  $\{110\}$  ou  $\{100\}$  afin d'imager des boucles de dislocation parfaites sur chant comme représenté Figure 3.4 b), respectant ainsi les conditions (1), (2) d'analyse. En revanche, la variation de la taille moyenne des boucles et dans une moindre mesure de l'épaisseur de la lame avec la dose, ne permettent pas ici d'analyser les boucles dans des conditions strictement identiques. Cet écart à la condition (3) est pris en compte dans l'analyse des résultats.

###### **3.2.1.2.1.1 Fe-40Ni irradié à 330°C, 6 dpa, 27 MeV**

L'échantillon a été analysé avec un angle d'environ  $20^\circ$  par rapport aux détecteurs de manière à l'orienter en axe de zone (101) et remplir les conditions d'analyse (1) et (2). Conformément aux données du constructeur, l'angle a été maintenu  $\leq 20^\circ$ , le maximum de nombre de coups étant obtenu à angle nul. Le k-facteur du Ni est calibré dans la zone non irradiée de l'échantillon à la composition de 40 at.% de nickel et 60 at.% de fer pour tenir compte de l'inclinaison de l'échantillon. Le résultat de l'analyse EDS d'une zone située à 400 nm de profondeur est présenté Figure 3.14.

Nous reportons dans le Tableau 3-2 la concentration en nickel mesurée à différentes profondeurs sur plusieurs boucles et dans la matrice. La concentration sur les boucles est lue sur des profils de concentration et la concentration dans la matrice est obtenue en sélectionnant des régions d'intérêt sur les cartographies chimiques. Contrairement au positionnement d'un profil perpendiculaire à une boucle sur chant, il est possible de choisir une région de matrice exempte de défauts enrichis en nickel. Cela permet d'éviter les surestimations de concentration en nickel dans la matrice, comme sur le profil de concentration de la Figure 3.14 b).

Les boucles sont enrichies en nickel et les zones de matrices sont appauvries en nickel :

- La concentration en nickel de la matrice diminue avec la dose et atteint la valeur minimale de 36,6 at.% entre 2 et 3  $\mu\text{m}$  de profondeur, correspondant à une dose comprise entre 1,5 et 4,5 dpa.
- La concentration en nickel sur les boucles varie entre 46 et 51 at.% et est en moyenne de  $48 \pm 1,6$  at.%. Nous n'observons pas d'effet de dose.

Malgré les incertitudes élevées sur les mesures de  $C_{Ni}^{boucle}$ , une tendance peut être donnée sur la composition moyenne des boucles. Les mesures de  $C_{Ni}^{matrice}$  sont quant à elles effectuées avec une meilleure précision, étant donné qu'elles sont déduites d'un calcul de moyenne en volume, intégrant un plus grand nombre de coups que les profils.

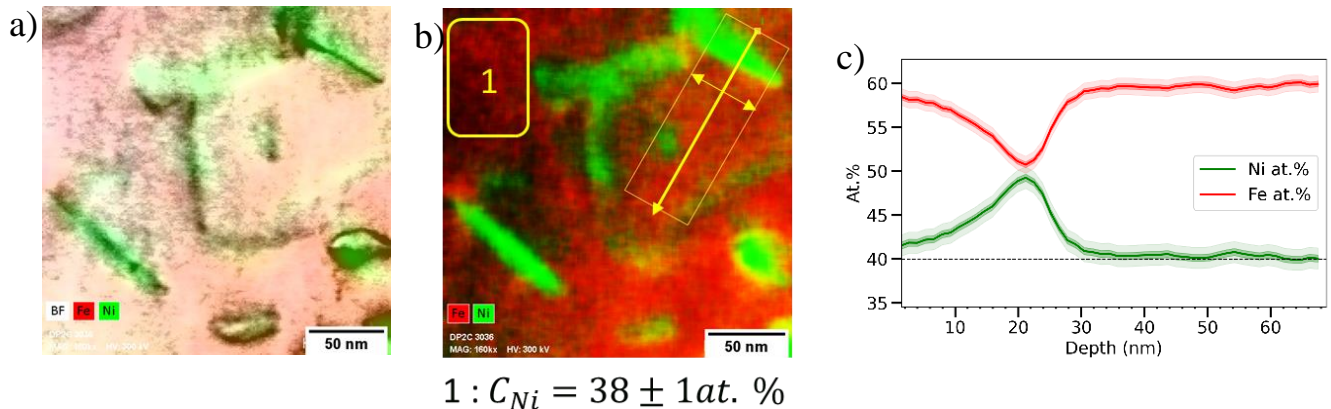


Figure 3.14 a) Cartographie chimique EDS couplée à l'imagerie en STEM/BF des boucles de dislocations sur chant, dans le Fe-40Ni irradié à 330°C, 27 MeV, à 400 nm profondeur correspondant à une dose d'environ 0,5 dpa ; b) Cartographie chimique seule (vert = Ni, rouge = Fe). L'épaisseur de la ligne de profil en jaune correspond à la largeur sur laquelle la composition moyenne est calculée en chaque point du profil. La composition de la matrice est mesurée dans une zone exempte de défauts ; c) Profil de concentration à travers la boucle sur chant analysée en b). La quantification chimique de type Cliff-Lorimer est appliquée avec le k-facteurs du Ni calibré dans la zone non irradiée de la lame.

*Tableau 3-2 : Résultats des analyses de STEM-EDS, en fonction de la profondeur et de la dose atteinte.*

$C_{Ni}^{boucle}$ (at.%)	2R (nm)	$C_{Ni}^{matrice}$ (at.%)	Prof. ( $\mu\text{m}$ )	Dose (dpa)
$49 \pm 2,2$	58	$39,1 \pm 1,1$	0,4	0,5
$49 \pm 3$	70			
$51 \pm 4$	108	$38,8 \pm 3,5$	0,7	0,6
$46 \pm 5$	38	$36,6 \pm 2,7$	2	1,5
$48 \pm 5$	32			
$49 \pm 2$	22	$38,3 \pm 1,5$	3	4,5
$46 \pm 4$	92	$40 \pm 4$	3,6	3,5
$49 \pm 4$	200			

Pour obtenir une meilleure visualisation de la redistribution du nickel, nous effectuons une cartographie de 14h à un taux de comptage moyen de 5300 coups/s de la zone irradiée à faible grandissement. La cartographie chimique quantifiée par la méthode de Cliff-Lorimer est représentée Figure 3.15.



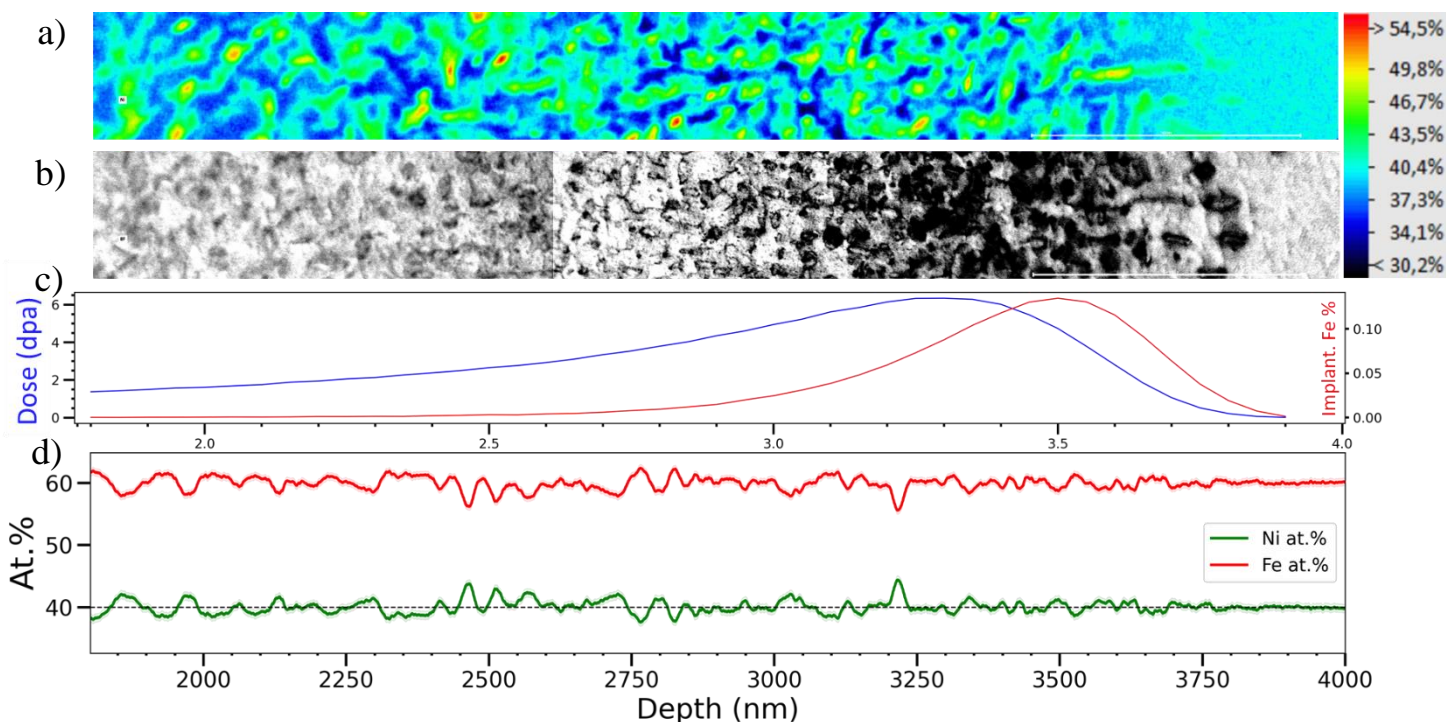


Figure 3.15 a) Cartographie EDS du Fe-40Ni irradié à 330°C, 27 MeV, après quantification par la méthode de Cliff-Lorimer (échelle de couleur en at.% Ni) ; b) Image STEM BF de la microstructure orientée en axe de zone (011) ; c) Evolution du profil de dose et d'implantation des ions Fe en at.% ; d) Profil de concentration orienté dans le sens de la profondeur, moyenné sur toute la largeur de la cartographie EDS.

Les mesures effectuées sur les profils sont confirmées par la cartographie chimique :

- La concentration en nickel de la matrice décroît avec la profondeur et la dose. La valeur minimale de 34 at. % est atteinte entre 2,7  $\mu\text{m}$  et 3,2  $\mu\text{m}$ , correspondant à une dose d'environ 4 dpa. Ceci est visible sur la Figure 3.15 a) par la présence de zones bleues, plus sombres sur cette gamme de profondeur.
- La concentration de nickel des boucles est comprise entre 47 et 54 at. % Ni. Elle est peu dépendante de la dose et varie d'une boucle à l'autre. Sur la Figure 3.15 a), cela correspond aux zones vertes, dont le centre est jaune ou rouge.
- Nous mesurons également l'effet de la dose à l'échelle de l'échantillon entier en traçant un profil de concentration sur toute la profondeur analysée et moyenné sur toute sa largeur. Le profil de concentration obtenu est représenté sur la Figure 3.15 d). La concentration moyenne de Ni dans la zone irradiée est égale à la concentration dans la zone irradiée, calibrée à 40 at. %.
- La quantité de fer injectée à la profondeur du pic d'implantation est négligeable devant la concentration en nickel de l'alliage et n'est pas responsable de l'évolution de  $C_{Ni}^{matrice}$ .

La concentration dans les zones de matrice est mesurée sur un volume intégrant un plus grand nombre de coups et est donc plus précise. De plus la cartographie permet un suivi plus exhaustif de l'effet de la dose. Nous remplaçons les valeurs de concentration  $C_{Ni}^{matrice}$  du Tableau 3-2, avec les concentrations mesurées sur la cartographie complète de la zone irradiée  $C_{Ni}^{matrice\ carto}$  dans le Tableau 3-3. Pour cela, plusieurs régions d'intérêts sont sélectionnées dans les zones de matrice de la même manière que sur la Figure 3.14 b).

En revanche, la concentration en nickel sur les boucles de dislocation est d'environ  $48 \pm 1$  at. % indépendamment de la dose, aussi bien sur les profils que sur la cartographie (zones vertes et jaunes). Pourtant, la diminution de la taille des boucles avec la dose devrait entraîner une baisse de la concentration en nickel apparente, la contribution de la matrice augmentant dans la quantification. Pour

prendre en compte la contribution de la matrice, nous procédons à un bilan de matière sur le système représenté sur la Figure 3.16.

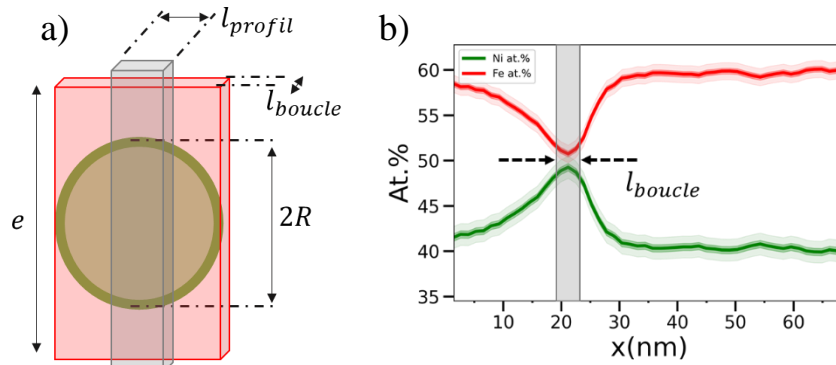


Figure 3.16 a) Représentation schématique d'un volume de matériau d'épaisseur  $e$  contenant la matrice appauvrie en nickel (rouge) et une boucle de dislocation de rayon  $R$ , enrichie en nickel (vert).  $l_{profil}$  est la largeur sur laquelle la composition moyenne est calculée en chaque point du profil,  $l_{boucle}$  est l'épaisseur de la boucle sur laquelle le profil est tracé. Le volume analysé par STEM-EDS est représenté en gris et correspond à la concentration en nickel mesurée au niveau de la boucle sur le profil de concentration b).

La concentration de nickel sur la boucle  $C_{Ni\ corrige}^{boucle}$  est déduite à partir de la concentration intégrée sur toute l'épaisseur de la lame  $C_{Ni}^{boucle}$  et la concentration mesurée dans un volume de matrice exempt de défaut  $C_{Ni}^{matrice}$ .

$$C_{Ni\ corrige}^{boucle} = \frac{C_{Ni}^{boucle} * V_{tot} - C_{Ni}^{matrice} * V_{matrice}}{V_{boucle}} \quad (3.6)$$

avec  $V_{matrice}$  le volume de matrice,  $V_{boucle}$  le volume de la boucle et  $V_{tot}$  le volume total analysé représenté en gris sur la Figure 3.16 a). Ces volumes sont exprimés par les équations (3.7) en considérant le volume atomique constant.

$$\begin{cases} V_{tot} = e * l_{boucle} * l_{profil} \\ V_{boucle} = 2R * l_{boucle} * l_{profil} \\ V_{matrice} = V_{tot} - V_{boucle} = (e - 2R) * l_{boucle} * l_{profil} \end{cases} \quad (3.7)$$

L'épaisseur de la lame mesurée est égale à  $e = 94\text{ nm}$ ,  $R$  est égal au rayon des boucles, renseigné dans le Tableau 3-2.

En combinant les équations (3.6) et (3.7), nous calculons  $C_{Ni\ corrigé}^{boucle}$  avec l'équation (3.8).

$$C_{Ni\ corrigé}^{boucle} = \frac{e * (C_{Ni}^{tot} - C_{Ni}^{matrice})}{2R} + C_{Ni}^{matrice} \quad (3.8)$$

Les résultats sont présentés dans le Tableau 3-3.

Tableau 3-3 : Résultats des analyses STEM-EDS, $C_{Ni}^{boucle}$ , $C_{Ni}^{boucle}$ corrigé, la dimension des boucles analysées, $C_{Ni}^{matrice}$ en fonction de la profondeur et de la dose atteinte.						
$C_{Ni}^{boucle}$ corrigé (at. %)	$C_{Ni}^{boucle}$ (%at.)	2R (nm)	$C_{Ni}^{matrice}$ carto (at. %)	$C_{Ni}^{matrice}$ (at. %)	Prof. ( $\mu$ m)	Dose (dpa)
55	49 ± 2,2	58	38,3 ± 1,4	39,1 ± 1,1**	0,4	0,5
52	49 ± 3	70				
51	51 ± 4	108	37,8 ± 1,5	38,8 ± 3,5	0,7	0,6
			37,5 ± 1,5		1	0,8
58	46 ± 5	38	36,3 ± 1,2	36,6 ± 2,7	2	1,5
<b>72*</b>	48 ± 5	<b>32</b>				
			35,8 ± 1,4		2,5	2,6
<b>88*</b>	49 ± 2	<b>22</b>	34,4 ± 1,5	38,3 ± 1,5	3	5
46	46 ± 4	92	36,5 ± 1,3	40 ± 4	3,6	2,6
49	49 ± 4	200				

Les valeurs en gris sont celles du Tableau 3-2  
\*Concentrations surestimées en raison de la faible dimension des boucles.  
\*\* Seule la cartographie effectuée à la profondeur de 400nm permet de mesurer la concentration de Ni avec une erreur plus faible qu'à partir de la cartographie complète de la microstructure.

Les boucles de faible diamètre sont les plus concentrées en nickel après correction. A l'inverse, les boucles traversantes dont le diamètre mesuré est supérieur ou égal à l'épaisseur de la lame, ne sont pas affectées par la correction. La prise en compte de la matrice accentue les écarts de concentrations mesurés sur les boucles.

Les boucles de plus faible diamètre étant présentes en plus forte densité, celles-ci peuvent se trouver superposées, voire alignées dans la direction d'analyse. Ceci conduit à une surestimation du volume de matrice situé au-dessus et en dessous de ces boucles, et donc à des surestimations de concentration en nickel après correction. De même, il n'est pas exclu que l'épaisseur de la lame varie sur tout le profil de dose. Le bilan de matière (3.6) est donc applicable uniquement pour les boucles isolées dans l'épaisseur de matériau analysé. En outre, ces valeurs erronées illustrent les conséquences d'un écart à la condition d'analyse (3), consistant à comparer les concentrations de boucles de même diamètre.

Finalement, en ne considérant pas les valeurs aberrantes en gras dans le Tableau 3-3, la concentration moyenne dans la matrice varie entre **34,4 ± 1,5** et **38,3 ± 1,4 at.%** selon la dose atteinte, et la concentration des boucles après correction est de **51,8 ± 3,9 at.%**. L'erreur de 3,9 at.% correspond à l'écart à la moyenne des concentrations du Tableau 3-3 et ne tient pas compte de l'erreur de mesure de la concentration dans la matrice. La distribution du Ni se fait majoritairement sur le cœur des dislocations et est moins importante sur le plan de la boucle. Nous n'observons en revanche aucune fluctuation de composition périodique en volume [1,13]. Nous faisons donc l'hypothèse que les enrichissements des boucles sont dus à la SII positive du Ni [32,85].

### 3.2.1.2.1.2 Fe-40Ni irradié à 440°C, 100 dpa, 5 MeV

Comme dans l'analyse chimique précédente, la teneur en nickel des boucles de dislocation ainsi que dans la matrice a été mesurée en fonction de la profondeur afin de mesurer l'effet de la dose sur la redistribution du nickel. Les cartographies chimiques ayant permis de donner les mêmes tendances que les analyses par profils, tout en réduisant les erreurs de mesure, nous choisissons cette méthode de quantification pour l'alliage de Fe-40Ni irradié à 440°C.

Nous effectuons une cartographie de 14h à un taux de comptage moyen de 7300 coups/s de la zone irradiée à faible grandissement. Celle-ci est représentée avec une image MET BF de la microstructure sur la Figure 3.17.

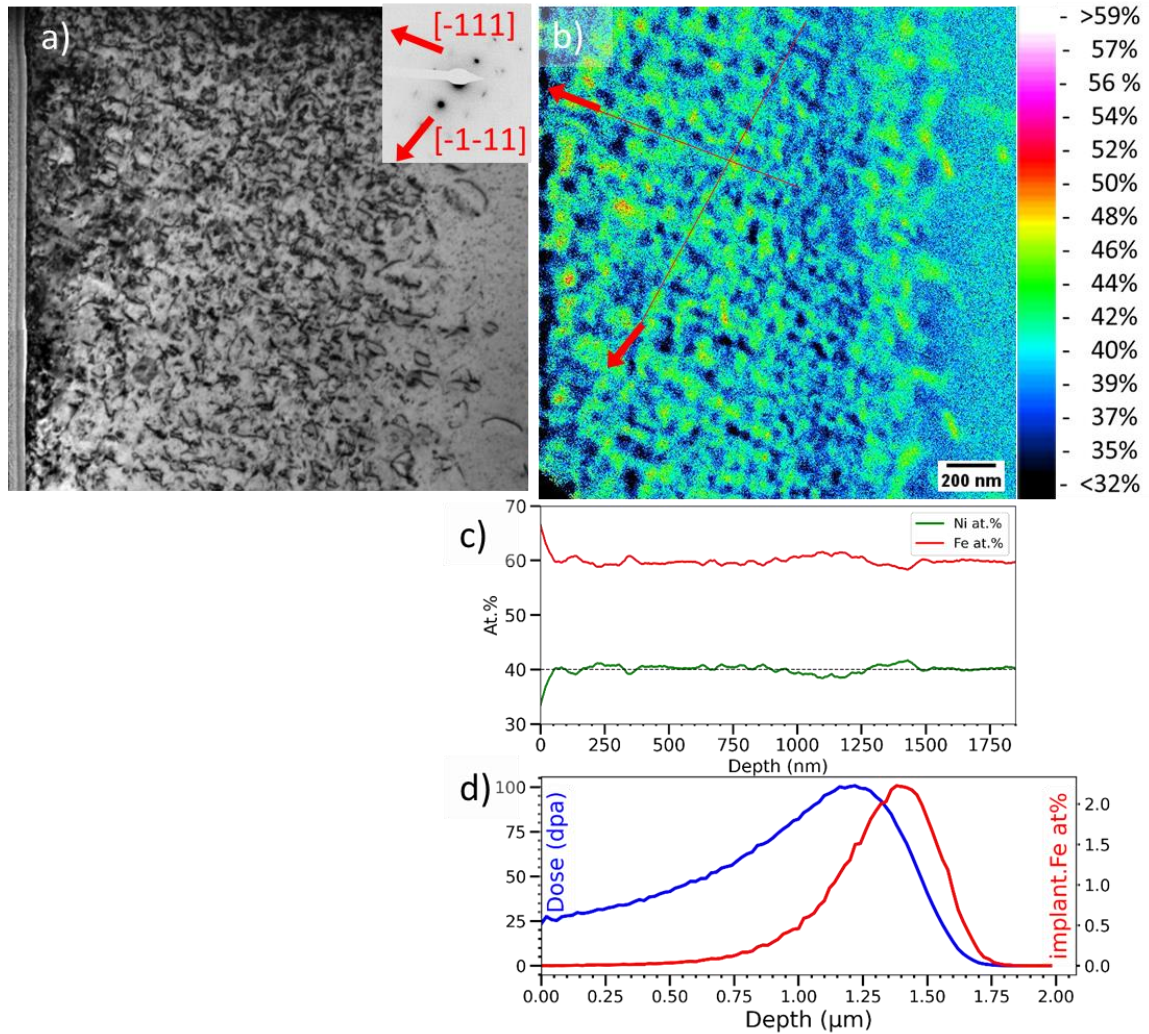


Figure 3.17 a) Images MET BF de la microstructure irradiée du Fe-40Ni irradié à 440°C, jusqu'à la dose maximale de 100 dpa, orientée en axe de zone (101) et b) Cartographie EDS de la zone correspondante après quantification par la méthode de Cliff-Lorimer (échelle de couleur en at.% Ni) ; c) Profil de concentration moyenné sur toute la largeur de la cartographie EDS. d) Evolution du profil de Dose et d'implantation des ions Fe en at.%. La cartographie chimique est acquise à l'aide d'un microscope NEOARM. La quantification chimique par la méthode de Cliff-Lorimer est appliquée avec le k-facteurs du Ni calibré dans la zone située dans la zone non irradiée de l'échantillon où  $C_{Ni}=40\text{at.}\%$ .

La cartographie EDS montre des fluctuations de composition en nickel à deux échelles : à l'échelle locale, de plusieurs dizaines de nm et à l'échelle de l'échantillon, de plusieurs centaines de nm.

- À l'échelle locale, les enrichissements en nickel sont compris entre **45 et 50 at.%**. Ils sont situés avant le pic de dose entre 0 et 1  $\mu\text{m}$  et au niveau du pic d'implantation des ions Fe à 1,4  $\mu\text{m}$  de profondeur. La concentration en nickel atteint des valeurs minimales comprises entre **32 et 35 at.%** entre 0 et 1  $\mu\text{m}$  de profondeur.

Les enrichissements en nickel sont alignés selon deux directions distinctes. Au regard de l'orientation de la lame reportée sur la Figure 3.17 a), ces directions correspondent aux directions [-1-11] et [-111]. L'espace moyen entre ces directions est de **129  $\pm$  30 nm** entre les directions [-111] et de **189  $\pm$  60 nm** entre les directions [-1-11].

- À l'échelle de l'échantillon, la teneur en nickel atteint une valeur moyenne minimale de 38 at.% au niveau du pic de dose et maximale de 42 at.% au niveau du pic d'implantation des ions fer. Notons que cet enrichissement est suffisamment important pour compenser l'enrichissement en

fer de 2 at.% engendré par le pic d'implantation des ions fer (Figure 3.17 d)). Ces fluctuations de composition sont illustrées par le profil de concentration moyenné sur toute la largeur de l'échantillon (Figure 3.17 b)).

Les fluctuations de composition locales peuvent être attribuées à la SII du nickel sur les boucles et les lignes de dislocation, ou bien être la signature d'un début de décomposition spinodale. Dans la littérature, Garner *et al* [13] ont observé dans un alliage de Fe-35Ni irradié aux neutrons (14 dpa, T= 510°C) des fluctuations de composition périodiques d'une longueur d'onde d'environ 200 µm selon des directions cristallines <110>. Celles-ci sont attribuées à la décomposition spinodale de la solution solide homogène en une phase appauvrie en Ni, et une autre enrichies en Ni contenant entre 43 et 49 at.% de Ni (§1.2.2.2, p36). La prise en compte de l'épaisseur de matrice dans la quantification chimique des boucles n'est donc pas applicable dans ce cas. Cette microstructure fera l'objet d'une analyse plus détaillée au paragraphe 3.3.4, p157.

Les fluctuations de composition à plus grande échelle peuvent être causées par la ségrégation induite par l'irradiation. Dans la littérature, Ezawa *et al* [14,225], constatent l'appauvrissement d'une zone d'un alliage binaire en un de ses éléments, lorsqu'elle est irradiée par un faisceau d'électrons de 1MeV. Un gradient de concentration de DP's s'établit depuis les zones où la dose est maximale, vers les zones où la dose est minimale. Par couplage de flux avec les DP's, la zone affectée est appauvrie en un de ses éléments. Dans le cas du Fe-40Ni irradié à 440°C, le gradient de concentration d'interstitiels le plus important, est établi entre le pic de dose et la matrice non irradiée où la concentration d'interstitiels peut être considérée comme proche de sa valeur d'équilibre. Par couplage de flux avec les interstitiels, un flux de nickel vers la zone non irradiée est créé. Ce flux conduit à l'appauvrissement en nickel à la profondeur du pic de dose (1000-1250nm, Figure 3.17d)), et à l'enrichissement en nickel au-delà du pic de dose (1250-1500nm). Cet enrichissement est d'ailleurs suffisamment important pour compenser les 2 at.% d'ions Fe injectés.

#### 3.2.1.2.1.3 Fe-50Ni irradié à 550°C, 0.13 dpa, 2 MeV

Contrairement aux conditions d'irradiation effectuées aux températures de 330°C et 440°C, l'épaisseur affectée par l'irradiation et la variation de dose sont faibles (de 0,1 à 0,25 dpa sur 500nm, Figure 3.3, p90). Nous n'étudions donc pas l'effet de la dose sur la microstructure dans cet échantillon.

Nous effectuons une cartographie de la zone irradiée d'environ 10h, à un taux de comptage moyen de 10000 coups/s. Celle-ci est représentée avec une image STEM BF de la microstructure sur la Figure 3.18.

En raison de la faible dose atteinte et de l'homogénéité des zones de matrices sur la cartographie, nous faisons l'hypothèse que la concentration en nickel dans la matrice est égale à la composition nominale. Nous calibrons les k-facteurs dans une zone de matrice éloignée des boucles, à la composition de 50 at.%.

- La concentration en nickel mesurée sur une boucle de 43 nm de diamètre est de 56 at.%. Après correction avec l'équation (3.8) p105, elle est égale à **65** at.%.
- Il apparaît que l'enrichissement des boucles est proportionnel à la concentration de Ni dans la matrice et que ce dernier a lieu dès les premiers instants de l'irradiation. L'influence de la composition nominale sur l'enrichissement des boucles est détaillée dans le paragraphe 3.3.2.2 page 143.
- Contrairement à l'irradiation du Fe-40Ni irradié à 440°C, aucune fluctuation de composition n'est observée à l'échelle de la microstructure (Figure 3.18 c)).

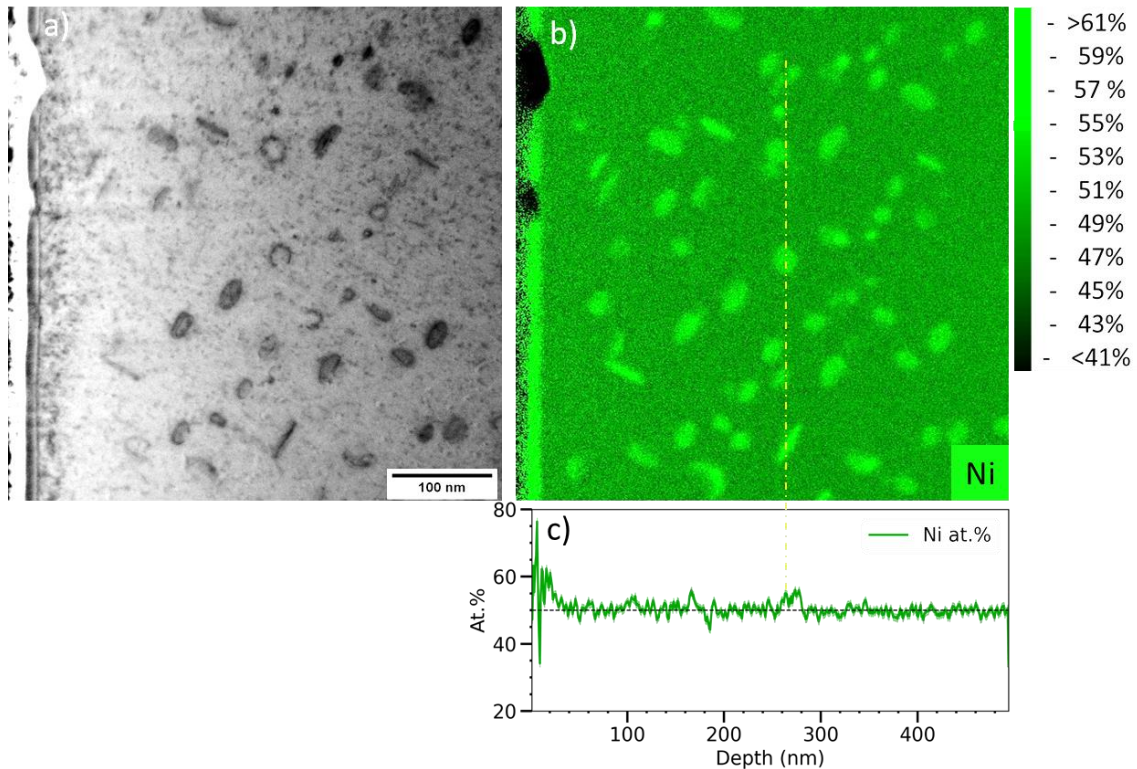


Figure 3.18 a) Images STEM BF de la microstructure du Fe-50Ni irradié à 550°C, 0.13 dpa, en axe de zone (001) et b) Cartographie EDS de la zone correspondante après quantification par la méthode de Cliff-Lorimer ; c) Profil de concentration moyenné sur toute la largeur de la cartographie EDS. Le trait jaune indique la correspondance entre l'alignement de boucles enrichies et l'enrichissement en Ni visible sur le profil de concentration. La cartographie chimique est acquise à l'aide d'un microscope NEOARM. La quantification chimique par la méthode de Cliff-Lorimer est appliquée avec le k-facteurs du Ni calibré dans la zone située loin des puits de DP, dans la zone irradiée.

### Conclusion du 3.2.1.2.1

Les analyses par STEM-EDS nous ont permis d'obtenir des informations sur les hétérogénéités de composition au voisinage des défauts d'irradiation et à l'échelle de la microstructure irradiée complète. Elles permettent également de mesurer les dimensions caractéristiques de ces enrichissements et de déterminer leur orientation. Cependant, la méthode de quantification requiert la connaissance précise des k-facteurs de Cliff-Lorimer, et une correction de l'épaisseur de matrice est à prendre en compte. Dans le Fe-40Ni irradié à 440°C, cette méthode d'analyse n'a pas permis d'identifier si les enrichissements sont dus à la SII du Ni sur les dislocations de la microstructure ou bien aux premiers stades d'une décomposition spinodale. Nous effectuons par conséquent des analyses par SAT.

### 3.2.1.2.2 SAT

L'analyse par SAT permet d'avoir accès à la distribution des éléments chimiques d'un volume de matériau à l'échelle nanométrique, en trois dimensions et donc d'effectuer une quantification chimique localisée et complémentaire à l'analyse par STEM-EDS. Nous déterminons les concentrations en nickel sur les boucles et dans la matrice.

En revanche, cette technique ne permet d'analyser que des faibles volumes de l'ordre de  $10^{-4} \mu\text{m}^3$  et en nombre restreint. Les volumes analysés, sont estimés par les formules (3.9) et (3.10) :

$$V_{pointe} = \frac{N_{ion} \times V_{at}}{\eta} \quad (3.9)$$

avec  $N_{ion}$  le nombre d'ions détectés par pointe de matériau analysé,  $\eta$  l'efficacité de détection de la SAT ( $\eta = 0,42$ ) et  $V_{at}$  le volume atomique dans le Fe-40Ni. Ce dernier est défini par :

$$V_{at} = \frac{a_{Fe40Ni}^3}{4} = 1,15 \times 10^{-29} m^3 \cdot at^{-1} \quad (3.10)$$

avec  $a_{Fe40Ni} = 0,358 nm$  le paramètre de maille du Fe-40Ni.

En appliquant les équations (3.9) et (3.10), volume de la pointe de 30 millions d'ions représenté sur la Figure 3.19, on obtient un volume de pointe égal à  $V_{pointe} = 8 \times 10^{-4} \mu m^3$ .

Il existe néanmoins des modèles statistiques comme celui décrit par Huang *et al* [224], permettant d'obtenir une information globale sur la microstructure à partir d'un échantillonnage statistique de volumes d'analyse de SAT. Dans la présente étude, le nombre d'analyses à effectuer par condition d'irradiation, ainsi que le nombre de conditions d'irradiation à traiter ne permettent pas de faire appel à de tels modèles.

#### 3.2.1.2.2.1 Fe-40Ni irradié à 330°C, 6 dpa, 27 MeV

La reconstruction d'une pointe d'un échantillon de Fe-40Ni irradié à 330°C est représentée sur la Figure 3.19. Nous traçons une surface d'iso-concentration en nickel ( $S_{Ni} \approx 50 at. \%$ ) afin de visualiser les zones enrichies. Cette surface délimite un volume dans lequel la concentration est supérieure à  $S_{Ni}$ . Des boucles de dislocations enrichies en nickel sont révélées. La distribution du nickel a la forme d'une boucle parfaite segmentée plus enrichie sur sa périphérie qu'en son centre.

- Distribution du nickel sur les boucles

Nous traçons des profils de concentration linéaires obtenus dans des parallélépipèdes interceptant les boucles de dislocation enrichies. Dans le cas de l'analyse STEM-EDS, la meilleure estimation de  $C_{Ni}^{boucle}$  est obtenue en analysant les boucles sur chant (Figure 3.16). Ici, l'orientation du profil de concentration n'est pas imposée et deux choix orientation sont possibles :

- Le premier volume représenté sur la Figure 3.19 b) est orienté perpendiculairement au plan de la boucle. Le profil de concentration obtenu donne une quantification comparable à la quantification par STEM-EDS, c'est-à-dire une mesure de la concentration en nickel moyenné sur tout le plan de la boucle et dans la matrice à son voisinage.
- Le second volume (Figure 3.19 c)) est tracé dans le plan de la boucle. Il permet de connaître la distribution du nickel sur la boucle, que l'on ne peut pas obtenir par STEM-EDS sans prendre en compte un volume de matrice non négligeable (la boucle analysée est dans le plan de la lame, perpendiculairement au faisceau d'électrons).

Les profils de concentration seront tracés dans des volume du premier et du second type avant d'être comparés entre eux, ainsi qu'avec les résultats des analyses STEM-EDS.

Le premier profil (Figure 3.19 d)) montre un enrichissement en nickel de  $54 \pm 0,4 at. \%$  dans le plan de la boucle. Le second, montre un enrichissement en nickel de  $54 \pm 1,7 at. \%$  sur le cœur de la dislocation et  $51 \pm 1,7 at. \%$  au centre de la boucle. Ces concentrations sont confirmées par l'analyse d'une seconde pointe analysée dans des conditions identiques. La distribution en nickel sur chaque partie de la boucle étant connue, nous calculons la concentration moyenne de nickel ségrégué à partir d'un bilan de matière (3.11) sur le système représenté sur la Figure 3.20.

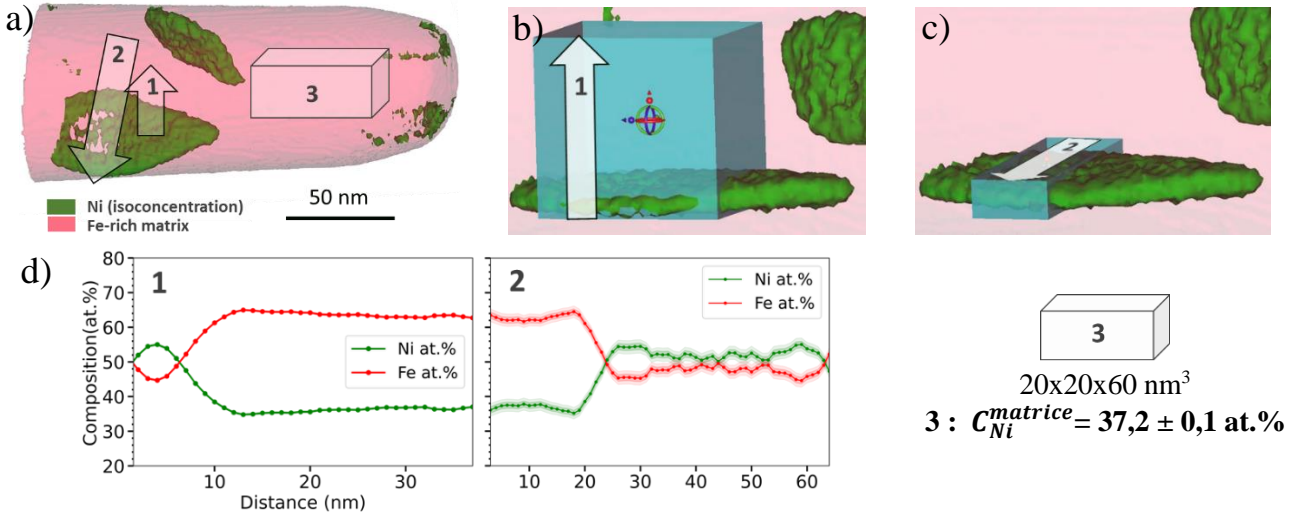


Figure 3.19 a) Reconstruction 3D de la pointe de SAT de Fe-40Ni irradié à 330°C ; b) Représentation du premier type de volume, utilisé pour tracer le profil de concentration 1 ; c) pour le profil de concentration 2 ; d) Profil d'enrichissement à travers et dans le plan d'une boucle de dislocation (1) et (2) et ROI d'une zone de matrice.

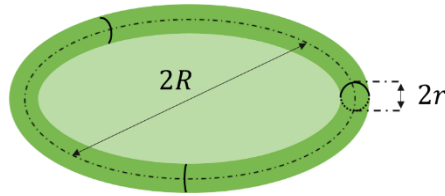


Figure 3.20 Représentation schématique d'un volume d'une boucle de dislocation enrichie en nickel. Sa périphérie correspond au volume d'un tore de rayon  $R$  de section de rayon  $r$  (vert foncé) centré sur le cœur de la dislocation. Son plan d'habitat au centre de la boucle a le volume d'un cylindre plat de rayon  $R - r$  et une épaisseur de  $2r$  (vert clair).

$$C_{Ni}^{boucle} = \frac{(C_{Ni}^{tore} \times V_{tore} + C_{Ni}^{plan} \times V_{plan})}{V_{tore} + V_{plan}} \quad (3.11)$$

En considérant le volume atomique constant, on obtient l'équation suivante :

$$C_{Ni}^{boucle} = \frac{(\pi r^2 \times 2\pi R) C_{Ni}^{tore} + (2\pi r (R - r)^2) C_{Ni}^{plan}}{(\pi r^2 \times 2\pi R) + (2\pi r (R - r)^2)} \quad (3.12)$$

avec  $R$  de la boucle,  $r$  le rayon de l'enrichissement au niveau du cœur de la dislocation en forme de tore,  $C_{Ni}^{tore}$  et  $C_{Ni}^{plan}$  les concentrations en nickel sur le tore et le plan de la boucle. En considérant que  $r \ll R\pi$ , on obtient la formule (3.13).

$$C_{Ni}^{boucle} = \frac{C_{Ni}^{tore} + \alpha \times C_{Ni}^{plan}}{1 + \alpha}, \text{ avec } \alpha = \left( \frac{R}{\pi r} - \frac{2}{\pi} \right). \quad (3.13)$$

En choisissant les paramètres  $R=30$  nm et  $r=4$  nm estimés sur le profil de concentration n°2 de la Figure 3.19 b),  $\alpha \approx 1,3$ . En reportant les concentrations en nickel mesurées,  $C_{Ni}^{tore} = 54 \pm 1,7$  at. % et  $C_{Ni}^{plan} = 51 \pm 1,7$  at. %, alors,  $C_{Ni}^{boucle} = 52 \pm 2,4$  at. %. Cette valeur est inférieure à la concentration de 54 at.% mesurée avec le profil du premier type bien qu'étant comprise dans l'intervalle d'erreur. En revanche elle est en bon accord avec la valeur de  $51,8 \pm 3$  at. % obtenue par STEM-EDS. Les deux orientations conduisent donc à des quantifications en nickel en accord avec les analyses par STEM-



EDS. L'objectif étant d'obtenir des informations sur la distribution locale du Ni sur les boucles, nous choisissons comme référence les volumes du second type.

La valeur de  $C_{Ni}^{matrice} = 37,2 \pm 0,1 \text{ at.}\%$  est en bon accord avec la concentration de  $38 \pm 2 \text{ at.}\%$  obtenue par STEM-EDS à une profondeur de 700 nm (Tableau 3-3), l'écart entre ces deux concentrations étant compris dans l'intervalle d'erreur de mesure.

- Nature des défauts

Contrairement à l'analyse de lames usinées au FIB par STEM-EDS, les pointes ne peuvent être usinées qu'à des profondeurs comprises entre 0,1 et 1  $\mu\text{m}$  sous la surface. Aucun effet de dose ne peut donc être étudié sur les 5 pointes analysées pour cette condition d'irradiation. En revanche, s'il n'est pas possible de déterminer la nature d'une boucle de dislocation aussi précisément qu'en faisant une analyse complète de son vecteur de Burgers, on peut avec une approche probabiliste, déduire le type de boucle analysé par SAT à l'aide des informations sur la microstructure obtenue par MET. Pour cela, (i) la densité de chaque population de boucles ainsi que (ii) leur forme, sont exploitées.

- (i) La probabilité d'intercepter une boucle de chaque type dans un volume de SAT est estimée en calculant le produit de la densité de boucle avec volume d'une pointe de SAT. En prenant les densités volumiques estimées par MET, et le volume de la pointe de SAT présentée en Figure 3.19 :

$$\rho_{1/3[111]} = 4.10^{19} m^{-3}; \rho_{1/2[110]} = 1,6.10^{21} m^{-3} \text{ et } V_{pointe} = 8.10^{-22} m^3,$$

$$\rho_{1/3[111]} \times V_{pointe} \approx 0,03 \text{ et } \rho_{1/2[110]} \times V_{pointe} \approx 1,3.$$

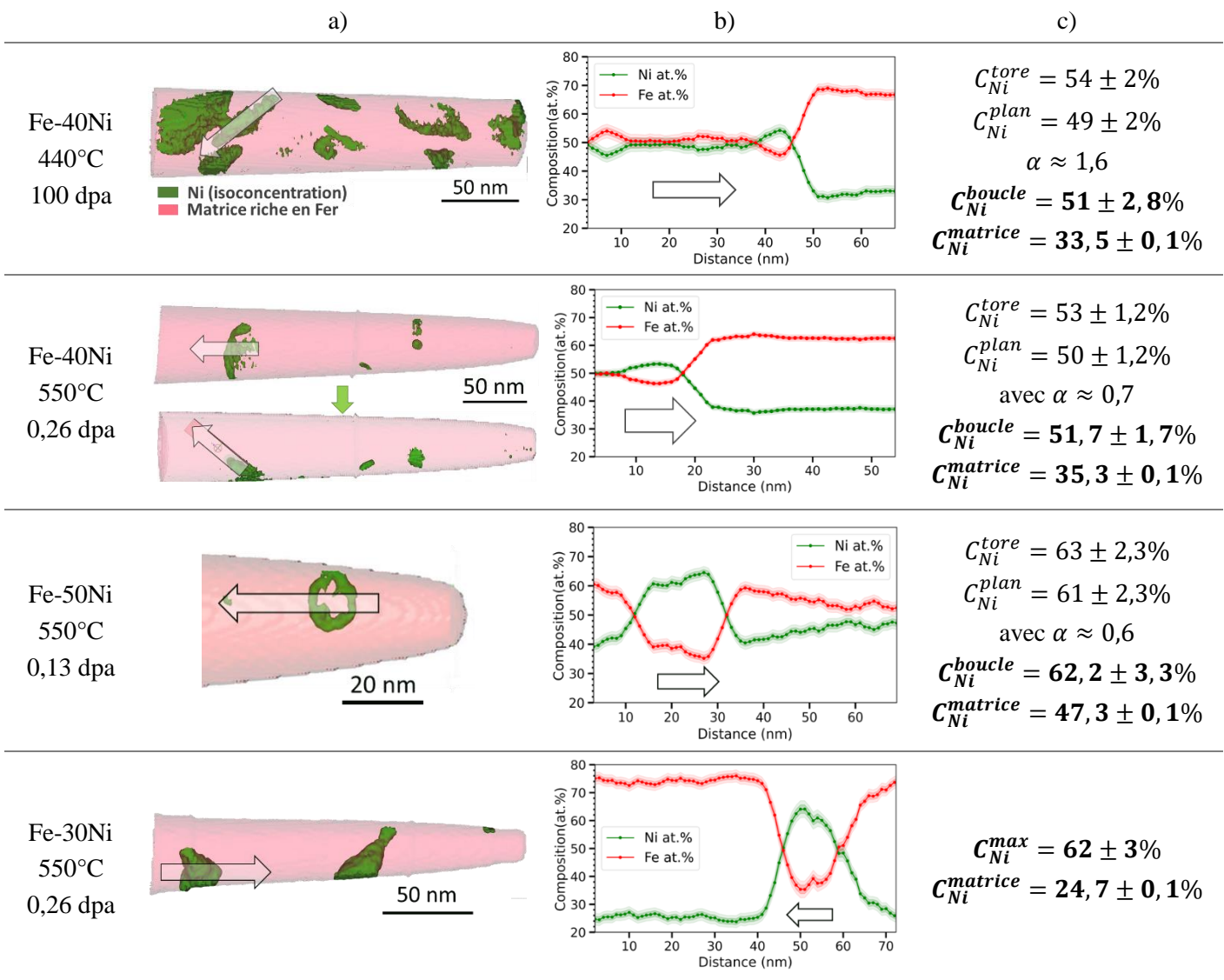
Ces estimations sont en bon accord avec le nombre de boucles interceptées dans le volume présenté Figure 3.19. Le même résultat est obtenu dans deux autres pointes de SAT analysées pour cette condition d'irradiation. Il est donc plus probable d'analyser des boucles parfaites que des boucles de Frank.

- (ii) Les boucles analysées apparaissent sous la forme de boucles segmentées. Conformément aux analyses microstructurales, elles correspondent plus probablement à des boucles parfaites [71].

### 3.2.1.2.2.2 Effets des conditions d'irradiation et de la composition nominale.

Les reconstructions des volumes de SAT prélevés dans les échantillons de Fe-40Ni irradiés à 440°C et 550°C ainsi que dans le Fe-30Ni et Fe-50Ni irradiés à 550°C sont reportés dans le Tableau 3-4.

Tableau 3-4 a) Reconstructions 3D de la pointe de SAT ; b) Profils d'enrichissement dans le plan d'une boucle de dislocation. L'orientation des profils est indiquée par les flèches blanches reportées sur chacune des pointes ; c) La distribution du Ni sur la boucle et la concentration moyenne sont renseignées ainsi que la concentration en Ni de la matrice mesurées dans des ROIs.



- Distribution du nickel sur les boucles

Les surfaces d'iso-concentration  $C_{Ni} = 50 \text{ at.}\%$  révèlent la présence de boucles de dislocations enrichies en nickel, excepté pour l'alliage de Fe-30Ni dans lequel des défauts de formes très différentes de celle d'une boucle sont formés.

L'analyse du Fe-40Ni irradié à 440°C indique que les enrichissements mesurés par STEM-EDS ne sont pas uniquement engendrés par des fluctuations de composition liées à une décomposition spinodale (§3.2.1.2.1.2, p106), mais également à l'enrichissement des boucles et des lignes de dislocations en nickel.

Dans le Fe-40Ni irradié à 330°C et 440°C, les concentrations mesurées dans la matrice et sur les boucles par SAT et STEM-EDS à une profondeur équivalente (entre 0 et 1µm) sont identiques aux incertitudes de mesure près.

Tableau 3-5 Concentrations en nickel mesurées par SAT et STEM-EDS entre 0 et 1 $\mu$ m sous la surface.

(dose à [0-1] $\mu$ m de profondeur)	$C_{Ni}^{boucle}(SAT)$	$C_{Ni}^{matrice}(SAT)$	$C_{Ni}^{boucle}(EDS)$	$C_{Ni}^{matrice}(EDS)$
Fe40Ni – 330°C (1 dpa) at. %	52 $\pm$ 2,4	37,2 $\pm$ 0,1	53	37,8 $\pm$ 1,5
Fe-40Ni – 440°C (25 dpa) at. %	51 $\pm$ 2,8	33,5 $\pm$ 0,1	48	33
Fe-50Ni – 550°C (0,1 dpa) at. %	62,2 $\pm$ 3,3	47,3 $\pm$ 0,1	65	50

Les faibles écarts peuvent également s'expliquer par la modification locale du champ d'évaporation au voisinage des défauts d'irradiation [186], ou bien par l'erreur d'échantillonnage engendrée par les différences de volume analysés.

Dans l'alliage de Fe-50Ni irradié à 550°C, les concentrations sur les boucles et dans la matrice mesurées par SAT sont inférieures à celles mesurées par STEM-EDS. Ceci peut s'expliquer par des artefacts propres à l'analyse STEM-EDS et SAT. D'une part, nous savons que les concentrations de Ni mesurées par SAT sont sous estimées par l'analyse en mode laser (Chapitre 2, § 2.2.3.2, 77). D'autre part, les k-facteurs de l'analyse STEM-EDS ont été calibrés dans une zone de matrice irradiée, en faisant l'hypothèse que sa teneur en Ni était égale à sa composition nominale, c'est-à-dire 50 at.%. Cette dernière hypothèse conduit à une mesure de la concentration sur les boucles de 56 at.% avant correction de l'épaisseur, et 65 at.% après correction. Cependant, si on considère que  $C_{Ni}^{matrice}(EDS) = C_{Ni}^{matrice}(SAT) = 47,3 \text{ at. \%}$ , soit **2,7 at. %** de différence, et que  $C_{Ni}^{boucle}(STEM) = 56 - 2,7 = 53,3 \text{ at. \%}$ , on obtient après correction de l'épaisseur,  $C_{Ni}^{boucle}(STEM) = \mathbf{62,8 \text{ at. \%}}$ . Cette valeur est en bon accord avec la concentration de  $C_{Ni}^{boucle}(SAT) = \mathbf{62,2 \pm 3,3 \text{ at. \%}}$ .

- Nature des défauts

Les formes ainsi que les densités numériques des boucles sont conformes aux observations microstructurales.

- La microstructure de l'alliage de Fe-40Ni irradié à 440°C à la dose de 100 dpa, comporte des boucles parfaites segmentées ainsi qu'une importante densité de lignes de dislocations sans forme définie.
- La boucle partiellement interceptée dans le Fe-40Ni irradié à 550°C à la dose de 0.26 dpa, a un diamètre estimé à  $\approx 45 \text{ nm}$  et correspond à une boucle parfaite d'après la distribution en taille de boucle Figure 3.13 a).
- Dans le Fe-50Ni irradié à 550°C à la dose de 0.13 dpa, les boucles parfaites et les boucles de Frank sont circulaires, de même taille, et en proportions identiques d'après la Figure 3.13 b). Il n'est donc pas possible de les différencier par SAT.
- Enfin les amas enrichis en Ni formés dans le Fe-30Ni irradié à 550°C à la dose de 0.26 dpa, correspondent probablement aux amas de défauts apparaissant sous forme de points noirs en contraste de diffraction MET. Leur composition correspond à celle de la solution solide CFC prévue sur le diagramme de phase Fe-Ni contraint par les DP à 550°C (Figure 1.15, p39).

### Conclusion sur la microstructure des zones épaisses

Nous avons déterminé pour chaque condition d'irradiation et pour les trois nuances d'alliages de Fe-Ni (Fe-30Ni, Fe-40Ni et Fe-50Ni), les concentrations en nickel sur les différents défauts d'irradiation. Toutes les boucles sont enrichies en nickel, et les zones de matrice sont appauvries en Ni. Cet enrichissement semble proportionnel à la composition nominale de la matrice et dépend peu des variations de flux, de la température, ou encore de la dose d'irradiation.

Dans la nuance de Fe-40Ni irradiée à 440°C, nous avons mis en évidence par une analyse corrélative de SAT et STEM-EDS, la présence de fluctuations de concentration de Ni périodiques, orientées dans des directions  $\langle 110 \rangle$  et corrélées à la microstructure de boucles enrichies en Ni.

De façon plus générale, l'analyse corrélative STEM-EDS / SAT nous montre que les ratios des concentrations  $C_{Ni}^{boucle} / C_{Ni}^{matrice}$  sont moins sensibles aux artefacts propres à chaque technique. C'est ce ratio qui sera d'ailleurs considéré dans le paragraphe 3.3.2.

Dans la nuance de Fe-30Ni, la concentration en nickel mesurée dans les amas enrichis en nickel correspond à celle de la solution solide CFC prévue par le diagramme de phase Fe-Ni contraint par les DPs à 550°C (Figure 1.15, p39).

Nous nous intéressons désormais aux hétérogénéités de composition chimique au voisinage des défauts formés sous irradiation.

## 3.2.2 Microstructure des zones minces

Dans cette partie, la même démarche que pour l'analyse de la microstructure en volume est adoptée. Cependant, les microstructures étant analysées dans le plan des lames électropolies, aucun effet d'augmentation de la dose ne peut être évalué. Les doses atteintes pour chacune des conditions d'irradiation sont inférieures à celle des zones épaisses et sont rappelées sur la Figure 3.3. Enfin, aucune analyse par SAT ne peut être effectuée dans de telles épaisseurs de matériau. Nous présentons donc les analyses chimiques conjointement aux résultats d'analyses microstructurales lorsqu'elles sont effectuées. De plus, les résultats d'irradiations aux électrons sont présentés à la suite de l'analyse des irradiations aux ions.

### 3.2.2.1 Analyse microstructurale et chimique

#### 3.2.2.1.1 Fe-40Ni irradié à 330°C, 0.6 dpa, 27 MeV

La microstructure obtenue dans les zones minces est comparable à celle obtenue en volume dans les mêmes conditions d'irradiation. Celle-ci est représentée sur la Figure 3.21 a).

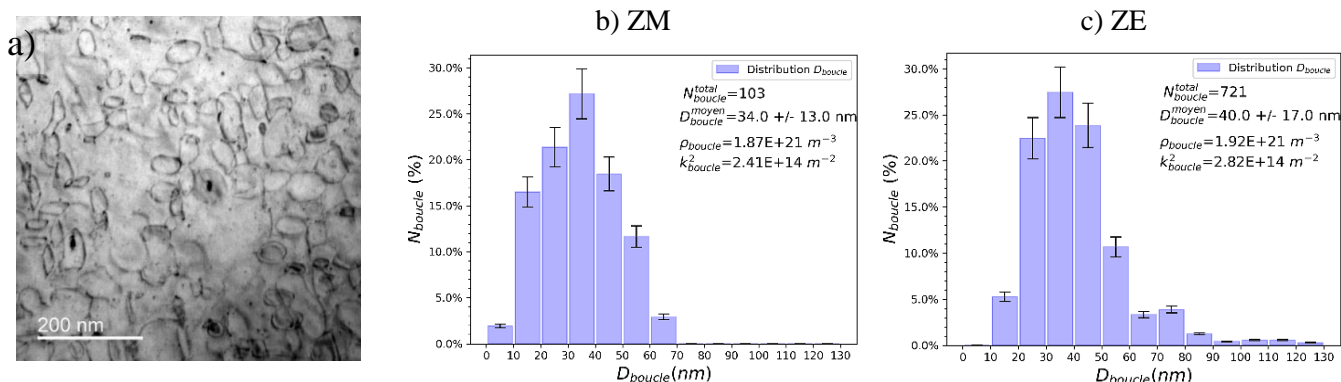


Figure 3.21 a) Exemple d'image MET BF de la microstructure du Fe-40Ni irradié à 330°C, 27 MeV dans les zones minces où la dose atteinte est d'environ 0.6 dpa ; b) et c) Comparaison des histogrammes de distribution en taille des boucles de dislocations.

Elle est constituée de boucles parfaites, de boucles de Frank et d'une densité négligeable de lignes de dislocations. Les boucles de Frank sont interstitielles et nous faisons l'hypothèse que les boucles parfaites sont de même nature que les boucles de Frank dont elles sont issues. Les boucles de Frank représentent 4% du nombre total de boucles mesuré dans les zones minces, contre 2,5% dans les zones épaisses.

Les densités, les tailles moyennes et les forces de puits des boucles calculées dans les zones minces sont également du même ordre de grandeur que dans le premier micron des zones épaisses, comme cela est illustré sur les Figure 3.21 b) et c).

La comparaison entre les zones minces et épaisses proches de la surface nous a montré que les microstructures obtenues pour cette condition d'irradiation étaient similaires. Nous allons désormais comparer les microstructures obtenues pour les autres conditions d'irradiation.

### 3.2.2.1.2 Fe-30Ni, Fe-40Ni, et Fe-50Ni irradiés à 550°C, 0.26 et 0.13 dpa, 2 MeV

L'évolution microstructurale sous irradiation de chacune des nuances est suivie in situ par MET BF. Nous reportons l'état final de chacune d'entre elle sur la Figure 3.22 ainsi que la distribution en taille, la densité et la force de puits de boucles.

Contrairement aux zones épaisses, les microstructures formées dans les zones minces des alliages de Fe-40Ni et Fe-50Ni sont comparables et les différences de taille, de densité et de force de puits des boucles peuvent être attribuées à la différence de dose de 0,1 dpa atteinte entre les deux irradiations. Pour cette condition d'irradiation, la force de puits des boucles de dislocation est deux à trois fois plus importante dans les zones minces qu'en volume. La proximité des surfaces semble ici défavoriser la croissance des boucles et favoriser leur germination. L'effet des surfaces sur les régimes cinétiques est détaillé dans les paragraphes 3.3.1.4 et 3.3.4.

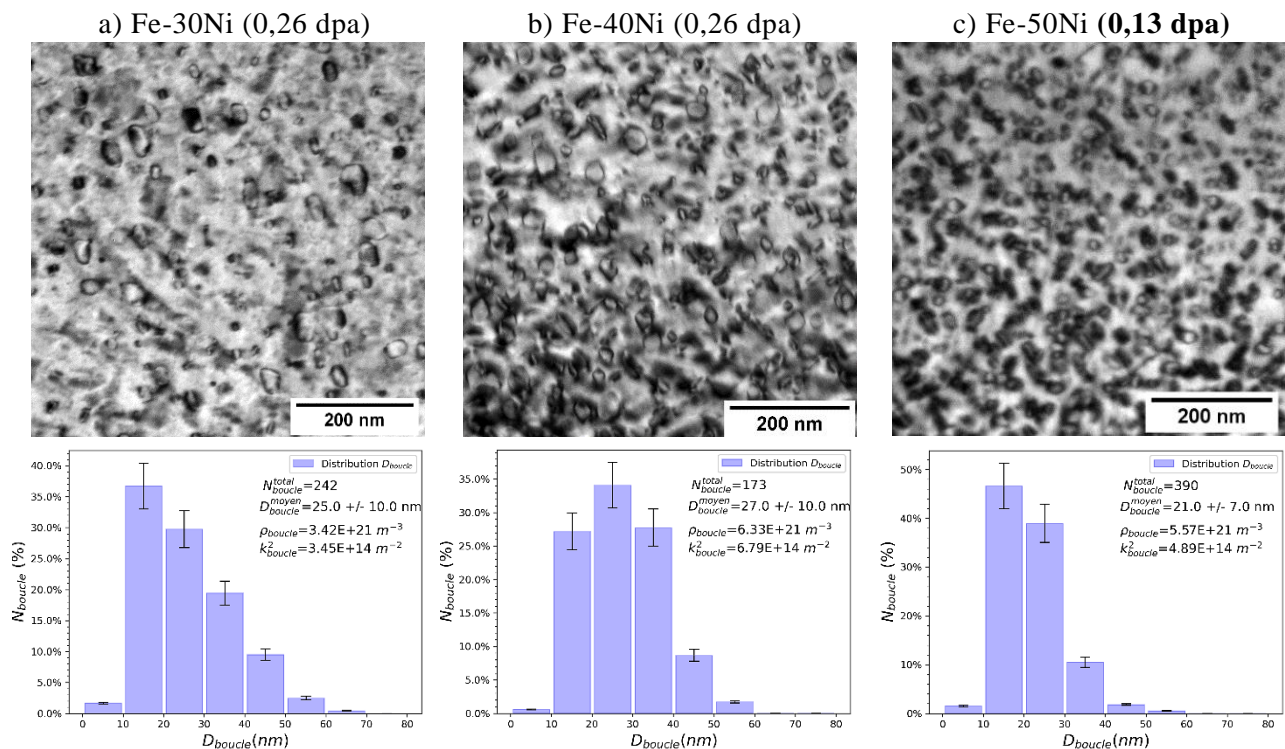


Figure 3.22 Exemple d'image MET BF de la microstructure irradiée dans les zones minces des trois nuances d'alliages a) Fe-30Ni ; b) Fe-40Ni et c) Fe-50Ni. En dessous de chaque image, l'histogramme de distribution en taille des boucles correspondant est reporté.

#### - Cas particulier du Fe-30Ni

Nous observons une densité de boucles de dislocations plus faible dans la nuance de Fe-30Ni que dans les deux autres nuances. Cette différence s'explique par l'état initial de la microstructure au début de l'irradiation. En effet, la montée en température jusqu'à 550°C a conduit à la formation de précipités dans l'échantillon de Fe-30Ni, avant l'irradiation. La différence de microstructure avant et après la montée en température ainsi que l'apparition de taches de diffractions supplémentaires en axe de zone

{110} sont illustrées sur la Figure 3.23. L'interaction entre les DP et les précipités lors de l'irradiation a défavorisé les réactions d'agglomération des DP et donc la formation de boucles de dislocations.

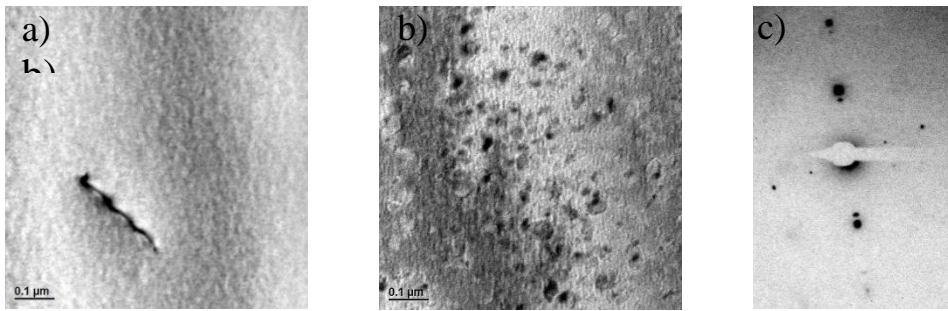


Figure 3.23 Images de la microstructure de l'alliage de Fe-30Ni au voisinage d'une dislocation a) avant et b) après la montée en température à 550°C. La figure de diffraction proche d'un axe de zone de type (100) c) correspond à l'image b) et comporte des taches de diffraction supplémentaires indiquant la formation d'une phase secondaire.

Les amas enrichis en Ni analysés par SAT dans les zones massives, pourraient correspondre à l'évolution sous irradiation de précipités de phase secondaire identiques à ceux formés dans les zones minces.

### 3.2.2.1.3 Fe-40Ni irradié à 440°C, 25 dpa, 5 MeV

Contrairement aux irradiations effectuées à 330°C et 550°C, la microstructure des zones minces diffère de celle des zones épaisses par la nature des défauts formés, leur taille ainsi que par la formation d'une phase secondaire sous irradiation dans la solution solide. Nous détaillons dans un premier temps l'analyse de la microstructure, avant d'aborder dans un second temps les hétérogénéités de concentration en Ni et dans un troisième temps la structure des précipités.

#### 3.2.2.1.3.1 Description de la microstructure à trois échelles

La microstructure est constituée de précipités, de boucles de dislocations et de tétraèdres de fautes d'empilement (SFT, de l'anglais *Stacking Fault Tetrahedra*). Quelques lignes de dislocations sont également visibles. Les images de chacun de ces défauts sont représentées sur la Figure 3.24.

