



HAL
open science

Formation de la phase α' sous irradiation dans des aciers renforcés par dispersion d'oxydes

Marie-José Saleh Afif

► **To cite this version:**

Marie-José Saleh Afif. Formation de la phase α' sous irradiation dans des aciers renforcés par dispersion d'oxydes. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris-Saclay, 2021. Français. NNT : 2021UPASP137 . tel-04860610

HAL Id: tel-04860610

<https://theses.hal.science/tel-04860610v1>

Submitted on 1 Jan 2025

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.

Formation de la phase α' sous irradiation
dans des aciers renforcés par
dispersion d'oxydes
 *α' phase formation under irradiation in Oxide Dispersion
Strengthened steels*

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay

École doctorale n° 576, Particules, hadrons, énergie et noyau :
instrumentation, imagerie, cosmos et simulation (PHENIICS)
Spécialité de doctorat : Science des matériaux
Unités de recherche : Université Paris-Saclay, CEA, Service de
Recherche de Métallurgie Physique, 91191, Gif-Sur-Yvette, France, et
Université Paris-Saclay, CNRS/IN2P3, IJCLab, 91405, Orsay, France

Référent : Faculté des Sciences d'Orsay

**Thèse présentée et soutenue à Paris-Saclay,
le 13/12/2021, par**

Marie-José SALEH AFIF

Composition du Jury

Jérôme CREUZE

Professeur des Universités, Université Paris-Saclay

Président

Dominique MANGELINCK

Directeur de recherche au CNRS, IM2NP Marseille

Rapporteur & Examineur

Isabelle MONNET

Directrice de recherche au CEA, CIMAP Caen

Rapporteur & Examinatrice

Direction de la thèse

Aurélie GENTILS

Chargée de recherche au CNRS, HdR, IJCLab

Directrice de thèse

Marie LOYER-PROST

Ingénieur-chercheur au CEA Paris-Saclay, SRMP

Co-encadrante

Stéphanie JUBLOT-LECLERC

Chargée de recherche au CNRS, IJCLab

Co-encadrante

Remerciement

« La valeur des choses n'est pas dans la durée, mais dans l'intensité où elles arrivent. C'est pour cela qu'il existe des moments inoubliables, des choses inexplicables et des personnes incomparables. »

Fernando Pessoa

Il me sera très difficile de remercier tout le monde car c'est grâce à l'aide de nombreuses personnes que j'ai pu mener cette thèse à son terme.

Tout d'abord, je remercie chaleureusement ma directrice Aurélie GENTILS pour son intérêt, sa grande disponibilité et ses nombreux conseils durant la thèse. Je suis ravie d'avoir travaillé en sa compagnie car outre son appui scientifique, elle a toujours été là pour me soutenir et m'aider en face de toutes les difficultés rencontrées.

Je tiens vivement à remercier Marie LOYER-PROST et Stéphanie JUBLOT-LECLERC pour leur encadrement et tous les conseils dont j'ai pu bénéficier au cours de ces trois années que j'ai eu l'opportunité de passer à leurs côtés. Grâce aux longues journées au microscope passées avec elles, j'ai pu acquérir de nouvelles connaissances et compétences indispensables pour mon projet professionnel.

Il m'est impossible d'oublier Joël RIBIS pour son aide précieuse avec la recherche bibliographique. Il a toujours fait tout son possible pour m'aider.

Je voudrais également remercier l'ensemble des membres du jury, qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir étudier avec attention mon travail : Isabelle MONNET et Dominique MANGELINCK pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse, et Jérôme CREUZE pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider ce jury.

Je tiens à remercier énormément les équipes JANNuS Saclay et Orsay, au SRMP et à IJCLab, pour leur accueil chaleureux. Je suis toujours reconnaissante d'avoir travaillé avec vous durant ces trois années. Grâce à tous les échanges avec les membres de chaque équipe ainsi que leur aide, leurs conseils et leur soutien, j'ai pu évoluer au niveau professionnel et personnel. Je les considère comme ma seconde famille.

Je remercie chaleureusement mes amis avec qui j'ai partagé le bureau durant ces trois années de thèse : Marion, Kan, Gautier, Martin, Olga, Dee Jay, Mohand, Achraf, Thomas, Shyam, Arthur, Gabriel, Sylvain, Anaïs et Hicham.

Un grand merci à mes amis libanais qui étaient toujours à mes côtés durant les difficultés rencontrées pendant ces trois années et qui m'