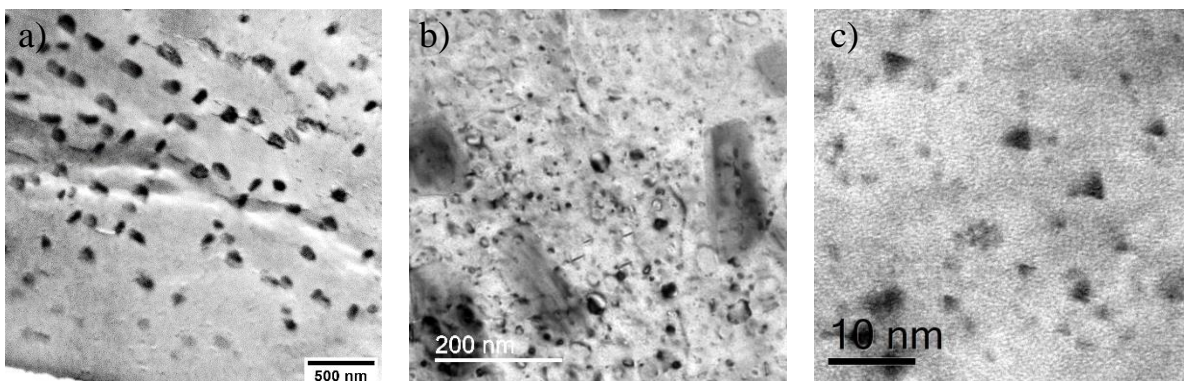


Figure 3.24 a) Image STEM/BF de la microstructure du Fe-40Ni irradié à 440°C, 25 dpa, dans les zones minces où les précipités sont visibles. À cette échelle, aucun amas de DP n'est visible ; b) Image de la microstructure effectuée par MET/BF en condition de diffraction, afin de rendre les boucles de dislocation visibles. c) Image effectuée à fort grossissement en STEM/BF dans une zone de matrice entre les précipités, dans lesquels les SFTs sont visibles.

Nous faisons l'hypothèse que les boucles de dislocations sont de nature interstitielle, comme dans les autres nuances de Fe-Ni pour toutes les conditions d'irradiation étudiées. Nous n'observons pas de faute d'empilement sur les boucles et nous faisons donc l'hypothèse qu'elles sont majoritairement des

boucles parfaites. Leur distribution en taille, leur densité et leur force de puits sont reportées sur la Figure 3.25. Celle-ci est six fois supérieure à celle obtenue en volume dans le même échantillon et leur taille moyenne est environ deux fois inférieure.

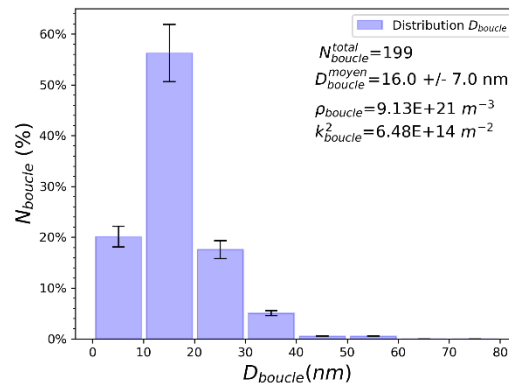


Figure 3.25 Distribution en taille des boucles de dislocation et valeur de  $\rho_{boucle}$ ,  $D_{boucle}^{moyen}$ ,  $k_{boucle}^2$  dans les zones minces du Fe-40Ni irradié à 440°C, 25 dpa

Les images des précipités de la Figure 3.24 a) et b) ont révélé la présence de précipités anisotropes et dont l'arrangement spatial est périodique. Nous analysons par conséquent ces précipités dans le paragraphe suivant.

### 3.2.2.1.3.2 Orientation des précipités

Nous déterminons l'orientation des précipités par MET.

- Axe de zone (110)

L'image de la Figure 3.26 a) effectuée en axe de zone (110) révèle que deux familles de précipités sont de forme allongée selon des directions de type  $\langle 111 \rangle$ . Nous appelons ces familles **A** [1-11] et **B** [-111]. Les précipités A ont pour dimensions moyennes  $190 \pm 40$  nm de long et  $63 \pm 15$  nm d'épaisseur.

Si les précipités avaient été des bâtonnets, alors les projections des autres familles auraient eu une épaisseur comparable à celle des familles A et B. La forme de précipité lenticulaire permet d'expliquer la forme allongée des précipités A et B disposés sur chant, et la projection selon l'axe de zone (110) de forme ellipsoïdale des autres familles des précipités.

La normale au plan équatorial des précipités lenticulaires A,  $\mathbf{n}_A$  est donc perpendiculaire à la direction [1-11] et à l'axe de zone (110). Par un produit vectoriel, on détermine que  $\mathbf{n}_A = [-112]$  (Figure 3.26 a)). De la même manière, on détermine que  $\mathbf{n}_B = [1-12]$ . L'orientation des précipités est désignée par la suite par la direction dans laquelle ils sont allongés et la normale à leur plan équatorial. En faisant l'hypothèse que tous les précipités ont une normale orientée dans une direction de type  $\langle 112 \rangle$ , nous déterminons les proportions de chaque famille de précipités. Celles-ci sont reportées dans le tableau de la Figure 3.26 c) et les directions cristallines sont illustrées sur la projection stéréographique b). Chacune des familles de précipités A et B représentent environ 14% de la population de précipités, les deux familles [-121] et [2-1-1] représentent 28% et les quatre familles [12-1], [121], [211], [21-1] représentent 41% des précipités. Les proportions de chaque famille semblent comprises entre 10 et 15%, à l'exception de la famille de précipité de normale [2-11].

- Axe de zone (001)

Nous effectuons ensuite une image de la microstructure proche d'un axe de zone (001), pour lequel toutes les directions  $\langle 112 \rangle$  et  $\langle 111 \rangle$  sont en dehors du plan équatorial (Figure 3.27). La majorité des précipités ont une projection ellipsoïdale et nous n'observons qu'un faible nombre de précipités allongés selon la direction [-110] coplanaire avec la direction [-111]. Aucun précipité n'est orienté selon les directions [100], [010], [110] et [-110] situées dans le plan équatorial de la projection stéréographique





### 3.2.2.1.3.3 Alignement et périodicité des précipités

Nous observons dans l'alliage de Fe-40Ni un arrangement périodique des précipités, alignés selon deux directions distinctes et perpendiculaires entre elles comme cela est représenté sur la Figure 3.28.

Dans la littérature, des fluctuations de concentration en nickel périodiques de plusieurs centaines de nm ont été mesurées dans des alliages de Fe-35Ni et Fe-45Ni irradiés à 117 dpa à  $T=625^{\circ}\text{C}$  et  $T=675^{\circ}\text{C}$  [13]. Ces fluctuations de compositions ont été attribuées à un mécanisme de décomposition de type spinodal [226], mais aucune précipitation n'a été observée (§1.2.2.2, p 36). D'autre part, l'organisation périodique de précipités peut également s'expliquer par un mécanisme de coalescence induite par les contraintes élastiques [227]. L'espace moyen entre les rangées de précipités est mesuré et reporté dans la Figure 3.28 a). Ces dimensions sont de plusieurs centaines de nm et sont plus proches des longueurs d'ondes de décomposition spinodale, que des distances d'interaction élastiques entre précipités.

Nous caractérisons la direction de la décomposition périodique afin de déterminer si la formation des précipités est due au premier ou au second mécanisme. La Figure 3.28 représente la microstructure à l'extrémité des zones minces, au bord du trou formé par électropolissage.

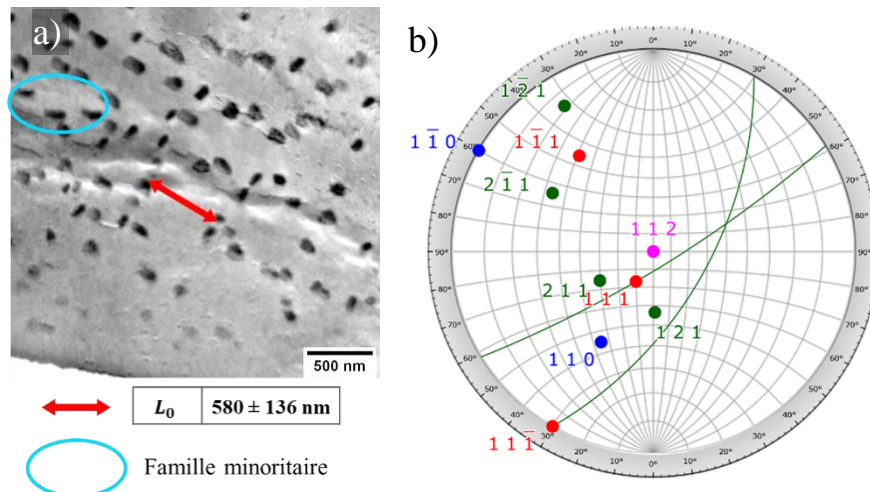


Figure 3.28 a) Image effectuée en mode STEM/BF d'une zone mince comportant des précipités proche du trou formé par électropolissage. L'épaisseur de la zone est  $\leq 100\text{nm}$ . b) Projection stéréographique supposée de l'échantillon en axe de zone (112). Les directions les plus probables des différentes familles de précipités sont représentées. Les arcs de cercles correspondent aux traces des plans d'habitats des précipités les plus probables.

L'image de la Figure 3.28 est effectuée à angle d'inclinaison nul afin d'effectuer une analyse EDS, présentée au paragraphe suivant. L'orientation de cette zone à l'aide d'une figure de diffraction électronique n'est pas possible à cause de la perte de la zone analysée en raison du magnétisme de l'échantillon. Nous utilisons donc le plan d'habitat des précipités déterminé au paragraphe précédent et l'orientation des précipités de cette image pour déterminer les directions de décomposition.

Deux familles de précipités sont majoritairement représentées. Une famille de précipités apparaît sur chant et une seconde famille de précipités est ouverte et sa projection est ellipsoïdale. Une troisième famille minoritaire est allongée horizontalement et entourée en bleu sur la Figure 3.28 a). D'après le paragraphe précédent, la normale à ces précipités est de type  $\langle 112 \rangle$ .

- Une des familles majoritaires étant disposée sur chant, l'orientation de la lame n'est pas de type  $\langle 100 \rangle$ , selon laquelle tous les précipités ont une projection ellipsoïdale (Figure 3.27 a)).
- D'après la Figure 3.26 a), les alignements périodiques de précipités ne sont pas visibles en axe de zone (110).
- Si l'image est effectuée proche d'un axe de zone (112) (Figure 3.28 b)), la normale aux précipités ellipsoïdaux peut être [112], [211] ou [121], et celle des précipités sur chant [2-11] ou [1-21]. Toujours selon l'axe de zone (112), une des deux directions de décomposition est

selon [1-10]. La seconde direction de décomposition perpendiculaire à [1-10] se trouvant dans le plan équatorial est [1-11]. Cependant, la direction [110] est également envisageable, bien qu'elle ne soit pas dans le plan équatorial.

- L'orientation de la famille minoritaire ne peut pas être expliquée selon cet axe de zone.

Nous déterminons donc que l'orientation de la microstructure est proche d'un axe de zone (112). Néanmoins, seule la direction de décomposition [1-10] est déterminée sans ambiguïté grâce à l'orientation des précipités disposés sur chant. Nous faisons alors l'hypothèse que la seconde direction de décomposition est [110] et que les rangées de précipités sont espacées périodiquement selon des directions de type  $\langle 110 \rangle$ .

La répartition du nickel effectuée sur la même zone est donc déterminée par une analyse STEM-EDS.

### 3.2.2.1.3.4 Analyse chimique de la microstructure

Nous reportons sur les Figure 3.29 a) et b) les cartographies chimiques STEM-EDS de la même zone que celle présentée dans la Figure 3.28. La concentration moyenne de Ni mesurée sur les précipités par des profils est égale à  $C_{Ni}^{précipité} = 80,7 \pm 1,6$  at. % et la concentration moyenne de la matrice est égale à  $C_{Ni}^{matrice} = 23,8 \pm 2,4$  at. %. Les dimensions des précipités sont du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la lame, la contribution de la matrice dans leur quantification est négligeable et nous n'appliquons aucune correction aux concentrations mesurées. En raison de la faible densité de coups de l'analyse EDS, l'incertitude sur  $C_{Ni}^{précipité}$  de 1,6 at.% correspond à l'écart à la concentration moyenne des 16 précipités. L'incertitude sur  $C_{Ni}^{matrice}$

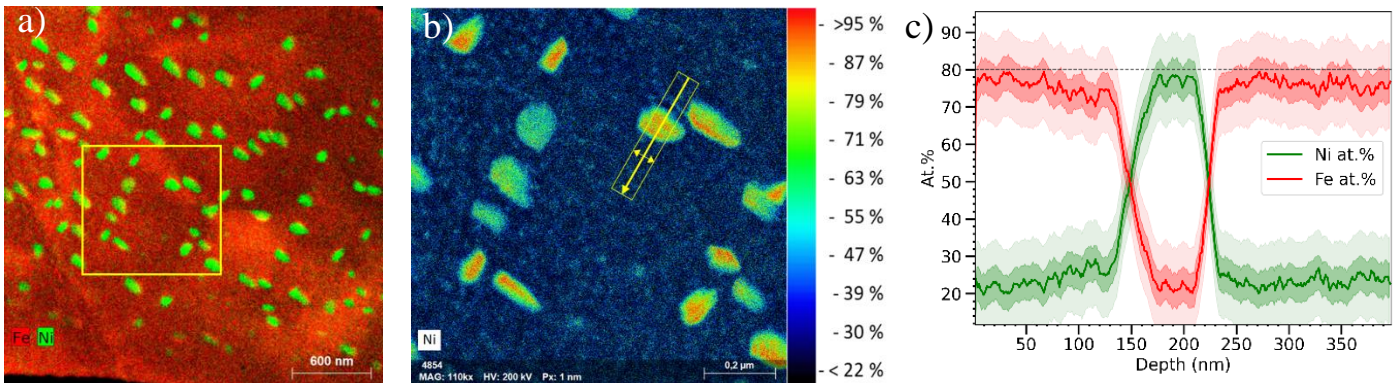


Figure 3.29 a) Cartographie STEM-EDS d'une zone mince d'environ 100 nm d'épaisseur Fe-40Ni irradié à 440°C, 25 dpa, 5 MeV; b) Cartographie de la concentration de Ni en échelle de couleur de l'encadré jaune ; c) Exemple de profil de concentration tracé à travers un précipité représenté en jaune sur la cartographie b). En l'absence de zones non irradiées de référence, les k-facteurs théoriques sont utilisés dans la quantification chimique de Cliff-Lorimer.

Dans la littérature, la formation de la phase ordonnée  $Fe_3Ni$  ( $L1_2$ ) contenant environ 75 at.% de Ni a été observée expérimentalement [228,229] et est présente sur le diagramme de phase Fe-Ni à l'équilibre, rappelé sur la Figure 3.30 a). Sur le diagramme Fe-Ni sous irradiation Figure 3.30 b) [25], la stœchiométrie de cette phase est comprise entre 70 at.% et 80 at.% de nickel à  $T=440^\circ C$ . En y reportant les compositions mesurées expérimentalement, nous remarquons que la concentration en nickel de la matrice est en bon accord avec le diagramme de phase Fe-Ni sous irradiation. Celle-ci correspondrait donc à la phase  $\gamma_m$ . En revanche, bien que la concentration en nickel des précipités soit comprise dans le domaine de la phase  $L1_2$ , elle s'écarte significativement de la valeur théorique de 70 at.%.

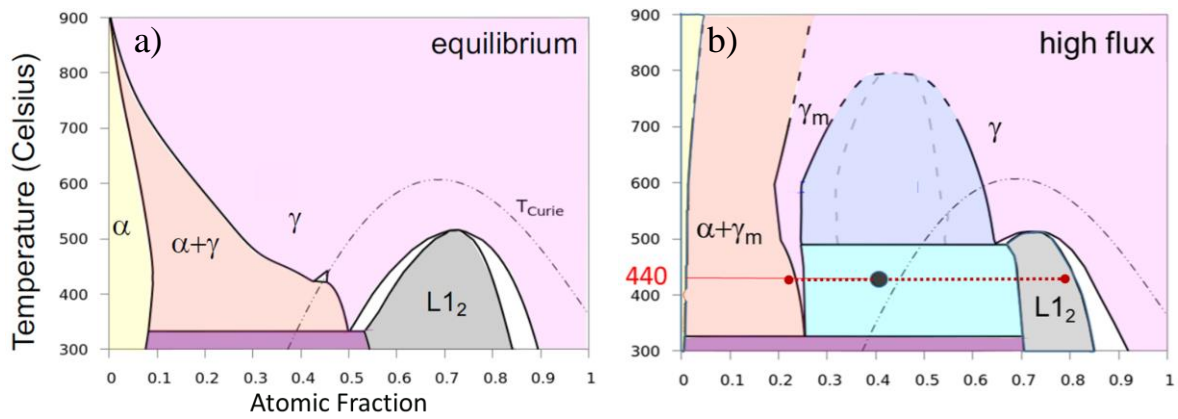


Figure 3.30 Diagramme de phase Fe-Ni a) à l'équilibre [123], et b) sous une sursaturation de DPs [25]. Le point noir correspond à la composition nominale et les points rouges correspondent aux compositions des phases formées sous irradiation.

### 3.2.2.1.3.5 Structure des précipités

Pour vérifier si les précipités formés sont de structure L1<sub>2</sub>, nous analysons leur structure cristalline par diffraction des électrons. Nous effectuons d'une part, des figures de nano diffraction sur les précipités et d'autre part, des transformées de Fourier (FFT) d'images acquises par MET en Haute Résolution (MET-HR).

De multiples taches supplémentaires sont visibles sur le cliché de nano diffraction de la Figure 3.31 e). Ces taches sont disposées périodiquement dans des directions parallèles aux directions  $\langle 111 \rangle$  du réseau CFC. Des résultats similaires sont obtenus en effectuant des clichés de nano diffraction sur plusieurs autres précipités. Ces taches sont également observées sur les figures de diffraction obtenues en effectuant la transformée de Fourier de l'images prise en MET-HR, dans une zone de matrice et une zone du précipité. Ces figures sont représentées sur la Figure 3.31 d).

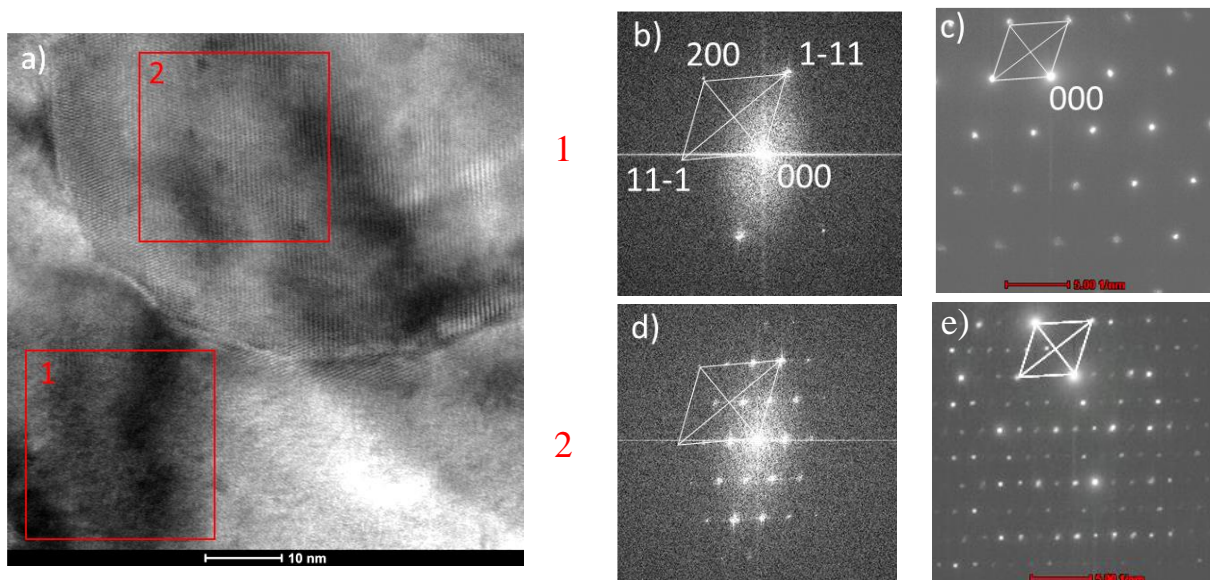


Figure 3.31 a) Image MET-HR d'un précipité et d'une zone de matrice du Fe-40Ni irradié à 440°C, 25 dpa, 5 MeV ; b) et d) Transformées de Fourier des zones 1 et 2 ; c) Figure de diffraction de la matrice ; e) Nano diffraction sur le précipité imagé en a). La matrice est orientée selon un axe de zone de type  $\{110\}$  et le schéma caractéristique de cette figure de pôle est reporté en blanc sur chacune des figures de diffraction.

Comme mentionné en introduction de ce paragraphe, la structure ordonnée ayant la composition la plus proche de celle mesurée par STEM-EDS est la phase  $L1_2$ . Cependant, en superposant une figure de pole de type  $\{110\}$  sur chacun des clichés de diffraction, les deux directions  $\langle 111 \rangle$  ne sont pas équivalentes. Il y a 2 taches supplémentaires dans une direction  $\langle 111 \rangle_a$  et une seule tache supplémentaire dans l'autre direction  $\langle 111 \rangle_b$ . L'existence de cette anisotropie et de l'absence de taches supplémentaires dans les directions  $1/2\langle 200 \rangle$  et  $1/2\langle 220 \rangle$  en axe de zone  $(110)$ , écartent l'hypothèse d'une structure  $L1_2$  [230], dont la figure de diffraction simulée est représentée sur la Figure 3.32 a). De même, la phase  $L1_0$  n'est pas compatible avec la phase formée (Figure 3.32 b)).

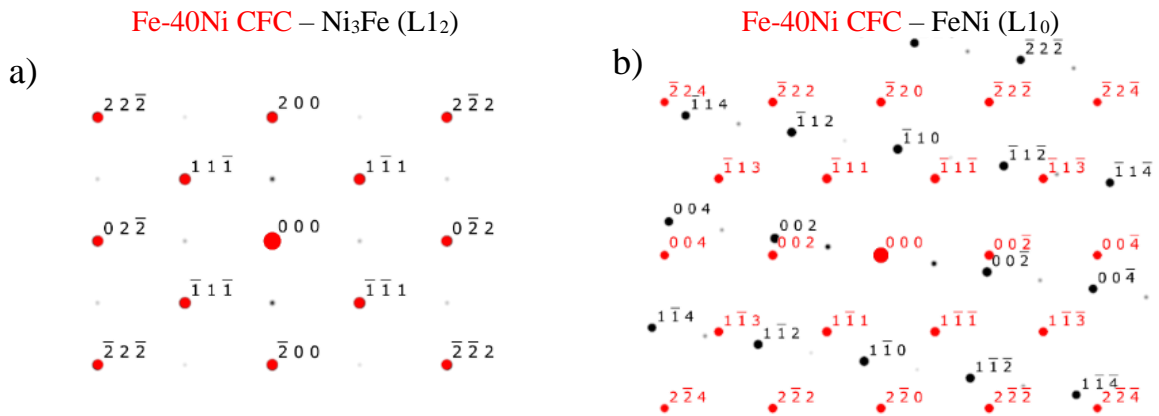


Figure 3.32 Figures de diffraction simulées à l'aide du logiciel SingleCrystal. La structure CFC est représentée en rouge et la structure de la phase secondaire est représentée en noir. Les deux structures sont disposées en axe de zone de type  $(110)$  et alignées selon les directions  $\langle 111 \rangle$ . Sur la figure a) Les taches de la phase  $L1_2$  sont confondues avec celles de la solution solide CFC. Les fichiers CIF (Crystallographic Information File) utilisés pour effectuer les simulations de diffraction ont été obtenus sur la base de données Crystallography Open Database [231].

Dans la littérature, la formation de phases ordonnées anisotropes dans des alliages de structure CFC a été observée. C'est le cas de la phase  $Ni_2Cr$  de type  $Pt_2Mo$ , formée dans un alliage stœchiométrique de  $Ni_2Cr$  [232,233], ou bien la phase  $Ni_3V$  de structure  $D0_{22}$  dans un superalliage base nickel [234]. Ces deux phases conduisent à l'apparition de rangées de taches de diffraction supplémentaires ayant pour périodicité des fractions des principales directions cristallines, comme c'est le cas dans la Figure 3.31 c) et e). Nous effectuons des simulations de diffraction en axe de zone  $(110)$  et  $(112)$  avec ces deux phases. La phase  $Ni_2Cr$  produit des rangées de tâches, mais elles sont orientées dans des directions de type  $\langle 220 \rangle$  et  $\langle 113 \rangle$  lorsque le cristal est orienté en axe de zone  $\{110\}$ . La phase  $D0_{22}$  ne permet pas non plus de reproduire les clichés de nano diffractions obtenus expérimentalement.

Nous envisageons alors que ces taches supplémentaires correspondent à des artefacts de diffraction engendrés par la présence de joints de macles nanométriques ou de fautes d'empilement [235–237]. Plus précisément, la double diffraction ou encore les effets de trace (*streaking effects*) peuvent expliquer rangées de points observées le long des directions  $\langle 111 \rangle$  en axe de zone  $\{110\}$  [235].

Afin de déterminer s'il s'agit d'artefacts de microscopie, nous effectuons des simulation de diffraction à l'aide du logiciel GenOVa [237,238] qui a la particularité de prendre en compte ces les phénomènes de double diffraction et d'effets de traces dans ses simulations de clichés de diffraction. Nous représentons sur la Figure 3.33 la figure de diffraction obtenue sur une structure maclée, en axe de zone  $(110)$ , en prenant en compte ces deux artefacts. Contrairement aux clichés obtenus sur les précipités, les tâches supplémentaires situées à  $1/3\langle 111 \rangle$  et  $2/3\langle 111 \rangle$  apparaissent selon les deux directions  $\langle 111 \rangle$  et toutes les rangées de taches supplémentaires ne sont pas reproduites par la simulation.

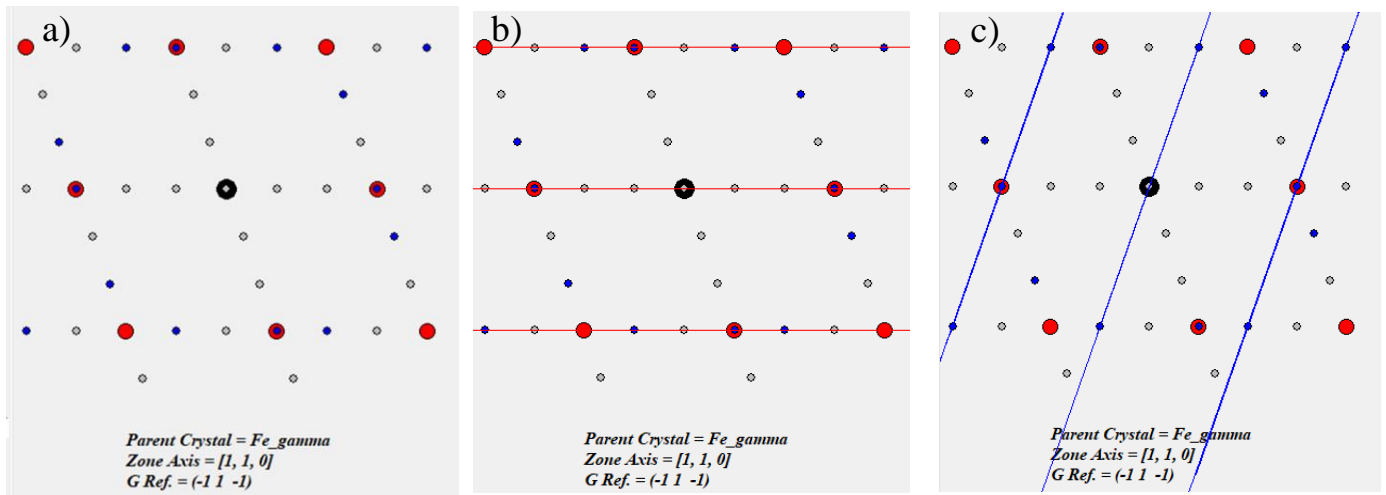


Figure 3.33 Figure de diffraction simulée avec le logiciel Genova. La figure a) correspond à celle d'une structure maclée de Fe CFC, prenant en compte le phénomène de double diffraction ; b) en ajoutant en plus les effets de traces engendrés par un défaut plan dans la phase parent, c) ou dans la phase fille, de part et d'autre du joint de macle. Les deux variants V3(0-11) et V4(-101) sont représentés en bleu, les tâches de la structure du Fe CFC sont représentées en rouge, et les tâches en gris sont produites par ma la double diffraction.

Au regard des résultats de simulations de diffraction obtenus avec les différentes phases (L10, L12, D0<sub>22</sub>, Pt<sub>2</sub>Mo) et en prenant en compte les artefacts de diffraction, aucune de ces pistes n'est privilégiée. Comme cela a été énoncé précédemment, la perte de la zone analysée en raison du magnétisme de l'échantillon ne nous a pas permis d'effectuer une analyse de diffraction supplémentaire pour déterminer plus précisément la nature des phases formées. Il pourrait s'agir d'une phase ordonnée très enrichies en Ni non répertoriée sur le diagramme de phase FeNi, ou bien d'une phase de structure L1<sub>2</sub> ordonnée, dans laquelle l'irradiation prolongée jusqu'à 25 dpa aurait conduit à la disparition de l'ordre à longue distance [114] et à la création de fautes d'empilements responsables des clichés de diffractions observés [235].

### 3.2.2.2 Irradiation aux électrons

La formation de précipités sous irradiation par des électrons de haute énergie est reportée à plusieurs reprises dans la littérature [14,114]. Ezawa *et al* ont irradié un alliage de structure CFC d'Au-Ni dans un MET à Très Haute Tension (MET THT), avec des électrons de 1MeV. Selon la température, l'irradiation a conduit à deux évolutions radicalement différentes de la microstructure : la formation de boucles de dislocations ou de précipités enrichis en Ni.

Nous effectuons donc une irradiation de l'alliage de Fe-40Ni dans un MET THT, afin de suivre *in situ* l'évolution de sa microstructure dans des conditions comparables à l'irradiation effectuée à 440°C. Les conditions d'irradiation (électrons de 1 MeV - 400°C - 5,6.10<sup>-5</sup> dpa.s<sup>-1</sup> - 0,18 dpa) sont détaillées dans le Tableau 2-4 (p 62, Chapitre 2). L'évolution de la microstructure suivie pendant 1h10min est illustrée dans la Figure 3.34.

Au temps t<sub>0</sub>+10min, les boucles sont visibles et leur taille croît jusqu'au temps t<sub>0</sub>+30min. Leur densité est constante pendant cette phase de croissance. A partir du temps t<sub>0</sub>+30min, les boucles s'éliminent à la surface ou interagissent entre elles pour former des lignes de dislocation, visibles au temps final t<sub>0</sub>+70 min. Entre les dates de t<sub>0</sub>+30min et t<sub>0</sub>+70min, la nucléation d'un faible nombre de nouvelles boucles est constatée. Nous analysons les dislocations encore sous forme de boucles *post mortem*. Ces boucles sont des boucles parfaites segmentées et des boucles de Frank arrondies reconnaissables par leur plan de faute. Nous faisons l'hypothèse qu'elles sont de nature interstitielles.

Nous n'observons donc aucun précipité ni signature d'un début de décomposition spinodale à la température de 400°C. La microstructure finale est comparable à celle obtenue en volume dans l'échantillon de Fe-40Ni irradié à 440°C. Elles comportent une forte densité de lignes de dislocations formées suite à la croissance des boucles jusqu'à leur interaction [30,70] (§1.1.3.4, p22). Cette séquence

est également prédite par des simulations de dynamique moléculaires évoquées au paragraphe 1.1.3.4 (Figure 1.6, p 22)

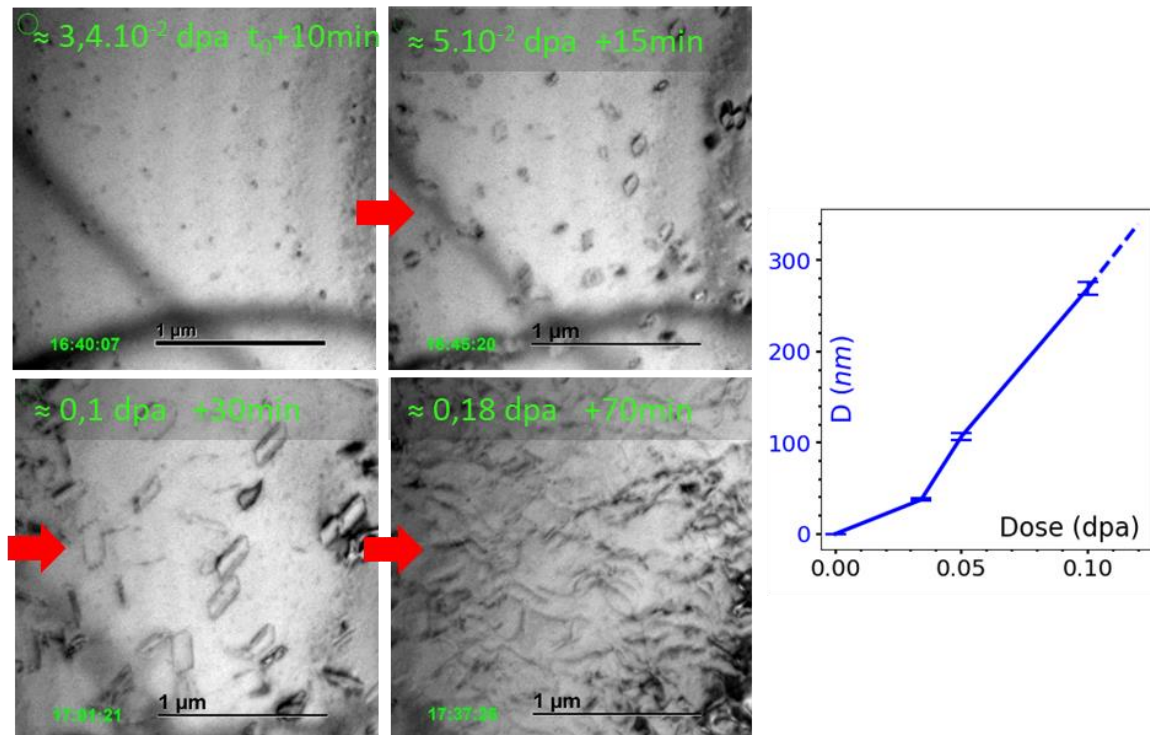


Figure 3.34 Suivi de l'évolution de la microstructure des zones minces d'un échantillon de Fe-40Ni irradié aux électrons dans les conditions suivantes : 1 MeV - 400°C -  $5,6 \cdot 10^{-5} \text{ dpa} \cdot \text{s}^{-1}$  - 0,18 dpa. Les images sont effectuées en mode BF en condition de diffraction deux ondes. A  $t=0\text{s}$ , la zone n'a pas été imagée pour ne pas irradier la zone avant irradiation. Elle était exempte de défauts d'irradiation (Figure 3.1 b), page 87).

### Conclusion du paragraphe 3.2

L'analyse des trois nuances d'alliages de Fe-30Ni, Fe-40Ni et Fe-50Ni sous irradiation nous a permis de déterminer la nature des puits de DP formés sous irradiation, ainsi que les hétérogénéités de concentration à leur voisinage. La variation des conditions d'irradiation et des conditions d'épaisseur nous a permis de mettre en évidence l'existence de différents régimes cinétiques de redistribution des DP et des éléments d'alliage qui peuvent avoir lieu sous l'influence d'une production continue de DP.

Dans la majorité des conditions, l'irradiation conduit à la formation de boucles de dislocation, à leur croissance jusqu'à leur interaction avec d'autres boucles pour former un réseau de lignes de dislocations [30,70]. Ces défauts sont enrichis en nickel probablement par SII positive [18,32,223], ce qui entraîne l'appauvrissement en nickel des zones de matrice voisines. Nous avons montré que ces enrichissements semblent proportionnels à la composition nominale de l'alliage et dépendent peu des variations de flux, de la température, ou encore de la dose d'irradiation.


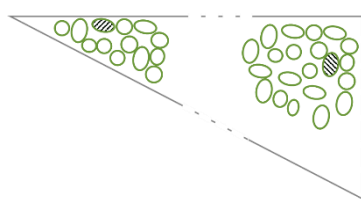
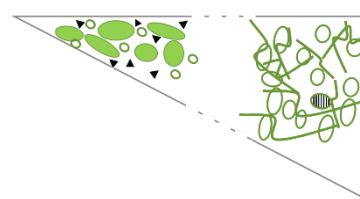
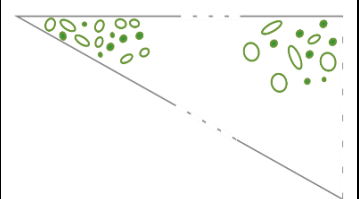
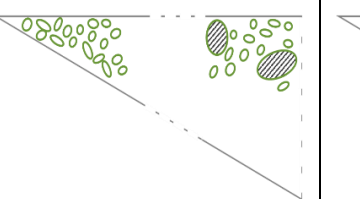
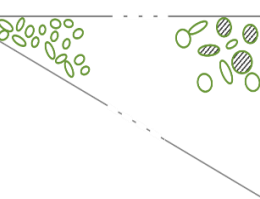
Nous avons cependant constaté que l'irradiation a conduit, pour une des conditions étudiées, à la formation de précipités ordonnés répartis périodiquement, dont la structure et la composition chimique ne correspondent pas aux phases établies dans le diagramme de phase Fe-Ni à l'équilibre [123]. La matrice qui est une solution solide austénitique homogène composée d'environ 24% de nickel, est prédite par le diagramme de phase semi-cohérent calculé par Nastar *et al* [25] (Figure 1.15 b), p39) et a déjà été observée dans un alliage de Fe-3Ni irradié par Belkacemi *et al* [223]. En revanche, les précipités ordonnés dont la concentration en nickel atteint 80at.% ne correspondent à aucune phase connue du diagramme de phase Fe-Ni à l'équilibre ou sous irradiation. L'existence de fluctuations de composition chimique périodiques est également observée dans les zones épaisses. Ces dernières sont convoluées à celles de la microstructure de boucles et de lignes de dislocations enrichies en nickel.

Enfin, nous observons également la formation de précipités en condition thermique, qui après irradiation ont une composition hors d'équilibre, comme cela avait été constaté dans des alliages de Fe-35Ni et Fe-45Ni irradiés à la température de 625 et 675°C par Garner *et al* [13].

L'ensemble des résultats est reporté dans le Tableau 3-6.

Nous avons donc déterminé l'existence de différents régimes cinétiques de redistribution des DP's et des éléments d'alliages dans le Fe-Ni, ainsi que les conditions dans lesquelles chacun est favorisé. Toutefois, nous ne connaissons pas les mécanismes permettant d'expliquer l'invariance de la teneur en nickel des puits, ni les mécanismes de décomposition de phase sous irradiation à l'origine de la formation des précipités et les facteurs dont ils dépendent. C'est l'objectif du paragraphe suivant, dans lequel nous nous attachons à déterminer les facteurs affectant les réactions d'élimination des DP's et conduisant à la précipitation par décomposition spinodale.

Tableau 3-6 : Récapitulatif des résultats d'analyses expérimentales obtenus pour toutes les conditions d'irradiation et pour les trois nuances d'alliages de Fe-Ni


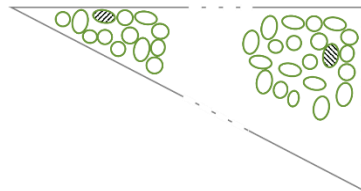
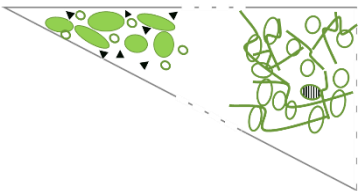
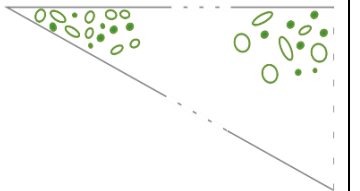
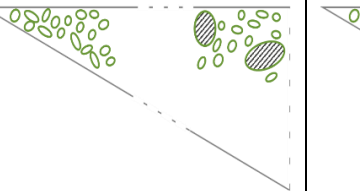
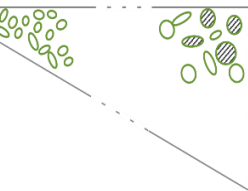
		#1 Fe-40Ni, 330°C		#2 Fe-40Ni, 440°C		#3 Fe-30Ni, 550°C		#3 Fe-40Ni, 550°C		#3 Fe-50Ni, 550°C	
		ZM	ZE	ZM	ZE	ZM	ZE	ZM	ZE	ZM	ZE
MET	Nature des défauts formés	Boucles (I)*		Précipités, Boucles (I), SFT(V)	Boucles (I)	Précipités, Boucles (I)		Boucles (I)		Boucles (I)	
	% Boucles de Frank	4%	2,5%		1,2%				10%		50%
MET / STEM	D (boucles) L (précipités) ** nm	34 ± 13	37 ± 15	D = 16 ± 7 L <sub>p</sub> = 190 ± 40 l <sub>p</sub> = 63 ± 15**	35 ± 14	25 ± 10		27 ± 10	29 ± 21	21 ± 7	26 ± 8
	$\rho_{boucle} \cdot 10^{21} m^{-3}$	1,87	[2 - 5]***	9,0	1,1	3,4		6,3	2,3	5,6	2,7
	$\rho_{ligne} \cdot 10^{14} m^{-2}$		[0,2 - 0,4]		1,0						
	$k^2 \cdot k_{surf}^2 \cdot 10^{14} m^{-2}$	2,4	[3,2 - 4,2]	6,5	5,7	3,5		9,1	3,0	7,3	2,8
STEM-EDS	C <sub>Ni</sub> <sup>boucle</sup> at. %		51,8 ± 3	80,7 ± 1,6	[50 - 45]						65
	C <sub>Ni</sub> <sup>matrice</sup> %		[38,3 - 34,4] ± 1,4	23,8 ± 2,4	[32 - 35]						50
SAT (ZE)	C <sub>Ni</sub> <sup>boucle</sup> %		52 ± 2,4		51 ± 2,8		62 ± 3		51,7 ± 1,7		62,2 ± 3,3
	C <sub>Ni</sub> <sup>matrice</sup> %		37,2 ± 0,1		33,5 ± 0,1		24,7 ± 0,1		35,3 ± 0,1		47,3 ± 0,1
	L. de disl. B. Frank B. parfaite Précipité Ni SFT										

\* (I) = de nature interstitielle ; (V) = de nature lacunaire ; \*\* L<sub>p</sub>= longueur des précipités, l<sub>p</sub>=largeur des précipités positionnés sur chant ; \*\*\* [zone proche de la surface – zone au niveau du pic de dommage] ; Les cases grisées correspondent à des données non analysables ou non analysées ; Les cases oranges correspondent aux grandeurs concernant les précipités.





Tableau récapitulatif des résultats d'analyses expérimentales obtenues pour toutes les conditions d'irradiation et pour les trois nuances d'alliages de Fe-Ni

Feuillet amovible		#1 Fe-40Ni, 330°C		#2 Fe-40Ni, 440°C		#3 Fe-30Ni, 550°C		#3 Fe-40Ni, 550°C		#3 Fe-50Ni, 550°C	
		ZM	ZE	ZM	ZE	ZM	ZE	ZM	ZE	ZM	ZE
MET	Nature des défauts formés	Boucles (I)*		Précipités, Boucles (I), SFT (V)	Boucles (I)	Précipités, Boucles (I)		Boucles (I)		Boucles (I)	
	% Boucles de Frank	4%	2,5%		1,2%				10%		50%
MET / STEM	D (boucles) L (précipités) ** nm	34 ± 13	37 ± 15	D = 16 ± 7 L <sub>p</sub> = 190 ± 40 l <sub>p</sub> = 63 ± 15**	35 ± 14	25 ± 10		27 ± 10	29 ± 21	21 ± 7	26 ± 8
	$\rho_{boucle} \cdot 10^{21} m^{-3}$	1,87	[2 - 5]***	9,0	1,1	3,4		6,3	2,3	5,6	2,7
	$\rho_{ligne} \cdot 10^{14} m^{-2}$		[0,2 - 0,4]		1,0						
	$k^2 \cdot k^2_{surf} \cdot 10^{14} m^{-2}$	2,4	[3,2 - 4,2]	6,5	5,7	3,5		9,1	3,0	7,3	2,8
STEM-EDS	$C_{Ni}^{boucle} at. \%$		51,8 ± 3,9	80,7 ± 1,6	[50 - 45]						65
	$C_{Ni}^{matrice} \%$		[38,3 - 34,4] ± 1,4	23,8 ± 2,4	[32 - 35]						50
SAT (ZE)	$C_{Ni}^{boucle} \%$		52 ± 2,4		51 ± 2,8		62 ± 3		51,7 ± 1,7		62,2 ± 3,3
	$C_{Ni}^{matrice} \%$		37,2 ± 0,1		33,5 ± 0,1		24,7 ± 0,1		35,3 ± 0,1		47,3 ± 0,1
	L. de disl. B. Frank B. parfaite Précipité Ni SFT										

\* (I) = de nature interstitielle ; (V) = de nature lacunaire ; \*\* L<sub>p</sub>= longueur des précipités, l<sub>p</sub>=largeur des précipités positionnés sur chant ; \*\*\* [zone proche de la surface – zone au niveau du pic de dommage] ; Les cases grisées correspondent à des données non analysables ou non analysées ; Les cases oranges correspondent aux grandeurs concernant les précipités.



## 3.3 Rôle des défauts ponctuels dans la précipitation par décomposition spinodale

L'objectif de cette partie est de déterminer les principaux facteurs affectant les réactions d'élimination des DP, afin d'interpréter les résultats expérimentaux et déterminer le mécanisme de précipitation par décomposition spinodale. Dans un premier temps, nous déterminons l'évolution de la concentration de DP au cours de l'irradiation et l'évolution de la microstructure associée à l'aide de simulations par Dynamique d'Amas (DA). Dans un second temps, nous analysons l'enrichissement des boucles par SII à l'aide de modèle théoriques. Puis dans un troisième temps, nous faisons appel à un modèle de décomposition spinodale sous irradiation développé au sein du laboratoire pour déterminer le mécanisme la formation des précipités enrichis en Ni dans le Fe-40Ni irradié à 440°C. L'évolution de la concentration d'interstitiels, ainsi que les mécanismes d'élimination des DP propres à la SII et la décomposition spinodale sous irradiations étant connus, les facteurs favorisant chacune de ces réactions sont discutés dans un quatrième temps afin d'interpréter les résultats des analyses expérimentales.

### 3.3.1 Calcul par DA de l'évolution des interstitiels

La dynamique d'amas est une méthode en champ moyen, qui permet de modéliser la formation d'amas de DP à partir de l'évolution des concentrations en DP, dans un milieu effectif où tous les défauts sont homogénéisés. Ces équations sont les équations de cinétique chimique homogène [44,87,239] décrites au Chapitre 1 (§1.1.4.2, p 24). Aucune réaction d'ordre chimique n'est reproduite dans les présentes simulations.

Nous faisons appel à ces simulations afin de calculer l'évolution au cours du temps de la concentration d'interstitiels,  $C_I$  et la densité volumique  $\rho$  des amas de DP de la microstructure. Après avoir détaillé les paramètres utilisés pour effectuer les simulations de DA, les résultats sont présentés puis mis en regard des résultats expérimentaux. Les simulations ont été effectuées au sein du laboratoire par T. Jourdan [46].

#### 3.3.1.1 Choix des données d'entrée du modèle

Les simulations par DA, nécessitent de connaître un ensemble de grandeurs, afin de prendre en compte la migration des DP, leur élimination sur les différents puits et leur agglomération.

- Paramètres énergétiques des DP :

L'énergie de formation et de migration des lacunes et interstitiels déterminent leur concentration d'équilibre et leur mobilité dans le volume de simulation. Ces dernières ne sont à la connaissance de l'auteur pas mentionnés dans la littérature pour les alliages Fe-30Ni, Fe-40Ni et Fe-50Ni et la plupart des données sont principalement renseignées pour les métaux purs Fe CC ou bien Ni CFC. Cependant, les énergies de migration des DP ont été mesurées dans des alliages de Fe-Ni-Cr [240],[241] pour des teneurs en Ni allant de 20 à 75 at.%. Bien que ces alliages contiennent 15 at.% de Cr, ce sont les données expérimentales les plus représentatives des alliages de Fe-Ni étudiés. Plus récemment, des calculs *ab initio* des énergies de formation et de migration des DP par DFT (*density functional theory*) ont été effectués par K. Li et CC. Fu. Ces calculs ont la particularité de prendre en compte l'ordre magnétique [242]. Dans notre étude, nous utilisons les énergies de migration de la lacune et des interstitiels qu'ils ont calculées pour l'alliage Fe-40Ni à l'état ferromagnétique. En comparaison des énergies de migration renseignées dans la littérature (0,9 eV pour les interstitiels [240],[241]), les énergies déterminées par DFT ont permis de reproduire plus fidèlement les microstructures observées expérimentalement.

Les pré-facteurs des coefficients de diffusions,  $D_0^I, D_0^V$  sont estimés à partir d'une fréquence de sauts de  $\nu = 10^{13}$  Hz selon les expressions suivantes [42] :

$$D_0^V = va^2 \quad \text{et} \quad D_0^I = \frac{2}{3}va^2 \quad , \text{ avec } a = 3,60.10^{-10}\text{m} \quad (3.14)$$

Les coefficients de diffusion des DP's peuvent ainsi être calculés par la formule

$$D^\alpha = D_0^\alpha \cdot e^{\left(\frac{-E_f^\alpha}{k_B \cdot T}\right)} \quad \text{avec} \quad \alpha = I, V \quad (3.15)$$

- Paramètres énergétiques des amas de DP's :

L'énergie de liaison des amas de DP's est calculée par une loi capillaire à partir de l'énergie de formation d'un interstitiel et de l'énergie de liaison d'un di-interstitiel. Cette dernière détermine le taux d'émission des amas et avec elle la densité d'amas de DP's formés.

L'énergie de liaison de la di-lacune dans le Fe-40Ni est très faible en comparaison de l'énergie de liaison des di-interstitiels donc aucun amas lacunaire n'a été observé dans les résultats des simulations. Le choix de l'énergie de liaison de la di lacune a montré avoir un faible impact sur les résultats des simulations. Ce dernier a été choisi à la valeur de 0,2eV, c'est-à-dire la valeur moyenne obtenue d'après les calculs *ab initio* [243]. A l'inverse, l'énergie de liaison du di-interstitiels a été choisie égale à l'énergie de liaison du di-interstitiel dans le Ni [244] en raison de la structure CFC et de l'enrichissement des amas interstitiels en Ni.

- Autres paramètres calibrés sur les expériences :

L'efficacité d'absorption des différents puits de DP's détermine la force de puits des amas de DP's formés dans la microstructure simulée. Plus il est important, plus la croissance de l'amas sera favorisée au détriment de la germination de nouveaux amas. Pour calibrer ce paramètre, nous utilisons les résultats des expériences d'irradiation aux électrons de 1 MeV présentés précédemment (§ 3.2.2.2, p 124). Les dommages créés par ce mode d'irradiation sont représentatifs des simulations par DA qui ne prennent pas en compte la formation de cascades de DP's. Afin d'obtenir une taille de boucle comparable aux résultats expérimentaux, l'efficacité d'absorption des interstitiels  $Z_i$  a été fixée à 1,4. Cela a permis d'atteindre une taille moyenne de boucles de 160 nm, valeur voisine des  $146 \pm 27$  nm mesurés expérimentalement. En revanche, la densité de boucles calculée au même temps d'irradiation de  $5.10^{14} \text{cm}^{-3}$  est environ un ordre de grandeur supérieure à la densité de boucles mesurée à  $7.10^{13} \text{cm}^{-3}$ .

Le temps total d'irradiation simulé est de 1h, étant donné que les premiers instants de l'irradiation sont principalement étudiés. Les profondeurs de matériaux sont de 100 nm pour les zones minces, ce qui correspond à l'épaisseur des zones analysées par MET, et 500 nm c'est-à-dire une profondeur à laquelle la force de puits des surfaces est un ordre de grandeur inférieure à celle calculée à 100 nm. Le terme source, correspondant au taux de dommage, varie de  $6 \times 10^{-4}$  à  $9 \times 10^{-4}$  dpa.s<sup>-1</sup>, entre ces deux profondeurs ce qui produit un écart de dose de 1 dpa au bout du temps maximum simulé. Cependant, la différence des taux de dommage est trop faible pour avoir un effet significatif sur la microstructure. Par conséquent, nous choisissons pour les deux profondeurs, le taux de dommage de  $6 \times 10^{-4}$  dpa.s<sup>-1</sup>. La température, correspond également à la température expérimentale de 440°C.

L'ensemble des paramètres de la DA sont résumés dans le Tableau 3-7. Les résultats de la simulation exploités, sont l'évolution de la fraction atomique d'interstitiels  $C_I$  et de la densité d'amas interstitiels  $\rho_{amas}$ , en fonction du temps d'irradiation. La simulation par DA étant une méthode en champ moyen, les amas n'ont pas de forme définie. Un critère de visibilité propre aux analyses MET est cependant appliqué aux microstructures simulées, afin de permettre une comparaison entre la DA et la caractérisation MET. Ainsi, les amas constitués d'un nombre d'interstitiels suffisant pour former une boucle de diamètre supérieur à 2 nm, sont comptabilisés comme étant des boucles et leur densité est  $\rho_{boucle}$ .

Tableau 3-7 Paramètres énergétiques des DP's				Ref.
Energie de formation des interstitiels	$E_I^f$	3	eV	
Energie de migration des interstitiels	$E_I^m$	0.3	eV	
Energie de formation des lacunes	$E_V^f$	2	eV	
Energie de migration des lacunes	$E_V^m$	0.8	eV	
Pré-facteurs exponentiels	$D_0^I$	0.00863	$\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$	[42], p175-
	$D_0^V$	0.01296	$\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$	176
Coefficients de diffusion à T=440°C	$D^I$	6,55E-05	$\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$	6,27E-05
	$D^V$	2,87E-08	$\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$	2,75E-08
Paramètres énergétiques des amas de DP's				
Energie de liaison du di-interstitiel	$E_{2I}^l$	1,46	eV	[244]
Energie de liaison de la bi-lacune	$E_{2V}^l$	0,2	eV	[243]
Energie de formation de la boucle interstitielle		Loi capillaire		[46]
Efficacité d'absorption des interstitiels sur les boucles	$Z_I$	1,1		[46]
Terme source = taux de dommage	G	5,00E-04	dpa.s <sup>-1</sup>	mesuré
Température d'irradiation	T	713	K	exp.
Temps simulé	$t_{\text{irr}}$	[0 – 3600]	s	
Profondeurs zones minces et épaisses	h	100 et 500	nm	exp.

### 3.3.1.2 Résultats des simulations

Les résultats sont détaillés pour l'alliage de Fe-40Ni irradié à 5MeV, qui a donné lieu à la plus grande différence d'évolution microstructurale entre les zones épaisses et minces, puis ils sont résumés de façon succincte pour les autres conditions d'irradiation. **Par souci de simplicité, les irradiations sont dénommées ci-après par leur numéro, et la température à laquelle elles ont été effectuées sous la forme : (#2, 440°C) pour l'irradiation effectuée à 440°C (Figure 3.3 b) p 90).**

#### 3.3.1.2.1 Effets de l'épaisseur: Condition d'irradiation 2 (#2, 440°C)

Les résultats des simulations effectuées avec le code CRESCENDO [46] sont représentés dans la Figure 3.35. Les deux épaisseurs simulées sont alors comparées.

Dans les zones épaisses, l'évolution de  $C_I$  et  $C_V$  est similaire aux profils standards de la littérature dans lequel les régimes de production de DP's, d'élimination des interstitiels aux puits, de recombinaison des interstitiels et lacunes, et d'élimination des lacunes aux puits se succèdent [42].

- La première phase de la simulation correspond à la production des DP's dans une microstructure exempte d'amas, avec par conséquent pour seuls puits de DP's, les surfaces. La densité d'amas interstitiels suit la courbe de concentration d'interstitiels et est essentiellement constituée d'amas contenant 2 à 3 interstitiels.
- La force de puits des amas d'interstitiels formés durant la phase de production de DP's devient prépondérante et le régime d'élimination des interstitiels aux puits a lieu. La concentration d'interstitiels atteint une valeur maximale et la concentration de lacunes continue de croître. La germination d'amas d'interstitiels atteint un plateau.
- Lorsque la concentration de lacunes atteint une valeur seuil, la recombinaison entre lacunes et interstitiels devient la réaction prépondérante et fait décroître la concentration d'interstitiels.
- Le régime stationnaire durant lequel lacunes et interstitiels s'éliminent sur les puits de DP's est ensuite atteint dès lors que  $D_V C_V = D_I C_I$ . Le diamètre des amas d'interstitiels augmente

suffisamment pour atteindre la valeur seuil de 2nm, quand l'augmentation de la densité de boucles devient visible au MET. A partir de cette étape, tous les amas ont un diamètre > 2 nm et  $\rho_{boucle} = \rho_{amas}$  sur la Figure 3.35 a). En raison de la faible énergie de liaison de la di-lacune, aucun amas lacunaire n'est formé. Ces derniers s'éliminent sur les boucles de dislocations interstitielles.

- A l'issue de cet état stationnaire, le taux de germination des boucles de dislocation augmente de nouveau ce qui entraîne une diminution linéaire de la concentration d'interstitiels avec la dose.

Dans les zones minces, le profil de concentration de DP's est plus proche de celui obtenu dans le cas d'une irradiation à haute température, pour lequel le régime d'élimination aux puits est rapidement atteint.

- La concentration d'interstitiels atteint dès le début de l'irradiation une concentration proche de sa valeur stationnaire, alors que la concentration de lacunes continue d'augmenter. C'est un régime où les interstitiels diffusent et s'éliminent rapidement sur les puits.
- Contrairement aux zones épaisses, les réactions de recombinaison entre interstitiels et lacunes sont largement défavorisées. L'état stationnaire pour lequel  $D_V C_V = D_I C_I$  est atteint sans passer par un régime cinétique dominé par les réactions de recombinaison.
- La prépondérance de la force de puits des surfaces dans les zones minces explique la différence de concentration d'interstitiels dans la phase de production de DP's et d'élimination aux puits des interstitiels.
- Lorsque les amas dépassent une taille de 2 nm à l'issue du régime stationnaire, un facteur 2 à 3 est maintenu entre les concentration d'interstitiels dans les zones minces et les zones épaisses, ce qui signifie que la contribution des surfaces n'est plus prépondérante par rapport à celle des boucles. La densité de boucle croît linéairement avec la dose et suit la même évolution que dans les zones épaisses.

Il apparaît donc que les surfaces ont un effet déterminant sur les premières étapes de formation de la microstructure, lors des phases de production de DP's et de germination des amas interstitiels. Dès lors que la force de puits des boucles est prépondérante, les interstitiels contribuent à la croissance des boucles déjà formées, la germination de nouvelles boucles est ralentie et l'évolution de la microstructure est alors identique dans les zones minces et les zones épaisses.

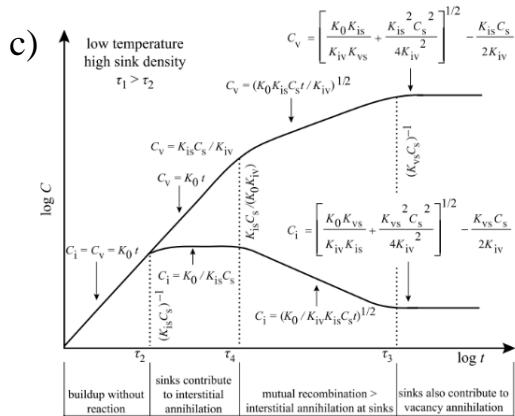
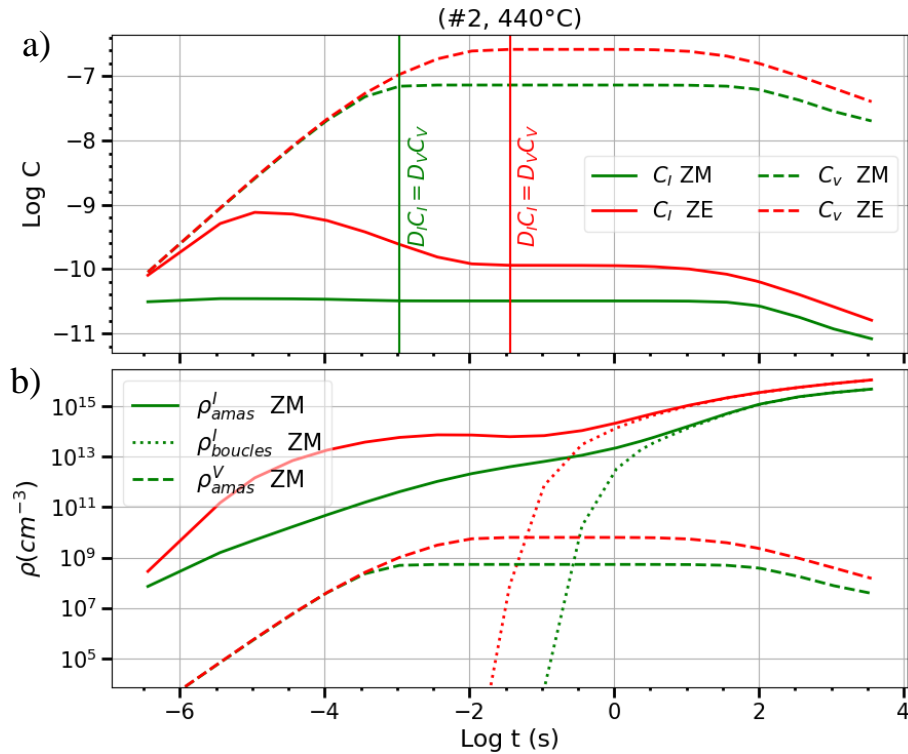


Fig. 5.3. Log-log plot of vacancy and interstitial concentration vs. time for case (3) low temperature and high sink density (after [2]).

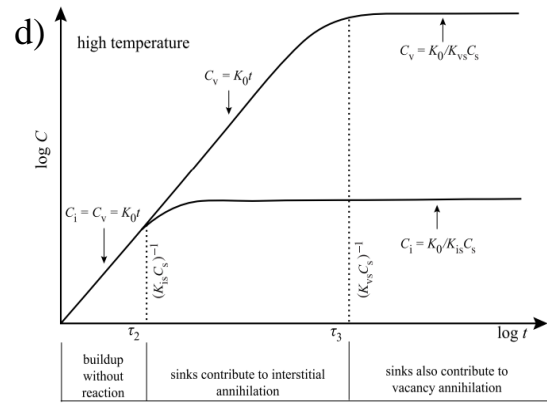


Fig. 5.4. Log-log plot of vacancy and interstitial concentration vs. time for case (4) high temperature (after [2]).

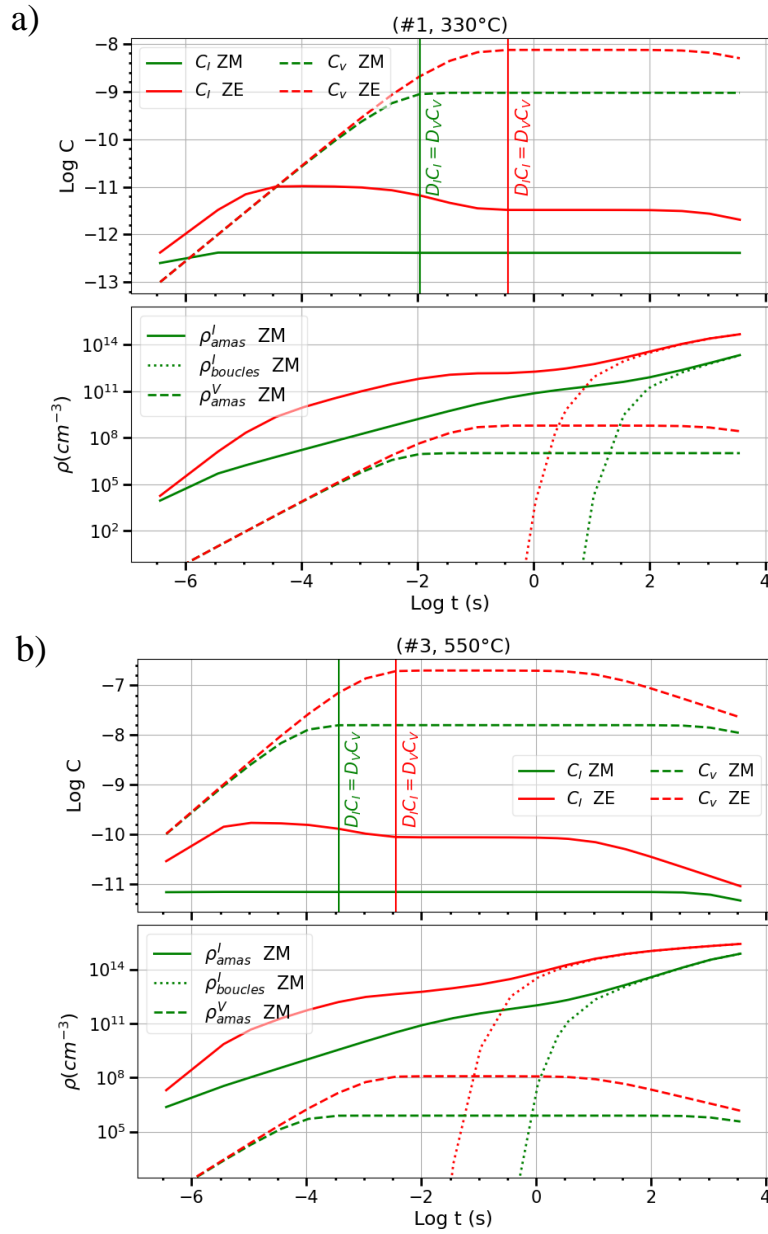
Figure 3.35 a) Résultats de la simulation par DA, évolution de la fraction atomique d'interstitiels  $C_I$  (trait plein) et de lacunes  $C_V$  (---) en vert dans les zones minces (ZM) et rouge dans les zones épaisses (ZE) ; b) Evolution de  $\rho_{amas}$ , la densité volumique d'amas interstitiels totale et  $\rho_{boucle}$ , la densité volumique boucles de diamètre  $> 2$  nm ; c) et d) Régimes de production et d'élimination des DP's théoriques [42].

### 3.3.1.2.2 Effets de la température et du flux

Les résultats de simulation pour les conditions d'irradiation (#1, 330°C) et (#3, 550°C), sont représentés sur la Figure 3.36, et comparés aux simulations de l'expérience (#2, 440°C) présentée dans le paragraphe précédent.

Les premières étapes de l'irradiation étant déterminantes, l'état de chacune des microstructures est représenté schématiquement au temps d'irradiation de 90s, correspondant pour chacune des irradiations au régime permanent. Les flux étant compris entre  $[6.10^{-6} - 5.10^{-5}]$  dpa.s<sup>-1</sup>, toutes les simulation n'ont pas atteint une dose identique et  $\rho_{boucle} \neq \rho_{amas}$  au temps d'irradiation 90s pour la condition (#1, 330°C). Les boucles sont schématiquement représentées dès lors que le produit  $\rho_{boucles} * V_{zone} > 1$ , avec  $V_{zone} = e * 100 * 100$  nm<sup>3</sup> ( $e = 100$  nm dans les zones minces et 500 nm dans les zones épaisses).





c) T(°C)	330		440		550	
(t=90s)	ZM	ZE	ZM	ZE	ZM	ZE
$C_I(t)$	$1,0 \times 10^{-12}$	$7,9 \times 10^{-12}$	$2,7 \times 10^{-11}$	$6,6 \times 10^{-11}$	$3,6 \times 10^{-12}$	$1,9 \times 10^{-11}$
$S_I(t)$	$1,2 \times 10^{13}$	$9,4 \times 10^{13}$	$4,4 \times 10^{10}$	$1,1 \times 10^{11}$	$8,5 \times 10^6$	$4,5 \times 10^7$
$\rho_{amas}(t)$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$7,5 \times 10^{11}$	$3,4 \times 10^{13}$	$1,1 \times 10^{15}$	$3,3 \times 10^{15}$	$3,3 \times 10^{13}$	$1,0 \times 10^{15}$
$C_I^{eq}$	$8,42 \times 10^{-26}$		$6,22 \times 10^{-22}$		$4,25 \times 10^{-19}$	

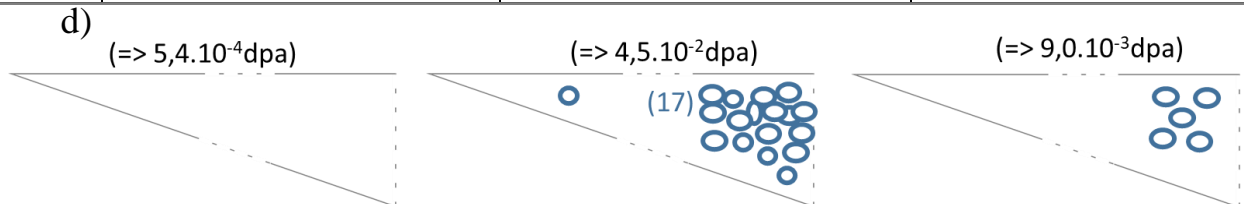


Figure 3.36 Résultats de la simulation par DA a) (#1, 330°C) et b) (#3, 550°C), évolution des fractions atomiques  $C_I$  de  $C_V$ ,  $\rho_{amas}$  et  $\rho_{boucle}$  en vert dans les zones minces (ZM) et rouge dans les zones épaisses (ZE) ; c) Comparaison au temps de 90s de  $C_I$ ,  $S_I = C_I/C_I^{eq}$ , et  $\rho_{amas}$  ; d) illustration de l'évolution de  $\rho_{boucle}$  la densité de boucles interstitielles en représentant le nombre de boucles contenues dans un volume de simulation  $V_{zone} = e * 100 * 100 \text{ nm}^3$  ( $e = 100 \text{ nm}$  dans les zones minces et  $500 \text{ nm}$  dans les zones épaisses).

Nous observons des comportements cinétiques communs aux trois irradiations listés ci-dessous :

- Dans les zones minces, la concentration d'interstitiels atteint rapidement sa concentration stationnaire, alors que la croissance de  $C_V$  se poursuit. De plus,  $\rho_{amas}$  et  $C_I$  sont inférieurs aux valeurs des zones épaisses.
- $C_I$  décroît avec le flux d'irradiation. En revanche, la sursaturation en interstitiels  $S_I$ , définie pour rappel par  $S_I = C_I/C_I^{eq}$ , avec  $C_I^{eq} = \exp(-E_f^I/k_B T)$  est décroissante avec la température d'irradiation quelle que soit la dose atteinte. Ceci est illustré également sur la Figure 3.36 a), où la concentration d'interstitiels dépasse la concentration de lacunes dans les premiers instants. Cette sursaturation s'explique par la plus faible mobilité des interstitiels à basse température et favorise donc la germination de boucles de dislocations.
- Néanmoins, la densité de boucles maximale est observée pour l'irradiation (#2, 440°C) aussi bien dans les zones épaisses que dans les zones minces, et est minimale pour l'irradiation (#1, 330°C) en raison de la faible dose atteinte. Vraisemblablement, la croissance des boucles de dislocation n'est pas aussi avancée dans l'irradiation (#1, 330°C) que l'irradiation (#2, 440°C).

Une augmentation du taux de dommage augmente la concentration d'interstitiels  $C_I$  et par conséquent la sursaturation en interstitiels  $S_I$ . Cependant, l'effet de la température est prédominant sur la sursaturation en interstitiels  $S_I$  et a davantage d'influence sur la germination des boucles.

### 3.3.1.3 Organisation spatiale de la microstructure

La distribution en taille des amas interstitiels montre que la concentration des amas di-interstitiels est seulement deux fois plus faible que celle des mono-interstitiels. Ces derniers étant mobiles, ils contribuent à la diffusion dans la simulation. De plus, la distribution spatiale des interstitiels dans le volume est considérée homogène. En réalité, leur concentration décroît en s'approchant des surfaces et par conséquent, la concentration calculée sur tout le volume de simulation n'est pas représentative de la concentration au cœur du volume. La concentration d'interstitiels est donc sous-estimée loin des puits.

### 3.3.1.4 Discussion des résultats de DA

Les résultats des irradiations du Tableau 3-6 page 127 sont maintenant comparés aux résultats des simulation par DA de la Figure 3.35 et Figure 3.36.

La DA reproduit bien le fait que dans les zones épaisses, la densité de boucles est supérieure à celle des zones minces. Les densités de boucles simulées sont de l'ordre de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  à l'exception de l'irradiation (#1, 330°C), pour laquelle elle est de l'ordre de  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$ . Les simulations sont donc en bon accord avec les densités mesurées expérimentalement des irradiations (#2, 440°C) et (#3, 550°C) et sous estimées dans le cas de l'irradiation (#1, 330°C), toutes comprises entre  $1.10^{15}$  et  $9.10^{15} \text{ cm}^{-3}$  (Tableau 3-6). Néanmoins, les doses simulées ne représentent que 0,1 à 7% des doses atteintes expérimentalement. Comme la densité de boucles croît linéairement avec le temps dans le dernier régime cinétique décrit par les simulations, nous nous proposons de nous appuyer sur cette loi linéaire pour extrapoler la densité des boucles aux doses expérimentales. Les résultats sont reportés dans le Tableau 3-8.

Tableau 3-8 Extrapolation linéaire de la densité de boucles simulée par DA, entre 0,1% et 100% de la dose atteinte expérimentalement.

T(°C)	330		440		550	
t=tf	ZM	ZE	ZM	ZE	ZM	ZE
$\rho_{boucles}^{DA}(t_f)$ (cm-3)	$5,2 \times 10^{14}$	$7,9 \times 10^{15}$	$2,7 \times 10^{16}$	$6,7 \times 10^{16}$	$3,6 \times 10^{14}$	$1,9 \times 10^{15}$
$\rho_{boucles}^{exp}(t_f)$ (cm-3)	$1,9 \times 10^{15}$	$[2 - 5] \times 10^{15}$	$6,3 \times 10^{15}$	$1,1 \times 10^{15}$	$5,6 \times 10^{15}$	$2,3 \times 10^{15}$
$\frac{\rho_{boucles}^{exp}}{\rho_{boucles}^{DA}}(t_f)$	3,6	[0,2 – 0,6]	0,2	<b>0,02</b>	<b>15,6</b>	1,2

La densité de boucles est alors surestimée aux doses finales pour les irradiations (#2, 440°C), ZM (#1, 330°C) et sous-estimée pour les autres conditions d'irradiation.

Les plus grands écarts entre les simulations et les expériences sont pour les irradiations (#2, 440°C), ZE et (#3, 550°C) ZM. Dans les zones épaisses de l'irradiation (#2, 440°C), la DA ne prend pas en compte l'interaction entre les boucles ayant conduit à la formation d'un réseau de lignes de dislocations et donc abaissant la densité de boucles (Figure 3.11 a)). Dans les zones minces irradiées (#3, 550°C) la germination de boucles est sous-estimée par rapport aux simulations. Par ailleurs, les écarts entre simulations et expériences pour l'irradiation (#2,440°C) dans les zones minces peuvent s'expliquer par le fait que la DA ne prévoit pas la formation d'amas lacunaires, bien qu'ils aient été observés expérimentalement.

Finalement, les simulations par DA ont permis de connaître l'évolution de la concentration d'interstitiels au cours de l'irradiation. Si les grandeurs calculées et les microstructures associées ne reproduisent pas les expériences avec exactitude, elles permettent néanmoins de caractériser les effets d'épaisseur, de la température et du flux sur les réactions et les régimes d'élimination des DP. L'étape déterminante est la phase de germination, qui est régie par la sursaturation  $S_I$ , contrairement à la phase de croissance qui est pilotée par la force de puits des boucles et le biais pour les interstitiels. A son tour, cette sursaturation dépend de la température de l'irradiation et dans une moindre mesure du flux utilisé.

Maintenant que l'évolution des interstitiels au cours de l'irradiation et l'évolution de la microstructure de boucles est déterminé par la DA, la redistribution des éléments d'alliages associés en fonction des conditions d'irradiation va être étudiée.

### 3.3.2 Evolution de la SII sur les boucles de dislocations

L'enrichissement des boucles en atomes de nickel résultant d'un phénomène de Ségrégation Induite par l'Irradiation (SII) a été présenté dans le paragraphe 3.2.1.2.1, dans le cas spécifique de l'alliage Fe-Ni. Ces résultats sont en accord avec l'amplitude des profils d'enrichissement par SII renseignés dans la littérature sur les alliages Fe-Ni irradiés [32,223,224]. L'objectif est ici d'interpréter l'invariance des enrichissements mesurés sur les boucles de dislocation dans les différentes conditions d'irradiation à l'aide de modèles analytiques de la SII, afin de vérifier l'hypothèse de SII, et donc de déterminer les facteurs dont elle dépend.

Dans un premier temps, la variation des conditions d'irradiation à composition chimique constante est évaluée, puis l'effet de la composition nominale des alliages est abordé pour la condition d'irradiation (#3, 550°C).

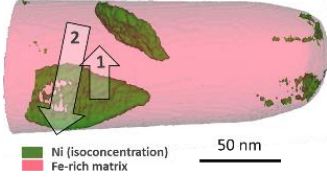
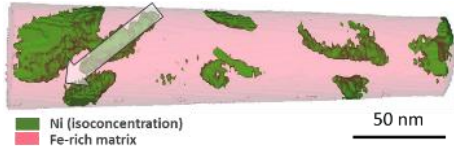
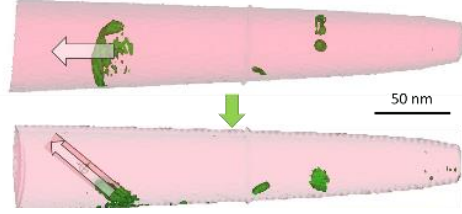
### 3.3.2.1 Invariance de l'enrichissement avec le flux, la dose et la température à composition nominale en Ni constante.

Les analyses chimiques détaillées au paragraphe 3.2.1.2 montrant les enrichissements en Ni mesurés sur les boucles dans les zones épaisses de l'alliage Fe-40Ni sont rappelées dans le Tableau 3-9. Nous choisissons d'extraire ces enrichissements des données de SAT pour lesquelles toutes les conditions d'irradiation ont été analysées. Pour comparer ces enrichissements, le facteur d'enrichissement de la boucle est introduit et a pour expression :

$$S_{Ni} = \frac{C_{Ni}^{boucle}}{C_{Ni}^{nom}} \quad (3.16)$$

avec  $C_{Ni}^{nom}$ ,  $C_{Ni}^{boucle}$ , la concentration en nickel nominale de l'alliage avant irradiation, et la concentration en nickel moyenne mesurée sur les boucles par SAT.

Tableau 3-9 Reconstruction 3D des pointes de SAT de Fe-40Ni aux trois conditions d'irradiations, et facteurs d'enrichissement des objets enrichis en Ni.

Irradiation n°	Analyse SAT	$S_{Ni} = C_{Ni}^{boucle} / C_{Ni}^{nom}$
(#1, 330°C)		$\frac{52 \pm 2,4}{40} = 1,3 \pm 0,06$
(#2, 440°C)		$\frac{51 \pm 2,8}{40} = 1,28 \pm 0,07$
(#3, 550°C)		$\frac{51,7 \pm 2}{40} = 1,29 \pm 0,05$

On remarque alors qu'en dépit de l'importante variation de **flux**, de **température**, ainsi que de la **dose atteinte**, le facteur d'enrichissement en nickel est d'environ 1,3. L'effet de chacun de ces paramètres est alors analysé au moyen du modèle analytique de la ségrégation induite par l'irradiation, détaillé par Huang *et al* [47] appliqué à la présente étude.

- Effet du flux

D'une part, nous avons vu que dans le régime cinétique d'élimination des DP's stationnaire, l'égalité suivante est vérifiée :

$$D_I C_I = D_V (C_V - C_V^{eq}) \quad (3.17)$$

La connaissance de l'évolution de  $C_V$  est par conséquent suffisante pour en déduire l'évolution de  $C_I$ .

D'autre part, nous savons d'après Huang *et al* [47], que le profil stationnaire de soluté est contrôlé par le rapport de flux de lacunes et d'atomes de soluté B,  $J_V/J_B$ , et que ce dernier est indépendant du

flux d'irradiation dans un régime d'élimination aux puits. Cette démonstration est également détaillée en Annexe.

La SII dans un régime d'élimination aux puits, permet donc d'expliquer les faibles variations de  $C_{Ni}^{boucle}$  observées pour chacune des conditions d'irradiations de l'alliage de Fe-40Ni. Afin de vérifier cette hypothèse, le flux  $\phi$  et la température  $T$  des irradiations effectuées peuvent être reportées sur des cartes  $\phi - T^{\circ}C$ , permettant de déterminer le régime de redistribution des DP. Celles-ci sont calculées à l'aide de la modélisation de la SII décrite par Huang *et al* [47], pour une grande diversité d'alliages binaires. Cependant, les différentes cartes  $\phi - T^{\circ}C$  ont été établies pour des alliages dilués de structure cubique centrée (CC), c'est-à-dire dans le cas où les interactions entre les éléments de soluté sont négligeables. Néanmoins, les régimes cinétiques mis en évidence sont principalement contrôlés par la diffusion des lacunes, et l'énergie de migration des lacunes dans le fer CC utilisée pour les alliages dilués ( $E_{m,V}^{Fe} = 0,7 \text{ eV}$  [93]) est proche de celle du Fe-40Ni ( $E_{m,V}^{Fe-40Ni} = 0,8 \text{ eV}$ ).

Nous utilisons donc le modèle de Huang *et al* dans le fer CC pour calculer la carte  $\phi - T^{\circ}C$  dans l'alliage concentré de Fe-40Ni CFC, en remplaçant les énergies de migration des DP par celles du Fe-40Ni (Tableau 3-7). Les interactions entre atomes de soluté étant négligées dans le système Fe-1Ni, la carte  $\phi - T^{\circ}C$  obtenue ne permet pas de quantifier correctement la teneur en excès de Ni sur les puits. En revanche, elle permet de déterminer les bornes entre les différents régimes cinétiques de redistribution de DP. Les irradiations (#1, 330°C), (#2, 440°C) et (#3, 550°C) sont reportées sur la carte  $\phi - T^{\circ}C$  du Fe-40Ni, représentée sur la Figure 3.37.

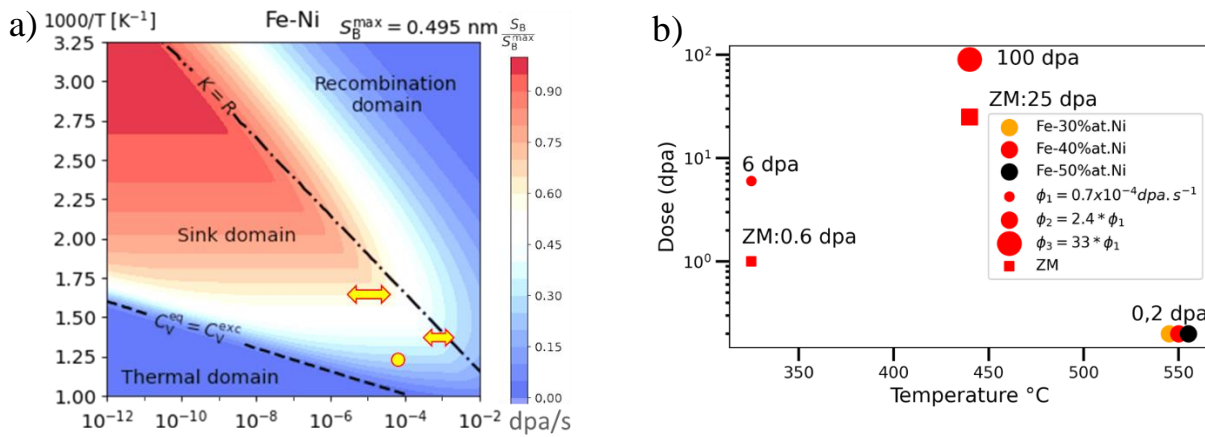


Figure 3.37 a) Carte  $\phi - T$  de la teneur en excès de Ni sur les puits de l'alliage Fe-1Ni [47], tracé avec les énergies de migration des DP du Fe-40Ni. Les intervalles de taux de dommages atteints dans les irradiations (#1, 330°C) et (#2, 440°C) sont représentés par des double-flèches en jaune et le point correspond à l'irradiation (#3, 550°C). b) La cartographie de l'ensemble des conditions d'irradiation de la Figure 3.3 d) est représentée pour rappel.

Ainsi, les trois irradiations sont effectuées dans des conditions favorisant l'élimination des DP sur les puits, à l'exception des fortes doses de l'irradiation (#2, 440°C), ce qui explique les faibles variations de  $C_{Ni}^{boucle}$  mesurées dans le Fe40Ni.

- Dose

Dans les échantillons de Fe-40Ni irradiés dans les conditions (#1, 330°C) et (#2, 440°C), l'effet de la dose se traduit par la diminution de la taille des amas de DP comme les boucles, et l'augmentation de leur densité ainsi que l'apparition de lignes de dislocation, entraînant une augmentation de la force de puits effective de la microstructure.

Cependant, plus la force de puits est élevée, plus les sites d'élimination des DP sont nombreux, et par conséquent, plus les sites de SII sur lesquels sont répartis les éléments d'alliage sont nombreux [245]. Dans les alliages dilués, l'augmentation de la force de puits peut donc entraîner une diminution de la SII par puits et faire chuter la concentration en soluté de la matrice [224]. Même si ces effets sont plus

faibles dans les alliages concentrés, nous observons dans le Fe-40Ni irradié dans les conditions (#1, 330°C) que  $C_{Ni}^{matrice}$  décroît de 38% à 35% lorsque la dose croît de 0,5 à 6 dpa ( Figure 3.15, p104 ; Tableau 3-6 ).

Toutefois, l'évolution de  $C_{Ni}^{matrice}$  dans la condition d'irradiation (#2, 440°C) ne suit pas celle de la dose, et atteint localement des valeurs minimales de part et d'autre du pic de dose . De même,  $C_{Ni}^{boucle}$  dans les irradiations (#1, 330°C) et (#2, 440°C) varie d'un site de SII à l'autre indépendamment de la dose. (Figure 3.15a), p104 ; Figure 3.17b), p107 ). La SII dépend donc davantage de l'évolution de la microstructure et de sa force de puits effective que de la dose. Dans la littérature, Huang *et al* [224] décrivent les variations de composition chimique entre les sites de SII comme étant dépendantes de leur environnement local et calculent la SII sur chaque puits de DP dans son volume de Voronoi. Cette description permet de tenir compte de la répartition du nickel en fonction de la densité de puits locale, et d'expliquer les différences de concentration mesurées entre les boucles ainsi que dans les zones de matrice des irradiations (#1, 330°C) et (#2, 440°C). Par exemple dans l'irradiation (#2, 440°C), l'amplitude de  $C_{Ni}^{boucle} - C_{Ni}^{matrice}$  plus faible à la profondeur du pic de dose que dans le premier micron de la zone irradiée peut s'expliquer par la forte densité de lignes et des boucles de dislocations à cette profondeur, tout en tenant compte de l'appauvrissement global de la microstructure à cette profondeur abordé dans le paragraphe 3.2.1.2.1.2, p106.

Les hétérogénéités de composition chimique sont donc davantage affectées par les variations de la force de puits effective de la microstructure et de la force de puits locale que par la dose. L'hypothèse de stationnarité sur les flux de DP employée pour modéliser la SII, est donc une hypothèse raisonnable.

- Température

L'objectif est de déterminer l'évolution de la SII avec la température. Pour cela, nous faisons appel aux équations (1.16), (1.17) et (1.18) mentionnées dans le Chapitre 1 (§ 1.1.5.5, p 28) pour exprimer le facteur de SII en fonction du rapport des coefficients de traceurs du fer et du nickel par l'équation :

$$\alpha_S = 1 - \frac{D_{Ni}^*}{D_{Fe}^*} \quad (1.18)$$

Le signe du facteur de SII détermine le sens de la SII. Si  $\alpha_S$  est positif, la SII conduit à l'enrichissement du puits de DP en atome de B.

Dans la littérature, plusieurs auteurs proposent des expressions analytiques de l'évolution des coefficients de diffusion de traceurs du Ni et du Fe dans le Fe-Ni en fonction de la température, et de la concentration de Ni. D'après Jönsson *et al* [246], les coefficients de diffusion de traceurs du fer et du nickel dans l'alliage Fe-Ni s'expriment par la relation :

$$D_k^* = \exp\left(\theta_k - \frac{Q_k}{RT}\right), \quad k = Fe, Ni \quad (3.18)$$

avec  $\theta_k$  et  $Q_k$  le facteur de fréquence et l'énergie d'activation, dépendants de la composition de l'alliage, dont les formules sont :

$$\begin{aligned} \theta_k &= C_{Fe} \theta_k^{Fe} + C_{Ni} \theta_k^{Ni} + C_{Ni} C_{Fe} [{}^0\theta_k^{Fe} + (C_{Fe} - C_{Ni}) {}^1\theta_k^{Fe, Ni}] \\ Q_k &= C_{Fe} Q_k^{Fe} + C_{Ni} Q_k^{Ni} + C_{Ni} C_{Fe} [{}^0Q_k^{Fe} + (C_{Fe} - C_{Ni}) {}^1Q_k^{Fe, Ni}] \end{aligned}$$

L'ensemble des constantes  $\theta_k^{Fe}$ ,  $\theta_k^{Ni}$ ,  ${}^0,1\theta_k^{Fe, Ni}$  et  $Q_k^{Fe}$ ,  $Q_k^{Ni}$ ,  ${}^0,1Q_k^{Fe, Ni}$  sont renseignées dans le Tableau 3-10 :

Tableau 3-10 Constantes des formules de la fréquence et de l'activation d'énergie de la formule (3.18)

$k = Fe$	$\Theta_{Fe}^{Fe} = \ln(7 \times 10^{-5})$	$\Theta_{Fe}^{Ni} = -\frac{67,5}{R^*}$	${}^0\Theta_{Fe}^{Fe,Ni} = \frac{104}{R}$	${}^1\Theta_{Fe}^{Fe,Ni} = \frac{-73,3}{R}$
	$Q_{Fe}^{Fe} = 286000$	$Q_{Fe}^{Ni} = 287000$	${}^0Q_{Fe}^{Fe,Ni} = 115000$	${}^1Q_{Fe}^{Fe,Ni} = -78800$
$k = Ni$	$\Theta_{Ni}^{Fe} = -\frac{86}{R}$	$\Theta_{Ni}^{Ni} = -\frac{69,8}{R}$	${}^0\Theta_{Ni}^{Fe,Ni} = \frac{-51,4}{R}$	${}^1\Theta_{Ni}^{Fe,Ni} = \frac{213}{R}$
	$Q_{Ni}^{Fe} = Q_{Fe}^{Fe}$	$Q_{Ni}^{Ni} = Q_{Fe}^{Ni}$	${}^0Q_{Ni}^{Fe,Ni} = -124000$	${}^1Q_{Ni}^{Fe,Ni} = 300000$

\*  $R = 8,3145 \text{ J. mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$  ;  $Q$  est en  $\text{J. mol}^{-1}$  et  $\Theta$  et  $C$  la fraction atomique, sont adimensionnels.

Autrement, d'après Million *et al* [247], les expressions des coefficients de traceurs du fer et du nickel sont :

$$\begin{aligned} \log D_{Fe}^* &= -0.142 - \frac{14561}{T} + C_{Ni}(1.106 - \frac{993}{T}) \\ \log D_{Ni}^* &= 0.537 - \frac{15152}{T} + C_{Fe} \left( 0.488 - \frac{340}{T} \right). \end{aligned} \quad (3.19)$$

Les principales distances parcourues par les espèces diffusant vers les puits sont situées dans des zones de matrice. Nous fixons donc  $C_{Ni}$  à la valeur de la composition nominale de l'alliage. Etant dans un alliage binaire,  $C_{Fe} = (1 - C_{Ni})$ . L'évolution du rapport des coefficients de diffusion de traceurs  $D_{Ni}^*/D_{Fe}^*(T)$  dans la gamme de température [330-550]°C selon les équations (3.18) et (3.19) est représentée sur la Figure 3.38.

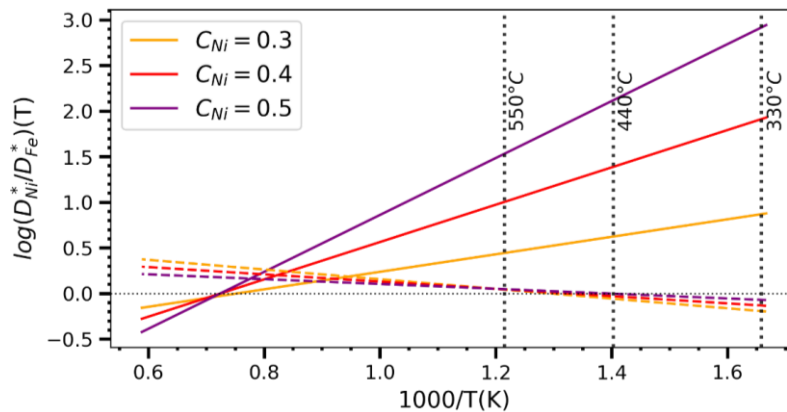


Figure 3.38 Courbe d'évolution de  $D_{Ni}^*/D_{Fe}^*(T)$  dans la gamme de température [330-2000]°C. Les traits pleins correspondent à l'équation de Jönsson *et al* (3.18), les pointillés aux équations de Million *et al* (3.19), les traits verticaux indiquent la position des températures d'irradiation, le trait horizontal indique le changement de signe de  $\alpha_S$ .

D'après l'équation (1.18) et l'expression de Million *et al* [247], le facteur de SII est positif de 330 à 465°C et change de signe au-delà. Il est négatif sur toute la gamme de température étudiée d'après l'expression analytique proposée par Jönsson *et al* [246]. Seule l'expression analytique de Million *et al* prévoit un signe de  $\alpha_S$  positif uniquement pour les conditions d'irradiation (#1, 330°C) et (#2, 440°C).

Tous les puits de DP analysés par STEM-EDS et SAT étant enrichis en nickel (paragraphe 3.2.1.2), le facteur de SII est positif pour toutes les températures et nuances d'alliage étudiées, et est donc sous-estimé par les expressions analytiques (3.18) et (3.19). Ces écarts peuvent s'expliquer d'une part par les expériences de diffusion effectuées à haute température et d'autre part par les hypothèses simplificatrices employées :

- Les données expérimentales avec lesquelles les équations (3.18) et (3.19) ont été construites ont été obtenues à des températures 2 à 3 fois supérieures aux températures d'études [246,247]. Plus

particulièrement, l'évolution de  $D_{Ni}^*(T)$  diverge selon les expériences entre les compositions de 50% et le fer pur, rendant la validité de ces équations d'autant plus discutable sur cette gamme de composition. Il apparaît donc que  $D_{Ni}^*$  est surestimé,  $\alpha_S$  sous-estimé, ce qui conduit à son changement de signe à la température de 465°C.

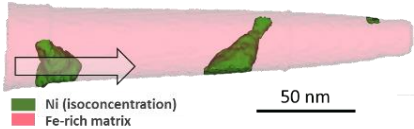
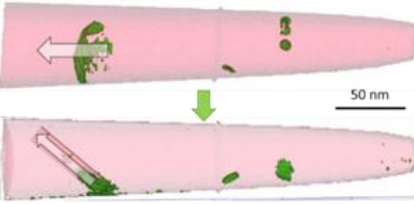
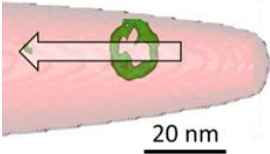
- D'autre part, la contribution des interstitiels n'est ici pas prise en compte et peut également expliquer les écarts aux analyses chimiques du Fe-40Ni irradié dans la condition (#3, 550°C). En effet, les boucles enrichies étant des boucles interstitielles, un couplage de flux entre les éléments d'alliages et les interstitiels ne serait pas sans conséquences sur le facteur de SII.

Outre le signe du facteur SII et le sens de la ségrégation, la faible variation du rapport des coefficients de diffusion décrite par Million *et al* donne la meilleure description de l'invariance de  $C_{Ni}^{boucle}$  mesurée pour les différentes conditions d'irradiation. Nous prenons donc comme référence le facteur de SII à la valeur positive de 0.2, ce qui correspond à un rapport des coefficients de diffusion égal à  $D_{Ni}^*/D_{Fe}^*(T) = 0,8$  obtenu à la température de 330°C à l'aide l'équation (3.19).

### 3.3.2.2 Influence de la variation de la composition à dose et température fixées

Si désormais à conditions d'irradiation constante, la teneur en nickel nominale de l'alliage varie, on obtient les facteurs d'enrichissement renseignés dans le Tableau 3-11

Tableau 3-11 Reconstruction 3D des pointes de SAT aux trois nuances d'alliages irradiés dans la condition (#3, 550°C) et facteurs d'enrichissement des objets enrichis en Ni.

Composition nominale Ni	Analyse SAT	$S_{Ni} = C_{Ni}^{boucle} / C_{Ni}^{nom}$
Fe-30Ni		$\frac{62 \pm 3}{30} = 2,06 \pm 0,03$
Fe-40Ni		$\frac{52}{40} = 1,28 \pm 0,07$
Fe-50Ni		$\frac{62,2 \pm 3,3}{50} = 1,24 \pm 0,07$

À l'exception des objets enrichis analysés dans l'échantillon de Fe-30Ni, on remarque que le facteur d'enrichissement en nickel est compris entre 1,2 et 1,3 en dépit de la variation de composition nominale de 40 à 50%.

Nous avons vu au paragraphe précédent que le rapport des coefficients de diffusion de traceurs décrit par Million *et al* varie peu en fonction de la composition nominale de l'alliage (Figure 3.38). En considérant ce rapport comme constant et en utilisant l'équation (1.18) dans la relation de Wiedersich (0.1), le gradient de concentration qui s'établit entre le puits enrichi et la concentration en volume est proportionnel au gradient de concentration de lacunes sur le puits. Dans le régime stationnaire d'élimination des DP et à flux constant, le gradient de concentration de nickel sur le puits est donc une



constante. Par conséquent, le facteur d'enrichissement qui lui est directement relié, est également constant.

L'échantillon de Fe-30Ni irradié selon la condition (#3, 550°C) a quant à lui conduit à la formation de précipités *in situ* après la montée en température à 550°C, avant le démarrage des irradiations. Les objets enrichis analysés correspondent vraisemblablement à des précipités enrichis en nickel et n'ont pas été enrichis selon un mécanisme de SII uniquement, ce qui explique la différence de facteur d'enrichissement. En effet, la concentration dans le précipité est cette fois fixée par la force motrice de précipitation. Il est à noter que ce critère simple, permet de différencier efficacement un enrichissement par SII d'une précipitation.

Pour conclure, nos résultats expérimentaux montrent clairement que l'enrichissement des boucles est indépendant de la dose, du flux ou encore de la température, et est proportionnel à la composition nominale des alliages. Le principal facteur affectant la SII est la force de puits et donc l'étape de germination des boucles de dislocations. L'hypothèse d'un mécanisme de SII dans un régime d'élimination aux puits, et d'un rapport de coefficients de diffusion partiels indépendants de la température et de la composition peuvent expliquer les observations expérimentales.

### **Conclusion du 3.3.2**

L'analyse de nos résultats expérimentaux au moyen d'outils de modélisation et de simulation nous a permis de déterminer les principaux facteurs affectant les principales réactions d'élimination des DPs rencontrées, à savoir la formation de boucles de dislocation suivi de leur enrichissement par SII, et la formation de précipités denses.

Pour cela nous avons d'abord déterminé par DA l'évolution de la concentration d'interstitiels et l'évolution de la densité d'amas associée, et ce pour les différentes conditions d'irradiation et d'épaisseur. Puis, l'étude de l'invariance de l'enrichissement des boucles pour les différentes irradiations nous a permis de mettre en évidence que ces derniers correspondent à de la SII dans un régime d'élimination aux puits. Dans le cas des alliages de Fe-Ni concentrés, l'élimination des DPs se fait majoritairement sur les boucles. Le flux, la température ou encore la composition nominale en nickel influent peu sur le facteur d'enrichissements en nickel des boucles.

Dans chacun des cas, l'étape déterminante pour la microstructure est l'étape de germination des boucles aux premiers instants de l'irradiation. Cette dernière est fortement dépendante de la sursaturation en interstitiels, des effets de surface et de la température d'irradiation.

En revanche, seules les réactions d'élimination des DPs sous la forme de boucles ont été traitées. Le régime de production de DPs et d'élimination des interstitiels favorisant la précipitation ne sont pas connus. C'est l'objet du paragraphe suivant.

### **3.3.3 Modélisation du mécanisme de décomposition spinodale semi-cohérente**

Dans le paragraphe 3.2, nous avons observé deux mécanismes de redistribution des atomes de nickel sous irradiation : (1) la ségrégation induite contrôlée par un mécanisme de couplage de flux, et (2) la formation de précipités riches en nickel dans les zones minces et loin des défauts étendus. Nous nous intéressons maintenant au cas (2). Un début de décomposition de la matrice selon un régime cinétique de type spinodal peut expliquer l'arrangement périodique des précipités observés, ainsi que les modulations de composition mises en évidence dans les zones épaisses de nos échantillons (Figure 3.17, p107) et dans ceux étudiés antérieurement [13]. Enfin, nous savons depuis peu qu'une sursaturation d'auto-interstitiels créés par l'irradiation peut engendrer une force motrice de précipitation [25]. En disparaissant dans les zones denses générées par le processus de décomposition, les auto-

interstitiels engendrent une force motrice de décomposition. Nous appelons ce mécanisme de précipitation : « la précipitation engendrée par les auto-interstitiels ».

Dans la première partie de ce paragraphe, nous présentons un modèle de décomposition spinodale de type Cahn-Hilliard [226] développé au sein du laboratoire par M. Nastar, qui inclut une force motrice engendrée par la sursaturation de défauts ponctuels [25] et une mobilité qui dépend de la concentration des DP. Nous nous appuyons sur les résultats de simulation de la DA pour estimer la concentration des DP libres de migrer en fonction de la dose d'irradiation. Notons que dans cette première approche, l'effet de la précipitation induite sur l'évolution de la concentration des DP simulée par la DA est négligée. Dans la deuxième partie, nous appliquons le modèle cinétique développé au système Fe-40Ni. Enfin dans une dernière partie, nous comparons les résultats expérimentaux aux simulations.

### 3.3.3.1 Modélisation de la microstructure spinodale, profil de concentration

Les résultats d'analyse des zones minces au paragraphe 3.2.2.1.1 sont rappelés en Figure 3.39. Ces derniers montrent la formation d'une microstructure duplex, constituée de précipités lenticulaires arrangés périodiquement selon des directions que nous supposons être des directions  $\langle 110 \rangle$ , perpendiculaires entre elles.

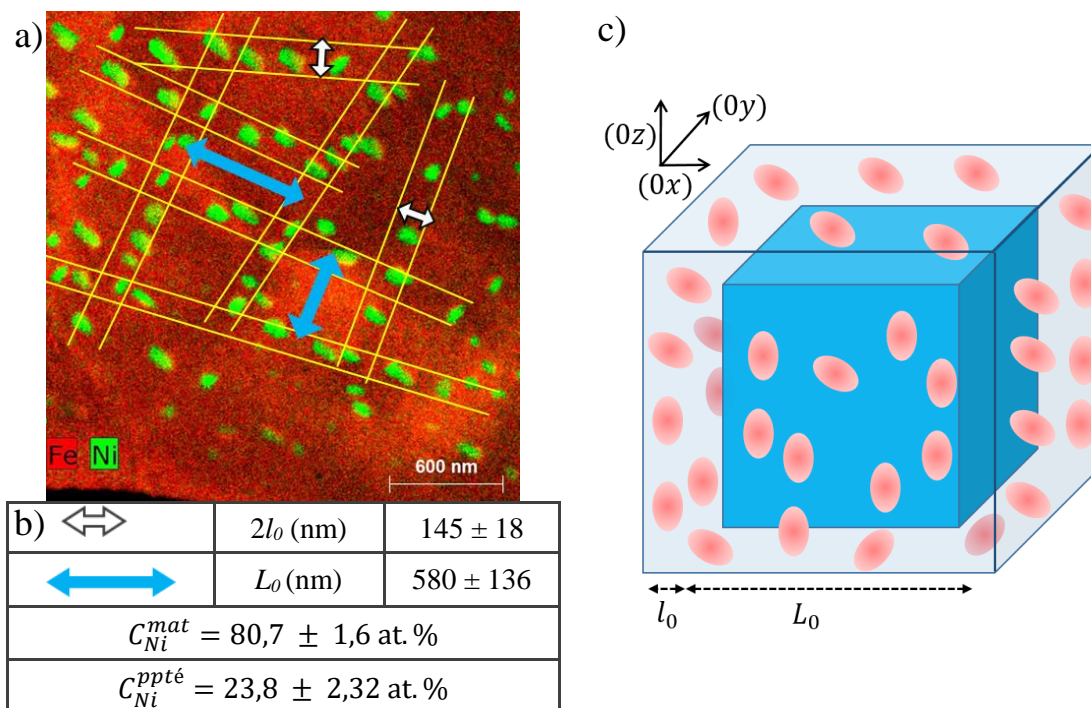


Figure 3.39 a) Cartographie STEM-EDS d'une zone d'épaisseur estimée à  $\approx 100$ nm du Fe40Ni irradié à  $440^\circ\text{C}$ , à la dose de 25 dpa ; b) Longueurs caractéristiques mises en évidence sur l'image de microscopie 2D de la microstructure des précipités. La composition des précipités  $C_{Ni}^{ppté}$  et de la matrice  $C_{Ni}^{mat}$  sont indiquées ; c) Représentation schématique de la microstructure. Le cube bleu au centre représente le volume appauvri en nickel exempt de précipités, la zone qui l'entoure représente les murs enrichis en nickel contenant les précipités.

Selon la séquence de précipitation attendue, le début de la décomposition se ferait selon un régime cinétique spinodal, avec la croissance de fluctuations thermiques constructives qui aboutirait à la formation d'une modulation de composition proche d'une fonction créneau. Les zones enrichies des modulations créneaux correspondraient aux tranches de volumes dans lesquelles les précipités sont observés expérimentalement. Ces tranches forment un ensemble de « murs » qui délimitent des zones cubiques moins concentrées en nickel. À partir d'une composition seuil dans les murs, des précipités s'y formeraient dans un second temps. Ceci est illustré par la représentation schématique en trois dimensions de la microstructure en Figure 3.39 c).

Nous faisons l'hypothèse que la première étape cinétique, celle de la décomposition spinodale avec la diffusion à grande échelle du nickel, est l'étape déterminante pour la microstructure finale. Pour cette raison, nous nous attachons principalement à modéliser le régime de décomposition spinodale aboutissant à la formation des murs de la microstructure.

La microstructure est ici caractérisée par deux dimensions :  $L_0$ , l'espacement périodique entre les murs, et  $2l_0$ , la largeur des murs. Les murs enrichis n'étant pas visibles, les critères de mesure suivants sont définis :  $L_0$  est la distance moyenne entre les axes selon lequel les précipités sont alignés,  $2l_0$  est la largeur centrée sur l'axe d'alignement des précipités permettant d'inclure le plus grand nombre de précipités présents sur l'axe.

La distribution spatiale des atomes de soluté observée à la dose finale, est schématisée par un profil de concentration créneau 1D. Comme les compositions des précipités et de la matrice sont très proches des compositions d'équilibre prédites par le diagramme de phase Fe-Ni sous irradiation (§ 3.2.2.1.3.4, p121), nous pouvons raisonnablement supposer que le régime cinétique d'évolution du profil de composition à des doses supérieures est celui d'un régime de coalescence avec une vitesse d'évolution très lente. Par conséquent, nous supposons que le profil créneau ajusté sur les longueurs caractéristiques et les compositions mesurées est le profil final de notre modèle de décomposition spinodale. Nous décomposons le signal créneau final en une série de Fourier :

$$C(x, t_f) = C_0 + \sum_{n=1}^{\infty} C_n(t_f) \cos(k_n x) \quad (3.20)$$

avec  $C_0$  la concentration nominale de l'alliage,  $C_n(t_f)$  l'amplitude de l'harmonique  $n$  au temps final  $t_f$  :

$$C_n(t_f) = \frac{2A \sin(k_n l_0)}{\pi n} \quad (3.21)$$

où,  $k_n$  le vecteur d'onde s'exprime  $k_n = n k_1$ , avec  $k_1$  le vecteur d'onde fondamental, à son tour donné par la formule  $k_1 = 2\pi/L_0$ . La longueur d'onde associée au vecteur d'onde  $k_n$  est  $\lambda_n = 2\pi/k_n$ .  $A$  représente l'amplitude finale du signal créneau tel que  $A = C_{Ni}^{mur} - C_{Ni}^{mat}$ .

### 3.3.3.2 Modélisation de la décomposition spinodale selon la théorie linéaire de Cahn-Hilliard

La théorie de Cahn-Hilliard permet de décrire un phénomène hors d'équilibre par une formulation thermodynamique de la force motrice. Elle repose sur l'hypothèse forte qu'il est possible d'associer une enthalpie libre à un système hétérogène même s'il est instable [248].

Il est alors possible d'exprimer le potentiel chimique d'un système hétérogène par la formule suivante :

$$\mu = \mu_0 - \kappa \Delta C \quad (3.22)$$

avec  $\mu_0$  le potentiel chimique d'alliage d'une solution solide homogène pour lequel l'énergie libre de Gibbs par atome est égal à la densité d'enthalpie libre  $g_0$ , tel que  $\mu_0 = \frac{\partial g_0}{\partial C_{soluté}}$ .

Le second terme quant à lui représente le coût énergétique associé à la formation d'un gradient non uniforme de concentration. Le terme  $\kappa$  représente le coefficient de raideur et a pour unité le  $J.m^{-2}$ . D'après Cahn *et al* [226], l'évolution de la concentration de soluté  $C$  d'un alliage binaire est régit par le gradient de potentiel chimique d'alliage :

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot (-M\nabla(\mu)) \quad (3.23)$$

Le terme  $M$  représente la mobilité des atomes de soluté qui contrôle l'inter-diffusion des éléments d'alliage. Elle dépend du mécanisme de diffusion. Dans un alliage sous irradiation, les lacunes et interstitiels contrôlent la diffusion des atomes. La diffusion thermique du nickel étant négligeable aux températures atteintes [27,107,114], on peut affirmer que la mobilité atomique est principalement contrôlée par les défauts ponctuels créés sous irradiation.

Les simulations de DA montrent que la concentration des interstitiels puis celle des lacunes, atteint une valeur qui varie peu avec la dose, et qui peut être considérée comme stationnaire. Alors que dans des conditions thermiques, l'inter-diffusion des espèces chimiques est contrôlée par les espèces les plus rapides, dans le cas où la concentration des DP est fixée par l'irradiation, les phénomènes d'inter-diffusion sont contrôlés par l'espèce la plus lente [249]. Comme mentionné au paragraphe 3.3.1.1, en raison du manque de connaissance sur les propriétés de diffusion des interstitiels, le choix est fait de considérer que tous les atomes diffusent environ à la même vitesse. Leur mobilité moyenne  $M$ , est donnée par la somme des coefficients de diffusion des lacunes et des interstitiels, pondérés par leur fraction atomique respective :

$$M = D_V C_V + D_I C_I \quad (3.24)$$

Nous ne prenons pas en compte la variation spatiale des concentrations des DP, ce qui nous permet de supposer que la mobilité est uniforme dans l'échantillon, et de dériver une loi cinétique simplifiée :

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = M\Delta\mu \quad (3.25)$$

Cette hypothèse est raisonnable étant donné que dans les zones minces  $C_I$  peut être considérée comme stationnaire tout au long de l'irradiation. A l'état initial, les fluctuations de composition sont celles d'un état d'équilibre à la température d'irradiation [250,251]. Pour une modulation  $\delta C(k_n, t_0)$  de la fraction atomique de soluté, associée au vecteur d'onde  $k_n$  et au temps  $t$ , la solution de l'équation (3.23) est de la forme :

$$\delta C(k_n, t) = C_n(t_0) e^{R(k_n)t} \cos(k_n x), \quad (3.26)$$

avec  $R(k_n)$  la pulsation :

$$R(k_n) = -Mk_n^2 \frac{1}{C_0(1-C_0)} \Phi_{k_n} \quad (3.27)$$

et  $\Phi_{k_n}$  le facteur thermodynamique du milieu hétérogène :

$$\Phi_{k_n} = \frac{C_0(1-C_0)}{k_B T} (g_0'' + \kappa k_n^2) \quad (3.28)$$

où  $g_0''$  est la dérivée seconde de l'énergie libre de Gibbs par atome  $g_0$ .

$$g_0'' = \left. \frac{\partial^2 g_0}{\partial C_{\text{soluté}}^2} \right)_{T,P} \quad (3.29)$$

Dans le domaine spinodal,  $g_0''$  est négative. Ce qui signifie que toute fluctuation de composition fait décroître  $g_0$ . L'inverse se produit si  $g_0''$  est positif et signifie que le système se trouve en dehors du domaine spinodal. Par conséquent, si dans l'équation (3.28) le vecteur d'onde est supérieur au vecteur d'onde critique :

$$k_c^2 = -\frac{g_0''}{\kappa} \quad (3.30)$$

alors la décomposition spinodale n'a pas lieu. Les vecteurs d'onde supérieurs à  $k_c$ , donc des fluctuations ayant une longueur d'onde inférieure à  $\lambda_c$ , ne contribuent pas à la décomposition spinodale. La pulsation maximale, vérifiant :

$$k_m^2 = \frac{1}{2}k_c^2 \quad (3.31)$$

est la pulsation pour laquelle l'amplitude de la fluctuation est la plus rapide. La longueur d'onde associée  $\lambda_m = 2\pi/k_m$  est donc celle qui s'établit le plus rapidement et contrôle la périodicité de la fluctuation aux premiers instants de la décomposition spinodale.

À l'état initial  $t_0$ , nous écrivons l'onde de composition d'ordre  $n$  comme ci-dessous :

$$\delta C(k_n, t_0) = C_n(t_0) \cos(k_n x + \varphi_n) \quad (3.32)$$

avec  $C_n(t_0)$  et  $\varphi_n$  qui sont respectivement l'amplitude et le déphasage de la  $n$ -ième harmonique initiale.

Juste avant que l'irradiation ne démarre, on peut considérer que l'alliage est dans un état d'équilibre. D'après la formule d'Ornstein et Zernike [251], la variance d'une fluctuation de composition de longueur d'onde  $\lambda_n$ , dans une solution solide binaire homogène à l'équilibre de composition initiale  $C_0$  est :

$$C_n(t_0)^2 = \delta \tilde{C}^2 = \frac{C_0(1 - C_0)}{\Phi_{k_n} N_{\lambda_n}} \quad (3.33)$$

avec  $N_{\lambda_n}$  le nombre de plans atomiques perpendiculaires à la direction de décomposition spinodale ( $0_x$ ) avec  $x$  compris entre 0 et  $\lambda_n$ . Dans le cas où la décomposition spinodale se fait selon une direction  $\langle hkl \rangle$  du cristal, alors

$$N_{\lambda_n} = \frac{\lambda_n}{d_{hkl}} \quad (3.34)$$

avec  $d_{hkl}$  la distance inter-planaire dans la direction  $\langle hkl \rangle$ . Il en résulte que la fluctuation thermique d'équilibre vaut :

$$C_n(t_0)^2 = \frac{d_{hkl} C_0(1 - C_0)}{\Phi_{k_n} \lambda_n}. \quad (3.35)$$

Nous considérons que pour les ondes de concentrations de longueurs d'onde supérieure à la longueur d'onde critique, seules celles qui sont cohérentes entre elles peuvent interagir pour produire le profil de composition final. Par conséquent, nous nous intéressons à l'état initial à des ondes de concentration toutes en phase les unes avec les autres. Le déphasage est nul ( $\varphi_n = 0$ ), et l'amplitude est posée égale à,

$$C_n(t_0) = \sqrt{\frac{d_{hkl} C_0(1 - C_0)}{\Phi_{k_n} \lambda_n}}. \quad (3.36)$$

Notons que dans le cas présent, les longueurs d'onde mises en jeu sont suffisamment grandes pour pouvoir supposer que les effets de gradient sont négligeables, ce qui revient à supposer que  $\Phi_{k_n} = 1$ .

### 3.3.3.3 Loi cinétique non linéaire de la décomposition spinodale

D'après [248], dans le cas d'une séparation de phase cohérente à la température critique  $T_c$  il est possible de déterminer l'énergie d'interface  $\Gamma$ , à partir de  $\kappa, T_c$  et des dérivées partielles de l'énergie libre de Gibbs par rapport à la fraction atomique de nickel  $C_{Ni}$  à la température  $T_c$  et de  $C_{Ni}$ . Cependant, sous irradiation, l'élimination des interstitiels dans le mécanisme de séparation de phase [25], implique la perte de cohérence à l'interface où l'élimination a lieu et par voie de conséquence, la perte de relations entre l'énergie des interfaces semi-cohérentes et l'énergie libre de Gibbs.

Dans cette étude, l'hypothèse de perte de cohérence de la phase secondaire selon les interfaces perpendiculaires à la direction de décomposition est faite. Cette hypothèse est raisonnable à minima au début de la décomposition [252].

A partir d'une approche perturbative, Tsakalakos [253] a pu dériver une loi cinétique de l'évolution des ondes de composition jusqu'au profil final.

$$\delta C(k_n, t) = C_n(t_f) \tanh\left(\frac{C_n(t_0)}{C_n(t_f)} e^{R(k_n)t}\right) \cos(k_n x) \quad (3.37)$$

Cette loi garantit bien qu'à l'état initial, l'onde est celle de l'état initial et qu'aux temps longs elle converge vers celle de l'état supposé final. Cette loi suppose que les amplitudes de chaque onde varient de façon monotone dans le temps. En principe, ce n'est le cas que pour des ondes de composition de longueur d'onde supérieure à la longueur d'onde critique. Tsakalakos [253] a tout de même pu montrer, à partir de quelques exemples, que les évolutions de composition prédites par cette loi étaient très proches de celles obtenues par une intégration numérique de l'équation de Cahn-Hilliard.

L'hypothèse est faite que la formule (3.37) reste valide tout au long de la décomposition, ce qui revient à négliger les effets d'une composition locale sur la mobilité et la force motrice. L'effet d'une réduction de la force motrice au cours du temps, sur le taux de variation de l'amplitude de chaque harmonique est partiellement pris en compte dans la loi cinétique non linéaire décrite par l'équation (3.37). En effet, l'amplitude de chaque harmonique  $n$  est une fonction croissante du temps, mais qui a pour asymptote  $C_n(t_f)$  en raison de la fonction tangente hyperbolique. Le ralentissement de la cinétique de décomposition avec la croissance des fluctuations de  $C_{Ni}$  est donc partiellement prise en compte.

D'autre part, nous pouvons prendre en compte l'effet d'une variation de la concentration des DPs sur la mobilité et la force motrice, en calculant à chaque pas la mobilité et la force motrice à partir des concentrations des DPs obtenues par DA.

Il est à noter que cette formule prend en compte la valeur de la mobilité  $M$ , dont l'évolution au cours de la décomposition est à prendre en compte. L'hypothèse est faite que la formule (3.37) reste valide tout au long de la décomposition.

### 3.3.3.4 Mécanisme de décomposition spinodale semi-cohérente

Dans le système présent, la phase secondaire qui précipite est riche en atomes de Ni et partiellement ordonnée. Si nous supposons que son paramètre de maille est proche de la valeur d'équilibre de la phase CFC désordonnée, alors nous pouvons considérer que cette phase est plus dense que la matrice initiale. En effet, nous observons dans la Figure 3.41 (p152), que le paramètre de maille d'une solution solide riche en nickel est plus faible que la valeur du système initial monophasé Fe-40Ni. Nous considérons que la transformation des interstitiels en sites substitutionnels de la phase qui précipite est le principal mécanisme d'accommodation des contraintes de cohérence entre la phase dense semi-cohérente riche en nickel et la matrice.

Dans le paragraphe du chapitre bibliographique de la thèse, nous présentons le mécanisme de précipitation homogène induite par l'irradiation développé par Nastar *et al* (§1.1.6.4, p30) [25], qui prend en compte la sursaturation en interstitiels ainsi que la densité relative des phases mère et fille.

L'énergie par atome de la phase précipitée libérée par l'élimination des interstitiels dans la transformation de phase a pour expression :

$$\delta g = -k_B T v_I \ln(C_I/C_I^{eq}) \quad (3.38)$$

avec  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $v_I$  la fraction atomique d'interstitiels transformés en atomes substitutionnels de la phase précipitée pour compenser le désaccord de volume créé par la transformation de phase,  $C_I$  la fraction atomique d'interstitiels, et  $C_I^{eq}$  la fraction atomique d'interstitiels à l'équilibre dans la phase mère qui est calculée à partir de l'énergie de formation de des interstitiels par la formule  $C_I^{eq} = \exp(-E_f^I/k_B T)$ .

Etant donné qu'à la fois la mobilité  $M$  et la force motrice de précipitation  $\delta g$  dépendent de la fraction atomique d'interstitiels  $C_I$ , son évolution au cours de la décomposition doit être prise en compte. Dans la présente étude, les résultats apportés par les simulations par DA indiquent que la fraction atomique d'interstitiels  $C_I$  atteint une valeur stationnaire après quelques fractions de secondes d'irradiation. Nous choisissons cette valeur en faisant l'hypothèse qu'elle reste constante tout au long de la décomposition.

Concernant le calcul de  $v_I$ , dans le cas d'une transformation n'induisant aucun changement de structure cristalline, la variation de l'écart des paramètres de maille entre la phase mère et la phase qui précipite est une fonction continue du temps. Comme nous supposons que la contrainte de cohérence est satisfaite sur tous les plans perpendiculaire à la direction de la décomposition spinodale,  $[hkl]$ , seul l'écart de la distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$ , entre la modulation de composition et la matrice initiale, est accommodé par la transformation des auto-interstitiels.

Notons que dans une décomposition spinodale, l'évolution du champ de composition est continue. Contrairement au cas d'une précipitation de type germination-croissance, la matrice ne conserve pas une composition uniforme avec un paramètre de maille de référence. Par conséquent, nous choisissons pour référence le paramètre de maille de la matrice initiale. Les zones appauvries en nickel produisent une augmentation du paramètre de maille, alors que les zones enrichies produisent une diminution. Ces variations ne se compensent pas les unes avec les autres, parce que la variation du paramètre de maille avec la composition ne suit pas une loi de Végard linéaire.

Par conséquent, au premier ordre en variation de paramètre de maille, la somme des écarts du paramètre de maille avec la matrice de référence, c.à.d. la différence entre la paramètre de maille moyen et la valeur de référence, revient à mesurer les écarts du paramètre de maille entre les zones appauvries et les zones enrichies en nickel. Pour estimer l'évolution de  $v_I$ , nous calculons donc le paramètre de maille moyen associé au profil de concentration. De plus, nous nous appuyons sur la loi de Poisson pour prendre en compte l'effet de la contrainte de cohérence sur la distance inter-plan comme expliqué dans l'article suivant [25].

La fraction atomique d'interstitiels  $v_I$  éliminés et transformés en atomes substitutionnels dans les régions riches en nickel, est donc proportionnelle à la variation du paramètre de maille moyen. Et est calculée par la formule :

$$v_I = \frac{(1 + \nu)}{(1 - \nu)} \left( \frac{\bar{a}}{a(t_0)} - 1 \right) \quad (3.39)$$

avec  $a(t_0)$  le paramètre de maille de la solution solide homogène du Fe-40Ni avant irradiation, et  $\nu$  le coefficient de Poisson fixé à 0,3 [42]. Dans le cas présent, nous calculons la variation de paramètre de maille moyen  $\Delta a$  à l'instant  $t$ , avec l'expression :

$$\Delta a = \int_0^{L_0} a(x, t) - a(x, t_0) dx \quad (3.40)$$

## Bilan intermédiaire

A partir du profil de concentration en nickel modélisé par un signal créneau, une formule analytique a été déterminée en le décomposant en série de Fourier. Nous avons ensuite développé une loi cinétique de l'évolution de la décomposition reposant sur la loi non linéaire de Tsakalacos [253], qui s'exprime en fonction de la pulsation de Cahn-Hilliard et des harmoniques du profil final déterminés à partir de la microstructure expérimentale. Nous prenons en compte les effets de l'irradiation en prenant en compte l'effet de la sursaturation en interstitiels sur la mobilité  $M$  des espèces chimiques et sur la force motrice de décomposition  $\delta g$ . L'idée est désormais d'appliquer cette loi cinétique au cas présent du Fe-Ni sous irradiation, afin de modéliser l'évolution de la microstructure jusqu'à l'état final observé expérimentalement.

### 3.3.3.5 Décomposition spinodale dans le système Fe-Ni

- Diagramme de phase Fe-Ni CFC à l'équilibre

Afin de déterminer l'effet de l'irradiation sur la stabilité de l'alliage Fe-Ni, son diagramme de phase à l'équilibre est dans un premier temps examiné aux températures d'étude. Ce diagramme est construit à partir des énergies libres de Gibbs CALPHAD [123] des phases CFC uniquement, et est issu des travaux de thèse de K. Li [242]. Il est représenté sur la Figure 3.40

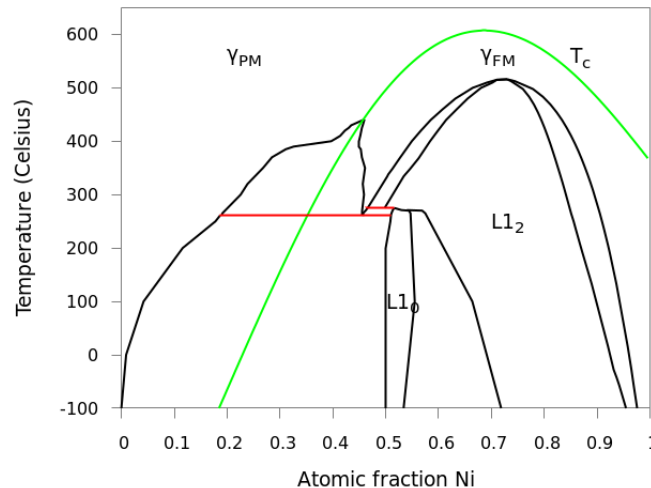


Figure 3.40 Diagramme de phase CFC Fe-Ni à l'équilibre [242].

On note que la phase  $\alpha$  ferritique, bien qu'étant la phase stable sur le diagramme de phase Fe-Ni de référence, n'a pas été observée, excepté dans les études d'alliages Fe-Ni issus de météorites ayant subi un temps de recuit géologique ( $1^\circ\text{C}/10^6$  années)[27,107,114]. Pour des compositions voisines de 20 at.%, la formation d'une phase martensitique métastable a été mise en évidence [12]. Celle-ci se forme par une transformation displacive, de la phase  $\gamma$  CFC, qui ne nécessite pas de diffusion à longue distance des atomes pour des compositions en nickel voisines de 20%. Elle est davantage observée que la formation de ferrite  $\alpha$  à l'équilibre.

Dans la Figure 3.40, le Fe-Ni est une solution solide monophasée de structure CFC, depuis les hautes températures jusqu'à la température de  $440^\circ\text{C}$ . Pour les températures comprises entre  $270^\circ\text{C}$  et  $440^\circ\text{C}$ , une lacune de miscibilité apparaît entre deux solutions solides CFC, une enrichie en nickel, l'autre enrichie en fer. A partir de  $270^\circ\text{C}$ , la solution solide riche en fer est en équilibre avec la phase ordonnée  $L1_0$  contenant 50 at.% de nickel.

- Diagramme de phase Fe-Ni sous irradiation

Sous irradiation, le terme énergétique décrit par l'équation (3.38) est ajouté aux énergies de Gibbs CALPHAD. La particularité de l'alliage Fe-Ni est que l'évolution de son paramètre de maille en fonction de sa teneur en nickel est non linéaire. Comme cela est illustré sur la Figure 3.41 [254,255], une valeur maximale est atteinte pour  $C_{Ni} = 40$  at.%, et minimale pour  $C_{Ni} \approx 30$  at.% Il est donc attendu que sous



irradiation, l'augmentation de la concentration d'interstitiels  $C_I$  et l'écart de volume  $v_I$ , calculé à partir de la différence de paramètres de maille entre la phase mère et phase secondaire CFC (3.40), conduisent à minimiser l'énergie de Gibbs totale du système pour les compositions où le paramètre de maille atteint un minimum. Autrement dit, il est attendu que l'irradiation abaisse le paramètre de maille moyen de la solution solide initiale Fe-40Ni comme illustré sur la Figure 3.41. L'élargissement de cette lacune de miscibilité est d'autant plus important que  $C_I$  est importante. Il est à noter que dans ce mécanisme, le rôle des lacunes dans la force motrice de précipitation n'est pas pris en compte.

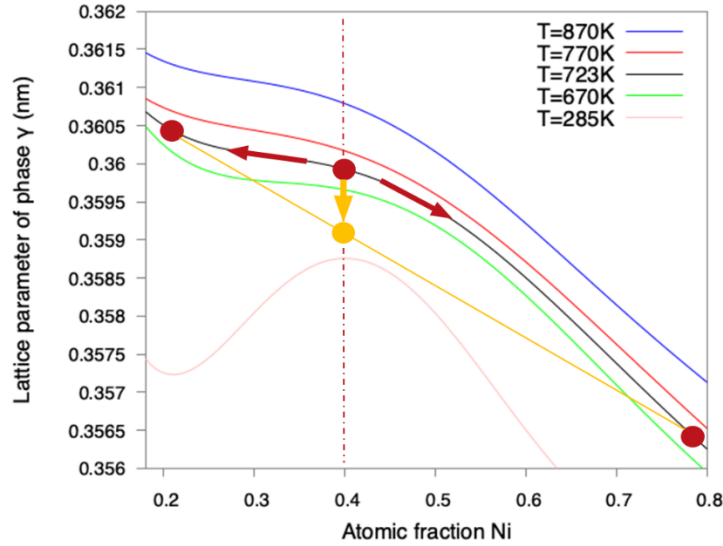


Figure 3.41 Variation non linéaire du paramètre de maille de l'alliage Fe-Ni en fonction de la teneur en nickel [254,255].

Afin de tracer le diagramme de phase métastable du Fe-Ni-I,  $E_f^I$  et l'évolution de la fraction atomique d'interstitiels en fonction de la concentration en nickel,  $v_I = f(C_{Ni})$  doivent être connus. En prenant comme énergie de formation des interstitiels la valeur utilisée dans les simulations par DA,  $E_f^I = 3,0eV$ . L'évolution la fraction atomique d'interstitiels  $v_I$  en fonction du paramètre de maille est connu et donné par les équations (3.39) et (3.40). L'évolution du paramètre de maille avec la teneur en nickel,  $C_{Ni}$  peut quant à elle être déterminée à partir de données expérimentales de DRX [254,255], par un polynôme de degré 5 de  $C_{Ni}$  de type :

$$a = a_0 + a_1 C_{Ni} + a_2 C_{Ni}^2 + a_3 C_{Ni}^3 + a_4 C_{Ni}^4 + a_5 C_{Ni}^5 \quad (3.41)$$

avec  $a_{0,1...5}$  les coefficients du polynôme d'interpolation ajustés sur les données expérimentales et renseignés dans le Tableau 3-12. En utilisant les deux équations, (3.40)  $v_I = f(a)$ , et (3.41)  $a = f(C_{Ni})$ , alors l'évolution de  $v_I = f(C_{Ni})$  est déterminée. Le diagramme ternaire Fe-Ni-I est calculé et tracé pour les trois températures 330, 440, et 550°C sur la Figure 3.42.

Le maximum de paramètre de maille atteint à 40% de nickel conduit à une courbure négative de l'énergie de Gibbs, indiquant que le régime cinétique de décomposition depuis cette teneur en nickel suit bien celui d'une décomposition spinodale. A chaque valeur de  $C_I$ , les racines ( $C_{Ni}^{spino1}, C_{Ni}^{spino2}$ ) de  $g_0''$  sont relevées aux points d'inflexion de la courbe  $g_0 = f(C_{Ni})$  afin de déterminer les limites spinodales. Celles-ci sont reportées sur les diagrammes de phases ternaires Fe-Ni-I par les lignes en pointillés.

Par interpolation de la dérivée seconde de l'énergie de Gibbs par atome  $g_0''$  à température constante, une loi d'évolution  $g_0'' = f(C_I)$  est obtenue et a pour forme :

$$g_0'' = g_0^1 \ln\left(\frac{C_I}{C_I^{eq}}\right) + g_0^2 \quad (3.42)$$

avec  $g_0^1$  et  $g_0^2$  ajustées pour chaque température  $T=603, 713, 823^\circ K$  et donnés dans le Tableau 3-13. Le terme  $g_0^2$  représente la contribution thermodynamique et le terme  $g_0^1 \ln(C_I/C_I^{eq})$  la contribution de la sursaturation en interstitiels produits sous irradiation. Par conséquent, la décomposition attendue

thermiquement à  $T=330^{\circ}\text{C}$  conduit à des valeurs strictement négatives de  $g_0^2$  et la lacune de miscibilité existe à l'équilibre, sans sursaturation en interstitiels. La sursaturation en interstitiels a pour effet d'élargir le domaine de la lacune de miscibilité en augmentant la force motrice de décomposition. En revanche, à  $T=440^{\circ}\text{C}$  et  $T=550^{\circ}\text{C}$ , la force motrice de décomposition est absente à l'équilibre, ce qui explique les valeurs positives de  $g_0^2$  dans le Tableau 3-13. Il existe alors une sursaturation en interstitiels seuil pour que la décomposition spinodale ait lieu. Cette dernière est de  $2,8 \times 10^8$  à  $440^{\circ}\text{C}$  et de  $3,2 \times 10^{12}$  à  $550^{\circ}\text{C}$ , ce qui correspond à une fraction atomique d'interstitiels de  $3,5 \times 10^{-13}$  et de  $1,35 \times 10^{-6}$  respectivement. D'après les calculs de DA les fractions atomiques en interstitiels ont pour valeur  $C_I^{440^{\circ}\text{C}} \approx 10^{-11}$  et  $C_I^{550^{\circ}\text{C}} \approx 10^{-12}$  à l'état stationnaire. La force motrice de décomposition est donc présente dans les irradiations effectuées à  $440^{\circ}\text{C}$  et absente dans celles effectuées à  $550^{\circ}\text{C}$ . La sursaturation en interstitiels à l'état stationnaire, calculée par DA pour chacune des conditions d'irradiation (Figure 3.36c), est représentée sur les diagrammes ternaires de la Figure 3.42.

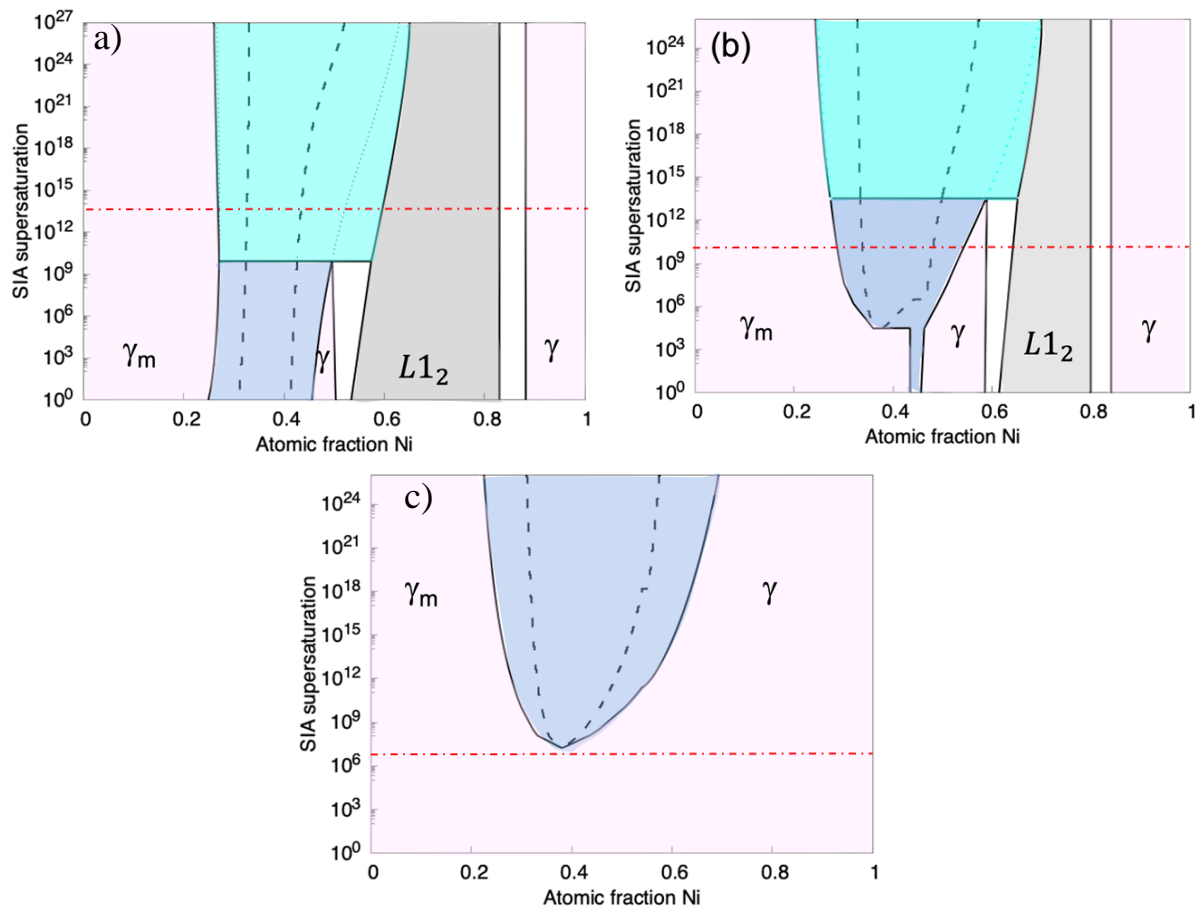


Figure 3.42 Diagramme de phase ternaire Fe-Ni-I semi-cohérent sous irradiation. Les lignes continues délimitent les limites de la lacune de miscibilité  $\gamma - \gamma_m$ , et les lignes pointillées noires, les limites de la décomposition spinodale. a)  $330^{\circ}\text{C}$  ; b)  $440^{\circ}\text{C}$  ; c)  $550^{\circ}\text{C}$ . Les sursaturations en interstitiels à l'état stationnaire calculées par DA (Figure 3.36 c)) sont reportées sur ces diagrammes ternaires avec la ligne pointillée rouge.

Tableau 3-12 Coefficients du polynôme d'interpolation des mesures expérimentales du paramètre de maille aux températures de l'étude.

T°C	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$
330°C	0.3745	-0.1649	0.6721	-1.2650	1.0886	-0.3520
440°C	0.3669	-0.0724	0.2967	-0.5683	0.4866	-0.1555
550°C	0.3654	-0.0505	0.2172	-0.4406	0.3933	-0.1302

Tableau 3-13 Coefficient ajustés sur l'évolution de la dérivée seconde de l'énergie libre de Gibbs atomique  $g_0''$  à aux températures de l'étude.

T°C	$g_0^1$	$g_0^2$
330°C	-0.0141069	-0.580809
440°C	-0.0114353	0.222594
550°C	-0.0126588	0.364671

- Evolution de  $C_{Ni}(x, t)$  et  $v_I(t)$

Nous traçons l'évolution du profil de concentration  $C_{Ni}(t)$  de la décomposition spinodale dans la zone d'épaisseur de 100 nm, à partir de la loi cinétique de la décomposition spinodale (3.37), de la connaissance de  $g_0''$  (3.42), de  $C_I$  et  $C_V$  à l'état stationnaire donné par les simulations par DA, et en déterminant l'amplitude initiale de la décomposition à partir de (3.36),

$$C(t_0) = \sqrt{\frac{a(t_0)^3 n C_0 (1 - C_0)}{4L_0^3}} \quad (3.43)$$

Les paramètres sont résumés dans le Tableau 3-14 et le profil de concentration est représenté sur la Figure 3.43.

Tableau 3-14 Paramètres du modèle cinétique de décomposition spinodale semi-cohérente

Paramètres énergétiques des DPs identiques à ceux du Tableau 3-7				
Profondeurs zones minces et épaisses	$e$	100	500	nm
Fraction atomique d'interstitiels	$C_I$	$3,4 \cdot 10^{-11}$	$1,14 \cdot 10^{-10}$	f At.
Fraction atomique de lacunes	$C_V$	$7,2 \cdot 10^{-8}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	f At.
Fraction atomique de Ni initiale	$C_0$	0.4		f At.
Taux de dommage	$G$	$5 \cdot 10^{-4}$		dpa.s <sup>-1</sup>
Température d'irradiation	$T$	713		K
Temps	$t$	[0 – 3600]		s
	$a(t_0)$	$a$	3.58	Å

Le profil obtenu pour les zones épaisses de 500 nm est identique à celui représenté sur la Figure 3.43. Cependant, la concentration de DPs étant trois fois supérieure à celle obtenue dans les zones minces par DA, le profil de concentration final est obtenu plus rapidement que dans les zones minces. Il est à noter que l'épaisseur n'entre pas en jeu dans la présente modélisation mais est déjà prise en compte dans les fractions atomiques de DPs calculés par DA.

À partir du profil de concentration final, la variation du paramètre de maille correspondante est donnée par l'équation (3.41) et nous calculons  $v_I$  avec les équations (3.39) et (3.40). Tant que les zones riches en nickel évoluent, elles représentent des puits d'interstitiels totalement biaisés puisque seuls les interstitiels s'y éliminent. Par conséquent, à l'état stationnaire, le nombre de lacunes regroupées en amas devrait être égal au nombre d'interstitiels éliminés,  $v_I$ . A l'état stationnaire nous avons,

$$(k_p^2 + Z_I k_V^2) D_I C_I = k_V^2 Z_V D_V (C_V - C_V^{eq}) \quad (3.44)$$

où  $k_p^2$  est la force de puits des précipités et  $k_V^2$  des amas de lacunes.  $Z_V$  et  $Z_I$ , sont respectivement les facteurs d'efficacité de la force de puits vis-à-vis des lacunes et des interstitiels. Comme la force de puits de la population d'amas de lacunes est négligeable vis-à-vis de la force de puits des précipités, nous pouvons écrire :

$$k_p^2 D_I C_I = k_V^2 Z_V D_V (C_V - C_V^{eq}), \quad (3.45)$$

ce qui signifie donc, que pour atteindre l'état stationnaire, le système doit contenir une population d'amas de lacunes. Dans l'alliage de Fe-40Ni irradié à 440°C, ces amas de lacunes correspondent aux SFT observés par MET (Figure 3.24).

### 3.3.3.6 Résultats de la simulation

Dans la Figure 3.43, les résultats de la simulation montrent que le profil de concentration en nickel calculé par la loi cinétique ((3.37) est en accord avec le profil calculé avec l'équation (3.26). Ces résultats mettent en évidence les tendances suivantes :

- À partir des concentrations d'interstitiels et de lacunes à l'état stationnaire des simulations par DA,  $C_V = 7,2 \times 10^{-8}$  et  $C_I = 3,4 \times 10^{-11}$ , l'état final de la décomposition est atteint dans un temps d'irradiation simulé environ 2 fois plus long que le temps d'irradiation réel de 11,5 heures.
- Les concentrations de DPs permettant d'atteindre l'état final dans le temps égal au temps d'irradiation expérimental est  $C_V = 9,1 \times 10^{-8}$  et  $C_I = 4,0 \times 10^{-11}$ , soit des concentrations de DPs environ 2 fois supérieures à celles obtenues en DA à l'état stationnaire.
- Lorsque la décomposition atteint son état final,  $v_I \approx -0,0032$ . Cela signifie que la fraction atomique d'interstitiels transformés en sites du réseau des phases denses est d'environ 0,32%.

Un désaccord de cet ordre par rapport aux résultats expérimentaux peut être considéré comme faible étant données les nombreuses sources d'incertitude, notamment concernant :

- les hypothèses du modèle de décomposition qui néglige les variations du coefficient de diffusion et de la force motrice avec la composition locale de Ni. En effet, une réévaluation de  $M$  et de la force motrice  $\delta g$  à chaque temps, permettrait de prendre en compte leur dépendance mutuelle à la fraction atomique d'interstitiels.
- les erreurs de mesure des concentrations par STEM-EDS, effectuées à l'aide d'une base de données de k-facteurs de Cliff-Lorimer théoriques.
- les énergies des DPs calculées par DFT, qui régissent les concentrations en DPs  $C_I$  et  $C_V$  déterminées par DA.
- Enfin, l'absence de SFT dans les simulations de DA indique une sous-estimation de la fraction atomique d'interstitiels  $C_I$ . Le biais d'élimination des interstitiels créé par les précipités engendre une augmentation de la concentration de lacunes et favorise la formation d'amas lacunaires. Réciproquement, la présence de SFT dans les expériences indique que la concentration d'interstitiels libres dans le volume, ou bien éliminés sous forme de sites cristallins supplémentaires dans les précipités est sous-estimée par la DA.

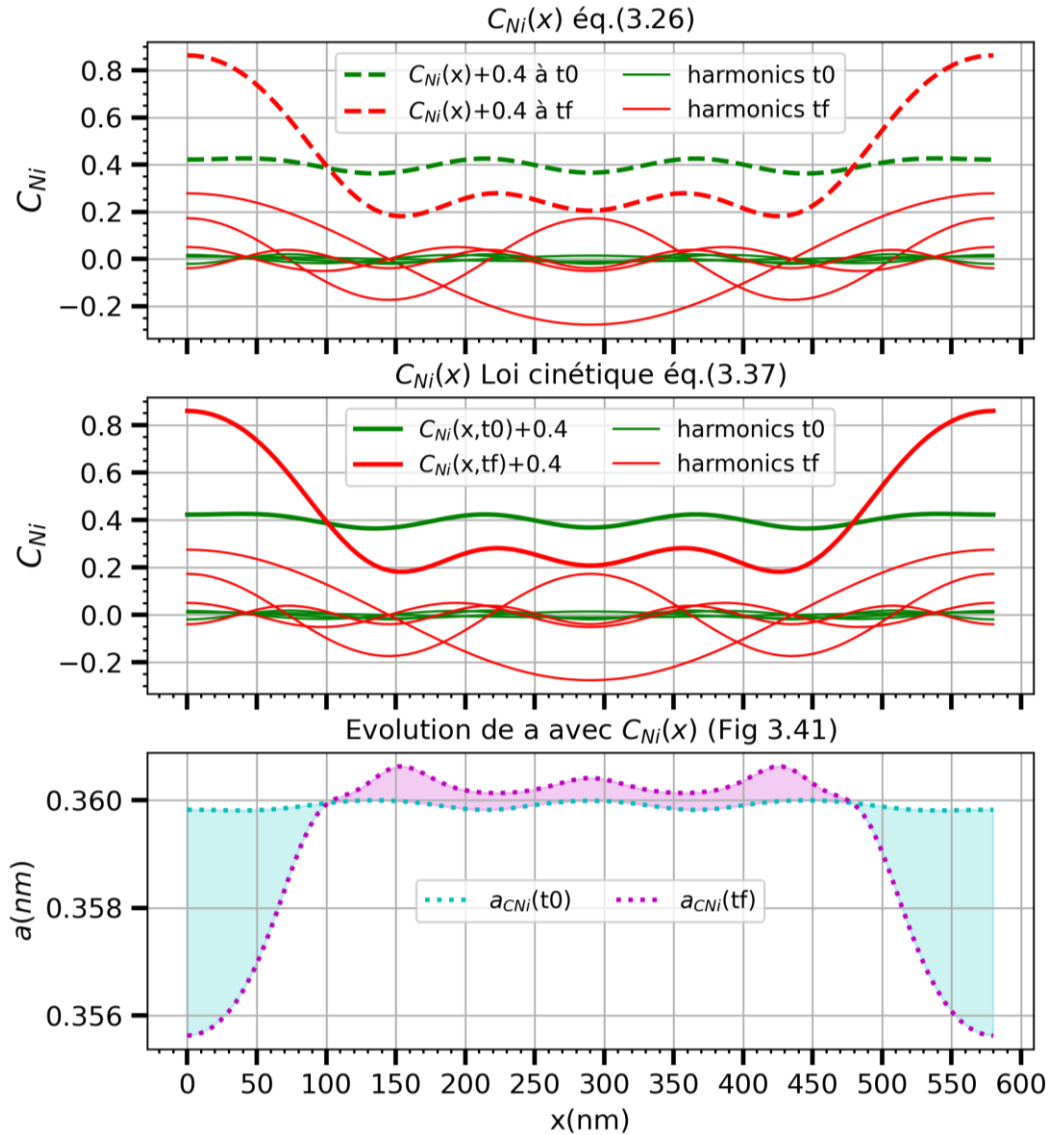


Figure 3.43 De haut en bas : Evolution du profil de concentration  $C_{Ni}(x)$  à  $t_0$  et  $t_f$  selon l'équation (3.26) ; de  $C_{Ni}(x, t_0)$  et  $C_{Ni}(x, t_f)$  selon l'équation (3.37) ; Evolution du paramètre de maille correspondant. La variation de paramètre de maille moyen (3.40) est graphiquement illustrée par la différence entre l'aire en bleu et l'aire en violet.

### 3.3.3.7 Comparaison aux résultats expérimentaux

Cet état final correspond aux concentrations des précipités s'étant formés au sein des murs à l'issue de la décomposition spinodale. Il est donc possible que la concentration en nickel des murs soit en réalité inférieure à 80%. La dimension des murs et la concentration en nickel dans chacune des phases doivent cependant respecter un bilan de matière. En effet, en fixant la concentration des murs et de la matrice, les dimensions  $l_0$  et  $L_0$  sont régies par le bilan de matière suivant :

$$C_{Ni}^{mur} = \frac{C_0 + (\beta - 1)C_{Ni}^{mat}}{\beta} \quad (3.46)$$

avec  $\beta = (2l_0)/L_0$ ,  $C_{Ni}^{mur}$  et  $C_{Ni}^{mat}$  les concentrations de Ni des murs enrichis et de la matrice formés pendant la décomposition spinodale,  $C_0$  la concentration nominale de l'alliage.

La distance étant déterminée expérimentalement avec le plus de précision est  $L_0$ . En effet, la largeur des murs  $l_0$  n'est pas connue car elle correspond à un état moins avancé de la décomposition, non

observé *post mortem*, contrairement à  $L_0$  qui est la distance entre les axes sur lesquels les précipités sont alignés. De plus, la concentration en nickel mesurée avec la statistique la plus importante est celle de la matrice. En fixant  $L_0$  à sa valeur expérimentale de  $580 \pm 136$  nm et  $C_{Ni}^{mat} = 0,24$ , il est alors possible de déterminer la largeur des murs formés par la décomposition spinodale en fonction de  $C_{Ni}^{mur}$ .

En considérant une concentration en nickel dans les murs de  $C_{Ni}^{mur} = 0.60$  à l'issue de la décomposition spinodale, inférieure à la composition des précipités, alors  $2l_0 = 255$  nm. En revanche, une largeur de murs de  $2l_0 = 166$  nm est obtenue pour une concentration  $C_{Ni}^{mur} = 0.80$  comme représenté sur la Figure 3.43. Cette largeur est du même ordre de grandeur que la dimension caractéristique des précipités déterminée expérimentalement de  $2l_0 = 145 \pm 18$  nm. En revanche la largeur des murs n'a aucune influence sur la cinétique de la décomposition.

Après avoir mis en évidence les régimes et modes de production des DPs, ainsi que les mécanismes d'élimination propres à la formation de boucles suivie par de la SII et la décomposition spinodale semi cohérente, les résultats expérimentaux sont interprétés

### 3.3.4 Interprétation des résultats expérimentaux

Les réactions de formation de boucles et de décomposition spinodale semi-cohérente dépendent principalement de la sursaturation en interstitiels. Les interstitiels entrent en jeu aussi bien dans le calcul des forces motrices, que dans celui de la mobilité atomique ou du flux de germination de boucles. En revanche les mécanismes en jeu diffèrent comme cela a été expliqué aux paragraphes 3.3.2 et 3.3.3.

Les amas d'interstitiels se forment par agglomération de mono interstitiels directement sous forme de boucles ou bien à partir d'amas 3D de type C15 selon les mécanismes proposés (§1.1.3, p19). Dans tous les cas, la rencontre entre interstitiels dans le volume irradié apparaît comme étant une condition nécessaire à la formation d'amas et dépend donc de la taille du volume irradié.

A l'inverse, le mécanisme de décomposition spinodale semi-cohérent fait entrer en jeu les interstitiels dans la création de nouveaux sites du réseau dans les zones où les contraintes de cohérence liées à la décomposition de phase sont les plus importantes. Le nombre d'interstitiels qui participent à la formation du précipité semi-cohérent représente environ 0,3% des atomes du précipité. Par conséquent les réactions entre interstitiels ne sont pas cruciales pour le phénomène de précipitation. Ce qui est nécessaire, c'est une sursaturation d'intensité suffisante et qui est maintenue sur un volume de dimensions caractéristiques supérieures à la longueur d'onde maximale  $\lambda_m$ , associée à la modulation qui contrôle la cinétique de décomposition spinodale.

Il est alors possible d'établir des règles qui permettent d'interpréter les résultats expérimentaux de chaque épaisseur et condition d'irradiation.

#### 3.3.4.1 Règle 1 : Les fluctuations de concentration d'interstitiels créées par la microstructure de boucles peuvent inhiber les fluctuations de compositions chimiques

Dès sa formation, une boucle de dislocation crée un gradient de concentration d'interstitiels à son voisinage, et dans un régime d'élimination aux puits, elle s'annule au niveau de la boucle [47]. Ce profil de concentration affecte une distance de l'ordre de 10 nm de part et d'autre du plan de la boucle. Dans cette zone, la sursaturation des DPs est beaucoup plus faible qu'en volume, donc la force motrice de précipitation  $\delta g$  ainsi que la mobilité atomique  $M$  sont réduites. Ainsi, la croissance des modulations de composition induite par une sursaturation d'interstitiels ne peut être réalisée que dans les zones de volume non appauvries en DPs. Plus les boucles sont rapprochées, plus la distance linéaire des zones de volume entre puits est réduite. La microstructure de boucles agit ainsi comme un filtre passe-haut, ne laissant s'établir que les longueurs d'ondes inférieures à la dimension des zones non appauvries en interstitiels. Si la distance moyenne entre deux boucles est inférieure à la longueur d'onde spinodale

critique  $\lambda_c$ , les fluctuations de concentrations en nickel ne croissent pas et la décomposition spinodale n'a pas lieu.

Nous calculons donc l'ordre limite des fluctuations de composition pouvant s'établir dans une microstructure comportant une densité de boucles  $\rho_{boucle}$ . Le volume inter-boucles moyen  $V_{iB}$  est défini par :

$$\frac{1}{\rho_{boucle}} = V_{iB}. \quad (3.47)$$

En considérant que ce volume est de forme sphérique, le diamètre de mi-distance inter-boucles  $D_{iB}$  est défini par l'expression :

$$\frac{1}{\rho_{boucle}} = \frac{4}{3}\pi \frac{D_{iB}^3}{8} \Leftrightarrow D_{iB} = \sqrt[3]{\frac{6}{\rho_{boucle}\pi}}. \quad (3.48)$$

Nous introduisons  $h$ , la largeur du gradient de concentration de lacunes au voisinage d'un puits de DPs plan, définie par Huang *et al* [47] (Figure 3.44 a). D'après les mêmes auteurs, la largeur  $h$ , est d'environ 20 nm. Cette valeur est en bon accord avec la largeur du profil de SII du Ni sur une boucle dans le Fe-40Ni (Figure 3.14 c), p103)

La dimension caractéristique de matériau comportant une concentration de DPs égale à la concentration calculée par DA, est la distance  $D_{iB} - h$  (Figure 3.44 b)). C'est la distance sur laquelle les harmoniques de la décomposition spinodale peuvent s'établir dans la zone inter-boucles.

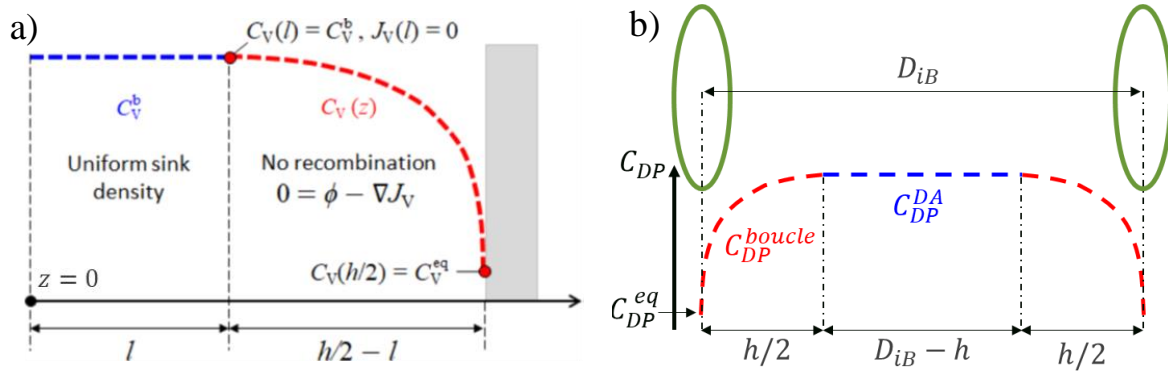


Figure 3.44 a) Illustration de l'évolution de la concentration de lacunes au voisinage d'un puits de DPs plan, extrait de l'article [47]. Le puits est schématisé par le rectangle gris ; b) Illustration de l'évolution de la concentration de DPs entre deux boucles de dislocations espacées d'une distance  $R_{iB}$ . Les boucles sont représentées par les ellipses vertes.

À partir de cette distance, l'expression de l'ordre limite des harmoniques  $n_{lim}$  pouvant s'établir dans la zone inter-boucles est :

$$n_{lim} = \frac{L_0}{\lambda_{n,lim}} > \frac{L_0}{(D_{iB} - h)}. \quad (3.49)$$

Seules les harmoniques  $n > n_{lim}$  peuvent donc s'établir.

L'établissement d'une microstructure de boucles peut donc inhiber la décomposition spinodale, en empêchant les plus grandes longueur d'onde de décomposition de s'établir, comme celles observées expérimentalement dans les zones minces du Fe-40Ni irradié à 440°C. Dans le cas où la germination-croissance des boucles est favorisée et est plus rapide que la vitesse de croissance de l'onde de composition de longueur d'onde  $\lambda_m$ , la décomposition spinodale est défavorisée au dépend de l'établissement de la microstructure de boucles. Les boucles deviennent alors la force de puits dominante des interstitiels.

### 3.3.4.2 Règle 2 : Si des boucles ont été formées dans les ZM, alors aucune décomposition ne peut être observée dans les ZE

- Résultats de DA

Les résultats de DA ont montré que la germination de boucles était principalement régie par la sursaturation en interstitiels  $S_I$ . De plus, quelle que soit la condition d'irradiation, cette sursaturation est supérieure dans les zones épaisses que dans les zones minces. En rapport avec la Règle 1, plus la densité de boucles est élevée et moins les modulations de composition de grande longueur d'onde peuvent s'établir. Si la sursaturation dans les zones minces est suffisante pour inhiber la décomposition spinodale, alors elle l'est d'autant plus dans les zones épaisses où les forces de puits des surfaces sont moins ressenties par les DP.

- Effet de taille finie : formation de boucles défavorisée dans les zones minces par rapport aux zones épaisses

La rencontre entre interstitiels dans le volume irradié étant une condition nécessaire à la formation d'amas, il est également possible de comparer qualitativement la probabilité de rencontre des interstitiels dans les zones minces et les zones épaisses :

D'une part, dans un volume  $V$  constitué de  $N_{at}$  atomes, contenant un nombre  $N_I$  d'interstitiels au cours d'une expérience d'irradiation, la fraction atomique moyenne d'interstitiels s'exprime par :

$$C_I = \frac{\langle N_I \rangle}{N_{at}} \quad (3.50)$$

Dans le cas où un seul interstitiel est présent en moyenne dans le volume considéré au cours de l'expérience :

$$C_{1-I} = \frac{1}{N_{at}} \quad (3.51)$$

D'autre part, la DA permet de connaître l'évolution de la fraction atomique d'interstitiels au cours de l'irradiation  $C_I^{DA}(t)$ . Pour un temps d'irradiation  $t_{irr}$ , la fraction atomique moyenne d'interstitiels s'exprime alors par :

$$C_I^{DA} = \frac{1}{t_{irr}} \int_{t_0}^{t_{irr}} C_I^{DA}(t) \cdot dt \quad (3.52)$$

Il est alors possible s'estimer  $F_{SIA}$ , la fraction temporelle pendant laquelle un interstitiel est présent dans un volume  $V$  de  $N_{at}$  pour une condition d'irradiation donnée. Ce dernier se calcule avec le ratio :

$$F_I = \frac{C_I^{DA}}{C_{1-I}} \quad (3.53)$$

$F_I^2$  représente alors la fraction temporelle de coexistence de deux interstitiels dans un volume de  $N_{at}$ . En considérant les conditions de l'irradiation 2 (3.2.2.1.1), c'est-à-dire celle ayant conduit à la précipitation dans les zones minces, et des paramètres identiques aux simulations par DA avec une épaisseur des zones minces de 100 nm et un temps d'irradiation maximum de 3600 secondes on obtient :

$$C_I^{DA} = 1,1 \cdot 10^{-11} ; C_{1-I} \approx 10^{-8}, F_I = 10^{-3} \text{ et } F_I^2 \times t_{irr} \approx 10^{-3} \text{ s}$$

Ce qui signifie qu'après 1h d'irradiation, deux interstitiels ont pu coexister au sein de la lame mince durant 1 ms seulement. Dans les zones épaisses de 500 nm :

$$C_I^{DA} = 2,5 \cdot 10^{-11} ; C_{1-I} \approx 2,3 \cdot 10^{-9}, F_I = 10^{-2} \text{ et } F_I^2 \times t_{irr} \approx 10^{-1} \text{ s}$$

La probabilité de coexistence de deux interstitiels est deux ordres de grandeur inférieure dans les zones minces que dans les zones épaisses de 500nm.

Cela est également illustré en comparant dans chacune des épaisseurs  $e=100\text{nm}$  et  $e=500\text{nm}$ , les forces de puits à égale distance des surfaces, qui sont les principaux puits de DP au début de l'irradiation :



$$k_{surf}^2(e) = 2 * \frac{8}{(e/2)^2} \text{ et } \frac{k_{surf}^2(100nm)}{k_{surf}^2(500nm)} \approx 25$$

Ces estimations tendent à montrer que la formation de boucles de dislocations, est défavorisée par rapport aux zones épaisses où la sursaturation en interstitiels est plus importante et où le volume plus important favorise la présence simultanée d'interstitiels.

### 3.3.4.3 Règle 3 : Condition nécessaire non suffisante pour la formation de longueur d'onde spinodale

On a vu dans le modèle de décomposition spinodale semi-cohérente, que la concentration d'interstitiel, entre dans le calcul du terme de mobilité atomique  $M$  et dans la force motrice de précipitation  $\delta g$ .

Pour les températures de 440°C et 550°C, si la sursaturation est inférieure à une valeur seuil, il n'y a pas de force motrice de décomposition, et aucune décomposition ne peut avoir lieu. En conditions thermiques, il existe déjà une force motrice de décomposition comme à 330°C, celle-ci est décuplée sous une sursaturation d'interstitiels : l'irradiation aura pour effet d'accélérer la diffusion, d'augmenter la force motrice de précipitation et éventuellement de modifier les limites de la lacune de miscibilité.

### 3.3.4.4 Règle 4 : Germination et croissance de boucles défavorisée par l'établissement des fluctuations de composition.

Nous avons vu au paragraphe 3.3.3 qu'il est possible d'évaluer la fraction atomique d'interstitiels éliminés dans la décomposition spinodale. Si les fluctuations de concentration s'établissent avec une cinétique plus rapide que la germination ou la croissance des boucles, elles constituent un biais important pour les interstitiels et leur concentration diminue. La sursaturation en interstitiels et la germination de boucles diminuent.

### 3.3.4.5 Règle 5 : Compétition entre le flux de germination de boucles et la cinétique de croissance des fluctuations composition

La vitesse de croissance des fluctuations de composition est régie par la mobilité atomique, tandis que la vitesse de croissance des boucles est régie par la mobilité des interstitiels. Or nous avons vu au paragraphe 3.3.3 que la mobilité atomique sous irradiation est principalement contrôlée par la mobilité des DP's et a pour expression  $M = D_I C_I + D_V C_V$ . Cela signifie que l'étape déterminante pour la microstructure est l'étape de germination des boucles.

Si la germination des boucles est favorisée, alors leur croissance sera plus rapide que celle des fluctuations de composition, et d'après la règle 1 ces dernières seront inhibées. Si la germination de boucles est défavorisée, alors la croissance des fluctuations de composition doit être suffisamment rapide pour qu'elles constituent le principal puits d'auto-interstitiels et empêchent la germination de boucles interstitielles selon la règle 4.

Notons que cette compétition entre les deux réactions d'élimination des auto-interstitiels est indépendante de la règle 3. Si la force motrice de précipitation thermodynamique ne nécessite aucune sursaturation d'interstitiels pour avoir lieu, comme c'est le cas à 330°C, alors la mobilité atomique doit néanmoins être suffisamment importante pour que la décomposition spinodale prédomine sur la germination de boucles. D'autre part, la mobilité atomique doit être également suffisante pour que la décomposition puisse s'effectuer dans le temps d'irradiation.

### 3.3.4.6 Application des règles aux résultats

- Fe-40Ni, 330°C, 0.6 dpa, ZM : Pour cette condition d'irradiation la force motrice thermodynamique est suffisante pour observer une décomposition, la règle 3 est respectée. Cependant, la cinétique des DP's à 330°C est plus faible qu'aux deux autres températures et la mobilité  $M$  n'est pas suffisante pour voir croître les fluctuations de composition. Ceci a également pour effet d'augmenter la sursaturation en interstitiels et donc la germination de boucles. Les règles 1 et 5 s'appliquent et expliquent l'absence de décomposition spinodale.
- Fe-40Ni, 330°C, 6 dpa, ZE : D'après la règle 2 la microstructure dans les zones épaisses est majoritairement constituée de boucles de dislocations.
- Fe-40Ni, 550°C, 0.26 dpa, ZM : Ici, bien que la mobilité des DP's soit plus importante qu'à 330°C ou bien à 440°C où les précipités ont été formés, la sursaturation d'interstitiels est inférieure au seuil de décomposition. La règle 3 s'applique.
- Fe-40Ni, 550°C, 0.26 dpa, ZE : La règle 2 s'applique également pour les zones épaisses ici.
- Fe-40Ni, 440°C, 25 dpa, ZM : la sursaturation d'interstitiels est supérieure au seuil de décomposition (règle 3), la mobilité des DP's à cette température est suffisante pour que les fluctuations s'établissent plus rapidement que la microstructure de boucle. La règle 5 est donc respectée. La formation de SFT et la taille de boucles plus faible dans les ZM indique que la règle 4 s'applique.
- Fe-40Ni, 440°C, 100 dpa, ZE : La microstructure des zones minces n'étant pas majoritairement constituée de boucles, la règle 2 ne s'applique pas ici. La règle 3 s'applique également, mais cette fois-ci la germination de boucle n'est pas défavorisée comme dans les zones minces. D'après la règle 5, la microstructure de boucles devient prédominante, et la règle 1 s'applique.

Cependant dans ce dernier cas (440°C, 100 dpa, ZE), nous avons vu que des fluctuations de composition de plus faible amplitude que dans les zones minces se sont établies au sein de la microstructure de boucles (Figure 3.17, p107). Nous calculons l'ordre limite et la longueur d'ondes des fluctuations de composition pouvant s'établir, d'après l'équation (3.48) définie dans la règle 1. Ici,  $L_0 = 580 \text{ nm}$ , la densité de boucles établie au paragraphe 3.2.1.1.2, p98 est  $\rho_{boucle} = 10^{21} \text{ m}^{-3}$  et  $h = 20 \text{ nm}$ . On obtient une estimation de distance inter-boucle :

$$D_{iB} = 124 \text{ nm}.$$

Cette valeur est en bon accord avec les longueurs d'ondes des oscillations de composition périodiques mesurées par STEM-EDS. Celle-ci sont de  $129 \pm 30 \text{ nm}$  entre les directions [-111] et de  $189 \pm 60 \text{ nm}$  entre les directions [-1-11]. De cette valeur de  $D_{iB}$ , on déduit avec l'équation (3.49) que l'ordre limite est :

$$n_{lim} = 5,57.$$

Seules les harmoniques d'ordre supérieur ou égal à 6 peuvent donc s'établir au sein de la microstructure de boucles. L'amplitude de la décomposition de cette harmonique est égale à  $C_6(x, t_f) = 0,015$  et elle décroît pour les ordres supérieurs à 6. Les fluctuations de concentration de la décomposition spinodale sont de très faibles amplitudes. Les oscillations de compositions entre 32 et 50 at.% mesurées par STEM-EDS sont donc vraisemblablement dues à l'enrichissement en nickel par SII des boucles de dislocations. Cela met également en évidence une corrélation entre la répartition des boucles et les longueur d'onde de décomposition spinodale.

En prenant cette fois-ci en compte la densité de lignes de dislocations  $\rho_{lignes} = 10^{14} \text{ m}^{-2}$ , la distance moyenne entre deux lignes est  $D_{iL} = 2/\sqrt{\pi\rho_{lignes}} = 112 \text{ nm}$ . La conclusion est identique au cas des boucles de dislocations.

- Fe-50Ni, 550°C ZM : La sursaturation d'interstitiels est inférieure au seuil de décomposition, la règle 3 s'applique et la microstructure des zones épaisses s'explique par la règle 2
- Cas particulier de l'alliage de Fe-30Ni

Fe-30Ni, 550°C ZM : des précipités ordonnés se sont formés dans les zones minces avant irradiation, en condition thermique à une température de 550°C. Après irradiation, la microstructure est principalement constituée de boucles et des précipités formés avant irradiation. À taille de boucles égales, la densité de boucles est néanmoins inférieure à celle de l'alliage de Fe-40Ni irradié dans des conditions identiques, et dans lequel aucun précipité ne s'est formé. Même si l'on n'observe pas une évolution significative de la fraction volumique des précipités sous l'irradiation, la densité plus faible de boucles de dislocations formées sous irradiation, suggère qu'une partie des interstitiels s'est éliminée sur des précipités en croissance, qui auraient agi comme des puits d'interstitiels.

Fe-30Ni, 550°C ZE : La microstructure avant irradiation n'est pas connue dans cette zone d'épaisseur. Nous supposons que comme dans les zones minces, des précipités se sont formés dans les zones épaisses en conditions thermiques. Après irradiation, les précipités analysés par SAT dans les zones épaisses contiennent environ 62 at.% de Ni. En faisant l'hypothèse que la densité atomique d'une phase ordonnée est similaire à celle de la solution solide CFC de même composition chimique [256], ces précipités sont plus denses que la matrice d'après nos données macroscopiques sur l'évolution du paramètre de maille de Fe-Ni en fonction de la composition de Ni (Figure 3.41, p152). Sur le diagramme de phase contraint par les DP (Figure 1.15, p39) cette composition correspond à celle de la solution solide CFC en équilibre avec la phase  $\gamma_m$  à 550°C. Soit les précipités ordonnés formés en condition thermique ont la composition mesurée de 62 at.%, soit ils se sont formés avec une teneur en nickel inférieure et ont été enrichis sous l'effet de l'irradiation.

Si l'enrichissement en Ni était engendré par l'irradiation, ces deux expériences tendraient à montrer que l'élimination des interstitiels sur les précipités constatée dans les zones minces, serait responsable de leur enrichissement en nickel et de leur densification. Le mécanisme invoqué serait alors celui décrit par Nastar *et al* [25], dans lequel les interstitiels accommodent le désaccord de volume créé par la précipitation d'une phase densité atomique supérieure à celle de la matrice. Une analyse plus approfondie de la composition et de la structure cristallographique de ces précipités avant et après irradiation est nécessaire pour infirmer ou confirmer cette hypothèse.

La précipitation en condition thermique observée dans le Fe-30at.%Ni, soutient l'idée selon laquelle une lacune de miscibilité est présente sur le diagramme de phase Fe-Ni à l'équilibre autour de la composition de 35at.% de Ni, suggérée par Garner *et al* [13]. L'élargissement du domaine de cette lacune de miscibilité sous irradiation évoquée par les mêmes auteurs, pourrait s'expliquer par le mécanisme de précipitation homogène induite. En effet, le diagramme de phase contraint par les DP correspondant à ce mécanisme, reproduit un effet d'élargissement de la lacune de miscibilité sur une gamme de composition environ égale à [25at.% - 65at.%] à 550°C.

## Conclusion du Chapitre 3

Nous avons étudié trois nuances d'alliages de Fe-Ni proches de la composition des INVAR, contenant respectivement 30, 40 et 50 at.% de Ni. Afin d'étudier les différents régimes de redistribution des DP, nous avons réalisé des irradiations dans trois conditions de flux, de température, et de dose. Nous avons ajouté un paramètre crucial, en général non pris en compte dans la littérature, les effets d'épaisseurs, en analysant de façon systématique les zones minces ( $\approx 50-200$  nm) et les zones massives des échantillons irradiés. Nous avons analysé la microstructure et les différents défauts formés sous

irradiation comme les boucles de dislocation, par imagerie MET, STEM/BF, MET/HR, et les hétérogénéités de composition à leur voisinage par SAT et/ou STEM/EDS. Grâce aux différentes conditions d'irradiation et d'épaisseur, nous avons mis en évidence différents régimes cinétiques de redistribution des DP's et des éléments d'alliage. Chacun d'entre eux a ensuite été analysé au moyen d'outils de modélisation ainsi que de simulations d'irradiation (dynamique d'amas).

Dans la majorité des cas, l'irradiation conduit à la formation de boucles de dislocation, enrichies en nickel par un mécanisme de SII, dont l'amplitude est proportionnelle à la composition nominale des alliages et varie peu entre les différentes conditions d'irradiation. Le modèle théorique de la SII d'après Huang *et al* [47] nous a permis d'interpréter l'invariance de la SII du Ni sur les puits de DP's en fonction du flux d'irradiation, de la température ou de la dose dans un régime cinétique dominé par l'élimination des DP's sur les puits.

Dans l'alliage Fe-30Ni irradié à  $T=550^{\circ}\text{C}$  et à la dose d'environ 0,2 dpa, nous avons observé la formation de précipités en condition thermique, alors que le diagramme de phase prévoit un état d'équilibre monophasé. Sous irradiation, les précipités demeurent et leur teneur en nickel mesurée par SAT est de 62 at.%, une teneur proche de la composition métastable prévue par le diagramme de phase Fe-Ni contraint par une sursaturation d'auto-interstitiels.

Dans les zones minces de la nuance Fe-40Ni à  $T=440^{\circ}\text{C}$  et pour une dose d'irradiation de 25 dpa, nous avons observé la formation de précipités ordonnés contenant 80 at.% de Ni, répartis périodiquement dans une matrice contenant environ 24 at.% de Ni. La phase de ces précipités n'existe pas dans le diagramme de phase Fe-Ni [123,125]. La matrice est une solution solide austénitique homogène qui correspondrait à la phase sur le diagramme de phase Fe-Ni contraint par les DP's (Figure 1.15, p39). Nous avons montré à l'aide d'un modèle de décomposition spinodale semi-cohérente que la précipitation a vraisemblablement eu lieu en deux étapes : une première étape de décomposition selon une cinétique de type spinodale, en deux solutions solides de composition différentes, et une seconde étape plus proche d'une cinétique de type germination croissance des précipités ordonnés, au sein même des zones enrichies en Ni. À la température d'étude, il n'y a aucune force motrice thermodynamique et seule la force motrice engendrée par une sursaturation d'interstitiels suffisante couplée à un désaccord de volume entre les phases, permet d'expliquer la formation de phases métastables denses. Dans les zones épaisses du même échantillon, où le profil de dommage varie entre 25 et 100 dpa avec la profondeur, on observe des fluctuations de composition chimique d'environ 10 at.% et de période de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ , soit la distance moyenne entre les boucles de dislocations enrichies en Ni.

D'après des simulations par dynamique d'amas, dans les conditions d'irradiations étudiées, les surfaces ont un effet déterminant sur les premières étapes de formation des boucles de dislocation et sur la concentration des DP's mobiles, susceptibles de participer à un mécanisme de précipitation homogène induite par l'irradiation. Pour que la décomposition spinodale induite par l'irradiation ait lieu, il faut une sursaturation d'auto-interstitiels suffisante et une compétition avec la cinétique de formation des boucles de dislocation, qui soit en faveur de la décomposition. La dynamique d'amas démontre que la décomposition ne peut avoir lieu que dans les zones minces, à  $T=440^{\circ}\text{C}$ , à un flux de l'ordre de  $10^{-3}$  dpa/s et à une dose au moins égale à 25 dpa. Quand la décomposition a lieu, la germination et surtout la croissance des boucles est ralentie. La microstructure finale contient une importante densité de boucles de l'ordre de  $10^{21} \text{ m}^{-3}$ , mais dont le diamètre est plus faible que celui des boucles formées dans des alliages similaires, irradiés à  $T=330^{\circ}\text{C}$  ou  $T=550^{\circ}\text{C}$  à des flux inférieurs à  $10^{-3}$  dpa/s et à des doses inférieures à 1 dpa. Dans les zones épaisses, la formation des boucles est trop rapide pour que les fluctuations de composition puissent croître. Seules les fluctuations de périodes inférieures à la distance moyenne entre les boucles peuvent croître. Ainsi la microstructure des boucles agit comme un filtre passe-bas sur les fluctuations de la décomposition spinodale. Les fluctuations de composition de Ni observées correspondent vraisemblablement aux enrichissements en nickel des boucles et des lignes de dislocation, qui résultent d'un mécanisme de SII.

Grâce aux résultats expérimentaux d'une part et aux outils de modélisation et de simulation d'autre part, nous avons pu alors définir 5 règles permettant d'interpréter individuellement toutes les microstructures formées dans les différentes zones d'épaisseurs et dans les différentes conditions d'irradiation.

# Chapitre 4 Précipitation sous irradiation dans le Fe-MnNiSi dilué

L'objectif de ce chapitre est de déterminer le mécanisme de formation des amas enrichis en soluté dans les alliages modèles en acier de cuve ferritique Fe-MnNiSi.

Dans un premier temps, les deux alliages A2 et A3 sont analysés avant irradiation par MET et SAT afin de déterminer l'état initial de leur microstructure.

Nous analysons dans un second temps la microstructure des alliages irradiés à une dose identique, à des températures de 400°C et 250°C, afin de déterminer la nature des défauts formés, les hétérogénéités de composition et la structure cristallographique des amas de solutés et des phases secondaires. Nous effectuons cette étude en corrélant des analyses de MET, STEM-HR, DRX synchrotron et SAT.

Dans un troisième temps, après avoir identifié les phases secondaires, nous évaluons leur stabilité. Pour ce faire, nous comparons d'une part nos résultats expérimentaux avec les données thermodynamiques disponibles dans la littérature, et d'autre part, nous effectuons des recuits à 400°C sur les échantillons irradiés à 400°C. Nous proposons également une méthode pour prendre en compte la teneur en fer contenue dans les précipités afin d'évaluer leur stabilité.

## 4.1 Analyse avant irradiation

Nous analysons les microstructures et les compositions chimiques des alliages A2 et A3 sous forme de lames minces électro-polies et de pointes de SAT, afin de contrôler leur microstructure avant irradiation que nous considérons comme état de référence.

L'observation par MET confirme que les échantillons sont de structure CC dans tous les grains des zones minces analysées. Les deux populations de grains observés par MEB (paragraphe 2.1.2 p 58) sont présentes : des grains de plusieurs centaines de microns, et des grains de quelques microns regroupés dans des zones de plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$  (Figure 4.1 a)). Cette microstructure est aussi bien obtenue dans la nuance A2 que dans la nuance A3 (Figure 4.1 b)-e)). Les deux nuances d'alliage comportent des lignes de dislocations dans les deux populations de grains, mais leur densité est supérieure d'environ un ordre de grandeur dans les grains de petite taille. Nous analysons donc préférentiellement les grains de plus grande taille, dans lesquels la probabilité d'interaction des défauts d'irradiation avec les lignes de dislocation est la plus faible.

Les résultats des analyses de SAT des nuances d'alliage A2 et A3 sont représentées sur la Figure 4.2. La concentration de Ni est obtenue après déconvolution des pics 58 et 29 du spectre de masse, en utilisant l'abondance naturelle des isotopes du Ni (§ 2.2.3.2.2, p 78). Ces concentrations sont comparées aux concentrations nominales des alliages (§2.1.2.2, p59). Etant donné les artefacts du laser constatés dans l'analyse du Fe-Ni concentré, les analyses en mode électriques sont également effectuées à titre de comparaison. Les teneurs en Mn et Si sont conformes aux concentrations nominales des alliages A2 et A3, mais la teneur en Ni ne l'est pas. Sa concentration mesurée est supérieure dans l'alliage A2 et présente un écart d'environ 0,2 at.% selon le mode d'analyse, par rapport à la concentration nominale de l'alliage A3. Les erreurs de quantification du Ni peuvent avoir plusieurs origines :

- La déconvolution du Ni et du Fe : La concentration de Ni des pics 58 et 29 est déduite des pics 30 et 60. Si le nombre d'ions détecté dans les pics 30 et 60 est faible, alors l'erreur de quantification est propagée au calcul de la concentration de Ni des pics 29 et 58.
- La sous-estimation du Ni en mode laser : La sous-estimation de la concentration de Ni en mode laser, déjà observée pour les alliages non irradiés du chapitre précédent pourraient expliquer l'écart de 0,2% constaté dans l'alliage A3. Cela ne permet pas en revanche d'expliquer la concentration supérieure mesurée dans l'alliage A2.

- Les différences des volumes analysés : Les volumes analysés par SAT sont de l'ordre de  $10^{-4} \mu\text{m}^3$  (§3.2.1.2.2, p 109) tandis que le volume analysé par MEB-EDS est de l'ordre du  $\mu\text{m}^3$ . Les erreurs de mesure de 0.2% peuvent donc s'expliquer par ces importantes différences entraînant des erreurs d'échantillonnage statistique.

Notons que la faible convolution du Si avec les pics du Ni et du fer à 28 Da, indique que les ions Si analysés sont en majorité des ions de charge 2+, détectés à 14, 14.5 et 15 Da sur le spectre de masse. Ces pics ne sont convolués avec aucun autre soluté de l'alliage. De même, aucune convolution du Mn avec les autres espèces n'est rencontrée. Les écarts de concentrations mesurés sur le Ni sont donc vraisemblablement la conséquence de la méthode de déconvolution du fer et du Ni. Dans la suite de cette étude, les concentrations par SAT seront donc données avec une précision de 1 chiffre après la virgule.

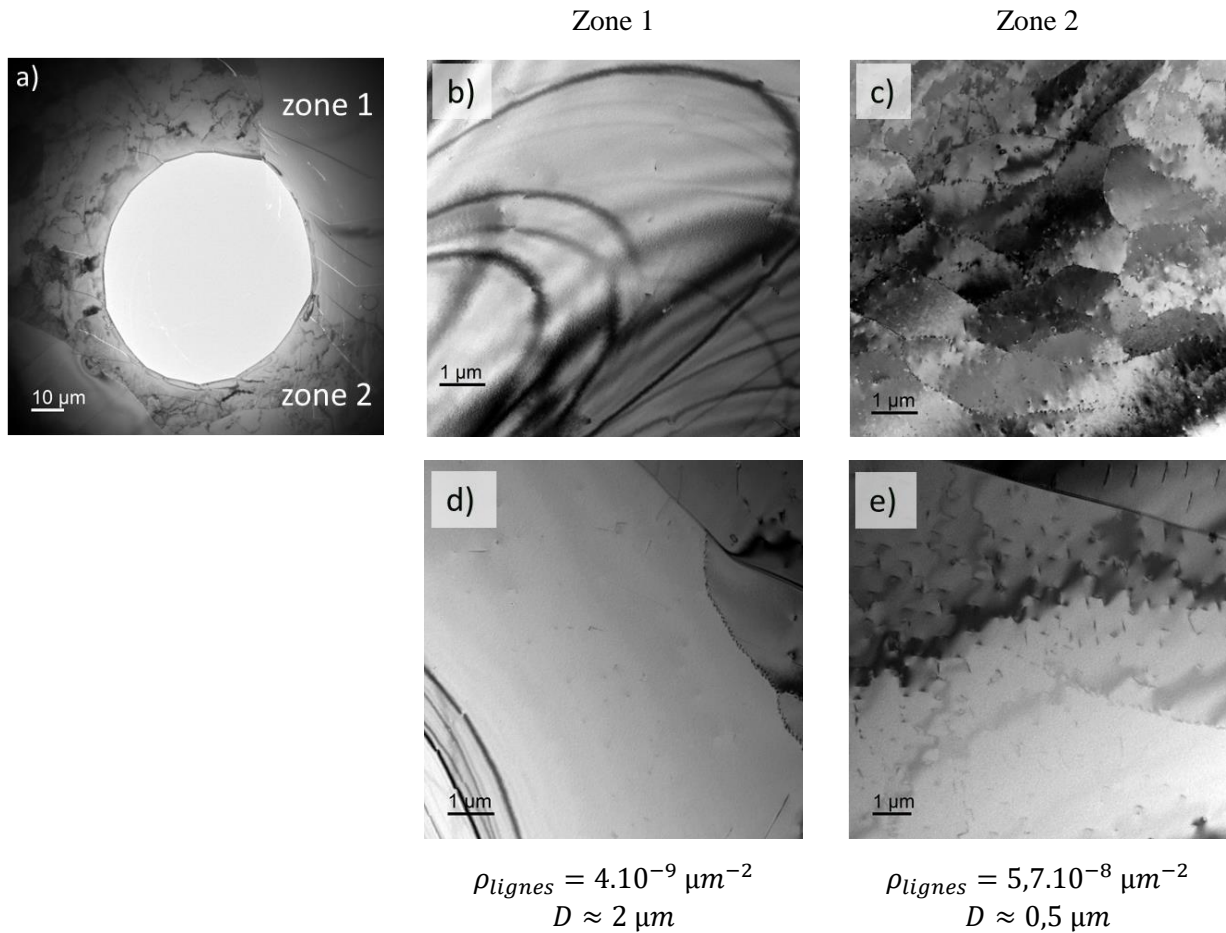
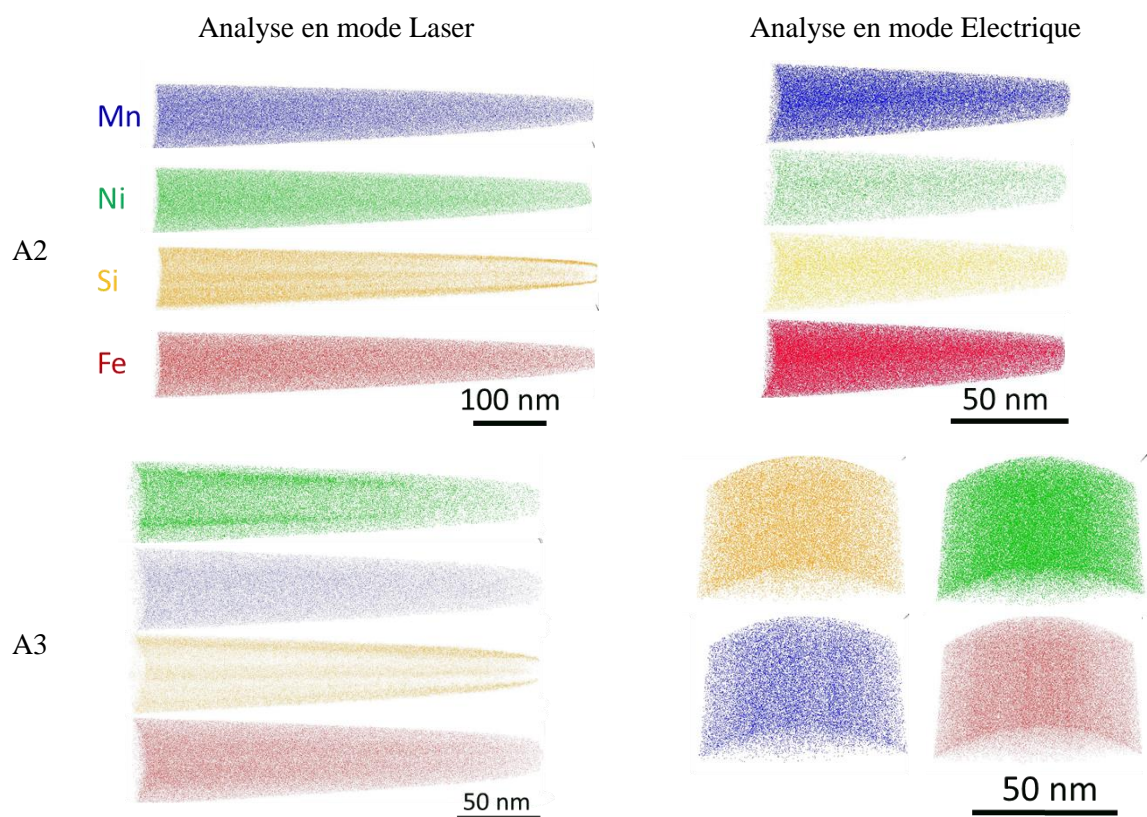


Figure 4.1 Images MET de la microstructure des alliages A2 et A3 avant irradiation. a) Image à faible grandissement sur laquelle les deux populations de grains sont visibles : les grains de plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$  et les zones regroupant les grains de plusieurs  $\mu\text{m}$ . Les images à plus fort grandissement b) et c), et d) et e), correspondent aux zones 1 et 2 respectivement dans l'alliage A3 et A2. Dans chacune des zones, la densité de lignes de dislocations  $\rho_{\text{ligne}}$  et la distance moyenne entre deux dislocations  $D = 2/\sqrt{\pi\rho_{\text{ligne}}}$  [44], sont estimées à partir des clichés de MET.



Concentration ( at.%)		Mn	Ni	Si	$\pm 2\sigma$	Fe
	Nominale*	[1,36 – 1,6]	[0,77 – 0,8]	[0,42 – 0,5]	//	Bal.
A2	Mode Electrique**	1,4	<b>1,2</b>	0,5	<0,1	Bal.
	Mode Laser**	1,5	<b>1</b>	0,5	<0,1	Bal.
	Nominale*	[0,58 – 0,7 ]	[1,60 – 1,8]	[0,72 – 0,8]	//	Bal.
A3	Mode Electrique**	0,6	<b>2,0</b>	0,8	<0,1	Bal.
	Mode Laser**	0,6	<b>1,5</b>	0,8	<0,1	Bal.

Figure 4.2 Volume de pointes SAT analysées en mode laser et en mode électrique dans la nuance d'alliage A2 non irradiées. Les concentrations en Ni, Mn, Si sont ensuite reportées et comparées aux concentrations nominales.

\* Les compositions nominales correspondent à la gamme de concentration déterminée lors des contrôles post fabrication, par le laboratoire Filab, et par MEB-EDS à l'EMSE. Ces analyses sont détaillées au paragraphe 2.1.2.2, p59.

\*\* Les compositions déterminées par MED-EDS et SAT sont arrondies à 1 chiffre après la virgule.

## 4.2 Caractérisation de la microstructure sous irradiation des alliages Fe-MnNiSi

L'objectif de ce paragraphe est de déterminer la nature, la composition chimique et la structure cristallographique des amas de solutés ainsi que des phases secondaires formées sous irradiation, dans les deux alliages modèles de Fe-MnNiSi A2 et A3.

Pour atteindre notre objectif, nous effectuons une analyse corrélative des défauts et des phases secondaires par MET, STEM-HR, DRX Synchrotron et SAT. Ces analyses seront dans un premier temps détaillées pour la condition d'irradiation à 400°C, puis à 250°C dans un second temps.

Les irradiations sont effectuées avec des ions fer ayant une énergie de 22,5MeV, à un flux de  $7,8 \times 10^{10} \text{ ions.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , ce qui correspond à un taux de dommage de  $5,95 \times 10^{-5} \text{ dpa.s}^{-1}$  à la profondeur de 3  $\mu\text{m}$ . Le profil de dommage et le profil d'implantation des ions sont représentés sur la Figure 4.3.

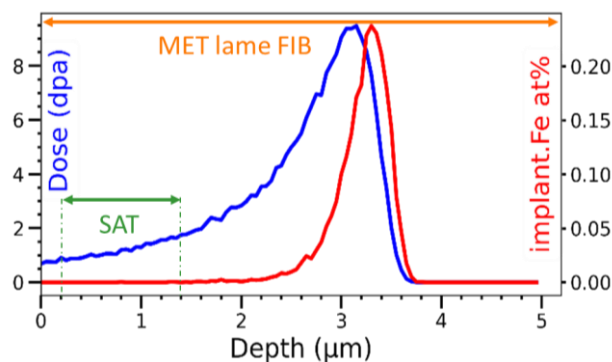


Figure 4.3 Courbes d'évolution de la dose et de la fraction atomique d'ions implantés en fonction de la profondeur dans les alliages A2 et A3. Le taux de dommage est calculé selon l'approche en collision binaire de Norgett, Robinson et Torrens (NRT) [193] avec le logiciel Iradina (mode Quick-calculation).

### 4.2.1 Irradiation à 400°C

Nous analysons dans un premier temps la microstructure des échantillons irradiés par MET, puis nous analysons la composition chimique des défauts d'irradiation par SAT.

#### 4.2.1.1 Analyse de la microstructure irradiée

- A2

Nous analysons la microstructure d'un échantillon prélevé dans l'alliage A2 par MET et STEM en champ clair (BF). Des boucles de dislocations ainsi que des défauts d'apparence sphériques sont présents dans l'intégralité de la zone irradiée. En observant ces défauts en sous-focalisation et en sur-focalisation, leur contraste passe du blanc au noir, ce qui est caractéristique d'un contraste de Fresnel de cavités [50]. Nous analysons donc ces défauts en mode STEM-HAADF, ce mode d'imagerie étant sensible au numéro atomique moyen des zones analysées [50]. Tous les défauts visibles ont un contraste sombre, ce qui signifie qu'ils ont un numéro atomique moyen plus faible que celui de la matrice. Ces images sont reportées sur la Figure 4.4 et la Figure 4.5.



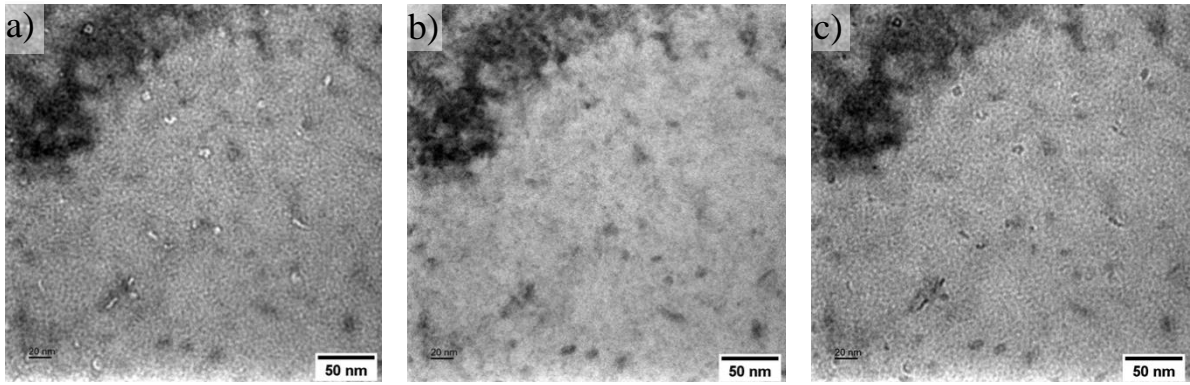


Figure 4.4 Images de la microstructure irradiée de l'alliage A2, à environ 1  $\mu\text{m}$  de profondeur ( $\approx 1$  dpa) en MET conventionnel, a) avec une défocalisation de  $-3.5\mu\text{m}$ , b) nulle, c) et de  $+3.5\mu\text{m}$ .

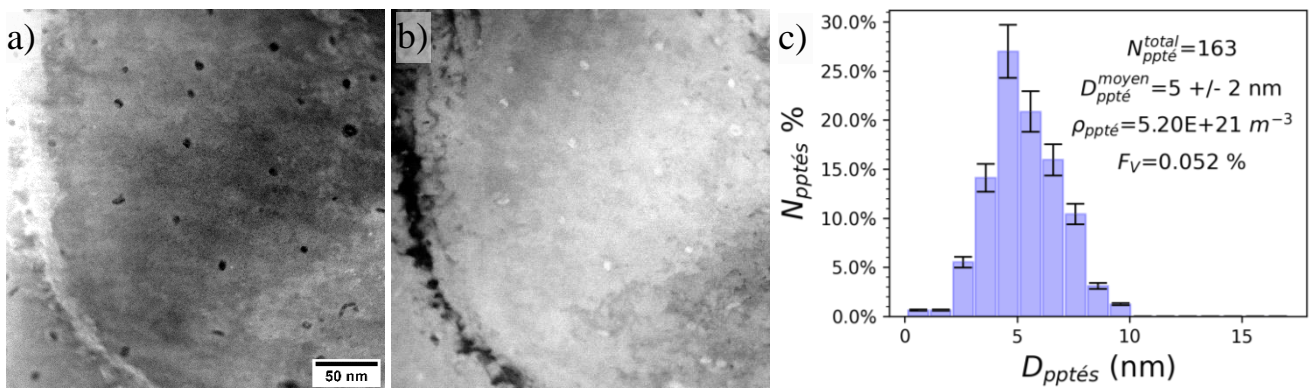


Figure 4.5 Images de la microstructure irradiée de l'alliage A2, à environ 1  $\mu\text{m}$  de profondeur ( $\approx 1$  dpa), a) en STEM-HAADF, b) en STEM-BF. Les deux images correspondent à la même zone et sont à la même échelle. c) Histogramme de la distribution en taille des précipités de faible densité de l'alliage A2.

Les analyses des défauts dans cette nuance d'alliage par MET et STEM semblent indiquer qu'ils correspondent à des cavités. Cependant, les défauts linéiques s'apparentant à des boucles de dislocation, ont le même contraste que les défauts sphériques avec les modes d'imagerie employés. La coexistence de ces deux types de défauts lacunaires est inattendue s'il s'agit uniquement de cavités, étant donné que le rapport surface/volume, est plus élevé pour une forme allongée que pour une forme sphérique. Ces défauts pourraient alors correspondre à des précipités d'une phase de faible densité, donnant lieu à des contrastes similaires à ceux de cavités. Il est en effet mentionné dans la littérature, que le contraste MET-BF, STEM-BF et STEM-HAADF de nano-précipités de numéro atomique moyen inférieur à celui de la matrice, puissent se confondre avec celui de cavités de taille comparable [221]. Nous décidons donc à ce stade de l'étude de définir ces défauts comme des précipités moins denses que la matrice.

Ces précipités de faible densité sont présents dans toute la zone irradiée, leur densité numérique, leur diamètre moyen et leur distribution en taille sont reportés sur la Figure 4.5 c). Le calcul de la fraction volumique est détaillé au paragraphe 4.2.1.4, p179.

Les boucles de dislocation sont principalement observées au voisinage du pic de dommage ( $\approx 8$  dpa), entre 3 et 4  $\mu\text{m}$  de profondeur. Leur densité numérique plus importante à cette profondeur, peut s'expliquer par la présence du pic de dose, mais également par la sursaturation d'interstitiels qui favorise la germination des boucles, comme cela a pu être constaté dans les alliages de Fe-Ni concentrés (Figure 3.9, p97). Nous faisons donc l'hypothèse que ces boucles sont de nature interstitielle.

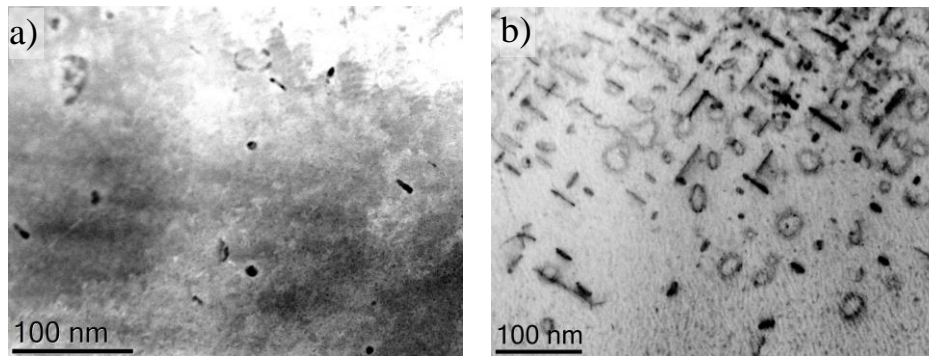


Figure 4.6 Comparaison de la microstructure de l'alliage A2 a) à  $1\mu\text{m}$  sous la surface ( $\approx 1\text{ dpa}$ ) imagée en mode STEM-HAADF et b) de la microstructure dominée par les boucles à l'endroit du pic de dommage ( $\approx 8\text{ dpa}$ ) imagée en mode STEM-BF.

- A3

Dans la nuance d'alliage A3, nous observons des boucles de dislocations ainsi que des précipités sphériques d'une phase secondaire, répartis dans l'intégralité de la zone irradiée. La présence de taches supplémentaires sur le cliché de diffraction des électrons, confirme la précipitation d'une phase secondaire (Figure 4.7).

Dans le précédent chapitre, nous avons vu que la formation d'amas de DP et la précipitation de phases secondaires pouvaient être le résultat de deux réactions d'élimination des DP distinctes, ou bien corrélées [25,85]. Afin de déterminer si les positions des précipités sont distinctes de celles des boucles de dislocation, la microstructure est imagée dans un premier temps en mode MET/WBDF avec un vecteur de diffraction  $\mathbf{g}=[0-11]$ , et dans un second temps en sélectionnant une tâche de diffraction de la phase secondaire en mode MET/DF. Ceci permet de faire diffracter les plans atomiques au voisinage des boucles (WBDF), séparément des plans de la phase secondaire (DF). Sur les images obtenues avec ces deux modes d'imagerie (Figure 4.7 a) et b)), les positions des boucles et celle des précipités sont corrélées et alignées dans des directions qui semblent dessiner un réseau. Néanmoins il n'est pas possible à cette échelle de déterminer si chaque précipité se trouve sur une ou plusieurs boucles de dislocation, ou s'ils se sont formés à leur voisinage.

Nous distinguons sur la Figure 4.7 b) et c) deux familles de précipités : des précipités sphériques et des précipités apparaissant sous la forme de *sandwich*, dont les parties externes ont un contraste identique à celui des précipités sphériques. La densité numérique, le rayon moyen des précipités et des boucles sont reportées sur la Figure 4.7 c) et d). La fraction volumique des précipités  $y$  est également renseignée.

Nous effectuons ensuite des images en haute résolution (STEM-HR) pour déterminer la structure cristallographique des phases formées. Sur le cliché reporté sur la Figure 4.8, les plans atomiques (0-11) et (200) de la matrice CC, ainsi que les plans d'un précipité sphérique sont visibles. En effectuant une transformée de Fourier (FFT) sur la zone du précipité, nous observons une figure de diffraction caractéristique d'une structure CFC orientée en axe de zone  $\{011\}$ .

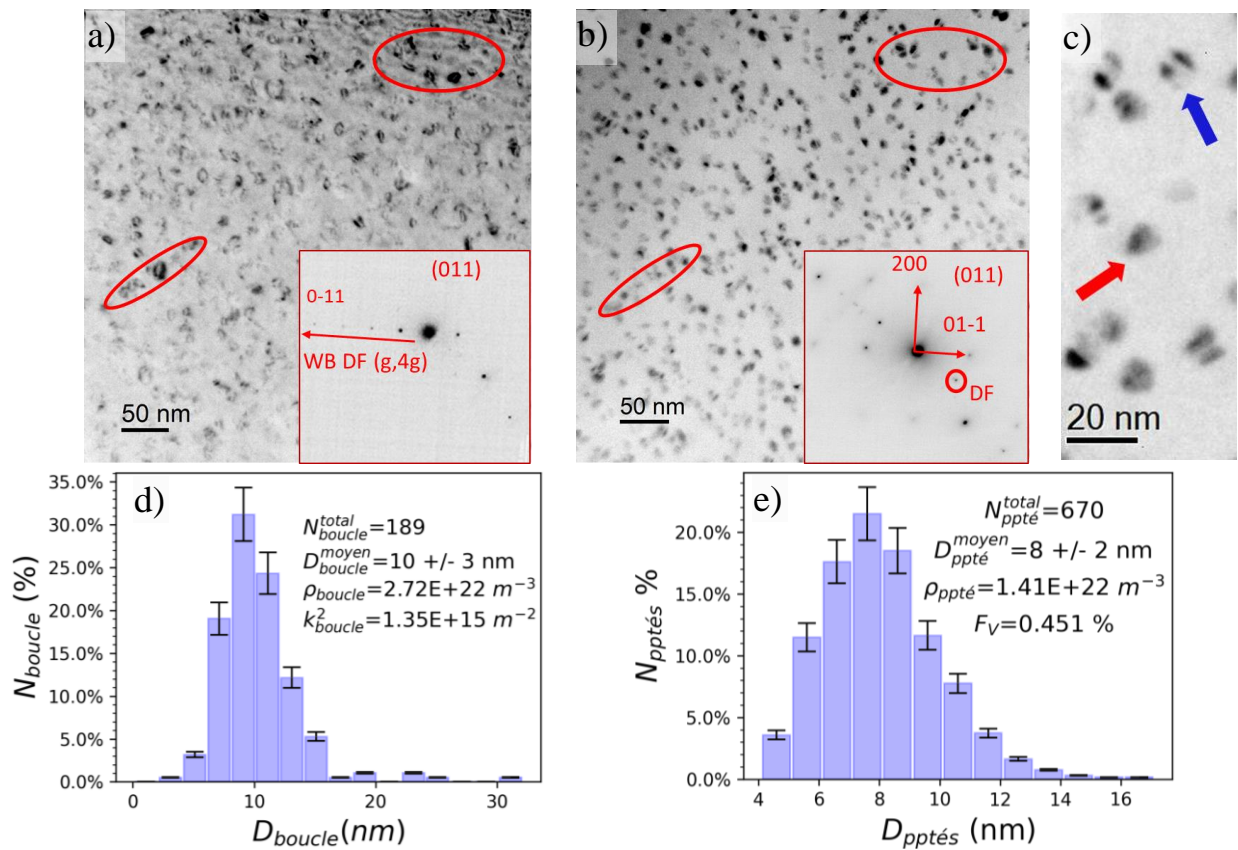


Figure 4.7 Microstructure irradiée située entre 1 et 2  $\mu\text{m}$  de profondeur (1,8 – 3,5 dpa) a) imagée en mode MET/WBDF (inversé)  $\mathbf{g}=[0-11](g,4g)$ , b) en mode MET/DF (inversé), en sélectionnant la réflexion supplémentaire entourée en rouge sur la figure de diffraction. Les zones entourées en rouge illustrent la disposition des boucles et des précipités dessinant un réseau de défauts. c) Image en mode MET/DF agrandie, sur lesquels les deux types de précipités sont présents : sphérique (flèche rouge) et sandwich (flèche bleue); d) la distribution en taille des boucles et e) la distribution en taille des précipités sphériques et sandwich confondus.

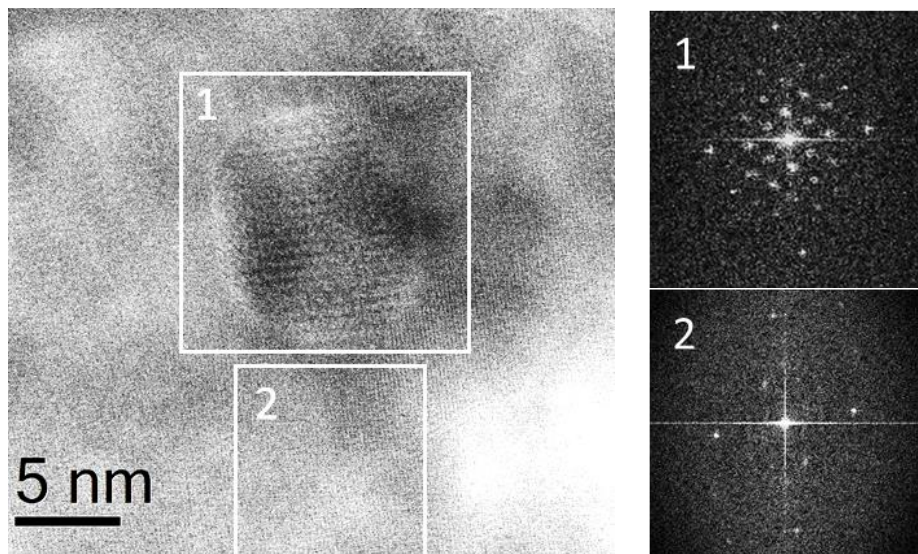


Figure 4.8 Image d'un précipité en imagerie STEM-BF Haute Résolution, et des traitements FFT de la zone de précipité (1) et de la zone de matrice (2). La zone est située à 1,20 $\mu\text{m}$  de profondeur ( $\approx 1,8$  dpa)

Notons que les taches du précipité sont plus rapprochées de la tâche centrale que celles de la matrice. Cela signifie que la phase secondaire est une phase ordonnée ou bien une phase ayant un paramètre de maille plus grand que la matrice. Dans les alliages modèles des aciers de cuve irradiés, ce sont les phases G et  $\Gamma$ 2-C15, qui sont le plus souvent mentionnées dans la littérature [36,172,173,175,177,188] (§1.3, p 40). Or, ces deux phases ont des structures CFC. Nous superposons donc la figure de diffraction simulée du fer CC, successivement avec celle des phases G et  $\Gamma$ -C15.

Le cliché de diffraction obtenu par FFT et la superposition de la diffraction du fer CC avec la phase G présentés sur la Figure 4.9 a) et b). Ces deux clichés montrent que le précipité imagé en haute résolution a la même structure et le même ordre à longue distance que la phase G orientée en axe de zone (011). Sa relation d'orientation avec la matrice est la suivante :

$$(011)_{CC} // (011)_G ; [100]_{CC} // [100]_G$$

Il s'agit d'une orientation dite cube-à-cube [149,155]. La relation entre leur paramètre de maille respectif vérifie :

$$4a_{Fe} \approx a_G.$$

Ces résultats sont en bon accord avec les analyses des phases G formées dans les aciers DSS [149,155] (§1.3.3, p 45) et les études théoriques et expérimentales de la phase G [127,129,131,168].

Les interfaces du précipité de phase G sont visibles en axe de zone (011). Elles sont facettées et orientées selon les directions  $\langle 011 \rangle$ ,  $\langle 200 \rangle$  et  $\langle 112 \rangle$ . En utilisant le rapport des tailles de ces interfaces, nous déterminons d'après la reconstruction de Wulff [68] que les énergies d'interfaces sont décroissantes dans l'ordre suivant :  $\gamma_{211} > \gamma_{200} > \gamma_{110}$ . Plusieurs précipités de structure et d'orientation identiques ont été observés à 1,20  $\mu\text{m}$  et 2,8  $\mu\text{m}$  de profondeur, et sont donc formés aussi bien à 1,8 dpa qu'à 8,2 dpa.

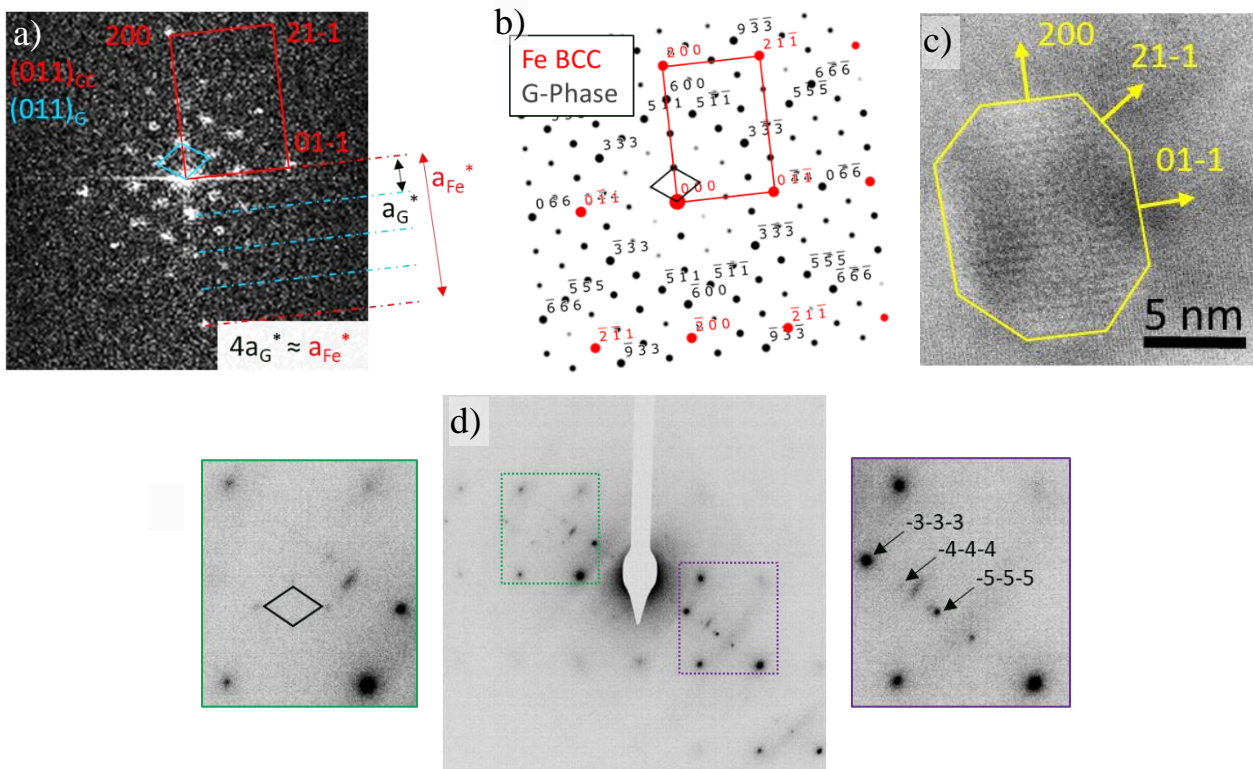


Figure 4.9 a) Figure de diffraction obtenue par FFT sur le précipité de phase G ; b) Superposition des simulations de diffraction électronique de la matrice et de la phase G et c) avec la phase  $\Gamma$ 2-C15  $\text{Mn}_2\text{Ni}_3\text{Si}$  ; d) Indexation des réflexions supplémentaires formées sur le cliché de diffraction correspondant à l'image de la Figure 4.7 b).

En superposant cette fois le cliché de diffraction de la phase G, avec le cliché de diffraction obtenu par MET en axe de zone (011) (Figure 4.7b)), nous voyons que la réflexion sélectionnée pour effectuer

l'image en mode DF, a pour indice  $(-3-3-3)_G$  (Figure 4.9 d)). Par conséquent, tous les précipités sphériques ainsi que les parties externes des précipités *sandwich* imagés, ont la structure et l'ordre à longue distance de la phase G. En revanche, les parties internes des précipités *sandwich* ayant le même contraste que la matrice, elles peuvent correspondre :

- (i) à des zones de matrice, ce qui le cas échéant infirmerait l'existence de précipités de morphologie *sandwich*,
- (ii) à un variant de la phase G invisible en axe de zone (011),
- (iii) ou bien à une troisième phase.

La présence d'une tache diffuse entre les taches d'indice  $-(444)$  et  $-(555)$  de la phase G est ici considérée comme un artefact. À ce stade de l'étude, nous ne privilégions aucune de ces trois hypothèses.

Les taches de diffraction d'indice  $(800)$  et  $(0-44)$  de la phase G apparaissent comme étant congruentes avec les taches  $(200)$  et  $(0-11)$  de la matrice. Cependant, nous observons des franges de Moiré sur certains précipités imagés en mode STEM-BF (Figure 4.10). Dans les alliages ferrito-martensitiques, des franges de moiré ont également été observées sur des précipité de phase G [139,144]. Ces contrastes peuvent être dus à un désaccord de paramètre de maille [127,128,149] ou à des désalignement entre des plans de la matrice et du précipité. Ceux-ci ont notamment été caractérisés sur les précipités de phase G formés dans les aciers DSS [155].

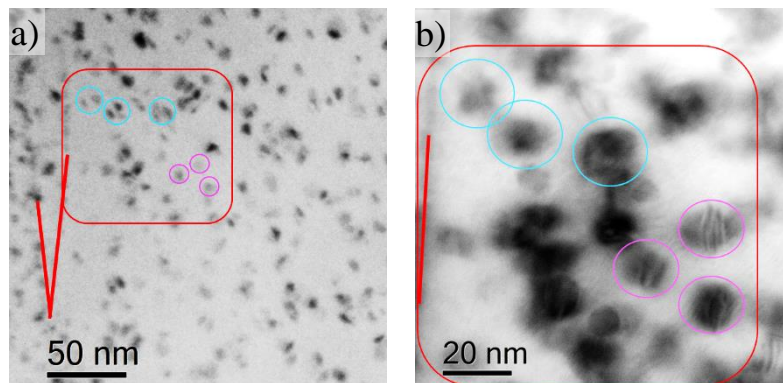


Figure 4.10 Comparaison du contraste des précipités sphériques et *sandwich* situés entre 1 et 2  $\mu\text{m}$  de profondeur (1,8 – 3,5 dpa) a) en mode MET/DF dans les mêmes conditions de diffraction que l'image Figure 4.7b) et b) en mode STEM/BF en axe de zone (011). La même zone est imagée et repérée avec les marques rouges. Les précipités *sandwich* visibles sur l'image a) sont entourés en bleu, et les précipités sur lesquels les franges de Moiré sont visibles sur l'image b) sont entourés en rose.

#### Conclusion du 4.2.1.1

Finalement, les analyses par les différents modes d'imagerie du MET, nous ont permis de visualiser les différents types de défauts formés sous irradiation dans les deux nuances d'alliage A2 et A3 et à déterminer la structure cristallographique des précipités dans l'alliage A3. Ils ont la même structure et l'ordre à longue distance de la phase G- $\text{Ni}_{16}\text{Mn}_6\text{Si}_7$ . Cependant, un certain nombre de questions subsistent, notamment sur la nature des parties internes des précipités *sandwich*, ou encore sur la structure de ce que nous avons désigné comme des précipités de faible densité dans l'alliage A2. Enfin, la microscopie haute résolution ne permet pas d'analyser un nombre de précipités statistiquement suffisant pour en déterminer le paramètre de maille. Pour pouvoir répondre à ces questions, nous corrélons les résultats obtenus par diffraction des électrons avec des analyses DRX Synchrotron dans le paragraphe suivant.

#### 4.2.1.2 Détermination de la structure des précipités par DRX

Nous analysons les deux nuances d'alliages A2 et A3 par DRX au Synchrotron Soleil. Cette technique en particulier avec l'apport d'une source synchrotron permet d'obtenir une meilleure

statistique sur le nombre de précipités analysés et d’obtenir des valeurs de paramètre de maille plus précis qu’avec la diffraction des électrons.

Le choix des conditions d’analyse sur la ligne CRISTAL de SOLEIL, des paramètres d’acquisition et le traitement des données sont détaillés au Chapitre 2 (§ 2.2.4, p84). Nous reportons sur la Figure 4.11 a) et b) les diffractogrammes expérimentaux A3 et A2, superposés aux diffractogrammes simulés avec le logiciel CrystalDiffract. Le résultat de l’analyse Rietveld pour l’alliage A3 est reporté sur la Figure 4.12.

Les phases secondaires ayant une faible fraction volumique et une taille inférieure à 10 nm, les pics caractéristiques ont une faible intensité et sont très élargis, ils ne sont pas aussi fins que ceux de la matrice  $\alpha$  CC. Néanmoins, les pics caractéristiques de la phase G sont nettement visibles sur les deux diffractogrammes.

- Dans l’alliage A3 :

Les épaulements autour des pics de la matrice à 21° et 42° coïncident avec les pics d’indice (333), (339) de la phase G et l’épaulement autour du pic à 24° à la convolution entre les pics (135) et (006) de la phase G (Figure 4.11 a)). Le pic (044), en théorie aussi intense que le pic (333) n’est pas visible et pourrait être confondu avec le pied du pic majoritaire de la phase  $\alpha$  CC. Notons que sur les clichés de diffraction des électrons (Figure 4.9 a)), les tâches correspondant aux plans  $\{044\}_G$  sont congruentes avec les tâches des plans  $\{011\}_\alpha$  de la matrice. D’autre part, les tâches d’indice  $\{333\}$  sont celles ayant permis de faire l’image des précipités en mode MET/DF, et sont donc également visibles.

- Dans l’alliage A2 :

Seul l’épaulement à 21° correspondant au pic (333) est visible. Ceci peut s’expliquer par la différence de fraction volumique des précipités entre les deux alliages : elle est dix fois plus faible dans l’alliage A2 que dans l’alliage A3 d’après les estimations par MET. On peut également observer une raie de diffraction, non indexée, très fine à 36°, celle-ci correspond vraisemblablement à une réflexion parasite provenant du support de l’échantillon, en dépit des nombreuses précautions d’analyses (§ 2.2.4, p84).

Les paramètres de maille de la matrice et des précipités déterminés après affinement Rietveld sont reportés dans le Tableau 4-1.

*Tableau 4-1 Paramètres de maille des précipités de phase G et de la matrice dans les alliages A2 et A3 irradiés à 400°C. Les paramètres de maille obtenus sous irradiation dans un alliage modèle d’acier de cuve sans Cu [188] et dans un alliage  $Ni_{16}Mn_6Si_7$  de synthèse [129] sont également renseignés.*

	$a_G$ (Å)	Ecart rel. Réf. [129]	$a_{mat}$ (Å)
A2-400°C	11,2434 ± 0,0432	+0,7%	2,8691 ± 2.10 <sup>-6</sup>
A3-400°C	11,1414 ± 0,0419	-0,2%	2,87116 ± 2.10 <sup>-5</sup>
LG irradié neutrons [188]	11,268 ± 0,02	+0,9%	-
Référence (poudres) [129]	11,1674 ± 6.10 <sup>-4</sup>	-	-

Ces paramètres de maille sont en accord avec les valeurs de référence obtenues par analyse d’un échantillon macroscopique de phase G, synthétisé et analysé sous forme de poudres [129], et de précipités de phase G formés dans un alliage modèle d’acier de cuve sans Cu (LG) [188].

Les analyse par DRX Synchrotron nous ont permis d’atteindre une précision de l’ordre de 10<sup>-4</sup>Å. Celle-ci est cruciale, à la fois pour l’identification des précipités formés sous irradiation, mais également pour la détermination des mécanismes de formation. L’exploitation de ces données sera détaillée au paragraphe 4.4.1, p203.

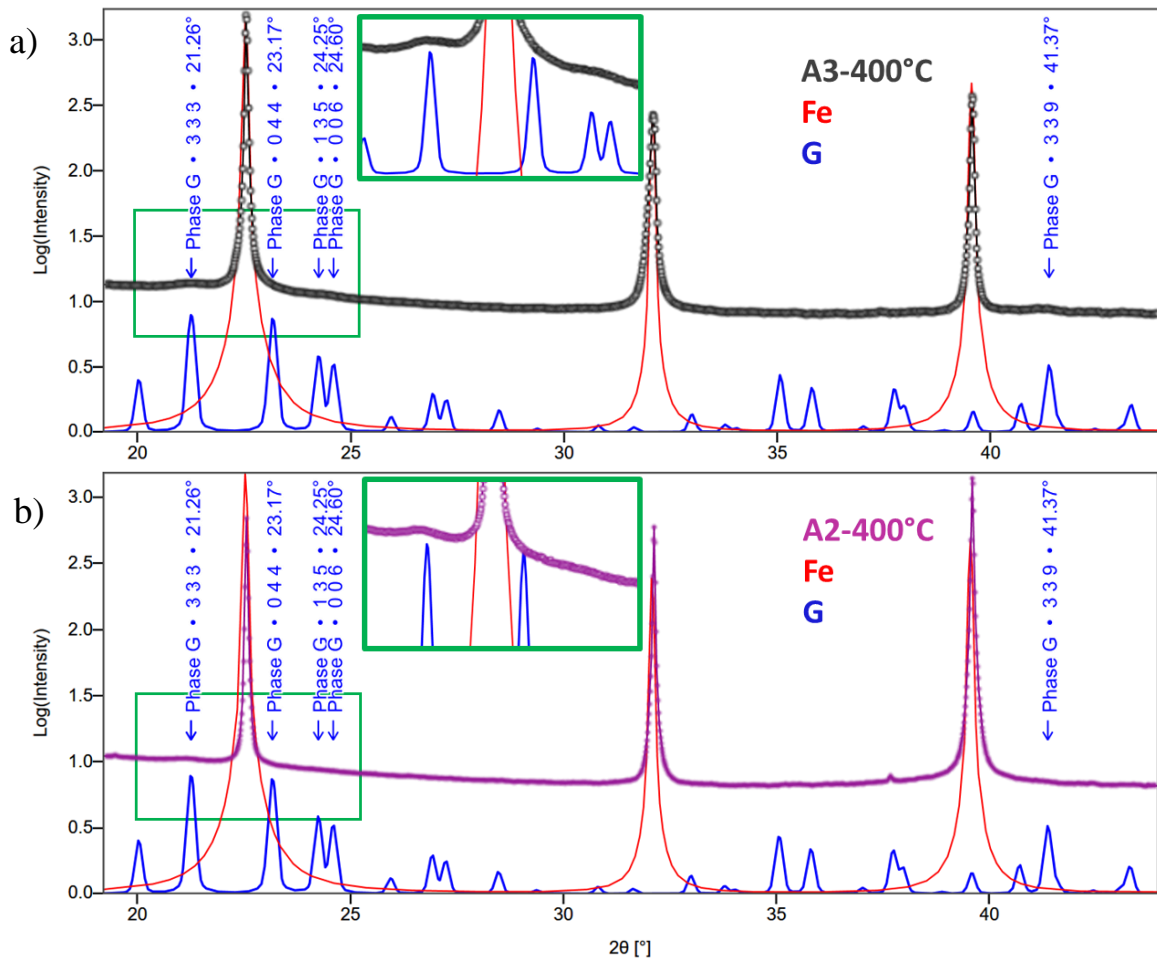


Figure 4.11 a) Diffractogramme DRX Synchrotron de l'alliage A3 irradié à 400°C (points noirs), superposé aux positions théoriques des pics de la matrice (rouge) et de la phase G (bleu) (logiciel CrystalDiffract) ; b) La même figure est tracée pour l'alliage A2 irradié à 400°C (violet). Les pics majoritaires de la phase G sont agrandis dans les encadrés verts.

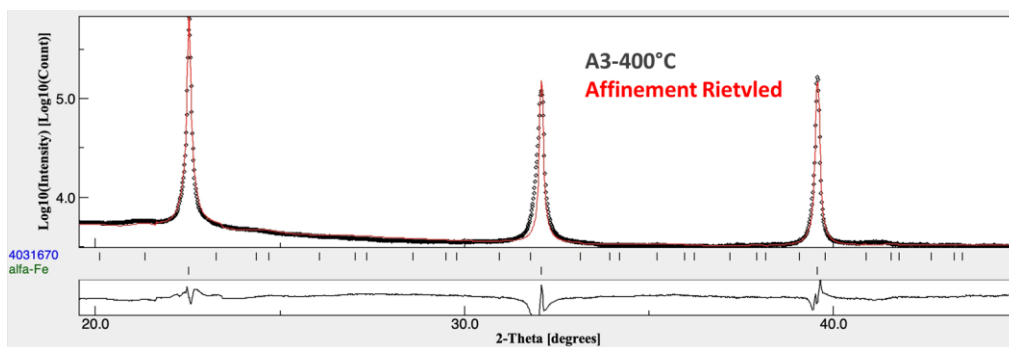


Figure 4.12 Exemple de traitement du diffractogramme de l'alliage A3 irradié à 400°C (noir) avec le logiciel MAUD. La courbe rouge est ajustée par affinement Rietveld.

### Conclusion du 4.2.1.2

Par corrélation entre les analyses MET, STEM-HR et DRX Synchrotron, nous montrons que les précipités formés dans l'alliage A3 et les précipités de faible fraction volumique formés dans l'alliage A2, ont la même structure et le même ordre à longue distance que la phase G-Ni<sub>16</sub>Mn<sub>6</sub>Si<sub>7</sub>. Leurs

paramètres de maille sont déterminés par un affinement Rietveld des diffractogrammes. Afin de poursuivre l'identification des phases formées dans ces deux alliages, nous analysons la composition chimique de ces précipités.

#### 4.2.1.3 Analyse de la redistribution des éléments d'alliages par SAT

Nous effectuons des analyses de SAT, d'une part pour quantifier les hétérogénéités de composition chimique au voisinage des phases et des défauts formés sous irradiation, et d'autre part, afin de compléter l'analyse de la nature des défauts par MET et ainsi répondre aux interrogations soulevées dans les paragraphes précédents :

- L'analyse par SAT en trois dimensions dans l'alliage A3, permettra d'affirmer ou d'infirmer l'existence des précipités *sandwich* sans rencontrer les problèmes de projections en deux dimensions des images de microscopie électronique.
- Les volumes analysés par SAT devraient permettre de visualiser l'association des boucles avec les précipités n'ayant pas pu être déterminée par MET et STEM-HR.
- Enfin, l'analyse par SAT devrait permettre de détecter des nano-précipités invisibles par MET, comme cela a pu être (§1.3.4, p 50).

Nous joignons les analyses des deux nuances A2 et A3 afin de donner une description commune des différents défauts d'irradiations analysés, et des méthodes choisies pour déterminer leur composition chimique, leur fraction atomique, et leur rayon moyen.

##### 4.2.1.3.1 Description des défauts analysés par SAT

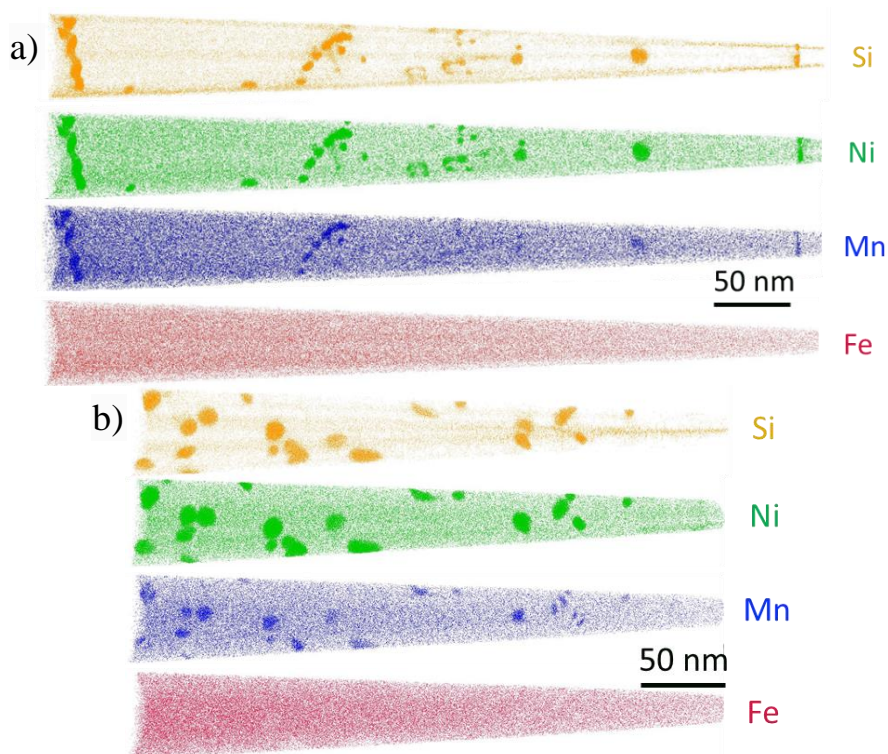


Figure 4.13 Exemple de reconstruction 3D de deux pointes de SAT prélevées dans les nuances d'alliage a) A2 et b) A3, irradiés à 400°C.



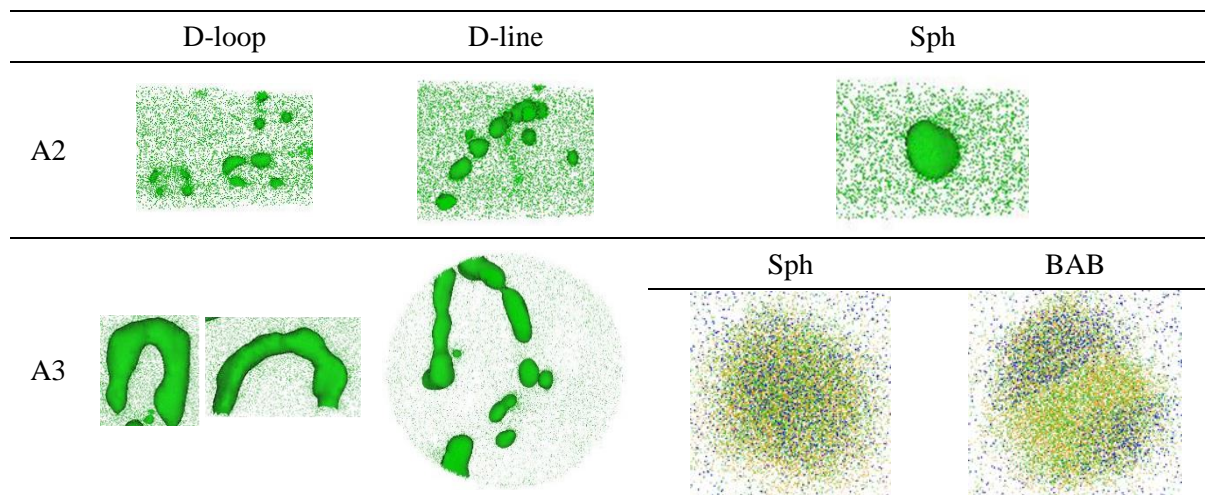
Les pointes SAT analysées sont prélevées à des profondeurs comprises entre 0,2 et 1,2  $\mu\text{m}$  sous la surface, ce qui correspond à une dose reçue d'environ 1 dpa (Figure 4.3, p167). La répartition des atomes de Si, Ni, Mn et Fe au sein de deux pointes est représentée sur la Figure 4.13.

Nous distinguons plusieurs morphologies d'amas enrichis en atomes de Mn, de Ni et de Si, ceci dans les deux nuances d'alliages. Nous les divisons en trois catégories en lien avec les défauts caractérisés par MET et STEM :

- Les enrichissements ayant une forme de tore d'environ 10 nm de diamètre, correspondent aux boucles de dislocation [163].
- Les populations d'amas sphériques alignés selon des directions distinctes ou de forme arrondies, correspondent à une population de précipités formés soit sur des lignes de dislocation [36], soit sur des boucles de plus grand diamètre, ou bien selon les directions particulières entourées en rouge sur la Figure 4.7 b). Dans un premier temps, nous considérons qu'ils sont alignés selon de lignes de dislocations. La distance entre ces amas est de l'ordre du nm.
- Les amas sphériques isolés correspondent à des précipités ou à des cavités enrichies en soluté, comme suggéré pour l'alliage A2. Les distances entre ces amas sont de l'ordre de la dizaine de nanomètres.
  - Dans l'alliage A3, les reconstruction 3D de la SAT **confirment la présence de co-précipités de géométrie *sandwich***. Contrairement aux précipités sphériques pour lesquels la répartition des atomes de soluté est centro-symétrique, la répartition des atomes de Mn dans les précipités *sandwich* n'est pas isotrope. Elle est simplement symétrique par rapport à leur plan équatorial.
  - Concernant la nuance d'alliage A2, la nature des amas peut être différenciée par SAT en raison de la modification locale du champ d'évaporation : contrairement à un précipité, une cavité enrichie en soluté serait fortement déformée après reconstruction des données, et elle contiendrait une importante quantité de fer en raison de la modification locale du champ d'évaporation (paragraphe 2.2.3.2.3, p 79) [209,257]. Dans le cas de notre étude, nous nous attendons donc à ce que l'analyse d'une cavité enrichie en soluté apparaisse comme un amas de soluté fortement enrichi en fer.

Nous désignerons par la suite les boucles de dislocation par le sigle « D-loop », les précipités se trouvant sur les lignes de dislocation par « D-line », les amas sphériques par « Sph », et les précipités sandwich par « BAB ». Afin de différencier les parties externes, du centre des précipités sandwich, ceux-ci seront désignés respectivement par « B\_in\_BAB » et « A\_in\_BAB ». La nomenclature de ces différents amas est résumée dans le Tableau 4-2.

Tableau 4-2 Illustration des différents types d'amas enrichis en atomes de Mn, Ni et Si analysés par SAT. Des surfaces d'iso-concentration  $S_{NiMnSi}=15at.\%$  sont tracées en vert, et les images sont agrandies pour augmenter leur visibilité (leur échelle est indiquée sur la Figure 2.10). Les précipités sphériques « Sph » et sandwich « BAB » dans l'alliage A3 sont représentés sans isosurfaces, afin de différencier la répartition des atomes de Mn en bleu de celle des atomes de Ni et de Si en vert et jaune respectivement.



#### 4.2.1.3.2 Composition chimique des précipités et des amas de soluté

Nous traçons des profils de concentration à travers les précipités et les amas de soluté en utilisant des cylindres de 3 nm de diamètre. Ils sont orientés dans la direction d'ionisation de la pointe (Oz), excepté pour les précipités *sandwich*, pour lesquels l'orientation des profils est imposée par la distribution des atomes de Mn. Ces conditions sur la taille et l'orientation des cylindres, permettent d'une part d'obtenir une meilleure résolution spatiale selon (Oz), et d'autre part de minimiser les effets de loupe (§2.2.3.2.3, p 79) [197,210]. Les profils de concentration obtenus sont proches d'une fonction créneau pour les précipités de taille supérieure ou égale à 5 nm, et sont plus proches d'une fonction gaussienne pour ceux dont le diamètre est inférieur à 4 nm.

Nous représentons le profil obtenu à travers un précipité sphérique et un précipité *sandwich* dans l'alliage A3 sur les Figure 4.14 a) et b). L'analyse des précipités de diamètre supérieur ou égal à 5 nm est privilégiée, afin de mesurer leur concentration à cœur, lorsqu'elle atteint une valeur plateau. Lorsqu'une concentration plateau n'est pas atteinte, notamment dans le cas des amas *D-loop* dont le diamètre ne dépasse pas 2 nm, la moyenne des trois plus grandes valeurs de l'enrichissement est considérée. Puis, la concentration moyenne de chaque soluté est calculée sur l'ensemble des pointes d'une nuance d'alliage donnée contenant ces précipités. Cette procédure est appliquée à toutes la familles de défauts et les concentrations moyennes sont reportées sur un graphique à barres (Figure 4.15).

Les intervalles d'incertitudes représentées sur les profils (Figure 4.14 a) et b)) sont calculés par l'équation (2.7) (§ 2.2.3.2.3, p 79) et correspondent à l'incertitude d'échantillonnage statistique sur le nombre d'ions compris dans les volumes cylindriques. Les tailles des volumes étant constantes, ces intervalles varient peu d'un profil à l'autre. Les intervalles d'incertitudes sur les graphiques à barres correspondent à l'écart à la concentration moyenne.

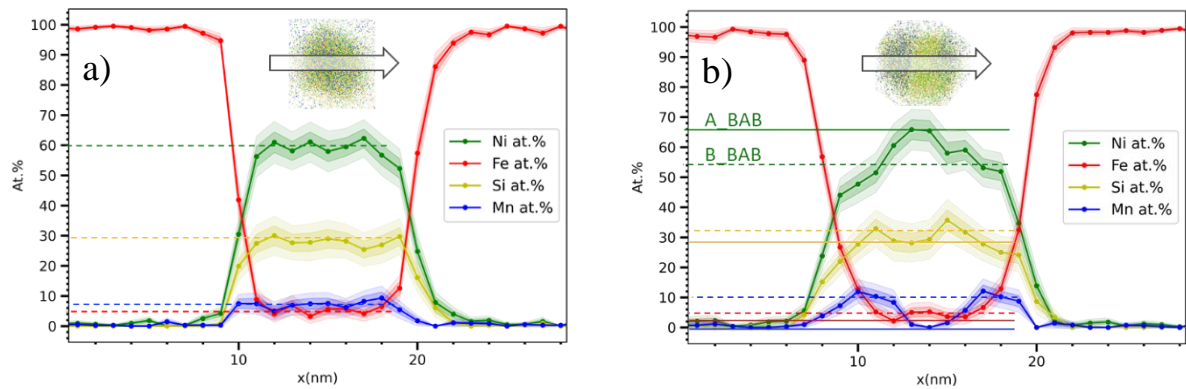


Figure 4.14 Profil de concentration tracé à travers a) un précipité sphérique et b) un précipité sandwich, analysés dans la nuance d'alliage A3. Les fractions atomiques de soluté effectives extraites des profils sont indiquées par les segments horizontaux.

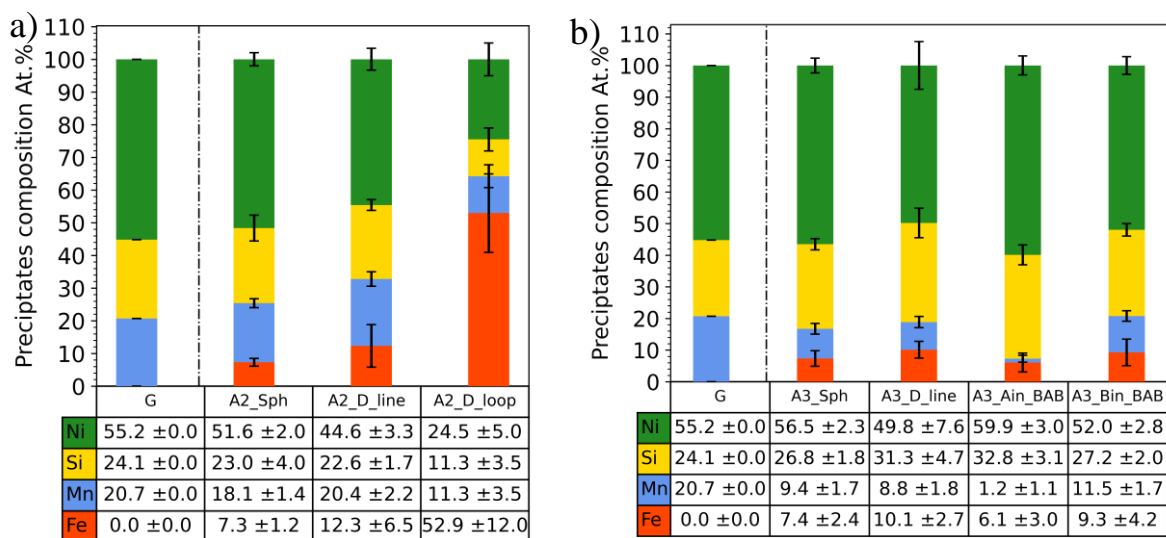


Figure 4.15 Diagramme de barres résumant les compositions moyennes mesurées dans chacun des types de défauts enrichi en soluté, a) pour la nuance A2 et b) pour la nuance A3, irradiées à la température de 400°C.

- Description des résultats

Nous savons d'après la corrélation des résultats de DRX et de MET-HR que la structure cristallographique des précipités formés dans les alliages A2 et A3 est identique à celle de la phase G. Dans une première approche, nous comparons les concentrations mesurées à la phase ordonnée G de référence, sans fer, de stœchiométrie  $\text{Ni}_{16}\text{Mn}_6\text{Si}_7$ , ou encore **Ni-55.2 Mn-20.7 Si-24.1** (§1.3.1.1, p 40). Cette phase nous permet de classer les différents types d'amas enrichis en soluté.

- Dans l'alliage A2, les précipités *Sph* et *D-line* ont une composition proche de celle de la phase G de référence. Dans le cas des amas *D-loop* de taille plus faible ( $D < 2\text{nm}$ ), les proportions de Ni, Mn et Si sont proches de la phase G, mais ils contiennent plus de 50 at.% de fer.
- Dans l'alliage A3, les précipités *Sph*, *D-line* et *B-in-BAB* contiennent environ 3 fois plus de Si que de Mn et n'ont donc pas exactement la stœchiométrie  $\text{Ni}_{16}\text{Mn}_6\text{Si}_7$ . Les précipités *A-in-BAB* pourraient correspondre à la phase  $\text{Ni}_x\text{Si}$ , (avec  $x=2$  ou 3).

Les compositions dans l'alliage A2 sont en accord avec résultats renseignés dans la littérature : les amas de solutés formés dans les aciers DSS après recuits et dans les aciers F-M irradiés sont enrichis en Ni, en Mn et en Si dans des proportions proches de celles de la phase G, et leur teneur en fer dépend de leur diamètre. Lorsqu'il est de l'ordre de 10 nm comme les précipités *Sph* et *D-line*, ils contiennent entre

0 et 10% de fer dans les DSS ([153,156,158]), et entre 10 et 30 at.% dans les F-M ([20,21,23]). Lorsque leur diamètre est inférieur à 4 nm, comme les amas *D-loop*, la teneur en fer est comprise entre 50 et 80% dans les aciers DSS, F-M et également dans les aciers de cuve.

Dans l'alliage A3, les précipités *Sph* et *A-in-BAB* ont une forme et une composition proches de celles des amas de solutés sphériques et sous forme de plaquettes analysés dans un acier austénitique irradié (Lévine *et al* [103]). Les amas sphériques sont identifiés comme des précipités de phase G, dans lesquels la teneur en Si est deux fois supérieure à celle du Mn. Les plaquettes enrichies en Ni et Si de composition de type  $Ni_{2-3}Si$  sont identifiées comme des boucles de Frank enrichies par SII. La formation des précipités *sandwich B-in-BAB* n'est pas renseignée dans la littérature, mais la germination de phase G sur des dislocation préalablement enrichies en Ni et Si par SII est mentionnée dans les alliages F-M HT9 [22]. Les précipités *sandwich* auraient alors pu se former sur des boucles initialement enrichies en Ni et en Si par SII, sur lesquelles la phase G aurait pu germer dans un second temps. D'autres auteurs indiquent que la formation de précipités de type  $Ni_{2-3}Si$  intervient en raison d'un défaut de Mn [258].

Dans les deux nuances A2 et A3, la composition en fer des précipités *D-line* est systématiquement plus élevée que celle des précipités *Sph*.

Notons qu'aucun amas de type *Sph* fortement enrichi en Fe et affecté par d'importants effet de champ n'a été détecté. Ce résultat montre que ces amas *Sph* correspondent bien à des précipités et non à des cavités enrichies, et qu'ils sont réellement enrichis en Fe.

### Conclusion du 4.2.1.3

Nous montrons par corrélation entre les analyses MET et SAT que les amas et les précipités formés dans les alliages A2 et A3 ne sont pas tous associés à des défauts de la microstructure et ils peuvent être répartis en cinq catégories : les amas *D-loop*, les précipités *D-line*, *Sph*, *A-in-BAB* et *B-in-BAB*.

Les précipités dans l'alliage A2 ont une composition proche de la phase  $G-Ni_{16}Mn_6Si_7$ . Dans l'alliage A3, les précipités *D-line*, *Sph*, et *B-in-BAB* ont des proportions en soluté proches de la phase G mais ils sont moins enrichis en Mn que les précipités de l'alliage A2. Ces précipités ont une fraction en Si plus proche de la phase G que des autres MNSPs connus ( $\Gamma 2 - C15 : Ni_2Mn_3Si$  [171,187], B2 :  $MnNi$  [172]). Par corrélation avec les résultats des paragraphes précédents, 4.2.1.1 et 4.2.1.2, nous faisons l'hypothèse qu'il s'agit de précipités ayant la même structure ordonnée que la phase G. La composition des précipités *A-in-BAB* est proche de celle d'une phase  $Ni_xSi$  avec  $x=2$  ou 3. Les amas *D-loop* contiennent environ 50 at.% de Fe et pourraient correspondre à des enrichissements par SII et seraient à un stade moins avancé de la précipitation.

Nous déterminons désormais la fraction volumique des précipités afin de pouvoir suivre leur évolution en fonction de la température d'irradiation.

### 4.2.1.4 Détermination des fractions atomiques de précipités

Nous proposons trois méthodes différentes pour estimer la fraction atomique des amas de soluté. La première s'appuie sur un bilan de matière des atomes de soluté répartis entre les amas et la matrice, la deuxième méthode s'appuie sur une identification de la position des interfaces précipité/matrice dans les reconstructions 3D de SAT. Enfin la troisième matrice consiste à calculer la fraction volumique des précipités à partir de leur taille et de leur densité numérique estimée par MET.

#### 4.2.1.4.1 Méthode 1 : Bilan de matière sur les atomes de soluté

Nous faisons l'hypothèse que tous les amas de soluté enrichis ont une même composition. Nous pouvons ainsi déterminer la fraction atomique,  $f_p$ , des amas enrichis, à partir du bilan de matière ci-dessous :

$$f_P C_X^P + (1 - f_P) C_X^{mat} = C_X^{nom}. \quad (4.1)$$

où  $C_X^P$  ( $X = Ni, Si, Mn$ ) et  $C_X^{mat}$ , sont les fractions atomique de soluté X respectivement dans le précipité et la matrice, et  $C_X^{nom}$  la fraction nominale des atomes X. La fraction atomique  $f_P$  est donc donnée par la formule suivante :

$$f_P = \frac{(C_X^{nom} - C_X^{mat})}{(C_X^P - C_X^{mat})}. \quad (4.2)$$

- Calcul de  $C_X^{nom}$

Les compositions nominales des alliages pouvant varier d'un volume de pointe de SAT à l'autre, nous choisissons de fixer la valeur de  $C_X^{nom}$  à la concentration totale de la pointe dans laquelle  $f_P$  est calculée. Ce traitement permet de s'affranchir de l'effet des fluctuations de compositions locales, comme cela est préconisé dans la littérature [171,224]. La concentration  $C_X^{nom}$  correspond donc au nombre d'ions de soluté X divisé par le nombre total d'ions détectés dans une pointe de SAT. Les valeurs mesurées sont reportées dans le Tableau 4-3.

- Calcul de  $C_X^{mat}$

Pour connaître la composition de la matrice  $C_X^{mat}$ , nous délimitons des volumes contenant les précipités, que nous soustrayons au volume total de la pointe dans laquelle ils se trouvent. Puis nous mesurons la fraction atomique en soluté X sur les atomes restants. Pour délimiter ces volumes, nous utilisons des surfaces d'iso-concentration  $S_{NiMnSi}$  et nous choisissons un seuil de concentration permettant de réduire les deux risques suivants :

- Si le seuil de concentration est trop élevé, nous comptabilisons des atomes de soluté des précipités, et la concentration dans la matrice est surestimée.
- Si le seuil est placé à une concentration trop basse, alors nous commençons à faire apparaître un grand nombre de petits volumes correspondants à des zones de matrice localement enrichies en soluté, mais qui ne correspondent pas physiquement à des précipités. Exclure ces volumes de la quantification reviendrait à sous-estimer la teneur en soluté de la matrice.

Nous déterminons que le seuil de concentration intermédiaire, permettant de limiter chacun de ces deux effets indésirables pour les nuances d'alliages A2 et A3 irradiées à 400°C, est  $S_{NiMnSi} = 7 \text{ at. \%}$  et sera noté  $S_{7\%}^{mat}$ .

- Concentrations dans les précipités  $C_X^P$

Les concentrations dans les précipités  $C_X^P$  sont celles des diagrammes de barres (Figure 4.15). Pour rappel, elles correspondent aux concentration mesurées au cœur des précipités.

Les concentrations de chaque soluté X,  $C_X^{nom}$  et  $C_X^{mat}$  sont mesurées et nous les reportons dans le Tableau 4-3.

Tableau 4-3 Concentrations en soluté nominale  $C_X^{nom}$ , et dans la matrice  $C_X^{mat}$ , avec  $X = Si, Ni, Mn$ .

$C_X^{nom}$ ( at.%)	A3_400	A2_400
Si	0,80	0,26
Ni	2,0	0,8
Mn	0,70	1,5
$C_X^{mat}$ ( at.%)		
Si	0,26	0,16
Ni	0,92	0,62
Mn	0,56	1,4

Les concentrations  $C_X^P$ ,  $C_X^{bulk}$  et  $C_X^{mat}$  étant connues, nous pouvons appliquer l'équation (4.2) pour calculer les fractions atomiques de précipités, après avoir sélectionné un élément X de référence.

- Choix de l'élément X de référence

Nous partons de l'hypothèse que tous les amas formés correspondent à des précipités de la phase G. Nous avons vu au paragraphe (1.3.1.1, p 40) que la phase G comporte quatre sous-réseaux, dont l'un est préférentiellement occupé par les atomes de Si, et sur lequel la solubilité des autres atomes (Fe, Mn, Ni) est négligeable. Par conséquent, nous pouvons considérer l'espèce Si comme l'espèce chimique discriminante de la phase G. Nous calculons donc la fraction atomique de précipités à partir de la concentration en silicium. L'occupation préférentielle des autres sous-réseaux de la phase G est abordée plus en détail dans le paragraphe 4.3. Avec le Si comme espèce discriminante (X=Si dans l'expression (4.2), nous déterminons que les fractions atomiques de précipités dans l'alliage A2 et A3 irradiés à 400°C sont de 0,5% et 2% respectivement.

#### 4.2.1.4.2 Méthode 2 : Fraction atomique estimée à partir des reconstruction 3D de SAT

Nous déterminons la proportion atomique directement à partir du nombre d'ions détectés à l'intérieur des précipités et dans le volume total d'une pointe de SAT. D'abord, nous déterminons un seuil de concentration en solutés pour lequel les interfaces matrice-précipités, discernables sur les volumes de SAT, sont interceptées par une surface d'iso-concentration  $S_{NiMnSi}$ . Puis, nous calculons la proportion d'atomes inclus à l'intérieur des surfaces d'iso-concentrations. La valeur de seuil est estimée à  $S_{NiMnSi} = 15$  at. %, et sera notée  $S_{15\%}^P$ . Les fractions atomiques calculées par cette méthode sont de 0,9% et 3,4% respectivement pour l'alliage A2 et A3.

#### 4.2.1.4.3 Méthode 3 : Fraction volumique estimée par MET

Enfin, à partir des diamètres moyens  $D$  et des densités numériques des précipités  $\rho_{ppté}$ , mesurées par MET, nous calculons les fractions volumiques présentées au paragraphe 4.2.1.1 (p167) par l'expression suivante :

$$f_V = \rho_{ppté} V_{ppté}, \quad (4.3)$$

avec  $V_{ppté} = \pi D^3 / 6$ .

La fraction volumique est convertie en fraction atomique en la multipliant par le rapport des volumes atomiques de chaque phase selon l'expression :  $f_P = f_V (\Omega_{mat} / \Omega_G)$ , en assimilant le volume atomique de la matrice et des précipités respectivement par celui du fer, et de la phase G. Nous utilisons les données décrites au paragraphe (1.3.1.1, p40) pour calculer les volumes atomiques :

$$\Omega_G = \frac{a_G^3}{N_{at}^{maille}} = \frac{1,117^3}{116} = 12,01 \text{ \AA}^3 ; \quad \Omega_{Fe} = \frac{0,287^3}{2} = 11,81 \text{ \AA}^3 \quad (4.4)$$

Les fractions atomiques obtenues sont de 0,05% et 0,46% pour l'alliage A2 et A3 respectivement. Elles sont reportées dans le Tableau 4-4 avec les fractions obtenues par les deux autres méthodes.

Tableau 4-4 Comparaison des fractions atomiques de précipités  $f_P$  (%)

	Méthode 1 : bilan atomique (4.2)	Méthode 2 : SAT	Méthode 3 : MET (4.3)
$f_P$ (%) A2_400	0,5	0,9	0,05
$f_P$ (%) A3_400	2,0	3,4	0,46

#### 4.2.1.4.4 Discussion des résultats

Nous remarquons que les proportions estimées par les méthodes 1 et 2 sont en bon accord. A l'inverse, l'estimation par la méthode 3 est un ordre de grandeur inférieure aux deux autres valeurs de proportion atomiques calculées.

Plusieurs raisons peuvent être à l'origine de cette sous-estimation : (i) le mode d'imagerie MET employé permet de sélectionner une réflexion supplémentaire du cliché de diffraction et d'imager les précipités associés à un même variant. Dans le cas où plusieurs variants de la phase G se seraient formés, cette méthode ne permet pas de tous les imager. Les variants hors contraste ne sont donc pas comptabilisés dans le calcul de la fraction volumique totale ; (ii) une image MET étant une projection de la microstructure selon l'axe optique du microscope, tous les précipités qui seraient alignés dans la direction de projection ne pourraient pas être comptabilisés dans le calcul de la proportion volumique ; (iii) la méthode de mesure d'épaisseur de l'échantillon par CBED peut engendrer une erreur estimée à  $\pm 10\%$  [43], influant directement sur le calcul de la densité numérique de précipités et donc sur l'estimation de leur proportion volumique ; (iv) les plus petits précipités ne sont pas visible et ne sont donc pas comptabilisés.

Enfin, les écarts observés entre les méthodes 1 et 2 peuvent être expliqués d'une part, par le comptage des atomes de la partie interne des précipités *sandwich* dans les surfaces d'iso-concentrations alors que ceux-ci ne sont pas des atomes de phase G, et d'autre part, par le choix d'une valeur seuil de concentration de 15 at.%, ce qui aboutit sans doute à une surestimation de la fraction atomique des précipités.

Nous choisissons d'utiliser les proportions de la phase précipitée mesurées avec la méthode 1 comme données de référence pour cette condition d'irradiation.

#### Conclusion du 4.2.1.4

Nous estimons la fraction atomique de précipités par trois méthodes différentes. Les trois méthodes montrent que cette fraction est 3 à 10 fois plus importante dans l'alliage l'alliage A3 que dans l'alliage A2. Nous retenons pour ces conditions d'irradiation la méthode basée sur le bilan atomique (Méthode 1) comme méthode de référence. D'après cette méthode, la fraction atomique de précipité dans l'alliage A3 est de 2% et de 0,5% dans l'alliage A2. Pour confirmer ces fraction atomiques, nous estimons le rayon moyen des précipités formés afin de pouvoir le corrélérer aux mesures effectuées par MET (§ 4.2.1.1, p167).

#### 4.2.1.5 Calcul du rayon moyen des précipités

Une estimation du rayon moyen des précipités formés dans chacune des deux nuances d'alliage a été donnée dans le paragraphe précédent 4.2.1.1 (p 167) à partir des images de microstructure obtenues par MET et STEM. Une valeur de rayon moyen peut également être déterminée avec les données de SAT, ceci en s'appuyant sur la proportion atomique de précipités calculée dans le paragraphe précédent. Toujours en considérant des précipités de forme sphérique, et dont distribution en taille est proche d'une distribution binomiale (cf Figure 4.5 c), p168), leur rayon peut s'exprimer selon la formule proposée par Wells *et al* [171] :

$$r_p = \sqrt[3]{\frac{3 \times N_{at}^P \times \Omega_P}{4\pi\eta \times N_p^{pointe}}} \quad (4.5)$$

avec  $\eta$  l'efficacité de détection de la SAT et  $N_p^{pointe}$ , le nombre de précipités contenus dans la pointe analysée.  $\Omega_P$  est le volume atomique moyen dans les précipités, assimilé ici encore à celui de la phase G.  $N_{at}^P$ , le nombre d'atomes dans la phase P, peut se déduire de la fraction de phase précipitée :

$$N_{at}^P = f_p \times N_{at}^{pointe} \quad (4.6)$$

À partir des deux équations ci-dessus et de la fraction atomique de précipités mesurée avec la méthode 1 du paragraphe précédent, nous calculons les rayons moyens pour deux volumes de pointes SAT extraites des deux nuances A2 et A3. Nous reportons les valeurs dans le Tableau 4-5.

Tableau 4-5 Calcul du rayon moyen des précipités formés dans les alliages A2 et A3 irradiés à 400°C, à partir de la formule (4.5). Les valeurs obtenues sont comparées aux rayons mesurés par MET reportées sur la Figure 4.5 c) et la Figure 4.7 d) (pages 168 et 170).

Nuance	$N_{atomes}^P$	$N_P^{pointe}$	$\Omega_P$ (nm <sup>3</sup> .at <sup>-1</sup> ) *	$\eta$	$r_P$ (nm)	$r_P$ MET (nm)
A2	$1,35 \times 10^5$	7	$12,01 \times 10^{-3}$	0,42	4,2	2,5
A3	$1,10 \times 10^6$	90			4,3	4

\* Nous considérons que les précipités sont tous des précipités de phase G

Le rayon estimé à partir des concentrations en solutés sont en bon accord avec les rayons estimés par MET dans l'alliage A3, et différent d'un facteur 2 dans l'alliage A2. Cet écart peut s'expliquer par la plus faible densité numérique des précipités, ce qui est susceptible d'engendrer une erreur statistique plus importante que pour la population des précipités de l'alliage A3. De plus, l'application de l'hypothèse de sphéricité est davantage justifiée dans l'alliage A3, en raison de la proportion de précipités *Sph* plus importante que dans l'alliage A2, comme cela peut être constaté dans la Figure 4.13.

En comparaison des données de la littérature, les tailles de précipités obtenues à environ 2 dpa dans la présente étude, sont supérieures aux tailles des précipités formés dans les alliages modèles de cuves irradiés aux ions lourds à 300°C à la dose de 13 dpa ( $\langle r \rangle \approx 2,5$  nm) [173]. Le même constat est fait dans les aciers F-M irradiés aux protons à 400°C à la dose de 7 dpa ( $\langle r \rangle \approx 2$  nm) [20]. En revanche, elles sont proches des tailles moyenne des précipités formés dans les aciers F-M irradiés à forte dose (40 dpa), et dans les aciers DSS après recuit.

### Conclusion sur les irradiations à 400°C (§4.2.1)

Nous avons montré par une analyse corrélative MET, STEM-HR et DRX Synchrotron que les précipités formés dans les nuances d'alliages A2 et A3 ont une structure et un ordre à longue distance identiques à la phase G-Ni<sub>16</sub>Mn<sub>6</sub>Si<sub>7</sub>. Le paramètre de maille moyen de ces précipités est 11,1674 Å [129] +0,7% dans l'alliage A2 et -0,2% dans l'alliage A3. Puis, par corrélation entre les images MET et les analyses chimiques par SAT, nous avons identifié que les précipités et les amas de solutés peuvent être classés en 5 catégories, en fonction de leur morphologie et de leur association avec les défauts de la microstructure. Ces précipités ont des diamètres supérieurs à 5 nm, ce qui permet de mesurer leur composition à cœur en minimisant les effets de champ induits par l'analyse par SAT. Au regard de leur structure et de leur fraction de Ni et de Si nous faisons l'hypothèses qu'il s'agit de précipités de phase G, dont la stœchiométrie peut varier d'une famille de précipité à l'autre.

Sur la base de ces données, nous avons pu évaluer la fraction atomique de précipités. Désormais nous analysons l'effet d'une variation de température sur la composition et la fraction atomique de ces précipités.

## 4.2.2 Irradiation à 250°C

Afin d'évaluer l'effet de la variation de la température d'irradiation, nous analysons par SAT les nuances d'alliages A2 et A3 irradiées à 250 °C. Pour identifier la nature des défauts d'irradiation, nous nous appuyons sur les mêmes méthodes d'analyse que celles présentés dans le paragraphe précédent.

### 4.2.2.1 Nature et composition chimique des précipités

La microstructure que nous obtenons dans l'alliage A2 contient les mêmes familles de défauts que dans le cas de l'irradiation à 400°C, c'est-à-dire des précipités alignés, des amas sphériques, et une boucles de dislocation d'environ 10 nm de diamètre a été détectée dans le volume analysé (Figure 4.16). Dans la nuance d'alliage A3 irradiée à 250°C, la microstructure est très différente de celle obtenue après une irradiation à 400 °C. Nous observons une forte densité de ce que nous considérons être des nano-précipités de diamètre compris entre 1 et 2 nm, ceci dans l'ensemble des volumes analysés intégrant



plus de 100 millions d'ions. Ces précipités sont répartis aléatoirement dans tout le volume irradié, et aucune boucle ou ligne de dislocation enrichie par SII n'a été observée dans les analyses SAT. Nous reportons sur la Figure 4.16 la distribution des atomes de Ni, représentative de la distribution de tous les atomes de soluté, au sein des volumes de SAT obtenus dans les alliages A2 et A3.

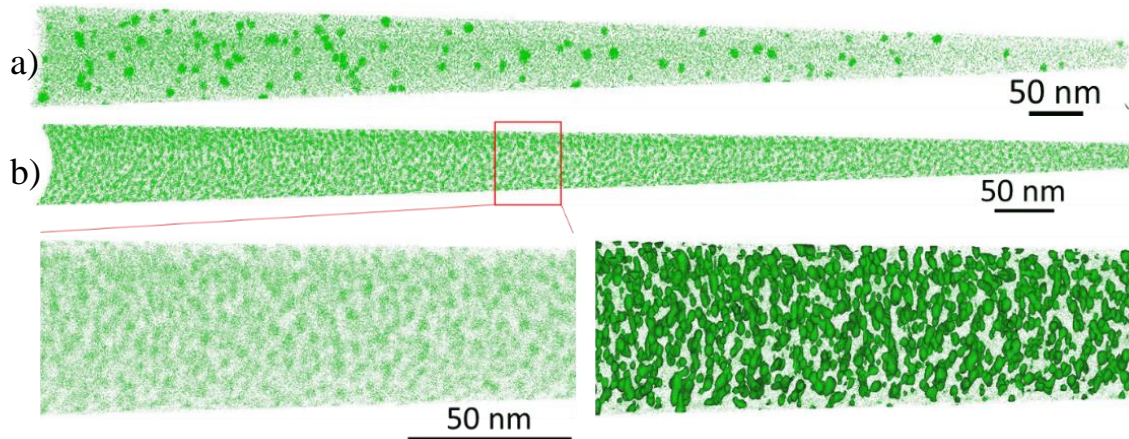


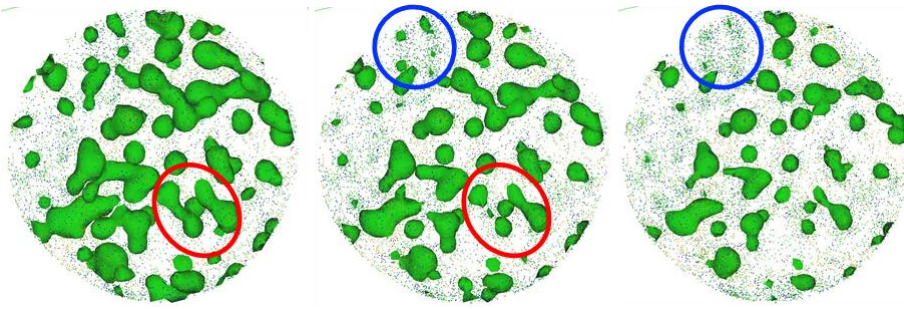
Figure 4.16 Reconstruction 3D de pointes prélevées a) dans la nuance d'alliage A2, et b) dans la nuance d'alliage A3, irradiées à 250°C. Pour améliorer la visibilité des précipité formés dans l'alliage A3, la section encadrée en rouge est agrandie, et représentée avec des surfaces d'iso-concentration  $S_{Ni+Mn+Si} = 7 \text{ at.}\%$  de couleur verte. Tous les précipités étant enrichis en Ni, Mn et Si, nous représentons uniquement la distribution des atomes des Ni.

Dans l'alliage A2, la concentration en solutés est mesurée selon le même protocole que dans le cas des irradiations à 400°C. Dans l'alliage A3, la microstructure obtenue est comparable à aux microstructures des alliages modèles d'aciers de cuve irradiés aux neutrons (2-5dpa) à 290°C [36,171,175,259]. Contrairement aux précipités de 8 nm de diamètre, il n'est pas possible d'utiliser de de tracer des profils en utilisant des volumes cylindriques interceptant les précipités. Ces derniers contiendraient un nombre d'atomes statistiquement insuffisant pour déterminer une concentration. Nous utilisons donc des proxigrammes tracés à partir des surfaces d'iso-concentration représentées sur la Figure 4.16 b) [160,197].

Les interfaces entre la matrice et les précipités sont moins bien définies que dans l'alliage A2 ou encore dans les irradiations à 400°C. Le choix du seuil de concentration  $S_{NiMnSi}$ , noté  $S_p$ , doit être fait de façon à être le plus représentatif du nombre de précipités réellement présents dans le volume analysé :

- Un choix de seuil trop élevé entrainerait une diminution des tailles des surfaces, jusqu'à leur disparition autour des précipités les moins enrichis en soluté.
- À l'inverse, un choix de seuil trop bas entrainerait l'agglomération de plusieurs surfaces sphériques. Les volumes délimités comptabiliseraient alors des zones de matrices entre les précipités, et le nombre d'interfaces diminuerait.

Dans les deux cas de figure, le nombre d'interfaces diminue quand l'erreur sur le positionnement de l'interface augmente. Afin de minimiser cette erreur, nous choisissons donc le seuil de concentration  $S_p$  pour lequel le nombre de surfaces d'iso-concentration est maximal. Pour cela, nous excluons dans un premier temps les interfaces interceptant les bords du volume de la pointe de SAT, puis procédons par dichotomie sur les précipités entiers en faisant varier  $S_p$ . Le nombre d'interfaces atteint un maximum à la concentration de  $S_p = 7 \text{ at.}\%$ . Ce seuil d'iso-surface est donc appliquée à l'ensemble de la pointe, en incluant cette fois les précipités interceptés par les bords du volume de SAT. Pendant ces étapes, un filtre est appliqué afin de ne comptabiliser que les amas de solutés contenant au minimum entre 50 et 100 atomes. La détermination de ce seuil est illustrée sur la Figure 4.17, où les différents cas de figures sont représentés dans une tranche de volume perpendiculaire à la direction d'ionisation de la pointe de la Figure 4.16 b) (plan XY).



$S_{NiMnSi}$	6 at. %	7 at. %	8 at. %
$N_{interfaces}^{pointe}$	4633	5400	4797

Figure 4.17 Illustration du choix de la valeur de  $S_{NiMnSi}$  pour les interfaces d'iso-concentration dans IVAS. Les zones entourées en rouge illustrent l'agglomération des interfaces en cas de choix d'un seuil trop bas, les zones entourées en bleu illustrent la non prise en compte de précipités/zones enrichies dans les interfaces si le seuil est trop haut. Le plan de coupe est un plan XY.

En dépit des précautions prises sur le choix des interfaces, nous observons sur la Figure 4.17, qu'à la concentration de 7 at.%, des agglomérats de précipités ainsi que des zones enrichies non comptabilisées existent encore. L'usage d'un protocole d'identification d'amas, permettrait d'optimiser le positionnement des interfaces matrice-précipités [186]. Néanmoins, le code source des protocoles d'identification d'amas accessibles n'étant pas fourni, il n'est pas possible de contrôler les différentes étapes de calcul et donc de calibrer les paramètres du code. De plus, nous mesurons des concentrations au cœur des précipités, afin de les comparer avec des concentrations mesurées par des profils linéiques. La grandeur mesurée dépend donc peu de la position de l'interface, tant que la taille du proxigramme est suffisante pour atteindre le centre des précipités. En revanche, lorsque le nombre d'ions par bin du proxigramme est inférieur à 1000, nous considérons que la concentration n'est pas statistiquement représentative de la concentration réelle du cœur du précipité, et nous ne la comptabilisons pas. Les concentrations moyennes des précipités dans l'alliage A2 et A3 sont reportées sur la Figure 4.18.

Les précipités formés dans l'alliage A2 contiennent en moyenne plus de fer que dans le cas de l'irradiation à 400°C. Pour un nombre équivalent de précipités analysés de chaque famille, les concentrations en soluté des précipités *Sph* sont plus dispersées que celles des précipités *D-line* comme en témoignent les importantes différences de barres d'erreur. En moyenne, les proportions de Ni, Mn et de Si des précipités *D-line* sont plus proches de la phase  $Ni_{16}Mn_6Si_7$ , que celles des précipités *Sph* : la teneur en atomes de Mn est plus faible.

Les proportions de Ni, Mn et Si des précipités formés dans l'alliage A3 restent voisines des proportions mesurées dans l'alliage A3 irradié à 400°C, mais elles comportent une importante quantité de fer ( $\approx 70$  at.%). Celle-ci est du même ordre de grandeur que les concentrations mesurées dans les amas formés dans des alliages modèles d'aciers de cuve irradiés à 290°C [171,175]. D'après les mêmes auteurs, cette importante quantité est principalement due aux effets de grandissement locaux induits par la SAT, et sont d'autant plus importants lorsque le rayon du précipité analysé est faible [260]. Pour cet échantillon, nous n'avons pas de données de diffraction. Par conséquent, nous ne savons pas si la structure cristallographique des précipités est différente de la matrice. Cependant, nous avons vu au paragraphe 1.1.6.3 (p 30) que l'irradiation à 400°C d'un alliage de Fe-3Ni de structure CC pouvait induire la précipitation de la phase  $\gamma_m$  CFC [25,85]. À cette température, la limite de solubilité était de 9 at.%, ce qui donne une sous-saturation de l'ordre de  $(9-3)=6$  at.%. A 250°C, la limite de solubilité est plus faible qu'à 400 °C. La composition nominale de l'alliage A3 est donc plus proche de la limite de solubilité qu'à 400 °C. Si l'on regroupe le Ni et le Mn, la composition totale en éléments gamma-gène est de 2,5 at.%. Mais le Mn ayant un pouvoir gamma-gène inférieur au Ni dans la formule de Schaeffler ( $C_{Ni}^{eq} = C_{Ni} + 0.5C_{Mn}$ ) [261], la concentration effective est environ égale à 2 at.%, ce qui correspond à une sous-saturation de 7 at.%. On peut donc tout à fait s'attendre à la précipitation d'une phase  $\gamma$  CFC. Dans le cas de l'alliage Fe-Ni, la phase métastable  $\gamma_m$  qui précipite, a une teneur en Ni de l'ordre de 25-

30 Ni at.%. Dans le cas présent, même si la mesure de la composition de fer n'est pas très précise, on obtient une composition en éléments gamma-gènes assez proche de la phase métastable  $\gamma_m$  ( $\approx 21$  at.%, Figure 4.18 c)). Dans l'alliage A2, la concentration en éléments gamma-gène est d'environ 2,2 at.% et la concentration effective est de 1,5 at.%. Cette concentration ne serait pas suffisante pour observer la précipitation de cette phase. Ce dernier résultat nous permet d'avancer que dans les conditions d'irradiation présentes, la limite de solubilité métastable des éléments gamma-gène effective se situe entre 1,5 et 2 at.% à 250 °C. Notons que les proportions de Ni, Mn et Si de cette catégorie de précipité est proche de celles de la phase G  $\text{Ni}_{16}\text{Mn}_6\text{Si}_7$ . D'après plusieurs études des précipités formés dans les alliages modèles des aciers de cuve contenant 50 à 80 at.% de fer [2,171,258](§1.3.4.4, p52), il pourrait s'agir de précipités phase G de faible diamètre, dont la composition serait fortement affectée par les effets de recouvrements des trajectoires ioniques des atomes de la matrice.

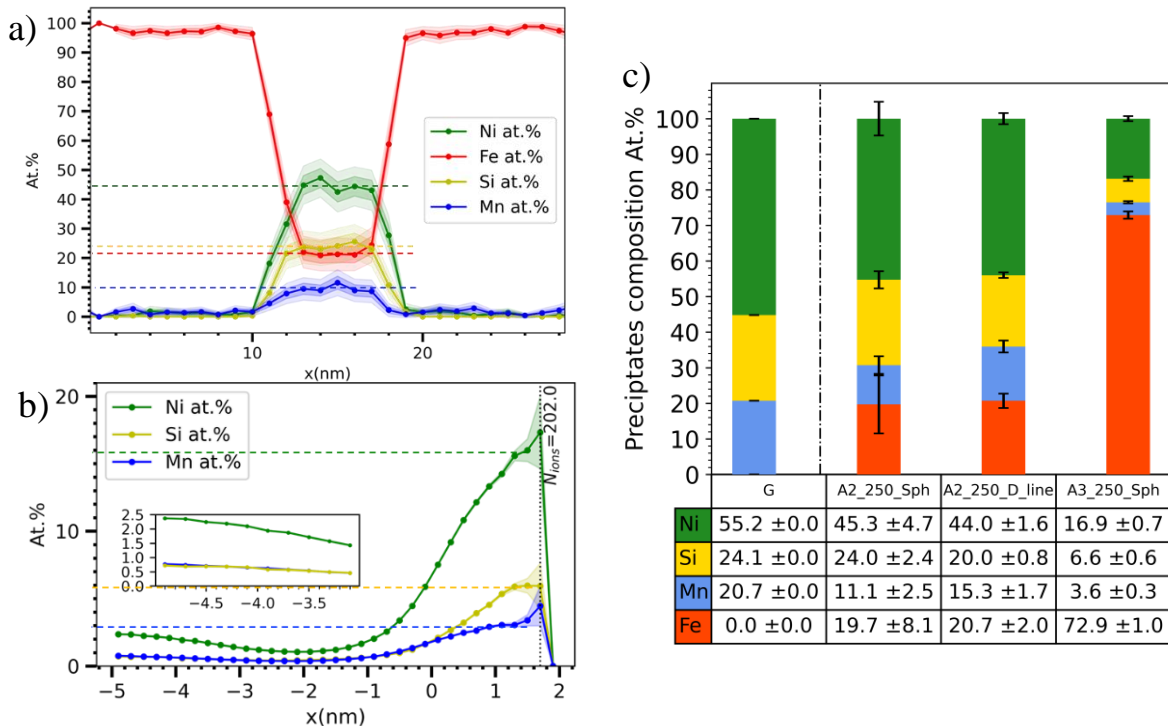


Figure 4.18 a) Profil de concentration tracé avec un cylindre de 3 mm de diamètre dans un précipité Sph formé dans l'alliage A2, b) Profil de concentration tracé avec un proxigramme dans l'ensemble des précipités de l'alliage A3 à partir d'un seuil d'iso-concentration  $S_{\text{NiMnSi}} = 7$  at. %.

### Conclusion du 4.2.2.1

À 250°C, les précipités formés dans l'alliage A2 contiennent plus de Fe qu'à 400°C. Les proportions en Ni, Mn et Si des précipités Sph sont plus éloignées de la stœchiométrie de la phase G et plus dispersées que celles des précipités D-line.

Dans l'alliage A3 nous avons montré la formation d'une forte densité de précipités sphériques de petite taille, contenant en moyenne 30 at.% d'atomes de solutés. Ils sont répartis de manière homogène dans les matériaux. Par analogie aux précipités formés sous irradiation à 400°C dans un alliage de Fe-3Ni [85], nous faisons l'hypothèse que ces précipités correspondent à une solution solide CFC de type  $\gamma_m$  contenant  $\approx 21$  at.% de Mn et de Ni, et que la limite de solubilité métastable des éléments gamma-gène effective se situe entre 1,5 et 2 at.% à 250 °C.

Maintenant que l'effet de la température sur la composition des précipités est déterminé, nous nous intéressons à l'évolution de la fraction atomique et de la taille des précipités.

#### 4.2.2.2 Fraction volumique et rayon moyen des précipités

De manière analogue au paragraphe précédent, nous calculons la fraction atomique de précipités  $f_P$  avec l'équation (4.2), et le rayon moyen des précipités avec l'équation (4.5) dans l'alliage A2 et A3. Ces calculs sont résumés dans le Tableau 4-6 pour deux pointes de SAT. Pour évaluer les effets de la température d'irradiation sur la fraction atomique de précipités, nous reportons l'ensemble des résultats obtenus sur la Figure 4.19.

Tableau 4-6 Fractions atomiques et rayons moyens des précipités dans deux pointes de nuance A2 et A3 irradiées à 250°C

	A3_250	A2_250
$C_{Si}^{nom}$ (at.%)	0,66	0,43
$C_{Si}^{mat}$ (at.%)	0,27 ( $S_{mat} = 3$ at. %)*	0,24 ( $S_{mat} = 7$ at. %)
$C_{Si}^{pppte}$ (at.%)	6,6	24,0
$f_P$ (%)	Méthode 1 (4.2)	6,1
	Méthode 2	<b>5,6**</b> ( $S_P = 7$ at. %)
		<b>0,8**</b>
		1,3 ( $S_P = 15$ at. %)
$N_{at}^P = f_P \times N_{at}^{pointe}$	$f_P \times 4,14 \cdot 10^7$	$f_P \times 6,09 \cdot 10^7$
$N_P^{pointe}$	3200	165
$r_p = \sqrt[3]{\frac{3 \times N_{at}^P \times \Omega_P}{4\pi\eta \times N_P^{pointe}}}$ (4.5)	1,7 nm	2,7 nm

\* De manière analogue à la condition d'irradiation précédente, nous soustrayons des volumes contenant les précipités au volume de la pointe. Le seuil de concentration est ici de  $S_{mat} = 3\%$  at. pour l'alliage A3, et de  $7$  at.% pour l'alliage A2. \*\* Les proportions utilisées pour calculer le rayon moyen des précipités sont indiquées en gras.

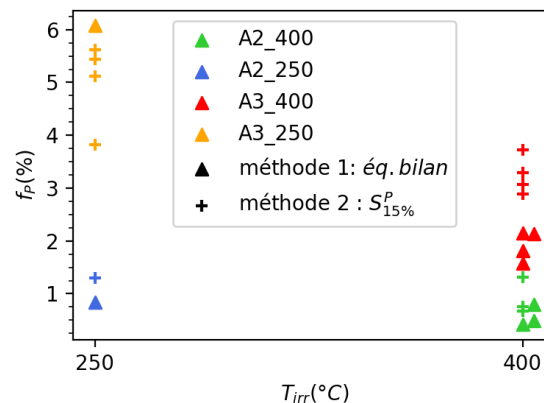


Figure 4.19 Evolution des proportions atomiques de phases en fonction de la température d'irradiation. Chaque point correspond au calcul effectué sur une pointe. Les triangles et les croix correspondent respectivement aux estimations faites par la méthode 1 et la méthode 2 (§4.2.1.4, p179).

Les proportions atomiques de précipités déterminées par les deux méthodes de calcul sont en bon accord dans les deux nuances d'alliage. A l'exception de la condition A3\_250, les valeurs calculées à l'aide de la méthode 2 sont systématiquement surestimées, en raison de la prise en compte de certains atomes de la matrice, comme nous avons déjà pu le voir en conclusion du paragraphe 4.2.1.4.

Dans le cas particulier de l'alliage A3\_250, le bon accord entre les deux méthodes de détermination de  $f_P$  repose sur un plus grand nombre d'hypothèses et d'incertitudes, notamment sur la mesure de  $C_{Si}^P$ , et sur positionnement des interfaces avec le seuil  $S_P$ . La concentration de Si dans les précipités, est sous-estimée en raison de l'introduction artificielle de fer par effet de champ, plus prononcée dans les précipités de faible dimension. Cette sous-estimation induit une surestimation de la fraction volumique

calculée par le bilan atomique (4.2) de la méthode 1. Avec la méthode 2, le positionnement de l'interface  $S_p$  est également impacté par l'erreur de quantification des solutés, mais il est peu affecté par la surdensité des atomes de fer introduits latéralement [186]. Les dimensions des précipités calculées avec la méthode 2 sont conformes à la microstructure obtenue par SAT dans l'alliage A3\_250 (Figure 4.20). La fraction atomique de précipités dans cette nuance 2 à 3 fois supérieure aux autres, étaye l'hypothèse de la précipitation d'une phase hors d'équilibre de type  $\gamma_m$ , différente des autres MNSPs connus dans littérature [2,171,258](§1.3.4.4, p52).

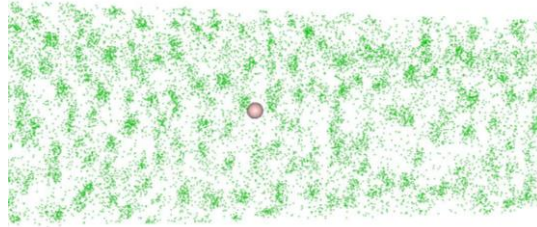


Figure 4.20 Représentation d'une sphère de 1,6 nm de rayon (Tableau 4-6) dans une vue de coupe de la pointe de SAT de la nuance A3 irradiée à 250°C. L'épaisseur de la coupe effectuée dans le plan XZ est d'environ 10 nm.

## Conclusion du 4.2

Nous avons vu que l'irradiation d'alliages modèles d'aciers de cuve à  $T=400^\circ\text{C}$  a conduit la précipitation de la phase G ordonnée enrichie en atomes de Ni, Mn et Si et à la formation d'amas enrichis en Mn, Ni et Si sur des petites boucles de dislocation. Les précipités formés ont un diamètre compris entre 5 et 10 nm, tandis que les amas ont un diamètre inférieur à 5 nm. La structure cristallographique et l'ordre à longue distance de la phase G ont été observés par MET-HR dans l'alliage A3. Par corrélation de ces résultats avec les analyses DRX-Synchrotron, nous avons déterminé que cette mise en ordre avait eu lieu dans les deux nuances A2 et A3 irradiées à  $T=400^\circ\text{C}$ . Les paramètres de mailles mesurés correspondent aux valeurs renseignées dans la littérature ( $a_G=11,1674 \text{ \AA}$ ), avec un écart relatif de -0,2% et 0,7% respectivement pour l'alliage A3 et A2. En corrélant les analyses par MET, MET-HR et SAT, nous avons pu estimer leur fraction volumique, déterminer leur forme, mettre en évidence un facetage des précipités à  $T=400^\circ\text{C}$  et obtenir des informations sur leur relation d'orientation et de cohérence (franges de Moiré) avec la matrice. La phase G CFC et la matrice CC ont une orientation de type « cube-à-cube » [149] et les précipités sont semi-cohérents, tout comme les précipités de phase G formés dans les aciers DSS après recuit [155]. Nous nous sommes appuyés sur les analyses SAT pour déterminer leur stœchiométrie. Dans l'alliage A2 irradié à  $400^\circ\text{C}$ , les rapports des fractions atomiques de Mn, Ni et Si suivent les rapports de la phase G de référence  $\text{Ni}_{16}\text{Mn}_6\text{Si}_7$ . Les rapports de fraction atomique des éléments Ni et Si de la phase G dans l'alliage A3 sont également comparables à ceux de la phase  $\text{Ni}_{16}\text{Mn}_6\text{Si}_7$  de référence, bien qu'ils contiennent moins de Mn [103].

Le changement de température d'irradiation de  $400^\circ\text{C}$  à  $250^\circ\text{C}$  a eu pour principal effet de modifier la composition des précipités dans l'alliage A2, et de modifier la taille des précipités et les proportions de phases dans l'alliage A3. Les précipités de la nuance A2 contiennent deux fois plus de fer qu'à  $400^\circ\text{C}$ , et les précipités formés dans l'alliage A3 pourraient correspondre à la phase hors d'équilibre  $\gamma_m$ . Si tel est le cas, la limite de solubilité effective des éléments gamma-gènes Mn et Ni dans le fer est comprise entre 1,5 et 2 at.% à  $250^\circ\text{C}$  sous irradiation.

Enfin, nous avons constaté que tous les précipités contenaient une fraction atomique de fer, comprise entre 5 et 20 at.% pour les plus gros (5-10nm, A2- $400^\circ\text{C}$ , A3- $400^\circ\text{C}$ , A2- $250^\circ\text{C}$ ), et pouvant aller jusqu'à 70 at.% pour les plus petits (1-2 nm, A3- $250^\circ\text{C}$ , boucles des dislocations).

Ces résultats indiquent que la phase G formée sous irradiation, peut présenter un écart à la stœchiométrie  $\text{Ni}_{16}\text{Mn}_6\text{Si}_7$ , tout en conservant la structure cristallographique et l'ordre à longue distance de la phase G. Ces compositions varient en fonction de leur morphologie (*Sph*, *sandwich*) et de leur association avec les défauts de la microstructure (*D-loop*, *D-line*).

D'une part, d'après les bases de données thermodynamiques, la phase G d'équilibre peut contenir des atomes de fer préférentiellement dans le sous réseau de Mn ou du Ni (§1.3.1.1, p 40) [127,131,132]. Dans nos échantillons, des concentrations non négligeables de fer ont été détectées dans les précipités, ceci même au cœur de précipités de taille suffisamment importante pour pouvoir négliger un effet de champ qui tendrait à introduire artificiellement les atomes de fer de la matrice dans le précipité. D'autre part, nous savons qu'une irradiation peut avoir un effet notable sur le domaine de stabilité en composition d'une phase secondaire [13,25]. Une force motrice de précipitation induite par la sursaturation de DP's d'irradiation pourrait être responsable des écarts à la stœchiométrie parfaite de la phase G observés, ainsi que des variations de la teneur en atomes de fer des précipités.

Au cours de notre étude, nous avons observé que les précipités d'un même échantillon pouvaient avoir des compositions différentes, ce qui est difficilement envisageable dans un système à l'équilibre. Une cinétique de précipitation complexe loin de l'équilibre, pourrait expliquer les hétérogénéités de composition des précipités. Cependant, les profils de concentration des précipités sphériques extraits des analyses SAT ont le plus souvent la forme d'un profil créneau, typique d'une cinétique de croissance suffisamment lente pour que le champ de composition atteigne sa valeur d'équilibre dans l'ensemble du précipité. Les précipités *sandwich* avec leurs profils de composition non uniformes, pourraient être le résultat d'une cinétique de précipitation complexe, comme dans le cas des superalliages base nickel 718 [262,263].

Il est donc nécessaire d'évaluer la stabilité des précipités, avant de pouvoir étudier la relation entre les proportions de soluté et la teneur en fer des précipités, et l'effet d'une sursaturation de DP's sur leur composition. Dans le paragraphe suivant, nous nous attachons à confronter notre étude analytique aux bases de données thermodynamiques disponibles.

## 4.3 Rôle de la thermodynamique sur les précipités

L'objectif de cette partie est de déterminer si les phases secondaires formées sous irradiation sont des phases d'équilibre ou des phases métastables.

Pour mieux appréhender le rôle éventuel des effets d'irradiation sur la composition des phases, nous confrontons tout d'abord, nos résultats expérimentaux obtenus aux températures de 400°C et 250°C à des données thermodynamiques proposées dans la littérature [127], [132].

Dans une deuxième partie, nous réalisons des traitements thermiques à 400°C pendant deux semaines de nos échantillons irradiés à 400°C, pour étudier la cinétique de mise à l'équilibre.

Les diagrammes de phase de la littérature correspondent pour la plupart à des diagrammes de phase ternaires avec pour axes la fraction atomique de Mn, Ni et Si. La teneur en atomes de fer des phases n'est pas indiquée, alors qu'à la fois les études expérimentales et les études théoriques montrent que la teneur en fer de certaines phases ordonnées comme la phase G peut ne pas être nulle à l'équilibre. En l'absence de données thermodynamiques plus précises sur la teneur en Fe des phases ordonnées, nous ferons le choix d'interpréter ces diagrammes comme des diagrammes pseudo-ternaires où le fer se comporte comme l'un des atomes de soluté. Ceci fera l'objet de la troisième partie.

### 4.3.1 Effet de la température d'irradiation

Dans ce paragraphe, nous ignorons la répartition des atomes de fer dans les différents sous-réseaux des phases ordonnées [36,171,172,175]. Nous comparons les compositions des précipités formés aux températures de 250 et 400°C à celles des phases ordonnées du diagramme de phase ternaire MnNiSi [132], puis nous analysons les effets de la température d'irradiation sur le rayon moyen et la proportion atomique des précipités.

#### 4.3.1.1 Composition chimique

Nous reportons les compositions des précipités formés dans les nuances d'alliage A2 et A3 sur un diagramme ternaire MnNiSi tracé à  $T = 290^\circ\text{C}$  par Jacob *et al* [132] (Figure 4.21). Nous reportons également la composition nominale normée sur toutes les espèces sauf le fer, et la composition de la matrice mesurée après irradiation. Ces points dénommés respectivement « *\_nom* » et « *\_matrix* » sur les légendes des diagrammes, donnent une information sur l'évolution de la composition en soluté de la matrice.

Les compositions des différents types de précipités sont reportées selon la nomenclature suivante : [Nuance]\_[condition d'irradiation ou condition de recuit post irradiation]\_[type d'objet formé]. Ainsi *A2\_400°C\_D\_line*, désigne les précipités de type *D-line*, formés dans la nuance d'alliage A2 irradiée à 400°C.

Avec ce choix de représentation qui ignore les teneurs en fer mesurées, tous les précipités formés dans la nuance A2 ont une composition proche de la phase G, à l'exception des précipités *A2\_250°C\_Sph*. Cet écart peut s'expliquer par la grande dispersion des compositions mesurées dans cette famille de précipités à cette température :  $\pm 5$  at.% Ni et  $\pm 8$  at.% Fe (Figure 4.18). Dans l'alliage A3, les compositions des différents types de précipités sont plus dispersées. Ils sont situés vers les plus basses concentrations de Mn (partie gauche du diagramme) et les précipités *A3\_400°C\_A\_in\_BAB* sont entre les phases  $\text{Ni}_2\text{Si}$  et  $\text{Ni}_3\text{Si}$ , conformément aux résultats du paragraphe 4.2.

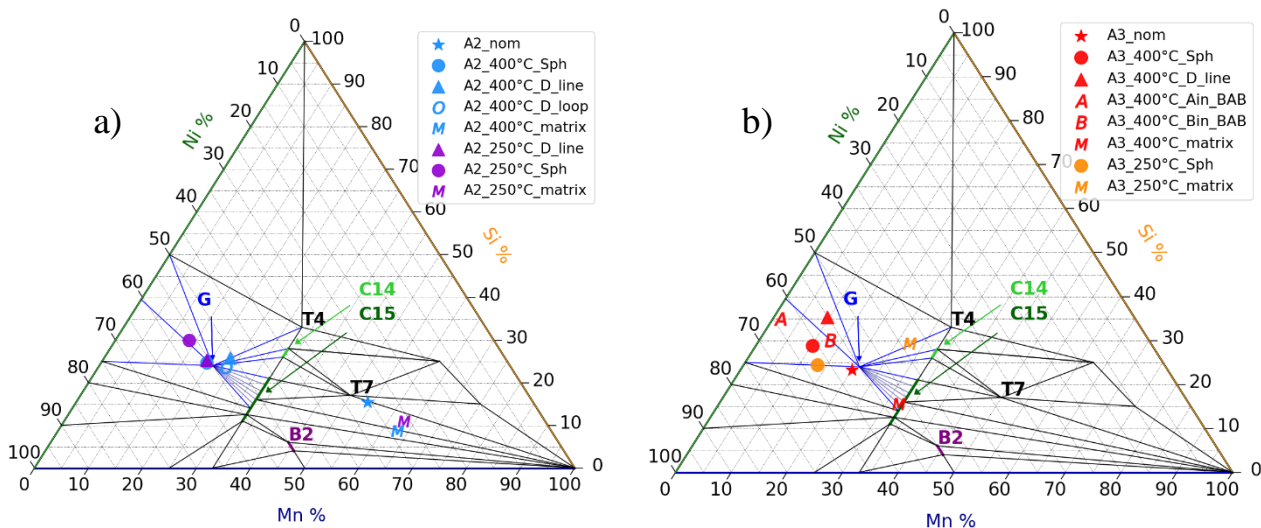


Figure 4.21 Représentation des compositions des précipités, de la matrice et des compositions nominales des alliages a) A2 et b) A3 irradiés à 400°C et 250°C, sur le diagramme ternaire MnNiSi à 290°C. Le diagramme de phase partiellement reproduit est celui de Jacob *et al* à T=290°C [132].

Il semble donc que les précipités formés dans l’alliage A2 aux deux températures sont de même nature, et correspondent à la phase G. Dans l’alliage A3, les proportions d’atomes de soluté et la teneur en fer des précipités ont significativement évolué entre les deux températures. Comme il a été mentionné dans le paragraphe 4.2.2.1, p183, ces précipités pourraient correspondre à des précipités de phase CFC  $\gamma_m$  ou bien à des précipités phase G de faible diamètre dont la composition serait fortement affectée par les effets de recouvrements des trajectoires ioniques des atomes de la matrice.

Les proportions de solutés dans la matrice évoluent plus fortement dans l’alliage A3 que l’alliage A2. Ceci peut s’expliquer par les fractions atomiques de précipités plus importantes dans l’alliage A3 que dans l’alliage A2.

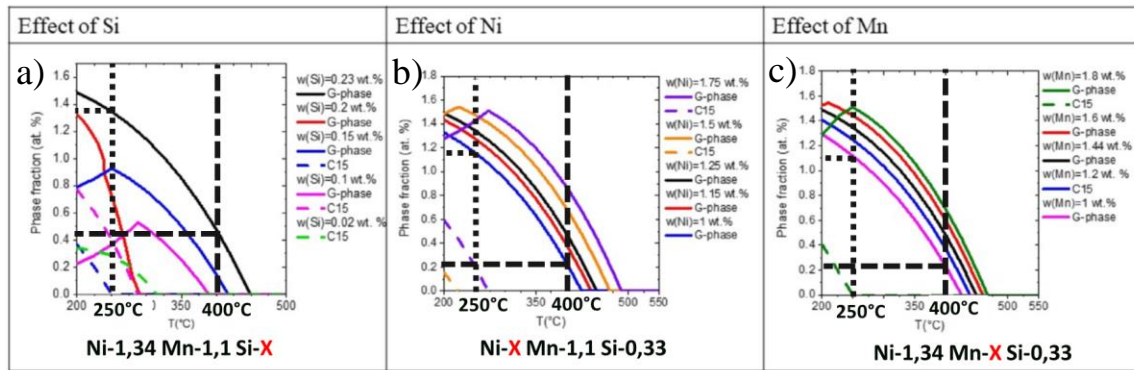
#### 4.3.1.2 Evolution des fractions atomiques de précipités entre T=250°C et T=400°C

Après avoir comparé les compositions des précipités aux diagrammes de phases MnNiSi, nous comparons les fractions atomiques de précipités calculées au paragraphe 4.2 avec les prédictions thermodynamiques proposées par Jacob *et al* [132].

La fraction atomique de précipités dans les alliages A2 et A3 est décroissante entre 250°C et 400°C (Figure 4.19). Dans l’alliage A2 elle est passée de 0,8% à 0,5% et le rayon moyen des précipités de 2,8 nm à 4,2 nm. Dans la nuance A3, la fraction atomique est passée de 6,1% à 2,0% (ou de 5,6% à 3,4% selon la méthode de calcul) et le rayon moyen de 1,6 nm à 4,3 nm.

L’évolution de la fraction atomique des phases G et C15 en fonction de la température, prévue par le modèle thermodynamique de Jacob *et al* [132], est représenté sur la Figure 4.22. Ces courbes sont tracées par rapport à la composition nominale de l’alliage CM6. L’effet d’une variation de concentration de Si, de Ni et de Mn est évalué sur chacun des trois graphiques et correspond aux différentes couleurs de courbes. Sur ces graphiques, nous représentons à l’aide des traits verticaux et horizontaux en pointillés, les fractions atomiques prévues pour les compositions les plus proches des alliages A2 et A3.





Alloy	Bulk and nominal (in parenthesis) composition (at.%)								Matrix composition (at.%)											
	Cu	±	Ni	±	Mn	±	Si	±	Cu	±	Ni	±	Mn	±	Si	±				
CM6*	0.00	(0.02)	0.01	1.34	(1.57)	0.10	1.09	(1.50)	0.20	0.33	(0.33)	0.06	0.00	0.01	1.27	0.08	1.05	0.18	0.31	0.06

Figure 4.22 Effet de la concentration en soluté sur la stabilité des phases G et des phases C15 dans un alliage modèle d'acier de cuve CM6 [132]. Les pointillés noirs désignent la courbe pour laquelle la composition se rapproche le plus de celle des alliages A2 ou A3 : a) Ni-1,34at.% Mn-1,1at.% Si-0,44at.% : est plus représentatif de l'alliage A3 ; b) Ni-1 at.% Mn-1,1at.% Si-0,44at.% : est plus représentatif de l'alliage A2 ; c) Ni-1,34 at.% Mn-1,1at.% Si-0,44at.% : est plus représentatif de l'alliage A3

De manière générale, le modèle prévoit une diminution de la fraction atomique de précipités entre 250 et 400°C. Les résultats obtenus dans les alliages A2 et A3 (Figure 4.19) sont donc en accord avec cette tendance. Cependant, les fractions atomiques de précipités sont 2 à 3 fois supérieures dans l'alliage A3. Dans l'alliage A2 elles décroissent d'environ 37%, ce qui est faible en comparaison des prédictions thermodynamiques qui prévoient une baisse d'environ 82%. Ces écarts seraient donc une indication d'un effet de l'irradiation. Néanmoins, il n'est pas possible sur ces courbes de reproduire la composition nominale exacte de l'alliage A2 ou de l'alliage A3. Seules des tendances peuvent être étudiées.

### Conclusion du 4.3.1

Sur le diagramme NiMnSi, les compositions des précipités dans l'alliage A2 correspondent à la phase G prédite par la thermodynamique. Dans l'alliage A3, aucune des phases ne correspond à une phase d'équilibre. Les évolutions de fraction atomique de précipités prévues par la thermodynamique entre 250°C et 400°C surestiment les évolutions mesurées dans l'alliage A2, et sous estiment les fractions mesurées dans l'alliage A3 (§4.2). Néanmoins elles reproduisent bien la diminution de la fraction atomique de précipités en augmentant la température de 250 à 400°C.

À l'exception des précipités A2\_400\_Sph, A2\_400\_D-line et A2\_250\_D-line, tous les précipités ont des compositions différentes des compositions des phases d'équilibre du diagramme ternaire NiMnSi. Pour confirmer ces hypothèses nous étudions le comportement des phases formées à 400°C sous recuit.

### 4.3.2 Analyse des alliages recuits après irradiation à 400°C

Un traitement thermique suffisamment long devrait entraîner la dissolution des phases métastables, la transformation des phases métastables en une phase d'équilibre, ou encore la précipitation des phases d'équilibre. Parallèlement, la concentration en soluté dans la matrice devrait croître dans le cas de la dissolution des précipités.

Nous effectuons des recuits d'échantillons irradiés dans un four à moufle maintenu à la température de 400°C. Afin de limiter leur oxydation, les échantillons sont scellés dans des capsules de quartz, sous vide secondaire, en présence de copeaux de Zr afin de piéger l'oxygène résiduel. La durée de recuit est de 2 semaines, à l'issue de laquelle les échantillons sont retirés des capsules. Puis, nous prélevons des pointes de SAT à l'aide d'un MEB-FIB selon le protocole décrit au Chapitre 2 Matériaux et Méthodes.

Nous abordons dans un premier temps l'évolution de la nature et de la composition des précipités après recuit, puis nous calculons dans un second temps l'évolution de la fraction atomique et de la taille des précipités avec les mêmes méthodes qu'au paragraphe 4.2.1.4, p179.

#### 4.3.2.1 Evolution de la nature et de la composition des précipités après recuit

Les microstructures formées avant et après recuits dans chacune des nuances d'alliage sont représentées dans le Tableau 4-7. Nous mesurons les concentrations en soluté dans chacune des nuances et nous les reportons sur la Figure 4.23.

- Dissolution des précipités *Sph* dans l'alliage A2

Dans l'alliage A2, plus aucun précipité sphérique isolé n'a été détecté dans l'ensemble des volumes analysés qui comprennent en tout 100 millions d'atomes. À partir du nombre d'atomes, du volume atomique du fer CC ( $\approx 1,18 \cdot 10^{-29} \text{m}^3 \cdot \text{at}^{-1}$ ), et de l'efficacité de la SAT ( $\eta=0.42$ ), nous calculons avec l'expression (3.9, p110) que le volume analysé est d'environ  $2,8 \cdot 10^{-21} \text{m}^3$ . Comme aucun précipité sphérique n'est détecté, leur densité est donc inférieure à la densité qu'aurait 1 précipité dans ce volume :

$$\rho_{Sph}^{A2\_R2\_400} < \frac{1}{2,8 \cdot 10^{-21}} \approx 3,6 \cdot 10^{20} \text{m}^{-3}.$$

Cette densité est plus d'un ordre de grandeur inférieure à la densité des précipités formés avant recuits dans le même alliage estimée par STEM/BF et SAT :  $\rho_{Sph}^{A2\_400}(STEM) = 5,20 \cdot 10^{21} \text{m}^{-3}$  (Figure 4.5, p168) et  $\rho_{Sph}^{A2\_400}(SAT) = 5,7 \cdot 10^{21} \text{m}^{-3}$ . Nous faisons donc l'hypothèse que cette famille de précipité s'est complètement dissoute, ou suffisamment pour avoir une faible probabilité d'être analysée par SAT.

- Evolution des précipités *D-line* dans l'alliage A2

Des enrichissements en forme de tore sont détectés. Nous identifions à l'aide des figures de désorption que l'orientation cristalline dans la direction de la pointe est de type  $\langle 100 \rangle$ . Par conséquent, les tores perpendiculaires à la direction d'évaporation correspondent vraisemblablement à des boucles de dislocations de type (100). Le plan de la boucle désorientée formant un angle d'environ  $35^\circ$  avec la direction  $\langle 100 \rangle$  pourrait correspondre à une boucle de type (111), également présente sur la gamme de température étudiée [60]. Cependant la présence de cette seconde famille de boucle nécessiterait une analyse complète de son vecteur de Burgers par MET pour être confirmée.

Afin de préciser la nature de ces boucles enrichies en soluté après recuit, nous comparons les pointes irradiées A2\_400 et irradiées-puis-recuites A2\_R2\_400 sur le (Tableau 4-7). Ces deux pointes ont la particularité d'être toutes les deux orientées dans une direction de type  $\langle 100 \rangle$ . Nous remarquons alors que l'alignement des précipités *D-line* dans l'alliage A2\_400 a une taille et une désorientation comparables à celles des boucles observées dans l'alliage recuit A2\_R2\_400. Les boucles enrichies après recuit sont donc vraisemblablement issues de l'évolution des précipités *D-line*, en l'occurrence alignés sur le contour d'une grande boucle de dislocation. Cette évolution peut correspondre à une dissolution partielle des précipités de la boucle et/ou à un régime de coalescence des précipités alignés sur la ligne de dislocation, ceci par coalescence directe des particules ou par un mécanisme de mûrissement d'Ostwald.

La dissolution totale des précipités *Sph* signifie que ces derniers ne sont pas stables ou que leur fraction volumique d'équilibre est très faible. Les précipités *D-line* au contraire ne se sont pas dissous. Ils sont pourtant situés sur une dislocation pouvant agir comme un vecteur préférentiel de diffusion, et leur rayon est inférieur à celui des précipités *Sph*. Sur la Figure 4.23 b), ces précipités ont une composition différente des précipités *Sph* et leur mécanisme de formation sous irradiation est différent. Ils se sont formés sur un puits de défaut, certainement par un mécanisme de précipitation hétérogène suite à un phénomène de SII [2,39]. Sur le puits, la ségrégation d'atomes de soluté [20,36] peut donc faciliter l'étape de germination de précipités d'une phase secondaire [18,38,99]. L'action des défauts

ponctuels devrait être mineure parce qu'au voisinage du puits la sursaturation de défauts ponctuels est très faible [47]. Par conséquent, les précipités *D-line* sont de nature différente des précipités *Sph*, et auraient une composition plus proche de la composition d'équilibre d'une phase thermodynamique.

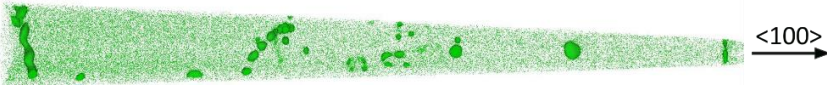
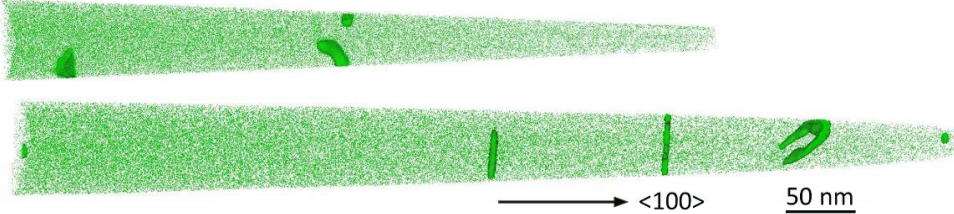
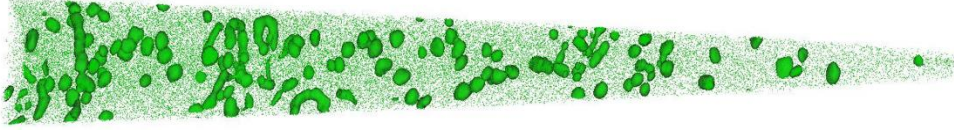
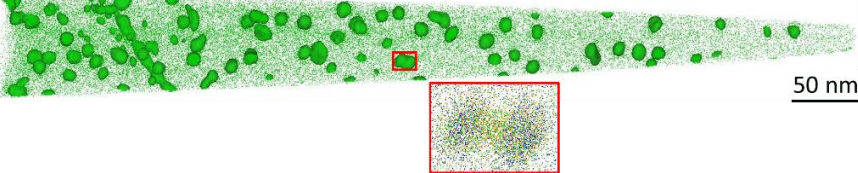
La coalescence des précipités permet de minimiser le coût énergétique associé à leur interface avec la matrice, à proportion volumique constante [264,265]. Elle peut se faire par l'agglomération de plusieurs précipités de petite taille pour former un précipité de taille plus importante, ou par mûrissement d'Ostwald avec une étape intermédiaire durant laquelle les précipités de plus faible diamètre sont dissous, au profit de la croissance des précipités de taille plus importante.

Dans le cas présent, la dislocation sur laquelle sont alignés les précipités *D-line* aurait agi comme un vecteur de diffusion préférentiel, le long de laquelle les solutés auraient pu se répartir. Néanmoins aucun des précipités alignés ne semble avoir été dissous au profit d'un précipité voisin. Il s'agirait donc davantage de l'agglomération des précipités situés sur la même dislocation.

- Evolution de la microstructure dans l'alliage A3

La microstructure formée dans la nuance A3 est d'apparence similaire à la microstructure irradiée avant recuit. Elle contient des précipités *Sph*, des précipités *sandwich* (*A-in-BAB* et *B-in-BAB*), des précipités *D-line* et des boucles de dislocations enrichies *D-loop*. Aucune famille de précipité ne s'est entièrement dissoute, cependant nous verrons au paragraphe suivant que le rayon moyen des précipités a significativement diminué.

Tableau 4-7 Comparaison des microstructures obtenues dans l'alliage A2 et A3 avant et après recuit à 400°C pendant une durée de 2 semaines.

Nuance / traitement	Distribution des atomes de Ni
A2_400	
A2_R2_400	
A3_400	
A3_R2_400*	

\*Les précipités *sandwich* sont également présent après le recuit de 2 semaines à 400°C

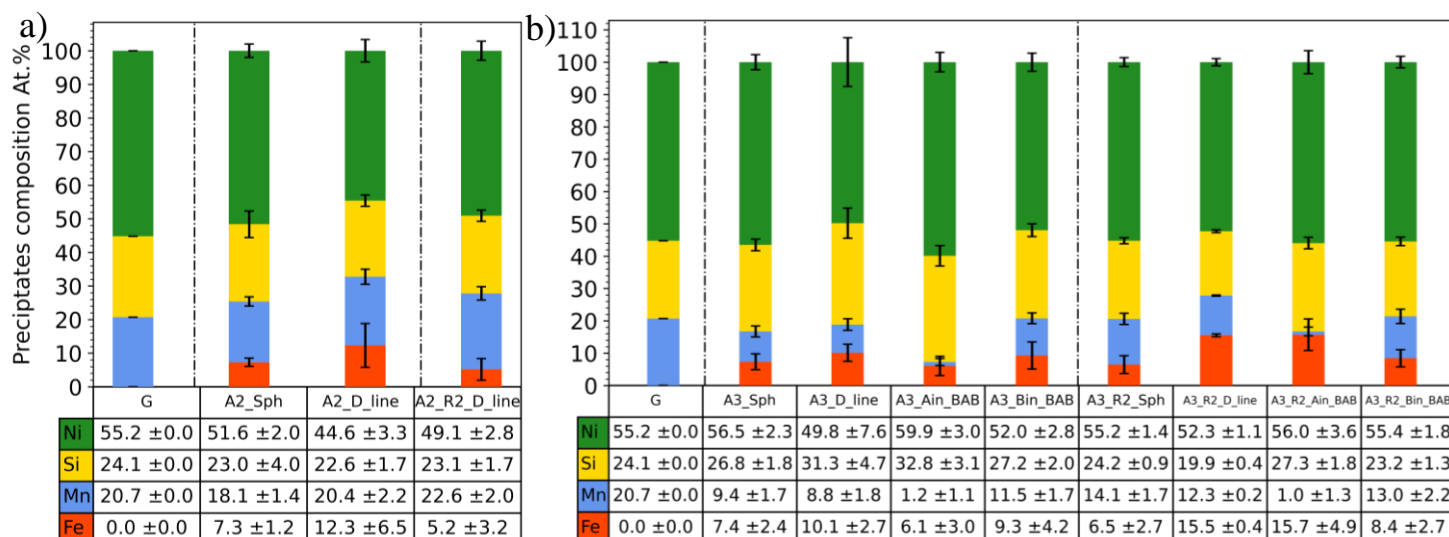


Figure 4.23 Diagramme de barres résumant les compositions moyennes mesurées dans chacun des types de défauts enrichi en soluté, a) pour la nuance A2 et b) pour la nuance A3.

- Evolution des compositions des précipités sur le diagramme ternaire MnNiSi

Nous reportons les proportions en soluté de chaque précipité sur le diagramme ternaire MnNiSi de la Figure 4.24 afin de voir vers quelles phases les compositions des précipités ont évolué.

Dans l'alliage A2, les précipités *A2\_400°C\_R2\_D\_line* issus de l'agglomération des précipités *A2\_400°C\_D\_line*, contiennent moins de fer après recuit (Figure 4.23 a)) et des proportions en soluté presque identiques (Figure 4.24 a)). Ces faibles évolutions de concentrations confortent l'hypothèse selon laquelle les précipités *A2\_400°C\_D\_line* et *A2\_400°C\_R2\_D\_line* sont des phases d'équilibre ayant coalescé pendant le recuit, contrairement aux précipités sphériques complètement dissous.

Dans l'alliage A3, les compositions des précipités *D\_line*, *Sph*, *B\_in\_BAB* semblent converger vers la composition stœchiométrique  $Ni_{16}Mn_6Si_7$ . Ces évolutions de compositions indiquent que les phases formées avant irradiation seraient des phases métastables dont la composition évoluerait vers des phases d'équilibre du diagramme de phase. La composition des parties internes des précipités *sandwich* (*A\_in\_BAB*), évolue de la stœchiométrie  $Ni_2Si$  vers la stœchiométrie  $Ni_3Si$ .

Pour les deux nuances, les évolutions de composition de la matrice ne sont pas significatives après 2 semaines de recuit et leur exploitation ne permet pas d'obtenir des informations sur la stabilité des précipités (Figure 4.24).

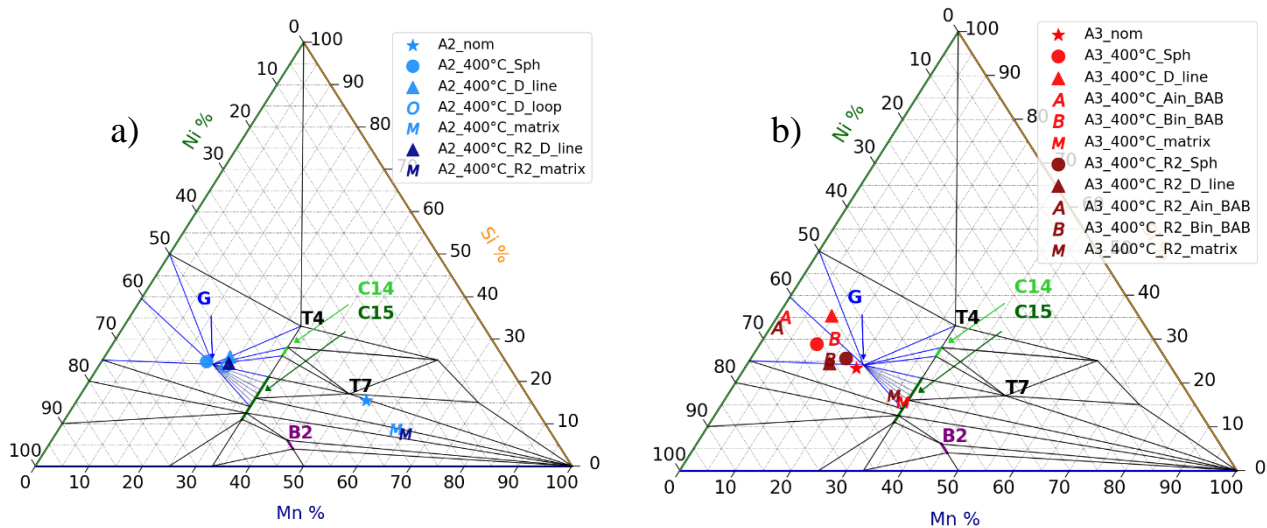


Figure 4.24 Représentation des compositions des précipités et de la matrice et des compositions nominales des alliages A2 et A3 irradiés à 400°C avant et après recuits à 400°C pendant 2 semaines. Ces points sont représentés sur diagramme ternaire MnNiSi calculé à  $T=290^{\circ}\text{C}$  [132].

#### 4.3.2.2 Evolution des proportions de phase et de la taille des précipités

Nous calculons de manière analogue au paragraphe 4.2.1.4, p179), la fraction atomique de précipités  $f_p$  et le rayon moyen des précipités  $S_{ph}$  dans l'alliage A3 après recuit. Notons qu'en l'absence de précipités  $S_{ph}$  dans l'alliage A2\_400\_R2, l'estimation du rayon moyen des précipités n'est pas applicable. L'évolution des proportions atomiques de soluté en fonction du temps de recuit est donnée sur la Figure 4.25.

Tableau 4-8 Fractions atomiques précipitées et rayon moyen des précipités après recuit à 400°C pendant 2 semaines.

	A3_400_R2_6233	A2_400_R2_6464
$C_{Si}^{nom}$ ( at.%)	0,71	0,24
$C_{Si}^{mat}$ ( at.%)	0,33	0,15
( $S_{mat} = 7$ at.%)		
$C_{Si}^{pppte}$ ( at.%)	23,0	23,0
$f_p$ (%)	Méthode 1 (4.2)	<b>1,7*</b>
	Méthode 2	
	( $S_p = 15$ at.%)	2,9
$N_{at}^P = f_p \times N_{at}^{pointe}$	$f_p \times 5,04 \cdot 10^7$	**
$N_P^{pointe}$	101	**
$r_p = \sqrt[3]{\frac{3 \times N_{at}^P \times \Omega_P}{4\pi\eta \times N_P^{pointe}}}$ (4.5)	3,9 nm	**

\* Les proportions utilisées pour calculer le rayon moyen des précipités sont indiquées en gras ;  $\Omega_P(G) = 12,01 \times 10^{-3} \text{nm}^3 \cdot \text{at}^{-1}$

\*\*Aucun précipité sphérique n'a été observé dans la nuance A2\_R2\_400°C

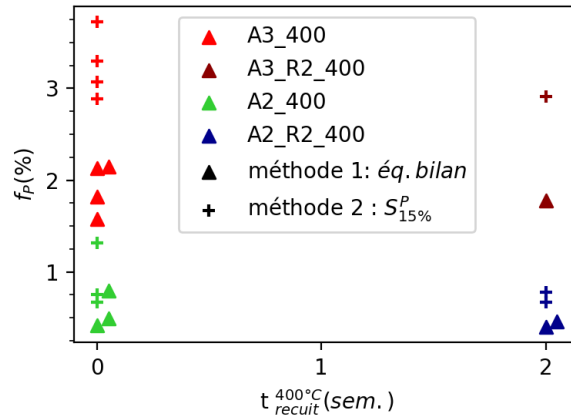


Figure 4.25 Evolution des proportions atomiques de phases en fonction du temps de recuit à 400°C. Chaque point correspond au calcul effectué sur une pointe, comme illustré sur le Tableau 4-8. Les triangles et les croix correspondent respectivement aux estimations faites par la méthode 1 et la méthode 2 (§4.2.1.4, p179).

Bien que les proportions de phase diminuent peu graphiquement après deux semaines de recuit, le rayon moyen des précipités dans l'alliage A3 diminue de 4,3 nm à 3,9 nm, ce qui correspond à une diminution en volume de 25%, et une diminution de la fraction atomique de précipité d'environ 15% (comparaison avec le Tableau 4-4, p181). Dans l'alliage A2, la fraction atomique totale de précipités a diminué de 20% suite à la dissolution des précipités *Sph*,

Afin de vérifier ces variations de proportion volumique, nous estimons la distance pouvant être parcourue par des atomes de soluté à la température de 400°C pendant 2 semaines. Pour cela, nous utilisons des données de diffusion du Mn et du Ni dans le fer CC, déterminées expérimentalement à haute température, et extrapolées à la température de 400°C. L'expression du coefficient de diffusion est de la forme :

$$D_X^T = D_X^0 \exp\left(\frac{-E_{a,X}}{k_B T}\right), \quad (4.7)$$

avec X=Ni ou Mn. Les facteurs pré exponentiels  $D_X^0$  ainsi que les énergies d'activation  $E_{a,X}$  sont extraites des références [3,266,267] et reportées dans le Tableau 4-9. La distance parcourue par les atomes  $d$  est calculée par l'expression suivante :

$$d = \sqrt{D_X^T \times t}, \quad (4.8)$$

avec  $t$  le temps de recuit. Cette distance est à comparer à la distance moyenne entre deux précipités. Cette dernière est estimée en calculant le rayon moyen de la sphère exempte de précipités qui peut être tracée autour de chaque précipité :

$$R = \sqrt[3]{\frac{3}{4\rho\pi}}, \quad (4.9)$$

avec  $\rho_p$  la densité de précipité estimée par MET au paragraphe 4.2.1 (p167).

Elément X	$D_X^0$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$E_{a,X}$ (eV)	$D_X^T$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$d$ à t=2 sem. (nm)	$R_{A2}$ (nm)	$R_{A3}$ (nm)
Ni	$1,40 \times 10^{-4}$	2,55	$1,71 \times 10^{-23}$	4,5	36	26
Mn	$1,49 \times 10^{-4}$	2,42	$1,67 \times 10^{-22}$	14,2		

La distance parcourue par les atomes de Mn est supérieure à celle du Ni, et est du même ordre de grandeur que la distance moyenne entre les précipités dans l'alliage A2 et A3. Les dissolutions partielles

observées ne sont donc pas physiquement impossibles à observer. Ce résultat est en bon accord avec les expériences de recuit après irradiation effectués par Styman *et al* [259]. Ces derniers montrent que le Mn diffuse plus rapidement que le Ni ou le Si hors des MNSPs formés sous irradiation aux neutrons dans un acier de cuve.

Néanmoins, ces calculs reposent sur l'hypothèse d'une évolution des coefficients de diffusion selon la loi d'Arrhénius ( $\log(D) = f(1/T)$ ), et ils ne peuvent être utilisés que pour estimer des ordres de grandeurs.

### Conclusion du 4.3.2

Nous montrons dans les paragraphes 4.3.2.1 et 4.3.2.2 que les précipités *D-line* dans l'alliage A2 sont des phases d'équilibre. Sous recuit, leur proportion de soluté évolue peu, et ils coalescent en volume. Les précipités *Sph* se sont entièrement dissous. Dans l'alliage A3, les précipités *D-line* sont présents après recuit, mais leur composition a significativement évolué et elle se rapproche de celle de la phase G de référence. C'est également le cas des précipités *Sph*, et *B-in-BAB*. Le cœur des précipités *sandwich* évolue vers la composition de la phase Ni<sub>3</sub>Si. Dans les deux alliages, le recuit a entraîné une diminution de la fraction atomique et du rayon moyen des précipités.

L'ensemble des résultats indiquent que les écarts à la stœchiométrie parfaite de la phase G observés sur la plupart des précipités formés dans les alliages A2 et A3 sont dus à une force motrice de précipitation induite par la sursaturation de DP's d'irradiation.

Nous nous intéressons désormais à la prise en compte de la dissolution du fer dans la phase G.

## 4.3.3 Prise en compte du fer dans la composition des précipités

Nous proposons dans ce paragraphe de prendre en compte le fer dans la quantification chimique des précipités. Nous supposons que les effets de mélanges de la SAT peuvent être négligés au cœur des précipités de plus de 5 nm de diamètre. Nous proposons alors une représentation des composés quaternaires sur des diagrammes pseudo-ternaires, ce qui revient à modifier les axes du diagramme ternaire de la littérature, utilisé dans la partie précédente.

Nous rappelons dans un premier temps les répartitions du fer possibles dans les sous-réseaux de la phase G, décrite au paragraphe 1.3.1.1 (p 40). L'influence du recuit et de la température d'irradiation sont ensuite abordés successivement.

### 4.3.3.1 Répartition du fer dans les sous-réseaux de la phase G

La phase G est décrite dans la littérature comme une phase ordonnée contenant 3 sous réseaux : (Ni)<sub>16</sub>(Mn)<sub>6</sub>(Si)<sub>7</sub>. Le fer peut être dissous dans les sous-réseaux du Ni et du Mn mais pas dans celui du Si [131,132] (paragraphe 1.3.1.1, p 40). La formule chimique de la phase G ainsi obtenue serait de la forme (Ni,Fe)<sub>16</sub>(Mn,Fe)<sub>6</sub>(Si)<sub>7</sub>. Dû au manque de connaissance que nous avons sur la répartition relative des atomes de Fe sur les sous-réseaux de Mn et Ni, [2], nous choisissons de n'explorer que les deux cas limites : assimiler l'ensemble des atomes de Fe à des atomes de Ni, ou à des atomes de Mn.

En procédant de la sorte, les compositions des précipités peuvent être reportées sur le diagramme ternaire MnNiSi, utilisé au paragraphe précédent. Les diagrammes obtenus sont donc des diagrammes pseudo-ternaires Mn(Ni+Fe)Si et (Mn+Fe)NiSi. De plus, cette représentation nous aidera à déterminer si la répartition des atomes de fer se fait préférentiellement sur l'un des sous-réseaux de la phase G ou pas, comme cela est suggéré par des calculs *ab initio* des enthalpies de formation des phases terminales de la phases G ((Fe)<sub>16</sub>(Mn)<sub>6</sub>(Si)<sub>7</sub>) et (Ni)<sub>16</sub>(Fe)<sub>6</sub>(Si)<sub>7</sub>) [131].

Notons que la représentation des amas de soluté riches en fer comme les amas *D\_loop*, ou encore les précipités *A3\_250°C\_Sph*, et *A3\_A\_in\_BAB*, dans ce diagramme pseudo-ternaire n'aurait pas de sens. Ils ne sont donc pas reportés sur les diagrammes pseudo-ternaires. En revanche, les densités

atomiques des autres familles de précipités analysés étant proches des valeurs théoriques (83 at.nm<sup>-3</sup> et 85 at.nm<sup>-3</sup> pour la phase G et le fer CC respectivement), le fer peut être pris en compte (paragraphe 2.2.3.2.3, p79).

#### 4.3.3.2 Evolution de la composition des précipités après recuit à 400°C

Nous représentons les compositions des précipités sur les diagrammes pseudo-ternaires sur la Figure 4.26, avec les diagrammes ternaires obtenus au paragraphe précédent (0). Dans un souci de lisibilité, un agrandissement de la zone d'intérêt est effectué sur les diagrammes pseudo-ternaires.

- (Ni)(Mn+Fe)(Si) – A3 :

Après irradiation et avant recuit, les points sont plus proches de la phase G que sur le diagramme ternaire MnNiSi. Après recuit, les compositions des précipités *B\_in\_BAB* et *Sph* convergent sur la position de la phase G, tandis les compositions des précipités *D-line* évoluent sur les conodes situées entre la phase G et la phase C15.

- (Ni+Fe)(Mn)(Si) – A3 :

Avant et après recuit, les points sont plus éloignés de la phase G que sur le diagramme ternaire MnNiSi et sont situés dans des domaines d'équilibres triphasés G-Ni<sub>3</sub>Si-Ni<sub>2</sub>Si.

- (Ni)(Mn+Fe)(Si) – A2 :

Avant recuit, les points sont plus éloignés de la phase G que sur le diagramme MnNiSi. Les précipités *D-line* seraient des précipités de phase C15, et les précipités *Sph* seraient plus proches de la phase G. Après recuit, les précipités *Sph* de phase G sont dissous et les précipités une fois agglomérés auraient une composition plus proche de celle de la phase G

- (Ni+Fe)(Mn)(Si) – A2 :

En considérant que le fer est sur le sous-réseau du nickel, les points sont proches de la phase G avant recuit et les compositions des précipités *D-line* évoluent peu après recuit. Pour rappel, les précipités *Sph* sont dissous, ou de faible densité numérique.

- Interprétation des résultats :

Sachant que dans l'alliage A3 les précipités *Sph* et *B\_in\_BAB* ont la structure de la phase G, nous choisissons la répartition du Fe pour laquelle ces phases coïncident le plus avec la phase G. Il s'agit du diagramme Ni(Mn+Fe)Si, et la formule chimique de la phase G est donc de type Ni<sub>16</sub>(Mn,Fe)<sub>6</sub>Si<sub>7</sub>. Les précipités *D-line* correspondraient quant à eux à un équilibre entre la phase C15 et la phase G. Ces résultats sont en bon accord avec les calculs *ab initio* des énergies de formation de la phases G contenant du fer [131,132], qui montrent que ce dernier est préférentiellement dissous dans le sous-réseau du Mn. En revanche, selon les mêmes études, la dissolution du fer dans la phase C15 est énergétiquement défavorable. Les précipités *D-line* correspondent donc vraisemblablement à un équilibre entre la phase G contenant du fer et la phase C15 ne contenant que les atomes de soluté Ni, Mn et Si.

Dans l'alliage A2, dans lequel la structure et l'ordre à longue distance de la phase G ont été identifiés, le meilleur accord semble être obtenu en considérant le fer dans le sous réseau du Ni. Toutefois, d'autres répartitions du fer sont envisageables. Les précipités apparaissant déjà proches de la phase G sur le diagramme NiMnSi, le fer a pu être dissous dans les deux sous-réseaux du Ni et du Mn de manière équivalente. De la sorte, l'usage d'un diagramme (Ni+Fe)(Mn+Fe)(Si) ne modifierait pas ou peu la position de ces points. D'autre part, d'après la différence de comportement sous recuit des deux familles de précipités *Sph*, dissous, et *D-line* coalescés, la représentation du diagramme Ni(Mn+Fe)Si serait la plus adaptée pour décrire ces précipités comme étant deux phases de nature différentes. Les précipités de phase G se seraient dissous, et les précipités C15 auraient évolué vers la structure de la phase G.

À ce stade de l'étude, aucune des trois répartitions n'est privilégiée. Nous abordons désormais l'évolution des compositions des précipités avec la température d'irradiation pour préciser la répartition du Fe la plus probable.



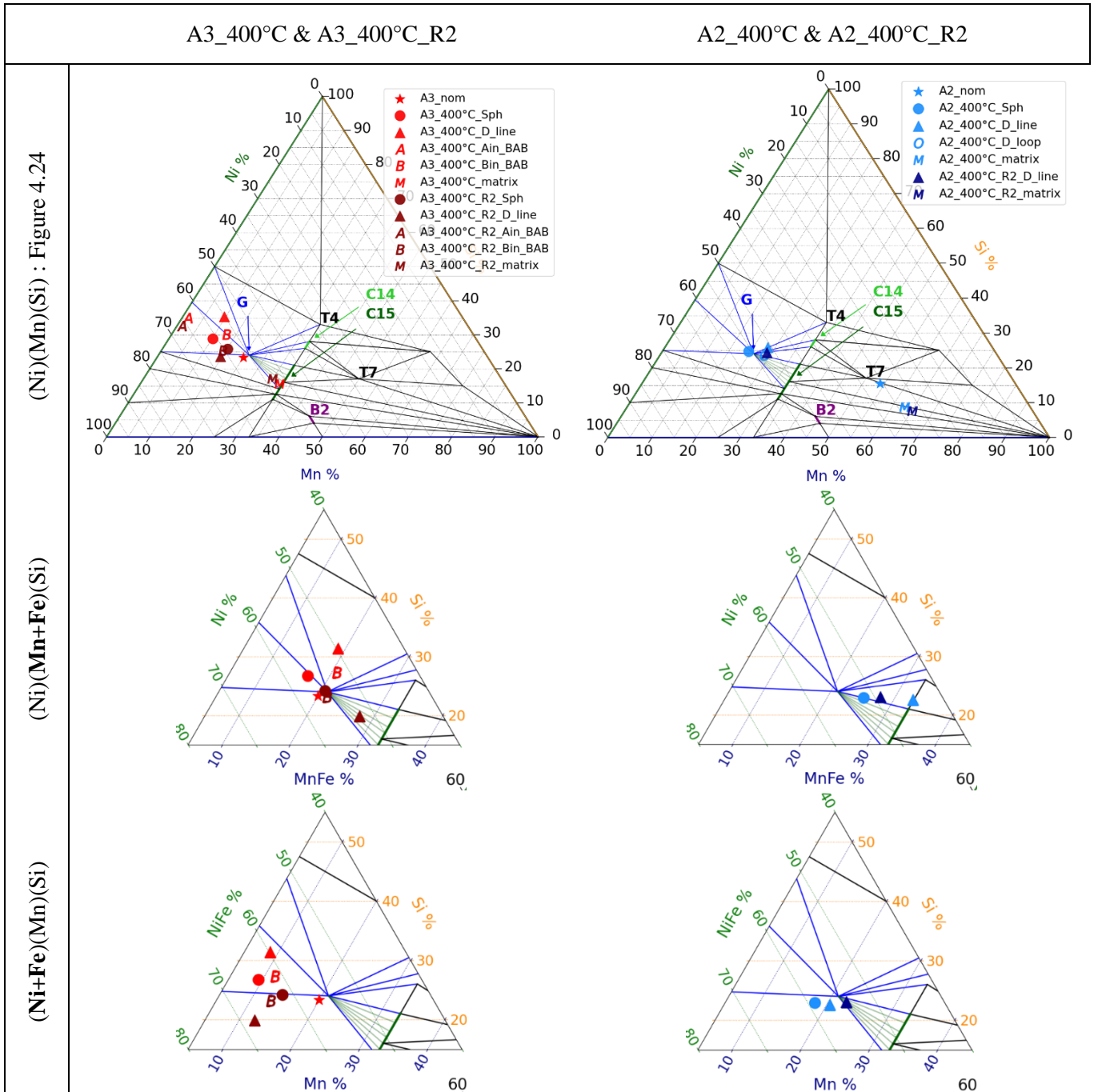


Figure 4.26 Représentation des compositions des précipités des alliages A2 et A3 irradiés à 400°C avant et après recuits à 400°C pendant 2 semaines. Plusieurs diagrammes ternaires et pseudo-ternaires renseignés dans la colonne de gauche sont utilisés.

### 4.3.3.3 Evolution de la composition des précipités avec la température d'irradiation

Comme il n'est pas possible de reporter les compositions des précipités et amas très enrichis en fer comme les précipités A3\_250°C\_Sph sur ces diagrammes pseudo-ternaires et que ces derniers correspondent vraisemblablement à des phases différentes de la phase G, nous discutons ici les effets de température seulement sur la nuance d'alliage A2.

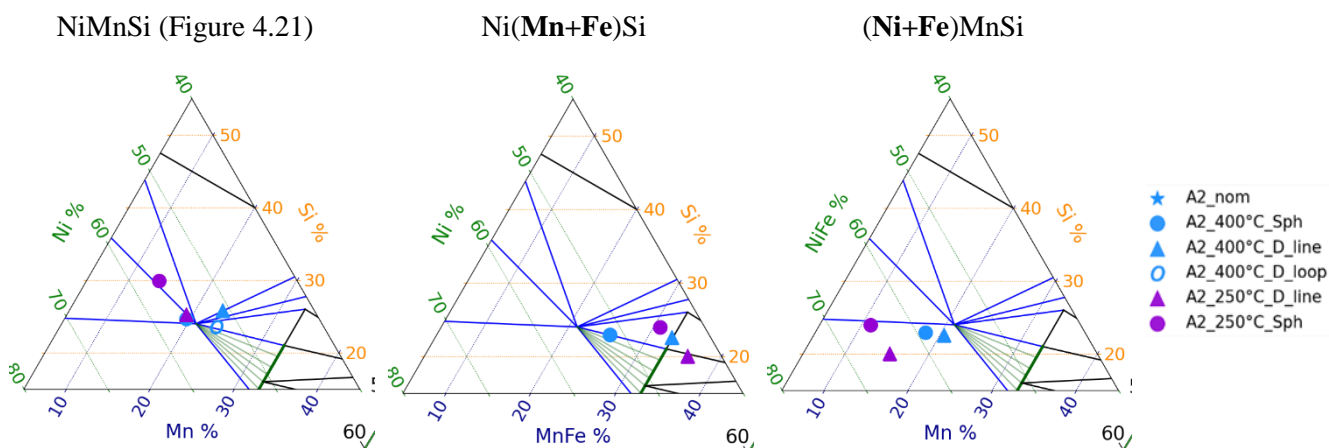


Figure 4.27 Représentation des compositions des précipités des alliages A2 irradiés à 400°C et à 250°C, sur plusieurs diagrammes ternaires et pseudo-ternaires.

Comme cela a pu être observé précédemment, les compositions des précipités A2\_250°C\_D\_line coïncident avec la phase G lorsque le fer n'est pas pris en compte. Sur le diagramme Ni(Mn+Fe)Si, les positions des précipités Sph et D\_line sont proches de celles des précipités D\_line formés à 400°C. En revanche, les précipités formés à 250°C ne correspondent à aucune phase connue sur le diagramme (Ni+Fe)MnSi.

Pour résumer, dans l'alliage A2 à 400°C avant et après recuit, les compositions des précipités coïncident avec la phase G lorsque les atomes de Fe sont confondus avec les atomes de Ni dans leur sous-réseau. À 250°C, avec cette répartition on obtient aucune phase connue. Si cette fois les atomes de Fe sont confondus avec les atomes de Mn, on obtient que les phases sont en équilibre entre les phases C15 et G.

Ces résultats étant opposés, nous nous appuyons sur la structure de la phase G déterminée par DRX, et nous considérons comme au paragraphe 4.2.1.4 (p179) que le silicium est l'espèce chimique discriminante de la phase G. Sur les trois diagrammes présentés, toutes les compositions à l'exception de celle des précipités A2\_250°C\_Sph sont situées entre deux lignes d'iso-concentration de Si de 20 et 25 at.%, c'est-à-dire proche de la concentration de Si de la phase G de référence de 24,1at.%. Quand tous les atomes de Fe sont confondus avec les atomes de Mn (resp. Ni), les points sont décalés à droite (resp. à gauche) de la phase G. Quand aucun atome de Fe n'est pris en compte, presque tous les points coïncident avec la phase G. Le même résultat est obtenu sur les diagrammes pseudo-ternaires de la Figure 4.26. Cela renforce l'hypothèse selon laquelle il existe une répartition du fer dans le sous-réseau du Ni et du Mn, pour laquelle chaque point converge vers la phase G. Aucune des répartitions exclusives du fer sur le sous-réseau du Ni et du Mn ne semblant être favorisée, nous en concluons que la répartition du fer se fait dans les deux sous-réseaux, et que la formule chimique de la phase G dans l'alliage A2 est de type  $(\text{Ni,Fe})_{16}(\text{Mn,Fe})_6\text{Si}_7$ .

Finalement, les formules chimiques de la phase G  $\text{Ni}_{16}(\text{Mn,Fe})_6\text{Si}_7$  et  $(\text{Ni,Fe})_{16}(\text{Mn,Fe})_6\text{Si}_7$ , déterminées respectivement dans les nuances d'alliage A3 et A2, permettent d'interpréter les évolutions de composition des précipités sous recuit (Figure 4.23) :

- Dans l'alliage A3, concernant les précipités Sph et B\_in\_BAB, le Mn aurait progressivement remplacé les atomes de Fe présents dans son sous-réseau. Dans les précipités D\_line au contraire, la teneur en fer est plus importante après recuit, ce qui suggère qu'ils auraient été formés par un mécanisme de précipitation différent de celui des précipités Sph et B\_in\_BAB. Par ailleurs, bien que le rayon moyen des précipités décroisse de 4,3 nm à 3,9 nm, la teneur en fer des précipités Sph et B\_in\_BAB diminue. La hausse de la teneur en fer des précipités D\_line ne peut donc pas s'expliquer par une augmentation des effets de recouvrement des trajectoires ioniques suite à la diminution du rayon moyen des précipités.

- Dans l'alliage A2, les atomes de Ni et dans une moindre mesure, de Mn, auraient remplacé le fer présent dans leurs sous réseaux (précipité *D-line*).

### Conclusion du 4.3

En reportant les compositions des différents précipités sur le diagramme ternaire NiMnSi calculé par Jacob *et al* [132], nous voyons qu'à l'exception des précipités *A2\_400\_Sph*, *A2\_400\_D-line* et *A2\_250\_D-line*, tous les précipités ne coïncident pas avec les phases d'équilibre. Les évolutions de fraction atomique de précipités prévues par la thermodynamique entre 250°C et 400°C, reproduisent bien la diminution de la fraction atomique de précipités entre 250 à 400°C mesurées expérimentalement. Cependant, elles surestiment les évolutions mesurées dans l'alliage A2 et sous estiment les fractions mesurées dans l'alliage A3 (§4.2).

Le traitement de recuit à 400°C révèle que les précipités *D-line* dans l'alliage A2 sont des phases d'équilibre, tandis que les précipités *Sph* du même alliage sont des phases métastables, qui se sont entièrement dissoutes après 2 semaines de recuit. Ces deux familles de précipités sont donc formées par des mécanismes différents. Dans l'alliage A3, les précipités *D-line*, *Sph*, et *B-in-BAB* sont présents après recuit, mais leur composition a significativement évolué et elle se rapproche de celle de la phase G de référence. Le cœur des précipités *sandwich* évolue vers la composition de la phase Ni<sub>3</sub>Si. Dans les deux alliages, le recuit a entraîné une diminution de la fraction atomique et du rayon moyen des précipités.

L'ensemble de ces résultats, indique que les écarts à la stœchiométrie de la phase G (Ni<sub>16</sub>Mn<sub>6</sub>Si<sub>7</sub>) observés dans la plupart des précipités formés dans les alliages A2 et A3, sont dus à un effet de l'irradiation.

En prenant en compte le fer contenu dans les précipités, nous déterminons que la formule chimique de la phase G formée dans l'alliages A3 la plus probable est **Ni<sub>16</sub>(Mn,Fe)<sub>6</sub>Si<sub>7</sub>** et **(Ni,Fe)<sub>16</sub>(Mn,Fe)<sub>6</sub>Si<sub>7</sub>** dans l'alliage A2. À partir de ces formules et de l'évolution des compositions des précipités après recuit, nous supposons que les atomes de Mn et de Ni remplacent progressivement les atomes de Fe présent dans leurs sous-réseaux respectifs. Les précipités *D-line* de l'alliage A3 contenant plus de fer après recuit, auraient été formés par un mécanisme de précipitation différent de celui des précipités *Sph* et *B\_in\_BAB*.

Maintenant que nous connaissons la stabilité des précipités et la répartition du Fe dans chacun de leur sous réseaux constitutifs, nous étudions le lien pouvant exister entre la sursaturation des DP et la composition chimique des précipités.

## 4.4 Effet de la sursaturation de DP d'irradiation

À partir de l'ensemble des connaissances que nous avons acquises sur les phases précipitées sous irradiation, nous proposons dans ce paragraphe de discuter le rôle joué par les défauts ponctuels créés sous irradiation sur la formation de ces phases.

Nous savons que les effets d'une sursaturation de défauts ponctuels sur la force motrice de précipitation d'une phase secondaire est d'autant plus grand que la différence entre les densités de la phase secondaire et de la matrice est grande [25] (§ 3.3.3.4, p149). Dans une première partie, nous analysons les variations de densité atomiques des précipités identifiés.

Dans un second temps, nous verrons quel peuvent être les liens entre les sursaturations de DP, les variations de composition des précipités, et les évolutions microstructurales, ceci pour chaque type de précipité.

Enfin, nous nous intéressons à la cinétique d'évolution des précipités sous traitement de recuit après l'irradiation.

### 4.4.1 Evolution de la densité des phases secondaires formées sous irradiation

Nous savons que la sursaturation de DP peut constituer une force motrice de précipitation des phases avec une densité différente de celle de la matrice. Cela a été observé expérimentalement dans un alliage Fe-3Ni [25,85], dans lequel la sursaturation d'interstitiels créée sous irradiation, a conduit à la formation de précipités de structure CFC plus denses que la matrice CC. Dans le cas des alliages Fe-Ni CFC concentrés, comme ceux étudiés dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence une décomposition de la solution solide CFC induite par l'irradiation selon un régime cinétique de type spinodal. Les deux phases formées après décomposition sont deux phases CFC l'une riche en nickel et l'autre appauvrie en nickel, de densités supérieures à la densité de la solution solide homogène initiale. La force motrice de cette décomposition engendrée par l'irradiation, est due à la sursaturation d'interstitiels et à l'évolution du paramètre de maille de la solution solide CFC avec la concentration en Ni.

Dans le cas des alliages quaternaires A2 et A3, les précipités de phase G formés ont une densité inférieure à celle de la matrice (§1.3.1, p 40). Cependant, les calculs DFT à 0K [131] montrent que la densité de ces phases évolue en fonction de leur teneur en Fe. Plus précisément, la substitution des atomes de Mn et/ou de Ni par des atomes de Fe dans leur sous-réseaux respectifs, entraîne une diminution du paramètre de maille et la phase devient plus dense. Or, nous savons grâce aux analyses effectuées par SAT et DRX Synchrotron, que les phases G formées dans les alliages A2 et A3 contiennent du fer, et que leur paramètre de maille et leur composition chimique sont différentes.

Pour corrélérer les évolutions de paramètre de mailles aux évolutions de composition de ces phases, nous comparons nos résultats expérimentaux à ceux des calculs DFT effectués à 0K, d'une part pour la phase  $Ni_{16}Mn_6Si_7$  et d'autre part lorsque les sous-réseaux du Mn et du Ni sont entièrement remplis par des atomes de Fe. Nous reportons dans le Tableau 4-10 les paramètres de maille de la phase G, celui de la matrice dans laquelle elles se sont formées, le désaccord de paramètre de maille entre la matrice et les précipités  $\delta a$  (4.10), et le désaccord de volume  $\Delta V/V$  (4.11), défini par Nastar *et al* [25](§ 1.1.6.4, p30). Nous reportons également les valeurs de paramètres de maille des phases G et Fe  $\alpha$  mesurés expérimentalement dans des échantillons monophasés [129,130], et dans un alliage modèle des aciers de cuve sans Cu irradié LG [188].

$$\delta a = \frac{a_p - a_{mat}}{a_p} \quad (4.10)$$

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Omega_p - \Omega_{mat}}{\Omega_{mat}} \quad (4.11)$$

$a_p$ ,  $a_{mat}$  et  $\Omega_p$ ,  $\Omega_{mat}$  sont les paramètres de mailles et les volumes atomiques des précipités et de la matrice. Nous rappelons que si  $\Delta V/V$  est négatif, le précipité est plus dense que la matrice. Si  $\Delta V/V$  est positif, le précipité est moins dense que la matrice.

Nous rappelons également que la maille de la phase G peut être décrite comme un assemblage 2x2x2 de mailles de structure  $L2_1$  ( $Ni_2MnSi$ ), comptabilisant 128 atomes, et dans laquelle 12 lacunes sont introduites pour atteindre la stœchiométrie  $Ni_{16}Mn_6Si_7$  (§ 1.3.1.1, p40). La maille de 116 atomes de la phase G est donc comparée à un assemblage 4x4x4 de mailles de solution solide de Fe CC comptabilisant 128 atomes. Par conséquent,  $a_{mat} = 4a_{Fe}$ .

Tableau 4-10 Comparaison des paramètres de mailles, désaccord de paramètre de maille et désaccord de volume entre la phase G et la solution solide de Fe CC.

	$4a_{Fe}$ (Å)	$a_G$ (Å)	$\delta a$ (%)	$\Omega_G$ (Å <sup>3</sup> .at <sup>-1</sup> )*	$\Omega_{mat}$ (Å <sup>3</sup> .at <sup>-1</sup> )*	$\Delta V/V$ (%)
G (A2)	11,476	11,24	-2,02	12,25	11,81	3,77
G (A3)	11,484	11,14	-2,95	11,92	11,82	0,87
Ni <sub>16</sub> Mn <sub>6</sub> Si <sub>7</sub> [129]**	11,424 [130]	11,167 [129]	**	12,01	11,64	**
G (LG) [188]		11,268	-1,81	12,33		4,45
Ni <sub>16</sub> Mn <sub>6</sub> Si <sub>7</sub> [131]	11,32	11,10	-1,94	11,80	11,33	4,04
Fe <sub>16</sub> Mn <sub>6</sub> Si <sub>7</sub> [131]		11,09	-2,03	11,76		3,75
Ni <sub>16</sub> Fe <sub>6</sub> Si <sub>7</sub> [131]		11,03	-2,56	11,57		2,08

\* Nombre d'atome par maille : 116 ; \*\* Echantillon de phase G macroscopique monophasé : aucun écart de paramètre de maille ou de désaccord de volume ne peut être calculé.

Les paramètres de maille de la phase G(A2) et G(A3) sont inférieurs à celui de la phase G de l'alliage LG. Celle-ci présente le désaccord de volume plus important et le plus faible désaccord de paramètre de maille.

Nous savons d'après les calculs DFT à 0K [131], que lorsque la quantité de fer augmente, le paramètre de maille diminue, le désaccord de paramètre de maille  $\delta a$  décroît, ( $|\delta a|$  croît) et le désaccord de volume diminue. Autrement dit, le fer densifie la phase G.

$$C_{Fe}^G \nearrow \Rightarrow a_G \searrow \Rightarrow \delta a \searrow \Rightarrow |\delta a| \nearrow \Rightarrow \frac{\Delta V}{V} \searrow \Rightarrow \rho_{at}^G \nearrow$$

Cette modification de paramètre de maille a donc une influence directe la densité de la phase G. De plus, nous avons vu au §1.3.1.1, p40 que l'énergie de substitution des atomes de Mn par le Fe est inférieure à l'énergie de substitution du Ni [131] et qu'elle est très élevée dans le sous réseau du Si. Nous regardons donc quelle répartition du Fe est la plus probable pour la phase G formée dans chacun des alliages G (A2) et G (A3).

- Evolution de  $\delta a$  et  $\Delta V/V$  de la phase G dans l'alliage A3

Les valeurs désaccord de paramètre de maille  $\delta a$  et de désaccord de volume  $\Delta V/V$  les plus proches de celles de la phase G(A3) sont celles de la phase Ni<sub>16</sub>Fe<sub>6</sub>Si<sub>7</sub>. Les atomes de Fe se substituent donc préférentiellement aux atomes de Mn dans le sous-réseau de la phase G. Ceci est en accord avec la conclusion du paragraphe précédent (§4.3.3.2, p199), selon laquelle la phase G(A3) a pour formule chimique Ni<sub>16</sub>(Mn,Fe)<sub>6</sub>Si<sub>7</sub>.

Néanmoins, cette répartition des atomes de Fe ne permet pas à elle seule d'expliquer les valeurs de  $\delta a$  et  $\Delta V/V$  obtenues expérimentalement. D'après King *et al* et Hosseinzadeh *et al*, [127,131], la phase G étant décrite comme une phase L<sub>21</sub> lacunaire, elle peut agir comme un puits préférentiel de lacunes. Pour obtenir le même désaccord de volume dans la phase G(A3) que la phase Ni<sub>16</sub>Fe<sub>6</sub>Si<sub>7</sub>, il est nécessaire d'y introduire 1 à 2 lacunes supplémentaires par maille, c'est-à-dire considérer qu'elle contient 1 à 2 atomes en moins. Par rapport au Tableau 4-10 ci-dessus :

$\Delta V/V$ [G(A3)] avec 116 + 1V = 115 atomes par maille	$\Delta V/V$ [Ni <sub>16</sub> Fe <sub>6</sub> Si <sub>7</sub> ]	$\Delta V/V$ [G(A3)] avec 116 + 2V = 114 atomes par maille
1,74%	< 2,08%	< 2,63%

De plus, le volume de relaxation de la lacune est négatif [268]. La substitution d'atomes par des lacunes entraîne donc également une diminution du paramètre de maille de la phase G, et une augmentation du désaccord de paramètre de maille avec la matrice  $|\delta a|$ . L'ajout de lacune permettrait donc également de

reproduire la valeur de désaccord de paramètre de maille mesurée, particulièrement basse dans la nuance d'alliage A3.

Finalement, la répartition du Fe dans le sous réseau du Mn de la phase G permet d'expliquer les valeurs de désaccord de paramètre de maille  $\delta a$  et de désaccord de paramètre de volume  $\Delta V/V$ . La stœchiométrie de la phase G est de type  $\text{Ni}_{16}(\text{Mn,Fe})_6\text{Si}_7$ , elle contient plus de lacunes que la phase G de référence, tout en restant plus dense que cette dernière et moins dense que la solution solide Fe CC.

- Evolution de  $\delta a$  et  $\Delta V/V$  de la phase G dans l'alliage A2

Les valeurs de désaccord de  $\delta a$  et de  $\Delta V/V$  les plus proches de celles de la phase G(A2) sont celles de la phase G de référence  $\text{Ni}_{16}\text{Mn}_6\text{Si}_7$  sans Fe et la phase  $\text{Fe}_{16}\text{Mn}_6\text{Si}_7$ , c'est-à-dire lorsque les atomes de Fe occupent préférentiellement le sous-réseau du Ni. Néanmoins, nous savons que les phases formées sont majoritairement constituées de Ni et contiennent en moyenne 10 at.% d'atomes de Fe. Il est donc nécessaire de considérer également une répartition du Fe sur le sous réseau du Mn pour atteindre les valeurs de  $\delta a$  et de  $\Delta V/V$ . Ceci est en accord avec la conclusion du paragraphe précédent, (§4.3.3.2, p199) selon laquelle la phase G(A2) a pour formule chimique  $(\text{Ni,Fe})_{16}(\text{Mn,Fe})_6\text{Si}_7$ . Dans ce cas, la prise en compte de lacunes ou d'atomes supplémentaire ne semble favoriser aucune des deux hypothèses de répartition du Fe.

La stœchiométrie de la phase G est de type  $(\text{Ni,Fe})_{16}(\text{Mn,Fe})_6\text{Si}_7$ , elle est à priori plus dense que la phase G de référence  $\text{Ni}_{16}\text{Mn}_6\text{Si}_7$ , moins dense que la phase G(A3) et moins dense que la solution solide Fe CC.

- Accommodation des contraintes de cohérence par les DPs

Nous avons vu que l'ajout d'atomes de Fe et de lacunes supplémentaires entraînait des variations de désaccord de volume opposé, mais ils entraînent tous les deux une augmentation du désaccord de paramètre de maille  $|\delta|$ . Hors irradiation, ce désaccord de paramètre de maille entraîne d'importantes contraintes de cohérence aux interfaces. Sous irradiation, Nastar *et al* [25] montrent que l'élimination des DPs sur les interfaces semi-cohérentes permet non seulement d'abaisser l'énergie totale du système en diminuant la concentration de DPs, mais également d'accommoder les contraintes de cohérence aux interfaces. Dans notre cas, nous avons vu lors des analyses par STEM/BF que les précipités de phase G dans l'alliage A3 sont des précipités semi-cohérents. Ces importantes valeurs de désaccord de paramètre de maille peuvent donc s'expliquer par l'élimination des DPs aux interfaces selon le même mécanisme que celui décrit par Nastar *et al* [25] (§1.1.6.4, p30), en l'occurrence ici avec des lacunes [24,25].

#### Conclusion du 4.4.1

Par analogie avec les alliages de Fe-3Ni et Fe-40Ni dans lesquels des précipités d'une phase plus dense que la matrice sont formés par une sursaturation d'interstitiels, la phase G moins dense que la matrice peut donc avoir été formée non seulement par une force motrice de précipitation d'origine thermique, mais également par une force motrice induite par la sursaturation de lacunes.

La composition en Fe et la répartition des atomes de Fe dans les sous-réseaux constitutifs de la phase G donne donc une information sur les réactions d'élimination des DPs pouvant être à l'origine de leur précipitation. Par ailleurs, la phase G pouvant être décrite comme une phase L2<sub>1</sub> lacunaire, le nombre de lacunes qu'elle comporte peut également affecter son paramètre de maille et sa densité. Ces deux degrés de libertés dont donc à prendre en compte dans la compréhension des mécanismes de formation.

## 4.4.2 Cinétiques de précipitation

Dans l'hypothèse où la précipitation de la phase G est engendrée par une sursaturation de lacunes et qu'elle constituerait, par conséquent, le principal biais d'élimination des lacunes produites sous irradiation, il convient d'identifier les puits sur lesquels les interstitiels ont également pu s'éliminer. Ces potentiels puits peuvent être des phases denses, des boucles de dislocations interstitielles ou encore des lignes de dislocations. Nous proposons donc d'expliquer l'origine de chacune des familles de précipités *Sph*, *D\_line*, *D\_loop*, *A\_in\_BAB* et *B\_in\_BAB* à partir des réactions d'élimination des DP's et de la redistribution des atomes de soluté associés.

### 4.4.2.1 Précipités *Sph*

- A3

Dans l'alliage A3, nous avons vu au cours des analyses microstructurales par MET (§4.2.1.1, p167) que les positions des boucles de dislocations et des précipités sphériques étaient corrélées et alignées dans ce qui semblait dessiner un réseau. Les analyses de SAT, bien que non capables d'imager les défauts cristallins, ont montré à une échelle plus fine et en trois dimensions, que les positions des précipités *Sph* et celle des amas *D\_loop* ou *D\_line* étaient distinctes. De même, aucune dislocation n'a été observée sur les précipités imagés en microscopie à haute résolution (STEM-HR).

Il apparaît donc que les précipités de phase G de faible densité *Sph* se soient formés au voisinage des boucles de dislocations selon la séquence suivante :

- Dans un premier temps, les boucles de dislocations interstitielles [85] sont formées dans la microstructure. Leur organisation sous forme de réseau correspondrait à une organisation comparable aux *raft* de petites boucles de quelques nm de diamètres, observées le Fe pur irradié dans des conditions proches de celles de cette étude (ions Fe, 300°C, dose  $\approx 30$  dpa) [269].
- Ces boucles ne croissent pas toutes à la même vitesse, étant donné que la redistribution des DP's ne se fait pas de manière homogène sur toutes les boucles : plus le diamètre des boucles est grand, plus son efficacité d'élimination  $Z_1$  augmente et plus sa croissance est favorisée (§1.1.4.3, p24).
- Elles sont enrichies en atomes de soluté Ni, Mn et Si, par SII [163]. Lorsque la concentration locale dépasse un seuil, la germination d'une phase secondaire a lieu sur la boucle [25,99]. Cette première étape correspond au mécanisme de précipitation hétérogène induite par l'irradiation (§1.1.6.3, p30). Il peut s'agir de la phase  $Ni_2Si$  de structure orthorhombique ou  $Ni_3Si$  [258] ou bien d'une phase précurseur de la phase G [21] qui pourrait être la phase  $L2_1 Ni_2MnSi$ . Ces phases de structure CFC, plus denses que la matrice sont envisagées en raison de la nature interstitielle des boucles ( $\Omega_{Ni_2Si} \approx \Omega_{Ni_3Si} \approx 10,5 \text{ \AA}^3 \cdot at^{-1} < \Omega_{L2_1} = 11,52 \text{ \AA}^3 \cdot at^{-1} < \Omega_{mat}$  [127,270]).
- La croissance des précipités est alimentée par la SII des atomes de soluté sur le puits de DP's.
- Les plus petites boucles sont absorbées par les précipités, et la sursaturation de DP's augmente là où les boucles disparaissent.
- Enfin les précipités situés entre les boucles non absorbées croissent par élimination des DP's en nouveaux sites du réseau cristallin. Cette seconde étape correspond au mécanisme de précipitation homogène induite par l'irradiation (§1.1.6.4, p30).

Les phases analysées étant moins denses que la matrice, et aucun amas lacunaire n'ayant été détecté, il semble qu'un biais d'élimination des interstitiels sur les boucles soit créé et entraîne l'élimination préférentielle des lacunes sur les précipités. Cette introduction de lacunes entraînerait une diminution de la densité de la phase  $L2_1$  formée lors de la première étape, qui se transformerait en phase G. Une autre hypothèse serait que des précipités *sandwich* soient des précurseurs des précipités *Sph* (§4.4.2.2, ci-dessous). La composition en fer permet de compenser le désaccord de volume créé par l'introduction de lacunes. Ce mécanisme permet d'expliquer la faible densité des précipités de phase G formée, et la corrélation entre la position des précipités sphériques lacunaires et les boucles de dislocations interstitielles.

À 250°C, la formation des précipités de faible diamètre est décrite au paragraphe 4.2.2.1, p 183. Ces précipités correspondraient à des précipités denses d'une phase comparable à la phase  $\gamma_m$  de structure CFC formée dans le Fe-3Ni irradié aux ions. Ces précipités étant plus denses que la matrice, ils constituent un biais d'interstitiels important, ce qui peut expliquer l'absence de boucles de dislocation dans les volumes de SAT analysés. Ce phénomène a déjà été constaté dans le Fe-40Ni irradié à 440°C : les fluctuations de compositions et la précipitation de phases denses a défavorisé la germination des boucles interstitielles (Règle 4, § 3.3.4.4, p 160).

- A2

Dans l'alliage A2, la corrélation entre les boucles, les lignes de dislocation et les précipités est moins évidente en raison des plus faibles densités numériques de ces défauts. Les précipités *Sph* se seraient formés de façon homogène par sursaturation de lacunes dans le volume et les précipités *D\_line* par précipitation hétérogène sur les lignes de dislocation (détail au paragraphe 4.4.2.2).

À faible dose, les lignes de dislocation et la faible densité de boucles de dislocation présentes, ont pu constituer les principaux puits d'élimination des DP. Cela aurait conduit à la formation des précipités *D\_line*. Puis dans un second temps, quand suffisamment de boucles sont formées, le biais d'élimination des interstitiels sur ces boucles aurait engendré la sursaturation de lacunes en volume. À son tour, la sursaturation de lacunes aurait donné lieu la précipitation homogène de la phase G. Ces précipités ont alors constitué les principaux puits de lacunes de la microstructure.

#### 4.4.2.2 Précipités sandwich *A\_in\_BAB* et *B\_in\_BAB*

Le cœur des précipités *sandwich* (*A3\_400°C\_A\_in\_BAB*) est une de phase de type Ni<sub>2</sub>Si et/ou Ni<sub>3</sub>Si, plus dense que la matrice. Nous avons vu au paragraphe 4.2.1.3, p175 que dans les alliages ferritiques irradiés, certains auteurs mentionnent la présence d'enrichissements en Ni et Si par SII sur les puits [22] et la formation de précipités de type Ni<sub>2</sub>Si/Ni<sub>3</sub>Si [258]. Par ailleurs, nous avons vu que la géométrie du cœur des précipités *sandwich* et leur composition sont similaires à celles de plaquettes formées sous irradiation dans des alliages austénitiques [103]. Ces dernières y sont décrites comme des boucles de Franck enrichies en Ni et en Si. En outre, les parties externes de ces précipités (*A3\_400°C\_B\_in\_BAB*) correspondent à la phase G. Il est donc possible que ces structures *sandwich* se soient formées autour d'une boucle de dislocation selon la séquence suivante :

- Dans un premier temps, la boucle de dislocation est enrichie en atomes de soluté Ni, Mn et Si, par SII.
- Une phase dense de type Ni<sub>x</sub>Si (x= 2 ou 3) se forme par un mécanisme de précipitation hétérogène induite par l'irradiation et absorbe la boucle.
- Le précipité dense créé alors un biais d'élimination des interstitiels.
- La sursaturation de lacunes de part et d'autre de la boucle croît et engendre la formation de la phase G par un mécanisme de précipitation homogène.
- Le Mn entrant dans la composition de la phase G, il est possible que le Mn initialement présent sur la boucle soit consommé.

La phase Ni<sub>3</sub>Si et la phase G ont une structure CFC. Cependant nous savons que la phase G est semi-cohérente avec la matrice CC et que les deux phases ont une relation d'orientation de type cube-à-cube. La germination de la phase G sur la phase Ni<sub>3</sub>Si lui aurait permis de diminuer les contraintes de cohérence avec la matrice, et ainsi diminuer son énergie d'interface.

Les précipités *Sph*, de même composition que les régions périphériques *B\_in\_BAB*, ont également pu se former à partir d'un précipité *sandwich* : la phase de type Ni<sub>2</sub>Si ou Ni<sub>3</sub>Si se serait dissoute pour alimenter la croissance des précipités sphériques. Ces précipités n'ont pas été observés dans l'alliage A2 en raison de la plus faible densité de boucles de dislocations, ou encore de la plus faible teneur de la matrice en Ni et en Si en comparaison de celles de l'alliage A3.



### 4.4.2.3 Précipités *D\_line* et *D\_loop*

Contrairement aux précipités cités précédemment, les précipités *D\_line* sont situés sur des puits de défauts ponctuels. Ils ont une composition voisine de celle de la phase G, à l'exception des précipités A3\_400\_*D\_line*.

- A2

Dans l'alliage A2, le mécanisme de formation pressenti pour les précipité *D\_line* a déjà été décrit au paragraphe 4.3.2.1, p193. Il s'agit d'un mécanisme de précipitation hétérogène qui fait suite à un phénomène de SII. Dans ce cas, le précipité croît mais n'absorbe pas les puits de DP. La sursaturation en DP au voisinage du puits reste faible, la composition et le mécanisme de croissance du précipité sont peu affectés par les DP. La composition du précipité est donc a priori proche de la composition d'équilibre. Sous recuit, les proportions en soluté restent identiques, mais la teneur en fer diminue et se rapproche de la phase G. Cet écart à la composition d'équilibre peut être engendré par la SII préférentielle d'un soluté par rapport à un autre qui modifie localement la composition du puits sur lequel le précipité se forme.

- A3

Dans l'alliage A3, les compositions s'écartent significativement de la phase G et leur proportion en soluté évolue sous l'effet du recuit. Contrairement aux autres précipités de la nuance A3, leur teneur en fer augmente également. Néanmoins en confondant les atomes de Fe et de Mn dans les diagrammes pseudo-ternaires ( $\text{Ni}_{16}(\text{Mn,Fe})_6\text{Si}_7$ ), ces précipités se situent sur les conodes entre la phase G et la phase C15 après recuit. Malgré leurs évolutions de composition sous l'effet du recuit, ces phases correspondent bien à des phases d'équilibre d'après ces diagrammes. Il est donc envisageable que les précipités *D\_line* se soient formés comme dans l'alliage A2 selon un mécanisme de précipitation hétérogène suite à un phénomène de SII.

Comme la première étape de formation des précipités *Sph* et des précipités *sandwich*, l'enrichissement préférentiel des atomes de Ni et Si a pu conduire dans un premier temps à la germination de la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$  ou  $\text{Ni}_3\text{Si}$ . Celle-ci se serait transformée en phase G ou C15 en fonction de la quantité de Mn ségrégré par un mécanisme de SII : sur le diagramme ternaire NiMnSi, la phase G contient moins de Mn que la phase C15.

Quant aux amas *D\_loop*, leur taille et leur importante teneur en fer indiquent qu'il s'agit d'amas enrichis solutés par SII, c'est-à-dire au premier stade de la séquence décrite ci-dessus.

## 4.4.3 Evolution des précipités sous traitement thermique

Nous proposons désormais de comprendre l'effet de la sursaturation de DP sur les mécanismes de formation des précipités en interprétant leur évolution en l'absence de production de DP. Pour cela nous nous intéressons aux alliages analysés après recuit à 400°C.

- Evolution de la composition des précipités dans l'alliage A3

Nous avons vu au paragraphe 4.3.3.2 (p 199) qu'en l'absence de sursaturation de lacunes, le Mn et le Ni remplaçaient le fer dans leurs sous-réseaux respectifs. L'ajout de Mn diminue la densité des phases G, mais il permet également de diminuer le désaccord de paramètre de maille entre la phase G et la matrice CC et donc de diminuer l'énergie d'interface. De même, les précipités *D\_line* dans l'alliage A2, initialement de forme sphériques et alignés sur la dislocation, ont coalescé et forment une couche mince sous la forme d'un tore, autour de la ligne de dislocation.

Dans ces deux cas de figure, la contribution des énergies d'interface ou de ségrégation sur la boucle jouent un rôle plus important en l'absence de la sursaturation de DP d'irradiation.

- Evolution de la microstructure dans l'alliage A2

Pour expliquer la différence de comportement des précipités *D\_line* et *Sph* sous recuit dans l'alliage A2, nous utilisons les hypothèses émises sur leur mécanisme de formation. Les précipités *Sph* étant des phases métastables, elles se dissolvent sous l'effet du recuit. Au contraire, la formation des précipités *D\_line* étant peu affectée par les DP, ils correspondent à des phases d'équilibre et évoluent principalement en coalesçant.

- Diminution partielle de la fraction volumique de précipités

Enfin, en l'absence de sursaturation de DP, nous avons observé une diminution globale des proportions atomiques de toutes les familles de précipités. En effet, en l'absence de la contribution des DP dans la force motrice de précipitation, les compositions des précipités peuvent évoluer de deux façons : s'il existe une force motrice d'origine thermodynamique, alors les compositions vont évoluer vers les compositions d'équilibre. Si au contraire la contribution de l'irradiation était la seule force motrice, alors tous les précipités devraient se dissoudre pour des temps de recuits supérieurs à 2 semaines.

## Conclusion du Chapitre 4

Nous avons vu que l'irradiation d'alliages modèles d'aciers de cuve à  $T=400^{\circ}\text{C}$ , a conduit à la précipitation de la phase G ordonnée de stœchiométrie proche de la phase G ( $\text{Ni}_{16}\text{Mn}_6\text{Si}_7$ ). Nous avons déterminé la structure cristallographique et l'ordre à longue distance de ces phases par corrélation entre des analyses MET, MET-HR et DRX-Synchrotron. En nous appuyant sur les analyses MET et SAT, nous avons distingué plusieurs populations de précipités. L'imagerie MET et MET/HR nous donne leur morphologie, leur taille moyenne et leur densité en 2D, ainsi que leur position vis-à-vis des défauts étendus de la microstructure comme les boucles, ou les lignes de dislocations. Les analyses SAT nous donnent leur composition, leur morphologie en 3D et les distributions hétérogènes des atomes de soluté qu'ils contiennent. Nous distinguons cinq populations distinctes de précipités : des co-précipités en volume de deux phases distinctes, arrangées en structure de type *sandwich*, avec au cœur une phase de type  $\text{Ni}_2\text{Si}$  ou  $\text{Ni}_3\text{Si}$  (*A-in-BAB*) et en périphérie la phase G (*B-in-BAB*) ; des précipités de phase G facettés d'aspect sphérique en volume (*Sph*) ; des précipités de phase G sur les lignes de dislocation (*D-line*) ; et enfin des amas riches en Ni, Mn et Si sur les petites boucles (*D-loop*). Notons que dans le cas d'une grande boucle, qui se rapproche d'une ligne de dislocation, l'amas devient un précipité de phase G. Le diamètre moyen des précipités estimés par MET sont de  $8 \pm 2$  nm dans l'alliage A3 et  $5 \pm 2$  nm dans l'alliage A2.

En nous appuyant sur des analyses DRX Synchrotron et MET/HR, nous avons obtenu des informations structurales sur les précipités. On a pu détecter sur la transformée de Fourier des clichés MET/HR des précipités les tâches caractéristiques de la phase G dans l'échantillon A3. Les diffractogrammes obtenus et les paramètres de maille mesurés par DRX, se sont avérés être très similaires dans les deux nuances de nos échantillons. Nous en avons déduit que les phases précipitées étaient de la phase G dans les deux échantillons A2 et A3. La présence d'autres phases, comme les cœurs des précipités *sandwich*, ne sont pas détectées par DRX en raison de leur faible fraction volumique. Les paramètres de maille mesurés correspondent aux valeurs de la littérature à température ambiante  $a_G = 11,1674 \pm 6.10^{-4}$  Å [129], dans l'alliage A2,  $a_G = 11,2434 \pm 0,0432$  Å, et dans l'alliage A3,  $a_G = 11,1414 \pm 0,0419$  Å. Grâce aux analyses DRX, nous pouvons mesurer avec précision le paramètre de maille de la matrice, et donc calculer les désaccords de volume atomique entre la matrice et les précipités :  $\Delta V/V = \Omega_G - \Omega_{mat}/\Omega_{mat} = 0,87\%$  pour la phase G dans l'alliage A3 et  $3,77\%$  dans l'alliage A2. Par conséquent, les précipités sont moins denses que la matrice, ce qui implique une perte de cohérence selon certaines orientations d'interface. Nos observations par MET/HR dans l'alliage A3, mettent en évidence une relation d'orientation cube-à-cube selon les directions  $\langle 110 \rangle$ , et l'observation par STEM/BF de franges de Moiré nous indique une perte de cohérence selon certaines directions.

Les compositions chimiques des amas et des précipités ont été mesurées par SAT. Les précipités contiennent de 5 at.% à 20 at.% de fer, et les amas en contiennent de 50 at.% à 70 at.%. À partir de ces données, nous déterminons par deux méthodes congruentes les fractions atomiques de précipités dans les nuances A2 et A3. Pour déterminer la répartition du fer sur les différents sous-réseaux de la phase G, nous nous appuyons sur des calculs DFT de paramètres de maille à 0 K en fonction de sa composition, et sur la représentation des compositions sur des diagrammes pseudo-ternaires. Ainsi, dans l'alliage A3, les atomes Fe partageraient avec les atomes de Mn le sous-réseau du Mn de la phase G, qui aurait pour formule  $Ni_{16}(Mn,Fe)_6Si_7$ . Dans l'alliage A2, le fer serait réparti dans les deux sous-réseaux du Ni et du Mn de la phase G, qui aurait pour formule  $(Ni,Fe)_{16}(Mn,Fe)_6Si_7$ . Le ratio des teneurs en Mn, Ni et Si sont globalement proches de ceux de la phase G de stœchiométrie  $Ni_{16}Mn_6Si_7$ , avec cependant dans l'alliage A3, une teneur relative en Mn environ deux fois plus faible que dans  $Ni_{16}Mn_6Si_7$ .

Certains précipités de phase G formés sous irradiation sont vraisemblablement des phases métastables, parce qu'ils se dissolvent sous traitement de recuit thermique à la température de 400°C ou changent de composition. Dans l'alliage A2, les précipités *Sph* sont entièrement dissous, alors que les précipités sur les lignes de dislocation coalescent et ont une teneur en fer qui diminue sous recuit. Dans l'alliage A3, les compositions des précipités varient sensiblement d'une population à l'autre. La fraction volumique totale des précipités décroît d'environ 15 % sous recuit, et la teneur en fer des précipités sur les lignes de dislocation croît alors que celle des autres populations décroît. Quand la teneur en fer diminue, les atomes de fer sont principalement remplacés par des atomes Mn dans l'alliage A3, et par des atomes de Ni et de Mn dans l'alliage A2. Les différences de composition et de comportement sous recuit tendent à montrer qu'ils n'ont pas été formés selon le même mécanisme de précipitation.

Les précipités dissous sous traitement de recuit sont des précipités métastables. Dans les échantillons A2, ces précipités sont clairement des précipités de volume. Ils ont une densité atomique inférieure à celle de la matrice. Ceci tend à montrer qu'ils ont été formés par un mécanisme de précipitation homogène induite par une sursaturation de lacunes créées par irradiation. Dans les échantillons A3, toutes les populations de précipités sont présentes après recuit, mais leur fraction volumique a significativement diminué et leurs compositions ont évolué vers un rapport de composition plus proche de la phase G. D'autre part, la composition des précipités au cœur des sandwichs initialement plus proches de  $Ni_2Si$  tendent vers la composition de  $Ni_3Si$ . De même que dans l'alliage A2, ceci tend à montrer qu'une partie des précipités ont été formés par un mécanisme de précipitation homogène induit par irradiation. Notons que dans le cas de précipités sur les défauts étendus, nous ne nous attendons pas à un mécanisme de précipitation homogène initié par une sursaturation de DPs, parce qu'à proximité de ces puits de DPs, la concentration des DPs est proche de celle d'équilibre [42,47]. Ces précipités se seraient vraisemblablement formés par un mécanisme de précipitation hétérogène induite par l'irradiation.

Dans le cas des irradiations à 250°C, la diffusion en condition thermique est trop lente, et il n'est donc pas possible d'étudier le comportement des échantillons sous recuit sur le temps de cette thèse. Cependant, nous avons pu observer un comportement sous irradiation très différent dans les deux nuances d'alliage. Dans l'alliage A2, les populations de précipités formées sont comparables à celles formées à 400°C, avec des fractions volumiques similaires. Cependant, l'ensemble des précipités formés contiennent plus de fer qu'à 400°C, et les précipités sphériques ont une composition en Mn et en Si plus éloignée de la phase G. Dans l'alliage A3, on observe des précipités de plus faible diamètre (un diamètre d'environ 3 nm, à comparer au diamètre moyen de 8+2 nm à 400°C). Des études précédentes dans l'alliage dilué ferritique Fe-3,3Ni [3,25,223] ont montré que la limite de solubilité CC-CFC pouvait être abaissée de 600% sous irradiation [3,25,223]. Même si dans le cas présent, il n'est pas possible de caractériser la structure cristallographique des précipités, par analogie avec l'étude précédente et en raisonnant sur une fraction atomique effective d'éléments gamma-gènes (0.5 Mn+Ni=2 at. % [261]), on s'attend à ce que la phase formée soit une solution solide de structure CFC similaire. De plus, ces précipités contiennent environ 25 at.% d'atomes de soluté, dont 20 at.% de Ni et de Mn, ce qui est proche de la composition de la phase métastable  $\gamma_m$  formée dans le Fe-3,3Ni. Cette phase métastable plus dense que la matrice CC, se serait ainsi formée selon un mécanisme de précipitation homogène induite par une sursaturation d'interstitiels créés sous irradiation.

Les fractions volumiques de précipités formés dans l'alliage A2 ( $\approx$  Fe-1,2Mn-0,8Ni-0,4Si), sont inférieures à celles de l'alliage A3 ( $\approx$  Fe-0,6Mn-1,7Ni-0,7Si), qui contient plus de nickel et moins de manganèse. Ce résultat est en accord avec la loi empirique proposée par Almirall et al [242] qui montre que la teneur en nickel a un effet prépondérant sur la fraction volumique de phases durcissantes et sur le durcissement structural qui en résulte [209,255]. Notons que dans ces lois empiriques, le Cu joue un rôle encore plus important. Pour expliquer le rôle déterminant du Ni et du Cu sur la précipitation de phase G, nous nous appuyons sur notre interprétation des mécanismes de précipitation induite par l'irradiation dans les alliages A2 et A3.

- Nous avons vu qu'à la température de 400°C dans l'alliage A3, la précipitation d'une phase dense de type  $Ni_xSi$  au cœur des précipités *sandwich* en volume, pouvait créer un biais d'absorption des auto-interstitiels et ainsi promouvoir la formation de la phase G. Dans l'alliage A3 riche en Ni, les précipités  $Ni_xSi$  se formeraient à faible dose, puis ils évolueraient pour former le cœur de précipités *sandwich* avec en périphérie la phase G. À 250°C, la phase dense serait la phase austénitique  $\gamma_m$ .
- Dans les aciers qui contiennent du cuivre, on observe à faible dose d'irradiation la précipitation de phases riches en cuivre (CRPs), qui évoluent ensuite pour être le cœur de précipités cœur-coquille, avec pour coquille une phase riche en Mn, Ni et Si (MNSPs). À plus forte dose, les analyses de SAT mettent en évidence des co-précipités MNSPs et CRPs [171,181–185].

Les atomes de Ni, comme les atomes de Cu, participeraient ainsi à la formation d'une phase plus dense que la matrice, qui jouerait le rôle de précurseur de la phase G, moins dense que la matrice.

Des expériences d'irradiation reproduites dans les mêmes conditions de flux et de température à plus faible dose permettraient d'apporter des éléments de réponse concernant ces hypothèses. Néanmoins, ceci montre à quel point il est nécessaire d'envisager l'ensemble des mécanismes de précipitation pour modéliser les effets de composition sur le dommage d'irradiation, et son impact sur les propriétés mécaniques des aciers de cuve sous irradiation.

# Conclusion et perspectives

## 4.5 Conclusion générale

Le travail effectué pendant cette thèse a consisté à étudier les effets d'irradiations sur les phénomènes de redistribution des éléments d'alliage, en relation avec l'évolution de la microstructure dans des alliages modèles d'aciers austénitiques et ferritiques. En particulier, nous nous sommes intéressés au rôle de la sursaturation des défauts ponctuels sur les mécanismes de précipitation.

Nous nous sommes intéressés en particulier aux aciers austénitiques de structure CFC, et aux aciers de cuve de centrales nucléaires, de structure CC, dans lesquels l'irradiation a un effet sur la stabilité des phases qui les composent et dans lesquels les mécanismes de précipitation étaient encore mal expliqués. Nous avons étudié des alliages modèles Fe-Ni CFC des aciers austénitiques et des alliages modèles Fe-MnNiSi des aciers de cuve. Les dommages d'irradiation aux neutrons ont été simulés avec des irradiations aux auto-ions de fer, dans des conditions de dose, de flux et de température contrôlées.

Dans un premier temps, nous avons étudié trois nuances d'alliages de Fe-Ni proches de la composition des INVAR, contenant respectivement 30, 40 et 50 at.% de Ni. Afin d'étudier les différents régimes de redistribution des DP, nous avons réalisé des irradiations dans trois conditions de flux, de température, et de dose. Nous avons ajouté un paramètre crucial, en général non pris en compte dans la littérature, les effets d'épaisseurs, en analysant de façon systématique les zones minces ( $\approx 50-200$  nm) et les zones massives des échantillons irradiés. Nous avons analysé la microstructure et les différents défauts formés sous irradiation comme les boucles de dislocation, par imagerie MET, STEM/BF, MET/HR, et les hétérogénéités de composition à leur voisinage par SAT et/ou STEM/EDS. Grâce aux différentes conditions d'irradiation et d'épaisseur, nous avons mis en évidence différents régimes cinétiques de redistribution des DP et des éléments d'alliage. Chacun d'entre eux a ensuite été analysé au moyen d'outils de modélisation ainsi que de simulations d'irradiation (dynamique d'amas).

Dans la majorité des cas, l'irradiation conduit à la formation de boucles de dislocation, enrichies en nickel par un mécanisme de SII, dont l'amplitude est proportionnelle à la composition nominale des alliages et varie peu entre les différentes conditions d'irradiation. Le modèle théorique de la SII d'après Huang *et al* [47] nous a permis d'interpréter l'invariance de la SII du Ni sur les puits de DP en fonction du flux d'irradiation, de la température ou de la dose dans un régime cinétique dominé par l'élimination des DP sur les puits.

Dans l'alliage Fe-30Ni irradié à  $T=550^\circ\text{C}$  et à la dose d'environ 0,2 dpa, nous avons observé la formation de précipités en condition thermique, alors que le diagramme de phase prévoit un état d'équilibre monophasé. Sous irradiation, les précipités demeurent et leur teneur en nickel mesurée par SAT est de 62 at.%, une teneur proche de la composition métastable prévue par le diagramme de phase Fe-Ni contraint par une sursaturation d'auto-interstitiels.

Dans les zones minces de la nuance Fe-40Ni à  $T=440^\circ\text{C}$  et pour une dose d'irradiation de 25 dpa, nous avons observé la formation de précipités ordonnés contenant 80 at.% de Ni, répartis périodiquement dans une matrice contenant environ 24 at.% de Ni. La phase de ces précipités n'existe pas dans le diagramme de phase Fe-Ni [123,125]. La matrice est une solution solide austénitique homogène qui correspondrait à la phase  $\gamma_m$  sur le diagramme de phase Fe-Ni contraint par les DP (Figure 1.15, p39). Nous avons montré à l'aide d'un modèle de décomposition spinodale semi-cohérente que la précipitation a vraisemblablement eu lieu en deux étapes : une première étape de décomposition selon une cinétique de type spinodale, en deux solutions solides de composition différentes, et une seconde étape plus proche d'une cinétique de type germination croissance des précipités ordonnés, au sein même des zones enrichies en Ni. À la température d'étude, il n'y a aucune force motrice thermodynamique et seule la force motrice engendrée par une sursaturation d'interstitiels suffisante

couplée à un désaccord de volume entre les phases, permet d'expliquer la formation de phases métastables denses. Dans les zones épaisses du même échantillon, dans lesquelles le profil de dommage varie entre 25 et 100 dpa en fonction de la profondeur, on observe des fluctuations de composition chimique périodiques, de période environ égale à la distance moyenne entre les boucles de dislocations enrichies en Ni.

D'après des simulations par dynamique d'amas, dans les conditions d'irradiations étudiées, les surfaces ont un effet déterminant sur les premières étapes de formation des boucles de dislocation et sur la concentration des DP's mobiles, susceptibles de participer à un mécanisme de précipitation homogène induite par l'irradiation. Pour que la décomposition spinodale induite par l'irradiation ait lieu, il faut une sursaturation d'auto-interstitiels suffisante et une compétition avec la cinétique de formation des boucles de dislocation, qui soit en faveur de la décomposition. La dynamique d'amas démontre que la décomposition ne peut avoir lieu que dans les zones minces, à  $T=440^{\circ}\text{C}$ , à un flux de l'ordre de  $10^{-3}$  dpa/s et à une dose au moins égale à 25 dpa. Quand la décomposition a lieu, la germination et surtout la croissance des boucles est ralentie. La microstructure finale contient une importante densité de boucles de l'ordre de  $10^{21} \text{ m}^{-3}$ , mais dont le diamètre est plus faible que celui des boucles formées dans des alliages similaires, irradiés à  $T=330^{\circ}\text{C}$  ou  $T=550^{\circ}\text{C}$  à des flux inférieurs à  $10^{-3}$  dpa/s et à des doses inférieures à 1 dpa. Dans les zones épaisses, la formation des boucles est trop rapide pour que les fluctuations de composition puissent croître. Seules les fluctuations de périodes inférieures à la distance moyenne entre les boucles peuvent croître. Ainsi la microstructure des boucles agit comme un filtre passe-bas sur les fluctuations de la décomposition spinodale. Les fluctuations de composition de Ni observées correspondent vraisemblablement aux enrichissements en nickel des boucles et des lignes de dislocation, qui résultent d'un mécanisme de SII.

Nous avons appliqué la même démarche analytique pour déterminer les mécanismes de formation des amas de soluté et des précipités dans les alliages modèles d'acier de cuve ferritique Fe-MnNiSi irradiés aux ions Fe à  $400^{\circ}\text{C}$  et  $250^{\circ}\text{C}$ , à une dose d'environ 8 dpa au niveau du pic de dose, avec un flux d'environ  $5.10^{-5}$  dpa/s. La nature, la structure cristallographique, les relations d'orientation avec la matrice, et la composition des amas de solutés et des amas de DP's ont été déterminées en corrélant des techniques d'analyses de MET, STEM-HR, DRX synchrotron et SAT.

Nous avons alors montré que l'irradiation à  $T=400^{\circ}\text{C}$  a conduit dans les deux alliages à la précipitation de la phase G ( $\text{Ni}_{16}\text{Mn}_6\text{Si}_7$ ) ordonnée et enrichie en atomes de Ni, Mn et Si et contenant du fer. Cette phase est moins dense que la matrice. D'après des études DFT, son volume atomique moyen évolue en fonction de sa teneur en fer et en lacunes [127,131]. En nous appuyant sur ces études DFT, les valeurs de paramètres de maille mesurées par DRX synchrotron, et les analyses des diagrammes de phase pseudo-ternaires, nous concluons que dans la nuance A2, la formule chimique de la phase G la plus probable est  $(\text{Ni,Fe})_{16}(\text{Mn,Fe})_6\text{Si}_7$ , alors que dans la nuance A3 elle est plus proche de  $\text{Ni}_{16}(\text{Mn,Fe})_6\text{Si}_7$ . L'observation d'un précipité par STEM/HR dans l'alliage A3 irradié, tend à montrer que les précipités de phase G sont facettés, ont une relation d'orientation cube-à-cube avec la matrice CC selon les directions  $\langle 110 \rangle$  et sont semi-cohérents selon certaines interfaces (contraste de Moiré).

Sous traitement de recuit à  $400^{\circ}\text{C}$ , les fractions volumiques des phases précipitées diminuent, et la teneur en atomes de fer des précipités, à l'exception des précipités *D-line* dans l'alliage A3, tend à diminuer, en étant remplacés par des atomes de Mn dans A3 et de Mn et Ni dans A2. Les compositions relatives de Mn, Ni et Si se rapprochent de celles de la phase G ( $\text{Ni}_{16}\text{Mn}_6\text{Si}_7$ ) sous l'effet du recuit.

Les précipités de phase G en volume se seraient formés par un mécanisme de précipitation homogène induite par la sursaturation de lacunes créées sous irradiation. En revanche, les précipités sur les lignes de dislocation et les grandes boucles de dislocation se seraient formés par un mécanisme de précipitation hétérogène suite à un phénomène de SII. Dans l'alliage A3, la précipitation d'une phase dense de type  $\text{Ni}_x\text{Si}$  au cœur des précipités sandwich en volume, constitue probablement un biais d'absorption des auto-interstitiels et promeut ainsi la formation de la phase G. On explique ainsi le rôle

déterminant du nickel dans la précipitation de la phase G, déjà mise en évidence dans les lois empiriques d'évolution du durcissement avec la composition nominale des aciers de cuve irradiés [271].

Dans le cas des alliages A3 irradiés à 250°C, les précipités sont de faible taille et ont une teneur en fer très élevée. Ces précipités correspondraient à une solution solide de structure CFC similaire à la phase  $\gamma_m$  [25,223]. Ils se seraient formés selon un mécanisme de précipitation homogène induite par la sursaturation d'auto-interstitiels créés sous irradiation.

Dans les alliages Fe-Ni et Fe-MnNiSi, l'étude expérimentale systématique de l'ensemble des défauts d'irradiations formés sous irradiation d'une part, et l'usage d'outils de modélisation et de simulation pour analyser les résultats expérimentaux d'autre part, nous a permis d'analyser différents mécanismes de précipitation, et de mettre en évidence le rôle crucial de la sursaturation des DP sur les phénomènes de précipitation homogène induite par l'irradiation.

Nous montrons en particulier que dans l'alliage de Fe-40Ni, la décomposition de la solution solide initiale ne peut pas débiter sur les boucles de dislocation, et qu'elle n'a lieu que dans les zones minces irradiées, quand la germination/croissance des boucles est limitée. Dans les alliages Fe-35Ni [13], la décomposition spinodale est observée dans les zones minces, tandis que des études portant sur les effets d'irradiation dans des alliages de Fe-20Ni, Fe-40Ni et Fe-50Ni systématiquement analysés dans des zones épaisses n'ont révélé aucune décomposition de phase [30,31,222,272,273]. Notons que la plupart des observations de précipitation homogène ont été obtenues dans des zones minces irradiées [1,14,16,274,275]. Dans toutes ces études, on observe que la densité de boucles est faible en présence de précipités.

Dans les alliages Fe-MnNiSi, on observe une séquence de précipitation impliquant différents mécanismes dans un même échantillon et qui conduisent à la formation de phases de densité supérieure puis inférieures à celle de la matrice. La phase moins dense est formée par un mécanisme de précipitation homogène induite par la sursaturation de lacunes, ce qui explique l'absence d'amas de lacunes en présence de précipités de phase G.

## 4.6 Perspectives

Les perspectives à court terme suivantes sont envisagées :

- Grâce à nos analyses, nous connaissons les conditions d'apparition de la décomposition de la solution solide Fe-Ni austénitique sous irradiation. L'objectif est de reproduire le phénomène de décomposition pour analyser plus en détail la cinétique de précipitation et la structure exacte des précipités.
- Dans cette étude, nous modélisons de façon séparée la décomposition spinodale et l'évolution des amas des défauts. La concentration d'auto-interstitiels est calculée par dynamique d'amas et mise en paramètre d'entrée du modèle de décomposition spinodale. Pour pouvoir prendre en compte la compétition des réactions d'élimination des interstitiels, entre la formation des amas interstitiels et la décomposition spinodale, il serait intéressant d'introduire le modèle de décomposition spinodale dans une dynamique d'amas spatialisée.
- Il faudrait faire un calcul de diagramme de phase du système FeNiMnSi pour connaître la répartition des atomes de fer à l'équilibre dans les sous réseaux de la phase G mais également des phases C15, C14 et B2 [172].

- Pour évaluer la stabilité des phases formées dans les alliages modèles des aciers de cuve, des recuits d'une durée supérieure à deux semaines permettraient de vérifier si la dissolution des précipités formés par précipitation induite homogène se poursuit.

Les perspectives à plus long terme suivantes peuvent être envisagées :

- La structure cristallographique de la partie centrale des précipités sandwich doit encore être confirmée par MET/HR afin de déterminer s'il s'agit de la phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$  de structure orthorhombique, ou  $\text{Ni}_3\text{Si}$  de structure CFC.
- Le calcul de diagrammes de phase contraint par les DP nous a permis d'interpréter et de confirmer les mécanismes de précipitation dans les alliages Fe-Ni austénitiques, et de déterminer les valeurs seuil de sursaturation d'interstitiels nécessaire pour induire une décomposition de phase. Il serait intéressant de les calculer pour d'autres systèmes d'intérêts comme les alliages Fe-MnNiSi. Pour cela, nous avons besoin de données thermodynamiques sur les enthalpies libres des phases, de données structurales sur leurs volumes atomiques et enfin de données sur les enthalpies libres de formation des DP.



# Bibliographie

- [1] K.C. Russell, Phase stability under irradiation, *Progress in Materials Science*. 28 (1984) 229–434. [https://doi.org/10.1016/0079-6425\(84\)90001-X](https://doi.org/10.1016/0079-6425(84)90001-X).
- [2] G.R. Odette, T. Yamamoto, T.J. Williams, R.K. Nanstad, C.A. English, On the history and status of reactor pressure vessel steel ductile to brittle transition temperature shift prediction models, *Journal of Nuclear Materials*. 526 (2019) 151863. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.151863>.
- [3] L.T. Belkacemi, Effet du flux d'irradiation sur la formation de nano-défauts dans des alliages ferritiques Fe-Ni et Fe-Mn, phdthesis, Université Paris-Saclay, 2018. <https://theses.hal.science/tel-02015365> (accessed December 29, 2022).
- [4] S. Hamada, M. Suzuki, P.J. Maziasz, A. Hishinuma, Microstructural evolution in austenitic stainless steels irradiated to 57 dpa in HFIR, *Journal of Nuclear Materials*. 179–181 (1991) 515–518. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(91\)90138-W](https://doi.org/10.1016/0022-3115(91)90138-W).
- [5] F.A. Garner, 4.02 - Radiation Damage in Austenitic Steels, in: R.J.M. Konings (Ed.), *Comprehensive Nuclear Materials*, Elsevier, Oxford, 2012: pp. 33–95. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00065-3>.
- [6] F. Soisson, E. Meslin, O. Tissot, Atomistic modeling of alpha' precipitation in Fe-Cr alloys under charged particles and neutron irradiations: Effects of ballistic mixing and sink densities, *J. Nucl. Mater.* 508 (2018) 583–594. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.06.015>.
- [7] S.J. Zinkle, G.S. Was, Materials challenges in nuclear energy, *Acta Materialia*. 61 (2013) 735–758. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.11.004>.
- [8] S.M. Bruemmer, G.S. Was, Microstructural and microchemical mechanisms controlling intergranular stress corrosion cracking in light-water-reactor systems, *Journal of Nuclear Materials*. 216 (1994) 348–363. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(94\)90020-5](https://doi.org/10.1016/0022-3115(94)90020-5).
- [9] E.P. Simonen, S.M. Bruemmer, Lattice defect/grain boundary interactions related to IASCC, *Journal of Nuclear Materials*. 239 (1996) 185–193. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(96\)00487-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(96)00487-4).
- [10] E. Meslin, B. Radiguet, P. Pareige, C. Toffolon, A. Barbu, Irradiation-Induced Solute Clustering in a Low Nickel FeMnNi Ferritic Alloy, *Exp Mech.* 51 (2011) 1453–1458. <https://doi.org/10.1007/s11340-011-9476-1>.
- [11] 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>.
- [12] A. Chamberod, J. Laugier, J.M. Penisson, Electron irradiation effects on iron-nickel invar alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 10 (1979) 139–144. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(79\)90165-3](https://doi.org/10.1016/0304-8853(79)90165-3).
- [13] F.A. Garner, J.M. McCarthy, K.C. Russell, J.J. Hoyt, Spinodal-like decomposition of Fe-35Ni and Fe-Cr-35Ni alloys during irradiation or thermal aging, *Journal of Nuclear Materials*. 205 (1993) 411–425. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3115\(93\)90105-8](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3115(93)90105-8).
- [14] T. Ezawa, J. Ishiga, R. Oshima, High Voltage Electron Microscope Study of Radiation-induced Precipitation of Gold-Nickel Alloys, *Journal of Electron Microscopy*. 43 (1994) 123–130. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.jmicro.a051094>.

- [15] T. Ezawa, E. Wakai, R. Oshima, Radiation-induced segregation in model alloys, *Journal of Nuclear Materials*. 283–287 (2000) 244–248. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(00\)00343-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(00)00343-3).
- [16] R. Cauvin, G. Martin, Radiation induced homogeneous precipitation in undersaturated solid-solutions, *Journal of Nuclear Materials*. 83 (1979) 67–78. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3115\(79\)90593-2](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3115(79)90593-2).
- [17] O. Tissot, C. Pareige, E. Meslin, B. Decamps, J. Henry, Kinetics of  $\alpha'$  precipitation in an electron-irradiated Fe15Cr alloy, *Scripta Materialia*. 122 (2016) 31–35. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.05.021>.
- [18] L.T. Belkacemi-Rebrab, E. Meslin, J.-P. Crocombette, B. Radiguet, F. Leprêtre, B. Decamps, Radiation-induced segregation/precipitation in Fe-Ni and Fe-Mn model alloys: Dose rate and solute effects, *Journal of Nuclear Materials*. 548 (2021) 152807. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.152807>.
- [19] M.H. Mathon, A. Barbu, F. Dunstetter, F. Maury, N. Lorenzelli, C.H. de Novion, Experimental study and modelling of copper precipitation under electron irradiation in dilute FeCu binary alloys, *Journal of Nuclear Materials*. 245 (1997) 224–237. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3115\(97\)00010-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00010-X).
- [20] 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.08.020>.
- [21] Z. Jiao, S. Taller, K. Field, G. Yeli, M.P. Moody, G.S. Was, Microstructure evolution of T91 irradiated in the BOR60 fast reactor, *Journal of Nuclear Materials*. 504 (2018) 122–134. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.03.024>.
- [22] 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>.
- [23] C. Zheng, E.R. Reese, K.G. Field, T. Liu, E.A. Marquis, S.A. Maloy, D. Kaoumi, Microstructure response of ferritic/martensitic steel HT9 after neutron irradiation: Effect of temperature, *Journal of Nuclear Materials*. 528 (2020) 151845. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.151845>.
- [24] S.I. Maydet, K.C. Russell, Precipitate stability under irradiation: Point defect effects, *Journal of Nuclear Materials*. 64 (1977) 101–114. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3115\(77\)90013-7](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3115(77)90013-7).
- [25] M. Nastar, L.T. Belkacemi, E. Meslin, M. Loyer-Prost, Thermodynamic model for lattice point defect-mediated semi-coherent precipitation in alloys, *Commun Mater*. 2 (2021) 1–11. <https://doi.org/10.1038/s43246-021-00136-z>.
- [26] A. Wiedenmann, W. Wagner, H. Wollenberger, Thermal decomposition of Fe-34at.% Ni between 625°C and 725°C, *Scripta Metallurgica*. 23 (1989) 603–605. [http://dx.doi.org/10.1016/0036-9748\(89\)90459-6](http://dx.doi.org/10.1016/0036-9748(89)90459-6).
- [27] R.B. Scorzelli, A study of phase stability in invar Fe–Ni alloys obtained by non-conventional methods, *Hyperfine Interactions*. 110 (1997) 143–150. <https://doi.org/10.1023/A:1012679517295>.
- [28] A. Wiedenmann, W. Wagner, H. Wollenberger, Metastability of Fe-34at.%Ni invar alloys above 600 °C, *Journal of the Less Common Metals*. 145 (1988) 47–53. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088\(88\)90261-5](http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088(88)90261-5).
- [29] J.-P. Simon, O. Lyon, F. Faudot, L. Boulanger, O. Dimitrov, Thermal stability of invar Fe□Ni alloys above 500°C, *Acta Metallurgica et Materialia*. 40 (1992) 2693–2699. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(92\)90339-G](https://doi.org/10.1016/0956-7151(92)90339-G).
- [30] C. Lu, L. Niu, N. Chen, K. Jin, T. Yang, P. Xiu, Y. Zhang, F. Gao, H. Bei, S. Shi, M.-R. He, I.M. Robertson, W.J. Weber, L. Wang, Enhancing radiation tolerance by controlling defect mobility

- and migration pathways in multicomponent single-phase alloys, *Nat Commun.* 7 (2016) 13564. <https://doi.org/10.1038/ncomms13564>.
- [31] T. Yang, C. Lu, G. Velisa, K. Jin, P. Xiu, M.L. Crespillo, Y. Zhang, H. Bei, L. Wang, Effect of alloying elements on defect evolution in Ni-20X binary alloys, *Acta Materialia*. 151 (2018) 159–168. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.03.054>.
- [32] C. Lu, T. Yang, K. Jin, N. Gao, P. Xiu, Y. Zhang, F. Gao, H. Bei, W.J. Weber, K. Sun, Y. Dong, L. Wang, Radiation-induced segregation on defect clusters in single-phase concentrated solid-solution alloys, *Acta Materialia*. 127 (2017) 98–107. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.01.019>.
- [33] Y. Zhang, G.M. Stocks, K. Jin, C. Lu, H. Bei, B.C. Sales, L. Wang, L.K. Béland, R.E. Stoller, G.D. Samolyuk, M. Caro, A. Caro, W.J. Weber, Influence of chemical disorder on energy dissipation and defect evolution in concentrated solid solution alloys, *Nat Commun.* 6 (2015) 8736. <https://doi.org/10.1038/ncomms9736>.
- [34] 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>.
- [35] B. Radiguet, P. Pareige, A. Barbu, Irradiation induced clustering in low copper or copper free ferritic model alloys, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 267 (2009) 1496–1499. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2009.01.146>.
- [36] G.R. Odette, N. Almirall, P.B. Wells, T. Yamamoto, Precipitation in reactor pressure vessel steels under ion and neutron irradiation: On the role of segregated network dislocations, *Acta Materialia*. 212 (2021) 116922. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116922>.
- [37] H. Ke, P. Wells, P.D. Edmondson, N. Almirall, L. Barnard, G.R. Odette, D. Morgan, Thermodynamic and kinetic modeling of Mn-Ni-Si precipitates in low-Cu reactor pressure vessel steels, *Acta Materialia*. 138 (2017) 10–26. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.07.021>.
- [38] J.-H. Ke, H. Ke, G.R. Odette, D. Morgan, Cluster dynamics modeling of Mn-Ni-Si precipitates in ferritic-martensitic steel under irradiation, *Journal of Nuclear Materials*. 498 (2018) 83–88. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.10.008>.
- [39] M. Mamivand, P. Wells, H. Ke, S. Shu, G.R. Odette, D. Morgan, CuMnNiSi precipitate evolution in irradiated reactor pressure vessel steels: Integrated Cluster Dynamics and experiments, *Acta Materialia*. 180 (2019) 199–217. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.09.016>.
- [40] C. Pareige, J. Emo, S. SAILLET, C. Domain, P. Pareige, Kinetics of G-phase precipitation and spinodal decomposition in very long aged ferrite of a Mo-free duplex stainless steel, *Journal of Nuclear Materials*. 465 (2015) 383–389. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.06.017>.
- [41] C. Lemaignan, *Science des matériaux pour le nucléaire*, EDP Sciences, 2012.
- [42] G.S. Was, *Fundamentals of radiation materials science: metals and alloys*, Springer, 2016.
- [43] K. Ma, Apport à la compréhension du comportement sous irradiation des aciers austénitiques, These de doctorat, Université Paris sciences et lettres, 2020. <https://www.theses.fr/2020UPSLC012> (accessed December 18, 2022).
- [44] D. Carpentier, Simulation de la cinétique d'absorption des défauts ponctuels par les dislocations et amas de défauts, These de doctorat, Université Paris-Saclay (ComUE), 2018. <https://www.theses.fr/2018SACLX077> (accessed September 28, 2022).
- [45] G.S. Was, T. Allen, Intercomparison of microchemical evolution under various types of particle irradiation, *Journal of Nuclear Materials*. 205 (1993) 332–338. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3115\(93\)90097-I](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3115(93)90097-I).

- [46] T. Jourdan, G. Bencteux, G. Adjanor, Efficient simulation of kinetics of radiation induced defects: A cluster dynamics approach, *Journal of Nuclear Materials*. 444 (2014) 298–313. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.10.009>.
- [47] L. Huang, M. Nastar, T. Schuler, L. Messina, Multiscale modeling of the effects of temperature, radiation flux, and sink strength on point-defect and solute redistribution in dilute Fe-based alloys, *Phys. Rev. Mater.* 5 (2021) 25. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.033605>.
- [48] R. Sizmann, The effect of radiation upon diffusion in metals, *Journal of Nuclear Materials*. 69–70 (1978) 386–412. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(78\)90256-8](https://doi.org/10.1016/0022-3115(78)90256-8).
- [49] F. Kroupa, DISLOCATION DIPOLES AND DISLOCATION LOOPS, *Journal de Physique Colloques*. 27 (1966) C3-154-C3-167. <https://doi.org/10.1051/jphyscol:1966320>.
- [50] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, 2nd ed., Springer US, 2009. [//www.springer.com/gp/book/9780387765006](http://www.springer.com/gp/book/9780387765006).
- [51] M.H. Loretto, R.E. Smallman, *Defect analysis in electron microscopy*, Chapman and Hall, 1975. [https://scholar.google.com/scholar\\_lookup?title=Defect+analysis+in+electron+microscopy&author=Loretto%2C+M.+H.&publication\\_year=1975](https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=Defect+analysis+in+electron+microscopy&author=Loretto%2C+M.+H.&publication_year=1975) (accessed January 4, 2023).
- [52] D. Hull, D.J. Bacon, Chapter 5 - Dislocations in Face-centered Cubic Metals, in: D. Hull, D.J. Bacon (Eds.), *Introduction to Dislocations (Fifth Edition)*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2011: pp. 85–107. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096672-4.00005-0>.
- [53] K. Ma, B. Décamps, A. Fraczkiewicz, T. Jourdan, F. Prima, M. Loyer-Prost, Free surface impact on radiation damage in pure nickel by in-situ self-ion irradiation: can it be avoided?, *Acta Materialia*. 212 (2021) 116874. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116874>.
- [54] D. Kuhlmann-wilsdorf, On the origin of dislocations, *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*. 3 (1958) 125–139. <https://doi.org/10.1080/14786435808244398>.
- [55] M. Suzuki, A. Fujimura, A. Sato, J. Nagakawa, N. Yamamoto, H. Shiraishi, In situ deformation of proton-irradiated metals, *Ultramicroscopy*. 39 (1991) 92–99. [https://doi.org/10.1016/0304-3991\(91\)90187-B](https://doi.org/10.1016/0304-3991(91)90187-B).
- [56] M. Niewczas, R.G. Hoagland, Molecular dynamics studies of the interaction of a/6  $\langle 112 \rangle$  Shockley dislocations with stacking fault tetrahedra in copper. Part I: Intersection of SFT by an isolated Shockley, *Philosophical Magazine*. 89 (2009) 623–640. <https://doi.org/10.1080/14786430902740737>.
- [57] 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.10.052>.
- [58] S.L. Dudarev, R. Bullough, P.M. Derlet, Effect of the  $\alpha$ - $\gamma$  Phase Transition on the Stability of Dislocation Loops in bcc Iron, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 135503. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.135503>.
- [59] R. Schäublin, B. Décamps, A. Prokhotseva, J.F. Löffler, On the origin of primary  $\frac{1}{2} a_0 \langle 111 \rangle$  and  $a_0 \langle 100 \rangle$  loops in irradiated Fe(Cr) alloys, *Acta Materialia*. 133 (2017) 427–439. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.02.041>.
- [60] Z. Yao, M.L. Jenkins, M. Hernández-Mayoral, M.A. Kirk, The temperature dependence of heavy-ion damage in iron: A microstructural transition at elevated temperatures, *Philosophical Magazine*. 90 (2010) 4623–4634. <https://doi.org/10.1080/14786430903430981>.

- [61] A. Prokhodtseva, B. Décamps, A. Ramar, R. Schäublin, Impact of He and Cr on defect accumulation in ion-irradiated ultrahigh-purity Fe(Cr) alloys, *Acta Materialia*. 61 (2013) 6958–6971. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.08.007>.
- [62] C.-C. Fu, J.D. Torre, F. Willaime, J.-L. Bocquet, A. Barbu, Multiscale modelling of defect kinetics in irradiated iron, *Nature Mater.* 4 (2005) 68–74. <https://doi.org/10.1038/nmat1286>.
- [63] B.L. Eyre, R. Bullough, On the formation of interstitial loops in b.c.c. metals, *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*. 12 (1965) 31–39. <https://doi.org/10.1080/14786436508224943>.
- [64] Y. Zhang, X.-M. Bai, M.R. Tonks, S.B. Biner, Formation of prismatic loops from C15 Laves phase interstitial clusters in body-centered cubic iron, *Scripta Materialia*. 98 (2015) 5–8. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.10.033>.
- [65] M.-C. Marinica, F. Willaime, J.-P. Crocombette, Irradiation-Induced Formation of Nanocrystallites with C15 Laves Phase Structure in bcc Iron, *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012) 025501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.025501>.
- [66] L. D'Alzerald, M.-C. Marinica, L. Ventelon, D. Rodney, F. Willaime, Stability of self-interstitial clusters with {C15} Laves phase structure in iron, *Journal of Nuclear Materials*. 449 (2014) 219–224. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.02.012>.
- [67] A. Chartier, M.-C. Marinica, Rearrangement of interstitial defects in alpha-Fe under extreme condition, *Acta Materialia*. 180 (2019) 141–148. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.09.007>.
- [68] C. Jacquelin, Nanodéfauts formés sous irradiation aux électrons dans l'aluminium, phdthesis, Université Paris Saclay (COMUE), 2018. <https://theses.hal.science/tel-03202480> (accessed November 30, 2022).
- [69] D. Brimbal, Evolution microstructurale du fer pur et d'un alliage Fe-Cr sous irradiation avec injection simultanée d'hélium : étude expérimentale et modélisation, These de doctorat, Paris 11, 2011. <https://www.theses.fr/2011PA112278> (accessed January 26, 2023).
- [70] M. Boleininger, S.L. Dudarev, D.R. Mason, E. Martínez, Volume of a dislocation network, *Phys. Rev. Mater.* 6 (2022) 063601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.6.063601>.
- [71] K. Ma, B. Décamps, A. Fraczkiewicz, F. Prima, M. Loyer-Prost, Drastic influence of microalloying on Frank loop nature in Ni and Ni-based model alloys, *Materials Research Letters*. 8 (2020) 201–207. <https://doi.org/10.1080/21663831.2020.1741042>.
- [72] A. Bhattacharya, E. Meslin, J. Henry, A. Barbu, S. Poissonnet, B. Décamps, Effect of chromium on void swelling in ion irradiated high purity Fe-Cr alloys, *Acta Materialia*. 108 (2016) 241–251. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.02.027>.
- [73] S.J. Zinkle, 1.03 - Radiation-Induced Effects on Microstructure\*, in: R.J.M. Konings (Ed.), *Comprehensive Nuclear Materials*, Elsevier, Oxford, 2012: pp. 65–98. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00003-3>.
- [74] N.H. Packan, Fluence and flux dependence of void formation in pure aluminum, *Journal of Nuclear Materials*. 40 (1971) 1–16. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(71\)90111-5](https://doi.org/10.1016/0022-3115(71)90111-5).
- [75] K. Farrell, Experimental effects of helium on cavity formation during irradiation—a review, *Radiation Effects*. 53 (1980) 175–194. <https://doi.org/10.1080/00337578008207114>.
- [76] M.L. Jenkins, Characterisation of radiation-damage microstructures by TEM, *Journal of Nuclear Materials*. 216 (1994) 124–156. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3115\(94\)90010-8](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3115(94)90010-8).
- [77] M. Kiritani, Story of stacking fault tetrahedra, *Materials Chemistry and Physics*. 50 (1997) 133–138. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(97\)80250-7](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(97)80250-7).
- [78] Y. Satoh, T. Yoshiie, H. Mori, M. Kiritani, Formation of stacking-fault tetrahedra in aluminum irradiated with high-energy particles at low-temperatures, *Phys. Rev. B*. 69 (2004) 094108. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.094108>.

- [79] J. Silcox, P.B. Hirsch, Direct observations of defects in quenched gold, *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*. 4 (1959) 72–89. <https://doi.org/10.1080/14786435908238228>.
- [80] B.P. Uberuaga, R.G. Hoagland, A.F. Voter, S.M. Valone, Direct Transformation of Vacancy Voids to Stacking Fault Tetrahedra, *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007) 135501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.135501>.
- [81] R. Schäublin \*, Z. Yao, N. Baluc, M. Victoria, Irradiation-induced stacking fault tetrahedra in fcc metals, *Philosophical Magazine*. 85 (2005) 769–777. <https://doi.org/10.1080/14786430412331319929>.
- [82] R. Alexander, M.-C. Marinica, L. Proville, F. Willaime, K. Arakawa, M.R. Gilbert, S.L. Dudarev, Ab initio scaling laws for the formation energy of nanosized interstitial defect clusters in iron, tungsten, and vanadium, *Phys. Rev. B*. 94 (2016) 024103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.024103>.
- [83] G.W. Greenwood, A.J.E. Foreman, D.E. Rimmer, The role of vacancies and dislocations in the nucleation and growth of gas bubbles in irradiated fissile material, *Journal of Nuclear Materials*. 1 (1959) 305–324. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(59\)90030-3](https://doi.org/10.1016/0022-3115(59)90030-3).
- [84] W.G. Wolfer, 1.01 - Fundamental Properties of Defects in Metals, in: R.J.M. Konings (Ed.), *Comprehensive Nuclear Materials*, Elsevier, Oxford, 2012: pp. 1–45. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00001-X>.
- [85] L.T. Belkacemi, E. Meslin, B. Décamps, B. Radiguet, J. Henry, Radiation-induced bcc-fcc phase transformation in a Fe3%Ni alloy, *Acta Materialia*. 161 (2018) 61–72. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.08.031>.
- [86] A.D. Brailsford, J.R. Matthews, R. Bullough, The effect of recombination on sink strengths in the rate theory of void-swelling, *Journal of Nuclear Materials*. 79 (1979) 1–13. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(79\)90428-8](https://doi.org/10.1016/0022-3115(79)90428-8).
- [87] E. Meslin, Mécanismes de fragilisation sous irradiation aux neutrons d’alliages modèles ferritiques et d’un acier de cuve: amas de défauts, These de doctorat, Rouen, 2007. <https://www.theses.fr/2007ROUES077> (accessed February 2, 2023).
- [88] F.A. Nichols, On the estimation of sink-absorption terms in reaction-rate-theory analysis of radiation damage, *Journal of Nuclear Materials*. 75 (1978) 32–41. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(78\)90026-0](https://doi.org/10.1016/0022-3115(78)90026-0).
- [89] M. Nastar, F. Soisson, Radiation-Induced Segregation, in: *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, 2016: p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.00668-8>.
- [90] H. Nakajima, The discovery and acceptance of the Kirkendall Effect: The result of a short research career, *JOM*. 49 (1997) 15–19. <https://doi.org/10.1007/BF02914706>.
- [91] Smigelskas, E.O. Kirkendall, Zinc Diffusion in Alpha Brass, *Transactions of AIME*. 171 (1947) 130–142.
- [92] W.G. Wolfer, Drift forces on vacancies and interstitials in alloys with radiation-induced segregation, *Journal of Nuclear Materials*. 114 (1983) 292–304. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(83\)90268-4](https://doi.org/10.1016/0022-3115(83)90268-4).
- [93] 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, *Physical Review B*. 90 (2014). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.104203>.
- [94] L. Messina, M. Nastar, N. Sandberg, P. Olsson, Systematic electronic-structure investigation of substitutional impurity diffusion and flux coupling in bcc iron, *Physical Review B*. 93 (2016). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.184302>.

- [95] L. Messina, L. Malerba, P. Olsson, Stability and mobility of small vacancy–solute complexes in Fe–MnNi and dilute Fe–X alloys: A kinetic Monte Carlo study, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 352 (2015) 61–66. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2014.12.032>.
- [96] 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>.
- [97] H. Wiedersich, P.R. Okamoto, N.Q. Lam, A theory of radiation-induced segregation in concentrated alloys, *Journal of Nuclear Materials*. 83 (1979) 98–108. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(79\)90596-8](https://doi.org/10.1016/0022-3115(79)90596-8).
- [98] J.R. Manning, Correlation Factors for Diffusion in Nondilute Alloys, *Phys. Rev. B*. 4 (1971) 1111–1121. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.4.1111>.
- [99] J. Ribis, 1.09 - Phase Stability in Irradiated Alloys, in: R.J.M. Konings, R.E. Stoller (Eds.), *Comprehensive Nuclear Materials (Second Edition)*, Elsevier, Oxford, 2020: pp. 265–309. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11647-9>.
- [100] T. Toyama, C. Zhao, T. Yoshiie, S. Yamasaki, S. Uno, M. Shimodaira, H. Miyata, T. Suzudo, Y. Shimizu, K. Yoshida, K. Inoue, Y. Nagai, Radiation-enhanced diffusion of copper in iron studied by three-dimensional atom probe, *Journal of Nuclear Materials*. 556 (2021) 153176. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.153176>.
- [101] J. Ribis, S. Doriot, F. Onimus, Shape, orientation relationships and interface structure of beta-Nb nano-particles in neutron irradiated zirconium alloy, *Journal of Nuclear Materials*. 511 (2018) 18. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.08.042>.
- [102] M.K. Miller, R.K. Nanstad, M.A. Sokolov, K.F. Russell, The effects of irradiation, annealing and reirradiation on {RPV} steels, *Journal of Nuclear Materials*. 351 (2006) 216–222. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.02.010>.
- [103] S.M. Levine, C. Pareige, Z. Jiao, P.D. Edmondson, G.S. Was, S.J. Zinkle, A. Bhattacharya, Phase instabilities in austenitic steels during particle bombardment at high and low dose rates, *Materials & Design*. 217 (2022) 110588. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110588>.
- [104] R.S. Nelson, J.A. Hudson, D.J. Mazey, The stability of precipitates in an irradiation environment, *Journal of Nuclear Materials*. 44 (1972) 318–330. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(72\)90043-8](https://doi.org/10.1016/0022-3115(72)90043-8).
- [105] A. Barbu, A.J. Ardell, Irradiation-induced precipitation in Ni–Si alloys, *Scripta Metallurgica*. 9 (1975) 1233–1237. [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(75\)90415-9](https://doi.org/10.1016/0036-9748(75)90415-9).
- [106] K.C. Russell, F.A. Garner, Thermal and irradiation-induced phase separation in Fe–Ni based invar-type alloys, *MTA*. 23 (1992) 1963–1976. <https://doi.org/10.1007/BF02647544>.
- [107] K.B. Reuter, D.B. Williams, J.I. Goldstein, Determination of the Fe–Ni phase diagram below 400°C, *Metallurgical Transactions A*. 20 (1989) 719–725. <https://doi.org/10.1007/BF02667589>.
- [108] C.-W. Yang, D.B. Williams, J.I. Goldstein, A revision of the Fe–Ni phase diagram at low temperatures (<400 °C), *JPE*. 17 (1996) 522–531. <https://doi.org/10.1007/BF02665999>.
- [109] S. Kachi, Y. Bando, S. Higuchi, The Phase Transformation of Iron Rich Iron-Nickel Alloy in Fine Particles, *Jpn. J. Appl. Phys.* 1 (1962) 307. <https://doi.org/10.1143/JJAP.1.307>.
- [110] W.F. Schlosser, Occurrence of Invar Anomalies in Binary Alloys of Fe with Ni, Pd, Pt, and Mn, *Journal of Applied Physics*. 42 (1971) 1700–1701. <https://doi.org/10.1063/1.1660399>.
- [111] R.B. Scorzelli, J. Danon, Mössbauer Spectroscopy and X-Ray Diffraction Studies of Fe–Ni Order-Disorder Processes in a 35% Ni Meteorite (Santa Catharina), *Phys. Scr.* 32 (1985) 143–148. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/32/2/010>.

- [112] X. Ji, J.J. Hoyt, F.A. Garner, PHASE SEPARATION IN FE-35Ni DURING THERMAL AGING AT 625°C, Semiannual Progress Report. (1991) 88.
- [113] F.A. Garner, H.R. Brager, R.A. Dodd, T. Lauritzen, Ion-induced spinodal-like decomposition of Fe-Ni-Cr invar alloys, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 16 (1986) 244–250. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(86\)90020-0](https://doi.org/10.1016/0168-583X(86)90020-0).
- [114] K.B. Reuter, D.B. Williams, J.I. Goldstein, Ordering in the Fe–Ni system under electron irradiation, *MTA*. 20 (1989) 711–718. <https://doi.org/10.1007/BF02667588>.
- [115] Y. Tanji, Y. Nakagawa, Y. Saito, K. Nishimura, K. Nakatsuka, Anomalous thermodynamic properties of iron–nickel (F.C.C.) alloys, *Physica Status Solidi (a)*. 56 (1979) 513–519. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210560213>.
- [116] V.A.P. Rodríguez, C. Rojas-Ayala, J.M. Medina, P.P. Cabrera, J. Quispe-Marcatoma, C.V. Landauro, J.R. Tapia, E.M. Baggio-Saitovitch, E.C. Passamani, Fe<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> synthesized by high energy ball milling: A systematic study using X-ray diffraction, EXAFS and Mössbauer methods, *Materials Characterization*. 149 (2019) 249–254. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.01.036>.
- [117] T. Mohri, First-principles calculations of stability and phase equilibria in the Fe–Ni system, *J Mater Sci*. 50 (2015) 7705–7712. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9337-x>.
- [118] T. Mohri, Y. Chen, Y. Jufuku, First-principles calculation of L10 -disorder phase equilibria for Fe–Ni system, *Calphad*. 33 (2009) 244–249. <http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2008.09.005>.
- [119] S.M. Murphy, Instabilities in concentrated alloys under irradiation, *Philosophical Magazine A*. 58 (1988) 417–433. <https://doi.org/10.1080/01418618808209935>.
- [120] K. Li, C.C. Fu, Ground-state properties and lattice-vibration effects of disordered Fe-Ni systems for phase stability predictions, *Physical Review Materials*. 4 (2020) 023606. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.023606>.
- [121] G. Hausch, H. Warlimont, Structural inhomogeneity in Fe-Ni invar alloys studied by electron diffraction, *Physics Letters A*. 36 (1971) 415–416. [http://dx.doi.org/10.1016/0375-9601\(71\)90286-6](http://dx.doi.org/10.1016/0375-9601(71)90286-6).
- [122] G. Hausch, H. Warlimont, Single crystalline elastic constants of ferromagnetic face centered cubic Fe-Ni invar alloys, *Acta Metallurgica*. 21 (1973) 401–414. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(73\)90197-1](https://doi.org/10.1016/0001-6160(73)90197-1).
- [123] I. Ohnuma, S. Shimenouchi, T. Omori, K. Ishida, R. Kainuma, Experimental determination and thermodynamic evaluation of low-temperature phase equilibria in the Fe–Ni binary system, *Calphad*. 67 (2019) 101677. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2019.101677>.
- [124] L. Swartzendruber, V. Itkin, C. Alcock, The Fe-Ni (iron-nickel) system, *Journal of Phase Equilibria*. 12 (1991) 288–312.
- [125] G. Cacciamani, A. Dinsdale, M. Palumbo, A. Pasturel, The Fe–Ni system: Thermodynamic modelling assisted by atomistic calculations, *Intermetallics*. 18 (2010) 1148–1162. <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2010.02.026>.
- [126] Beattie, VerSnyder, A new complex phase in a High Temperature Alloy, *Nature*. 178 (1956) 208–209. <https://doi.org/10.1038/178209a0>.
- [127] A. Hosseinzadeh Delandar, O.I. Gorbato, M. Selleby, Yu.N. Gornostyrev, P.A. Korzhavyi, Ab-initio based search for late blooming phase compositions in iron alloys, *Journal of Nuclear Materials*. 509 (2018) 225–236. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.06.028>.
- [128] D.J.M. King, P.A. Burr, S.C. Middleburgh, T.M. Whiting, M.G. Burke, M.R. Wenman, The formation and structure of Fe-Mn-Ni-Si solute clusters and G-phase precipitates in steels, *Journal of Nuclear Materials*. 505 (2018) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.03.050>.



- [129] X. Yan, A. Grytsiv, P. Rogl, V. Pomjakushin, X. Xue, On the crystal structure of the Mn–Ni–Si G-phase, *Journal of Alloys and Compounds*. 469 (2009) 152–155. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.01.142>.
- [130] W.P. Davey, Precision Measurements of the Lattice Constants of Twelve Common Metals, *Phys. Rev.* 25 (1925) 753–761. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.25.753>.
- [131] D.J.M. King, M. Yang, T.M. Whiting, X. Liu, M.R. Wenman, G-phase strengthened iron alloys by design, *Acta Materialia*. 183 (2020) 350–361. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.11.007>.
- [132] A. Jacob, C. Domain, G. Adjanor, P. Todeschini, E. Povoden-Karadeniz, Thermodynamic modeling of G-phase and assessment of phase stabilities in reactor pressure vessel steels and cast duplex stainless steels, *Journal of Nuclear Materials*. 533 (2020) 152091. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152091>.
- [133] T.M. Whiting, D.J.M. King, M.R. Wenman, On the formation and structure of Mn-Ni-Si  $\Gamma_2$  precipitates in steels, *Journal of Nuclear Materials*. 542 (2020) 152429. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152429>.
- [134] K.P. Gupta, The Mn-Ni-Si (Manganese-Nickel-Silicon) system, *JPED*. 27 (2006) 529–534. <https://doi.org/10.1007/BF02736466>.
- [135] 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>.
- [136] P.J. Maziasz, Formation and stability of radiation-induced phases in neutron-irradiated austenitic and ferritic steels, *Journal of Nuclear Materials*. 169 (1989) 95–115. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(89\)90525-4](https://doi.org/10.1016/0022-3115(89)90525-4).
- [137] 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>.
- [138] J.P. Wharry, G.S. Was, The mechanism of radiation-induced segregation in ferritic–martensitic alloys, *Acta Materialia*. 65 (2014) 42–55. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.09.049>.
- [139] 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>.
- [140] 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.07.071>.
- [141] S.B. Adisa, R. Blair, M.J. Swenson, Comparison of microstructure evolution in Fe<sup>2+</sup> or neutron-irradiated T91 at 500°C, *Materialia*. 12 (2020) 100770. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100770>.
- [142] C. Zheng, J.-H. Ke, S.A. Maloy, D. Kaoumi, Correlation of in-situ transmission electron microscopy and microchemistry analysis of radiation-induced precipitation and segregation in ion irradiated advanced ferritic/martensitic steels, *Scripta Materialia*. 162 (2019) 460–464. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.12.018>.
- [143] H. Yan, X. Liu, L. He, J. Stubbins, Phase stability and microstructural evolution in neutron-irradiated ferritic-martensitic steel HT9, *Journal of Nuclear Materials*. 557 (2021) 153252. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.153252>.
- [144] 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>.

- [145] 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>.
- [146] F. Danoix, P. Auger, Atom Probe Studies of the Fe–Cr System and Stainless Steels Aged at Intermediate Temperature: A Review, *Materials Characterization*. 44 (2000) 177–201. [https://doi.org/10.1016/S1044-5803\(99\)00048-0](https://doi.org/10.1016/S1044-5803(99)00048-0).
- [147] T. Zhu, S. Jin, Q. Yan, B. Wang, L. Song, Z. Hong, P. Zhang, Q. Zhang, P. Fan, D. Yuan, X. Cao, A.H.W. Ngan, Q. Xu, Radiation-induced precipitates in ferritic-martensitic steels and their radiation resistance effects, *Materials Today Communications*. 33 (2022) 104629. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104629>.
- [148] Z. Li, W.-Y. Lo, Y. Chen, J. Pakarinen, Y. Wu, T. Allen, Y. Yang, Irradiation response of delta ferrite in as-cast and thermally aged cast stainless steel, *Journal of Nuclear Materials*. 466 (2015) 201–207. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.08.006>.
- [149] A. MATEO, L. LLANES, M. ANGLADA, A. REDJAIMIA, G. METAUER, Characterization of the intermetallic G-phase in an AISI 329 duplex stainless steel, *Journal of Materials Science*. 32 (1997) 4533–4540. <https://doi.org/10.1023/A:1018669217124>.
- [150] K. Fujii, K. Fukuya, Effects of radiation on spinodal decomposition of ferrite in duplex stainless steel, *Journal of Nuclear Materials*. 440 (2013) 612–616. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.04.072>.
- [151] T. Takeuchi, Y. Kakubo, Y. Matsukawa, Y. Nozawa, Y. Nagai, Y. Nishiyama, J. Katsuyama, K. Onizawa, M. Suzuki, Effect of neutron irradiation on the microstructure of the stainless steel electroslag weld overlay cladding of nuclear reactor pressure vessels, *Journal of Nuclear Materials*. 443 (2013) 266–273. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.07.035>.
- [152] F. Danoix, P. Auger, D. Blavette, An atom-probe investigation of some correlated phase transformations in Cr, Ni, Mo containing supersaturated ferrites, *Surface Science*. 266 (1992) 364–369. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(92\)91047-F](https://doi.org/10.1016/0039-6028(92)91047-F).
- [153] B. Zhang, F. Xue, S.L. Li, X.T. Wang, N.N. Liang, Y.H. Zhao, G. Sha, Non-uniform phase separation in ferrite of a duplex stainless steel, *Acta Materialia*. 140 (2017) 388–397. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.08.044>.
- [154] J.D. Tucker, M.K. Miller, G.A. Young, Assessment of thermal embrittlement in duplex stainless steels 2003 and 2205 for nuclear power applications, *Acta Materialia*. 87 (2015) 15–24. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.12.012>.
- [155] S. Li, Y. Wang, X. Wang, F. Xue, G-phase precipitation in duplex stainless steels after long-term thermal aging: A high-resolution transmission electron microscopy study, *Journal of Nuclear Materials*. 452 (2014) 382–388. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.05.069>.
- [156] T. Takeuchi, J. Kameda, Y. Nagai, T. Toyama, Y. Matsukawa, Y. Nishiyama, K. Onizawa, Microstructural changes of a thermally aged stainless steel submerged arc weld overlay cladding of nuclear reactor pressure vessels, *Journal of Nuclear Materials*. 425 (2012) 60–64. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.12.004>.
- [157] T. Hamaoka, A. Nomoto, K. Nishida, K. Dohi, N. Soneda, Accurate determination of the number density of G-phase precipitates in thermally aged duplex stainless steel, *Philosophical Magazine*. 92 (2012) 2716–2732. <https://doi.org/10.1080/14786435.2012.674222>.
- [158] T. Takeuchi, J. Kameda, Y. Nagai, T. Toyama, Y. Nishiyama, K. Onizawa, Study on microstructural changes in thermally-aged stainless steel weld-overlay cladding of nuclear reactor pressure vessels by atom probe tomography, *Journal of Nuclear Materials*. 415 (2011) 198–204. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.06.004>.

- [159] C. Pareige, S. Novy, S. SAILLET, P. Pareige, Study of phase transformation and mechanical properties evolution of duplex stainless steels after long term thermal ageing (>20years), *Journal of Nuclear Materials*. 411 (2011) 90–96. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.01.036>.
- [160] F. Danoix, P. Auger, S. Chambrelaud, D. Blavette, A 3D study of G-phase precipitation in spinodally decomposed  $\alpha$ -ferrite by tomographic atom-probe analysis, *Microsc. Microanal. Microstruct.* 5 (1994) 121–132. <https://doi.org/10.1051/mmm:0199400502012100>.
- [161] J.J. Shiao, C.H. Tsai, J.J. Kai, J.H. Huang, Aging embrittlement and lattice image analysis in a Fe-Cr-Ni duplex stainless steel aged at 400°C, *Journal of Nuclear Materials*. 217 (1994) 269–278. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(94\)90376-X](https://doi.org/10.1016/0022-3115(94)90376-X).
- [162] P. Auger, F. Danoix, A. Menand, S. Bonnet, J. Bourgoïn, M. Guttman, Atom probe and transmission electron microscopy study of aging of cast duplex stainless steels, *Materials Science and Technology*. 6 (1990) 301–313. <https://doi.org/10.1179/mst.1990.6.3.301>.
- [163] Z. Jiao, G.S. Was, Novel features of radiation-induced segregation and radiation-induced precipitation in austenitic stainless steels, *Acta Materialia*. 59 (2011) 1220–1238. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.10.055>.
- [164] V.A. Pechenkin, G.A. Epov, The influence of radiation-induced segregation on precipitate stability in austenitic steels, *Journal of Nuclear Materials*. 207 (1993) 303–312. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(93\)90273-2](https://doi.org/10.1016/0022-3115(93)90273-2).
- [165] Z. Jiao, G.S. Was, Precipitate behavior in self-ion irradiated stainless steels at high doses, *Journal of Nuclear Materials*. 449 (2014) 200–206. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.02.026>.
- [166] E.A. Kenik, Elemental inhomogeneities developed in stainless steels by radiation-induced segregation, *Journal of Nuclear Materials*. 205 (1993) 317–323. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3115\(93\)90095-G](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3115(93)90095-G).
- [167] Y. Matsukawa, T. Takeuchi, Y. Kakubo, T. Suzudo, H. Watanabe, H. Abe, T. Toyama, Y. Nagai, The two-step nucleation of G-phase in ferrite, *Acta Materialia*. 116 (2016) 104–113. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.06.013>.
- [168] P. Chaudouet, R. Madar, R. Fruchart, B. Lambert, Etude de nouveaux pñictures ternaires de metaux de transition isostructuraux des phases G, Ni<sub>16</sub>Mn<sub>6</sub>P<sub>7</sub>, Ni<sub>16</sub>Mn<sub>6</sub>As<sub>7</sub>, *Materials Research Bulletin*. 18 (1983) 713–719. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(83\)90098-3](https://doi.org/10.1016/0025-5408(83)90098-3).
- [169] D.J.M. King, M.R. Wenman, Comment on “The two-step nucleation of G-phase in ferrite”, the authors: Y. Matsukawa et al. *Acta Mater* 2016; 116:104–133, *Scripta Materialia*. 163 (2019) 163–165. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.11.053>.
- [170] P. Pareige, B. Radiguet, A. Barbu, Heterogeneous irradiation-induced copper precipitation in ferritic iron–copper model alloys, *Journal of Nuclear Materials*. 352 (2006) 75–79. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.02.073>.
- [171] P.B. Wells, T. Yamamoto, B. Miller, T. Milot, J. Cole, Y. Wu, G.R. Odette, Evolution of manganese–nickel–silicon-dominated phases in highly irradiated reactor pressure vessel steels, *Acta Materialia*. 80 (2014) 205–219. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.07.040>.
- [172] N. Almirall, P.B. Wells, H. Ke, P. Edmondson, D. Morgan, T. Yamamoto, G.R. Odette, On the Elevated Temperature Thermal Stability of Nanoscale Mn-Ni-Si Precipitates Formed at Lower Temperature in Highly Irradiated Reactor Pressure Vessel Steels, *Scientific Reports*. 9 (2019) 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-45944-z>.
- [173] N. Almirall, P.B. Wells, T. Yamamoto, K. Yabuuchi, A. Kimura, G.R. Odette, On the use of charged particles to characterize precipitation in irradiated reactor pressure vessel steels with a wide range of compositions, *Journal of Nuclear Materials*. 536 (2020) 152173. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152173>.
- [174] P.D. Styman, J.M. Hyde, D. Parfitt, K. Wilford, M.G. Burke, C.A. English, P. Efsing, Post-irradiation annealing of Ni–Mn–Si-enriched clusters in a neutron-irradiated RPV steel weld using

- Atom Probe Tomography, *Journal of Nuclear Materials*. 459 (2015) 127–134. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.01.027>.
- [175] P.D. Edmondson, C.M. Parish, R.K. Nanstad, Using complimentary microscopy methods to examine Ni-Mn-Si-precipitates in highly-irradiated reactor pressure vessel steels, *Acta Materialia*. 134 (2017) 31–39. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.05.043>.
- [176] P.D. Styman, J.M. Hyde, A. Morley, K. Wilford, N. Riddle, G.D.W. Smith, The effect of Ni on the microstructural evolution of high Cu reactor pressure vessel steel welds after thermal ageing for up to 100,000 h, *Materials Science and Engineering: A*. 736 (2018) 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.08.063>.
- [177] B.M. Jenkins, J.O. Douglas, N. Almirall, N. Riddle, P.A.J. Bagot, J.M. Hyde, G.R. Odette, M.P. Moody, The effect of composition variations on the response of steels subjected to high fluence neutron irradiation, *Materialia*. 11 (2020) 100717. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100717>.
- [178] T. Toyama, Y. Nagai, Z. Tang, M. Hasegawa, A. Almazouzi, E. van Walle, R. Gerard, Nanostructural evolution in surveillance test specimens of a commercial nuclear reactor pressure vessel studied by three-dimensional atom probe and positron annihilation, *Acta Materialia*. 55 (2007) 6852–6860. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.08.047>.
- [179] F. Sun, G. Miyamoto, Y. Liu, Y. Hayasaka, T. Furuhashi, Phase separation with ordering in aged Fe-Ni-Mn medium entropy alloy, *Acta Materialia*. 223 (2022) 117487. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117487>.
- [180] E. Meslin, B. Radiguet, P. Pareige, A. Barbu, Kinetic of solute clustering in neutron irradiated ferritic model alloys and a French pressure vessel steel investigated by atom probe tomography, *Journal of Nuclear Materials*. 399 (2010) 137–145. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.11.012>.
- [181] M.K. Miller, K.A. Powers, R.K. Nanstad, P. Efsing, Atom probe tomography characterizations of high nickel, low copper surveillance RPV welds irradiated to high fluences, *Journal of Nuclear Materials*. 437 (2013) 107–115. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.01.312>.
- [182] M.K. Miller, K.F. Russell, M.A. Sokolov, R.K. Nanstad, APT characterization of irradiated high nickel RPV steels, *Journal of Nuclear Materials*. 361 (2007) 248–261. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.12.015>.
- [183] M.K. Miller, K.F. Russell, J. Kocik, E. Keilova, Embrittlement of low copper VVER 440 surveillance samples neutron-irradiated to high fluences, *Journal of Nuclear Materials*. 282 (2000) 83–88. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(00\)00240-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(00)00240-3).
- [184] M.K. Miller, K.F. Russell, Embrittlement of {RPV} steels: An atom probe tomography perspective, *Journal of Nuclear Materials*. 371 (2007) 145–160. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.05.003>.
- [185] P.D. Edmondson, M.K. Miller, K.A. Powers, R.K. Nanstad, Atom probe tomography characterization of neutron irradiated surveillance samples from the R. E. Ginna reactor pressure vessel, *Journal of Nuclear Materials*. 470 (2016) 147–154. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.12.038>.
- [186] J.M. Hyde, G. DaCosta, C. Hatzoglou, H. Weekes, B. Radiguet, P.D. Styman, F. Vurpillot, C. Pareige, A. Etienne, G. Bonny, N. Castin, L. Malerba, P. Pareige, Analysis of Radiation Damage in Light Water Reactors: Comparison of Cluster Analysis Methods for the Analysis of Atom Probe Data, *Microscopy and Microanalysis*. 23 (2017) 366–375. <https://doi.org/10.1017/S1431927616012678>.
- [187] N. Almirall, P.B. Wells, S. Pal, P.D. Edmondson, T. Yamamoto, K. Murakami, G.R. Odette, The mechanistic implications of the high temperature, long time thermal stability of nanoscale Mn-Ni-Si precipitates in irradiated reactor pressure vessel steels, *Scripta Materialia*. 181 (2020) 134–139. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.02.027>.

- [188] D.J. Sprouster, J. Sinsheimer, E. Dooryhee, S.K. Ghose, P. Wells, T. Stan, N. Almirall, G.R. Odette, L.E. Ecker, Structural characterization of nanoscale intermetallic precipitates in highly neutron irradiated reactor pressure vessel steels, *Scripta Materialia*. 113 (2016) 18–22. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.10.019>.
- [189] W. Xiong, H. Ke, R. Krishnamurthy, P. Wells, L. Barnard, G.R. Odette, D. Morgan, Thermodynamic models of low-temperature Mn–Ni–Si precipitation in reactor pressure vessel steels, *MRS Communications*. 4 (2014) 101–105. <https://doi.org/10.1557/mrc.2014.21>.
- [190] R. Ngayam-Happy, C.S. Becquart, C. Domain, L. Malerba, Formation and evolution of MnNi clusters in neutron irradiated dilute Fe alloys modelled by a first principle-based {AKMC} method, *Journal of Nuclear Materials*. 426 (2012) 198–207. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.03.033>.
- [191] K.B. Reuter, D.B. Williams, J.I. Goldstein, E.P. Butler, Surface oxide on fcc iron-nickel alloys, *MTA*. 17 (1986) 163–167. <https://doi.org/10.1007/BF02644452>.
- [192] J.-P. Mathieu, O. Diard, K. Inal, S. Berveiller, Micromechanical Modeling of Brittle Fracture of French RPV Steel: A Comprehensive Study of Stress Triaxiality Effect, in: *American Society of Mechanical Engineers Digital Collection*, 2009: pp. 993–1002. <https://doi.org/10.1115/PVP2008-61334>.
- [193] M.J. Norgett, M.T. Robinson, I.M. Torrens, A proposed method of calculating displacement dose rates, *Nuclear Engineering and Design*. 33 (1975) 50–54. [https://doi.org/10.1016/0029-5493\(75\)90035-7](https://doi.org/10.1016/0029-5493(75)90035-7).
- [194] J.-P. Crocombette, C.V. Wambeke, Quick calculation of damage for ion irradiation: implementation in Iradina and comparisons to SRIM, *EPJ Nuclear Sci. Technol.* 5 (2019) 7. <https://doi.org/10.1051/epjn/2019003>.
- [195] O.S. Oen, Cross sections for atomic displacements in solids by fast electrons, Oak Ridge National Lab., Tenn. (USA), 1973. <https://doi.org/10.2172/4457758>.
- [196] B. Horváth, R. Schäublin, Y. Dai, Flash electropolishing of TEM lamellas of irradiated tungsten, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 449 (2019) 29–34. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2019.04.047>.
- [197] B. Gault, M.P. Moody, J.M. Cairney, S.P. Ringer, *Atom Probe Microscopy*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [198] W. Lefebvre, F. Vurpillot, X. Sauvage, *Atom Probe Tomography: Put Theory Into Practice*, Academic Press, 2016.
- [199] A. Howie, M.J. Whelan, N.F. Mott, Diffraction contrast of electron microscope images of crystal lattice defects - II. The development of a dynamical theory, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. 263 (1962) 217–237. <https://doi.org/10.1098/rspa.1961.0157>.
- [200] H. Föll, M. Wilkens, A simple method for the analysis of dislocation loops by means of the inside-outside contrast on transmission electron micrographs, *Physica Status Solidi (a)*. 31 (1975) 519–524. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210310223>.
- [201] D.M. Maher, B.L. Eyre, The identification of vacancy and interstitial loops in neutron irradiated molybdenum, *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*. 17 (1968) 1–6. <https://doi.org/10.1080/14786436808218175>.
- [202] P.M. Kelly, A. Jostsons, R.G. Blake, J.G. Napier, The determination of foil thickness by scanning transmission electron microscopy, *Physica Status Solidi (a)*. 31 (1975) 771–780. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210310251>.
- [203] K. Ma, M. Loyer-Prost, First progress report on the PhD work Irradiation behavior of austenitic binary model alloys: Ni-Ti and Ni-Cr, *Rapport interne CEA*, 2019.

- [204] M. Sennour, La microscopie électronique en transmission : techniques et applications - PDF Free Download, (n.d.). <https://docplayer.fr/55941602-La-microscopie-electronique-en-transmission-techniques-et-applications.html> (accessed January 26, 2023).
- [205] M.K. Miller, Atom Probe Tomography, Springer US, Boston, MA, 2000. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4281-0>.
- [206] I. Mouton, Study and modelling of self-organized nanostructure in Ge-Mn thin film, Theses, Université de Rouen, 2014. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01130790>.
- [207] O. Tissot, Effets de l'irradiation sur la démixtion du Cr dans les alliages FeCr, PhD Thesis, 2016. <http://www.theses.fr/2016ROUES053>.
- [208] I. Mouton, A.J. Breen, S. Wang, Y. Chang, A. Szczepaniak, P. Kontis, L.T. Stephenson, D. Raabe, M. Herbig, T.B. Britton, B. Gault, Quantification Challenges for Atom Probe Tomography of Hydrogen and Deuterium in Zircaloy-4, *Microsc Microanal.* 25 (2019) 481–488. <https://doi.org/10.1017/S143192761801615X>.
- [209] F. Vurpillot, A. Bostel, D. Blavette, Trajectory overlaps and local magnification in three-dimensional atom probe, *Applied Physics Letters.* 76 (2000) 3127–3129. <https://doi.org/10.1063/1.126545>.
- [210] A. Morley, G. Sha, S. Hirosawa, A. Cerezo, G.D.W. Smith, Determining the composition of small features in atom probe: bcc Cu-rich precipitates in an Fe-rich matrix, *Ultramicroscopy.* 109 (2009) 535–540. <https://doi.org/10.1016/j.ultramicro.2008.09.010>.
- [211] B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- [212] Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, X-Ray Diffraction Crystallography, Springer, Berlin, Heidelberg, 2011. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-16635-8>.
- [213] B.L. Henke, E.M. Gullikson, J.C. Davis, X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at  $E = 50\text{--}30,000$  eV,  $Z = 1\text{--}92$ , *Atomic Data and Nuclear Data Tables.* 54 (1993) 181–342. <https://doi.org/10.1006/adnd.1993.1013>.
- [214] CXRO X-Ray Interactions With Matter, (n.d.). [https://henke.lbl.gov/optical\\_constants/](https://henke.lbl.gov/optical_constants/) (accessed February 9, 2023).
- [215] P. Delpierre, S. Basolo, J.-F. Berar, M. Bordesoule, N. Boudet, P. Breugnon, B. Caillot, B. Chantepie, J.C. Clemens, B. Dinkespiler, S. Hustache-Ottini, C. Meessen, M. Menouni, C. Morel, C. Mouget, P. Pangaud, R. Potheau, E. Vigeolas, XPAD: A photons counting pixel detector for material sciences and small-animal imaging, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment.* 572 (2007) 250–253. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2006.10.315>.
- [216] L. Lutterotti, M. Bortolotti, G. Ischia, I. Lonardelli, H.-R. Wenk, Rietveld Texture Analysis from Diffraction Images, *Zeitschrift Fur Kristallographie Supplements.* 2007 (2007). [https://doi.org/10.1524/zksu.2007.2007.suppl\\_26.125](https://doi.org/10.1524/zksu.2007.2007.suppl_26.125).
- [217] L. Lutterotti, Total pattern fitting for the combined size–strain–stress–texture determination in thin film diffraction, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* 268 (2010) 334–340. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.09.053>.
- [218] L. Lutterotti, MAUD, n.d. <http://maud.radiographema.eu/>.
- [219] T. Yoshiie, Q. Xu, Y. Satoh, H. Ohkubo, M. Kiritani, The effect of alloying elements on the defect structural evolution in neutron irradiated Ni alloys, *Journal of Nuclear Materials.* 283–287 (2000) 229–233. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(00\)00070-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(00)00070-2).
- [220] K. Urban, Growth of defect clusters in thin nickel foils during electron irradiation (I), *Physica Status Solidi (a).* 4 (1971) 761–772. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210040321>.

- [221] C.M. Parish, K.G. Field, A.G. Certain, J.P. Wharry, Application of STEM characterization for investigating radiation effects in BCC Fe-based alloys, *Journal of Materials Research*. 30 (2015) 1275–1289. <https://doi.org/10.1557/jmr.2015.32>.
- [222] T. Yang, C. Lu, K. Jin, M.L. Crespillo, Y. Zhang, H. Bei, L. Wang, The effect of injected interstitials on void formation in self-ion irradiated nickel containing concentrated solid solution alloys, *Journal of Nuclear Materials*. 488 (2017) 328–337. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.02.026>.
- [223] L.T. Belkacemi, E. Meslin, B. Decamps, B. Radiguet, J. Henry, Radiation-induced bcc-fcc phase transformation in a Fe-3%Ni alloy, *Acta Mater*. 161 (2018) 61–72. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.08.031>.
- [224] L. Huang, M. Kan, L. Belkacemi, M. Loyer-Prost, E. Meslin, E. Toijer, L. Messina, C. Domain, J. Vidal, M. Nastar, Impact of the local microstructure fluctuations on radiation-induced segregation in dilute Fe-Ni and Ni-Ti model alloys: A combined modeling and experimental analysis, *Acta Materialia*. 225 (2022) 117531. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117531>.
- [225] T. Ezawa, F.E. Fujita, Radiation-induced segregation and precipitation in Al-Zn alloys, *Journal of Nuclear Materials*. 169 (1989) 131–138. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(89\)90528-X](https://doi.org/10.1016/0022-3115(89)90528-X).
- [226] J.W. Cahn, On spinodal decomposition, *Acta Metallurgica*. 9 (1961) 795–801. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(61\)90182-1](https://doi.org/10.1016/0001-6160(61)90182-1).
- [227] A.G. Khachaturyan, *Theory of Structural Transformations in Solids*, Courier Corporation, 2013.
- [228] J.K. Van deen, F. Van Der Woude, Phase diagram of the order-disorder transition in Ni<sub>3</sub>Fe, *Acta Metallurgica*. 29 (1981) 1255–1262. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(81\)90016-X](https://doi.org/10.1016/0001-6160(81)90016-X).
- [229] P. Munroe, M. Hatherly, Observation of a L1<sub>2</sub> superlattice in Fe<sub>3</sub>Ni, *Scripta Metallurgica et Materialia*. 32 (1995) 93–97.
- [230] S. Wang, S. Chen, Y. Jia, Z. Hu, H. Huang, Z. Yang, A. Dong, G. Zhu, D. Wang, D. Shu, F. Tian, Y. Dai, B. Sun, FCC-L1<sub>2</sub> ordering transformation in equimolar FeCoNiV multi-principal element alloy, *Materials & Design*. 168 (2019) 107648. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107648>.
- [231] Crystallography Open Database, (n.d.). <http://www.crystallography.net/cod/index.php> (accessed September 20, 2022).
- [232] H.M. Tawancy, L.M. Al-Hadhrami, A Nanocrystalline Ni<sub>2</sub>(Cr,Mo) Intermetallic with Potentially Useful Combination of Properties for Gas Turbine Seal Ring Applications, *J. of Materi Eng and Perform*. 21 (2012) 1374–1379. <https://doi.org/10.1007/s11665-011-0010-5>.
- [233] J. Medina, P. Pérez, M.F. Vega, G. Garces, E. Maawad, N. Schell, P. Adeva, Study of solid state transformations and their effect on mechanical response in the stoichiometric Ni<sub>2</sub>Cr using in-situ synchrotron radiation diffraction experiments, *Materials Characterization*. 193 (2022) 112279. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2022.112279>.
- [234] A. J Knowles, L. Reynolds, V. A Vorontsov, D. Dye, A nickel based superalloy reinforced by both Ni<sub>3</sub>Al and Ni<sub>3</sub>V ordered-fcc precipitates, *Scripta Materialia*. 162 (2019) 472–476. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.12.013>.
- [235] H.Z. Xiao, A.C. Daykin, Extra diffractions caused by stacking faults in cubic crystals, *Ultramicroscopy*. 53 (1994) 325–331. [https://doi.org/10.1016/0304-3991\(94\)90045-0](https://doi.org/10.1016/0304-3991(94)90045-0).
- [236] T. Walter, D. Gerthsen, TEM analysis of epitaxial semiconductor layers with high stacking fault densities considering artifacts induced by the cross-section geometry, *Ultramicroscopy*. 81 (2000) 279–288. [https://doi.org/10.1016/S0304-3991\(99\)00184-9](https://doi.org/10.1016/S0304-3991(99)00184-9).
- [237] C. Cayron, Diffraction artefacts from twins and stacking faults, and the mirage of hexagonal, polytypes or other superstructures, *Scripta Materialia*. 194 (2021) 113629. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.11.014>.

- [238] C. Cayron, *it GenOVa: a computer program to generate orientational variants*, *Journal of Applied Crystallography*. 40 (2007) 1179–1182. <https://doi.org/10.1107/S0021889807048741>.
- [239] C.J. Ortiz, D. Terentyev, P. Olsson, R. Vila, L. Malerba, *Simulation of defect evolution in electron-irradiated dilute FeCr alloys*, *Journal of Nuclear Materials*. 417 (2011) 1078–1081. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.12.188>.
- [240] C. Dimitrov, O. Dimitrov, *Influence of nickel concentration on point defect migration in high-nickel Fe-Cr-Ni alloys*, *Journal of Nuclear Materials*. 152 (1988) 21–29. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(88\)90136-5](https://doi.org/10.1016/0022-3115(88)90136-5).
- [241] S.J. Rothman, L.J. Nowicki, G.E. Murch, *Self-diffusion in austenitic Fe-Cr-Ni alloys*, *J. Phys. F: Met. Phys.* 10 (1980) 383–398. <https://doi.org/10.1088/0305-4608/10/3/009>.
- [242] K. Li, *Magnetochemical coupling effects on thermodynamics, point-defect formation and diffusion in Fe-Ni alloys : a theoretical study*, *These de doctorat, universit  Paris-Saclay*, 2021. <https://www.theses.fr/2021UPASP126> (accessed February 2, 2023).
- [243] P. Zhang, Y. Li, J. Zhao, *Materials selection for nuclear applications in view of divacancy energies by comprehensive first-principles calculations*, *Journal of Nuclear Materials*. 538 (2020) 152253. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152253>.
- [244] P. Zhao, Y. Shimomura, *Molecular dynamics calculations of properties of the self-interstitials in copper and nickel*, *Computational Materials Science*. 14 (1999) 84–90. [https://doi.org/10.1016/S0927-0256\(98\)00077-9](https://doi.org/10.1016/S0927-0256(98)00077-9).
- [245] E. Martínez, O. Senninger, A. Caro, F. Soisson, M. Nastar, B.P. Uberuaga, *Role of Sink Density in Nonequilibrium Chemical Redistribution in Alloys*, *Phys. Rev. Lett.* 120 (2018) 106101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.106101>.
- [246] B. J nsson, *Mobilities in Fe-Ni alloys Assessment of the mobilities of Fe and Ni in fcc Fe-Ni alloys*, *Scandinavian Journal of Metallurgy*. (1994) 201–208.
- [247] B. Million, J. R zi kov, J. Vel šek, J. Vřeřtal, *Diffusion processes in the Fe-Ni system*, *Materials Science and Engineering*. 50 (1981) 43–52. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(81\)90084-7](https://doi.org/10.1016/0025-5416(81)90084-7).
- [248] J.W. Cahn, J.E. Hilliard, *Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy*, *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 258–267. <https://doi.org/10.1063/1.1744102>.
- [249] M. Nastar, *Atomic diffusion theory challenging the Cahn-Hilliard method*, *Phys. Rev. B*. 90 (2014) 144101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.144101>.
- [250] R. Wagner, R. Kampmann, P.W. Voorhees, *Homogeneous Second-Phase Precipitation*, in: G. Kostorz (Ed.), *Phase Transformations in Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG, 2005: pp. 309–407. <https://doi.org/10.1002/352760264X.ch5>.
- [251] L.S. Ornstein, F. Zernike, *Accidental deviations of density and opalescence at the critical point of a single substance*, (n.d.).
- [252] E.P. Butler, G. Thomas, *Structure and properties of spinodally decomposed Cu-Ni-Fe alloys*, *Acta Metallurgica*. 18 (1970) 347–365. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(70\)90150-1](https://doi.org/10.1016/0001-6160(70)90150-1).
- [253] T. Tsakalakos, *Nonlinear diffusion*, *Scripta Metallurgica*. 20 (1986) 471–478. [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(86\)90238-3](https://doi.org/10.1016/0036-9748(86)90238-3).
- [254] E.A. Owen, E.L. Yates, A.H. Sully, *An X-ray investigation of pure iron-nickel alloys. Part 4: the variation of lattice-parameter with composition*, *Proc. Phys. Soc.* 49 (1937) 315–322. <https://doi.org/10.1088/0959-5309/49/3/313>.
- [255] M. Hayase, M. Shiga, Y. Nakamura, *Spontaneous Volume Magnetostriction and Lattice Constant of Face-Centered Cubic Fe-Ni and Ni-Cu Alloys*, *J. Phys. Soc. Jpn.* 34 (1973) 925–933. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.34.925>.



- [256] R.J. Wakelin, E.L. Yates, A Study of the Order-Disorder Transformation in Iron-Nickel Alloys in the Region FeNi<sub>3</sub>, *Proc. Phys. Soc. B.* 66 (1953) 221. <https://doi.org/10.1088/0370-1301/66/3/310>.
- [257] B. Radiguet, Etude de la formation d'amas diffus de solutés sous irradiation dans des alliages modèles ferritiques, Theses, Université de Rouen, 2004. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00510750>.
- [258] N. Almirall, P.B. Wells, T. Yamamoto, K. Wilford, T. Williams, N. Riddle, G.R. Odette, Precipitation and hardening in irradiated low alloy steels with a wide range of Ni and Mn compositions, *Acta Materialia.* 179 (2019) 119–128. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.08.027>.
- [259] P.D. Styman, J.M. Hyde, D. Parfitt, K. Wilford, M.G. Burke, C.A. English, P. Efsing, Post-irradiation annealing of Ni–Mn–Si-enriched clusters in a neutron-irradiated RPV steel weld using Atom Probe Tomography, *Journal of Nuclear Materials.* 459 (2015) 127–134. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.01.027>.
- [260] 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>.
- [261] S. Lee, C.-Y. Lee, Y.-K. Lee, Schaeffler diagram for high Mn steels, *Journal of Alloys and Compounds.* 628 (2015) 46–49. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.134>.
- [262] C.H. Zenk, L. Feng, D. McAllister, Y. Wang, M.J. Mills, Shearing mechanisms of co-precipitates in IN718, *Acta Materialia.* 220 (2021) 117305. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117305>.
- [263] P.J. Phillips, D. McAllister, Y. Gao, D. Lv, R.E.A. Williams, B. Peterson, Y. Wang, M.J. Mills, Nano  $\gamma'/\gamma''$  composite precipitates in Alloy 718, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 211913. <https://doi.org/10.1063/1.4721456>.
- [264] A. Baldan, Review Progress in Ostwald ripening theories and their applications to nickel-base superalloys, (n.d.) 32.
- [265] G. Wan, P.R. Sahm, Particle growth by coalescence and Ostwald ripening in rheocasting of PbSn, *Acta Metallurgica et Materialia.* 38 (1990) 2367–2372. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(90\)90104-O](https://doi.org/10.1016/0956-7151(90)90104-O).
- [266] K. Hirano, M. Cohen, B.L. Averbach, Diffusion of nickel into iron, *Acta Metallurgica.* 9 (1961) 440–445. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(61\)90138-9](https://doi.org/10.1016/0001-6160(61)90138-9).
- [267] K. Nohara, K. Hirano, Diffusion of manganese into iron, in: *Proc. Int. Conf. Sci. Tech. Iron Steel*, 1970.
- [268] T. Jourdan, M. Nastar, On the relative contributions of point defect clusters to macroscopic swelling of metals, *Journal of Applied Physics.* 131 (2022) 225103. <https://doi.org/10.1063/5.0094189>.
- [269] J. Gao, K. Yabuuchi, A. Kimura, Characterization of ordered dislocation loop raft in Fe<sub>3</sub>+ irradiated pure iron at 300 °C, *Journal of Nuclear Materials.* 511 (2018) 304–311. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.09.020>.
- [270] A. Jain, S.P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W.D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, K.A. Persson, Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation, *APL Materials.* 1 (2013) 011002. <https://doi.org/10.1063/1.4812323>.
- [271] P. Todeschini, Y. Lefebvre, H. Churier-Bossennec, N. Rupa, G. Chas, C. Benhamou, Revision of the irradiation embrittlement correlation used for the EDF RPV fleet, RGN. (2011) 29–42. <https://doi.org/10.1051/rgn/20111029>.

- [272] C. Lu, K. Jin, L.K. Béland, F. Zhang, T. Yang, L. Qiao, Y. Zhang, H. Bei, H.M. Christen, R.E. Stoller, L. Wang, Direct Observation of Defect Range and Evolution in Ion-Irradiated Single Crystalline Ni and Ni Binary Alloys, *Sci Rep.* 6 (2016) 19994. <https://doi.org/10.1038/srep19994>.
- [273] K. Jin, W. Guo, C. Lu, M.W. Ullah, Y. Zhang, W.J. Weber, L. Wang, J.D. Poplawsky, H. Bei, Effects of Fe concentration on the ion-irradiation induced defect evolution and hardening in Ni-Fe solid solution alloys, *Acta Materialia.* 121 (2016) 365–373. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.09.025>.
- [274] T. Ezawa, M. Kiritani, F.E. Fujita, Precipitation and defect clustering in electron-irradiated Al-Cu alloys, *Journal of Nuclear Materials.* 155–157 (1988) 1079–1083. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(88\)90471-0](https://doi.org/10.1016/0022-3115(88)90471-0).
- [275] T. Ezawa, E. Wakai, Radiation-induced solute segregation in Al and Ni binary alloys under HVEM irradiation, *Ultramicroscopy.* 39 (1991) 187–196. [https://doi.org/10.1016/0304-3991\(91\)90197-E](https://doi.org/10.1016/0304-3991(91)90197-E).

# Annexe

## Evolution de l'amplitude de la ségrégation induite en fonction du flux d'irradiation

A l'état stationnaire, dans un régime d'élimination aux puits, les réactions de recombinaisons sont négligeable, et on peut supposer que toutes les lacunes produites s'éliminent sur les puits. Dans un alliage binaire A(B), la SII positive d'un élément d'alliage B est le résultat de l'équilibre entre d'une part, l'enrichissement du puits de DP's en élément B induit par le couplage de flux entre lacunes et B, et d'autre part, la rétrodiffusion de B dans la matrice s'opposant à l'enrichissement du puits. Plus précisément, cette rétrodiffusion est induite par le gradient de potentiel chimique de B créé par le gradient hors équilibre de  $C_B$  sur le puits.

Le flux de lacunes  $J_V$  induit par un gradient de  $C_V$  s'écrit :

$$J_V = -D_V \cdot \nabla C_V \approx -D_V (C_V - C_V^{eq}) \quad (0.1)$$

Et donc  $J_V \propto C_V$ . Le flux de lacunes induit un flux d'élément d'alliage B par un mécanisme de couplage de flux. Par conséquent, le flux d'atomes B résultant du couplage de flux est proportionnel à la concentration de lacunes en volume.

L'enrichissement en B étant hors d'équilibre, le flux de B,  $J_B$  s'opposant à l'enrichissement est donné par la première loi de Fick :

$$J_B = -D_B \nabla C_B \quad (0.2)$$

Le flux de B dépend donc du coefficient de diffusion de B qui est proportionnel à la concentration de lacunes ( $J_B \propto C_V$ ).

Finalement  $J_B$  et  $J_V$  sont proportionnels à  $C_V$ . Par conséquent, une augmentation du flux aura pour effet de faire croître la concentration de lacunes  $C_V$  mais n'aura aucun effet sur le rapport  $J_V/J_B$  qui contrôle le profil stationnaire de soluté. On explique alors dans le régime d'élimination aux puits que la variation du flux n'ait pas d'effets significatifs sur la concentration d'élément d'alliage B des puits de DP's. Si le terme de recombinaison  $K_R C_V C_I$ , n'est pas négligeable, alors l'approximation de  $J_V \propto C_V$  n'est plus valide et l'enrichissement en B est dépendant du flux [47].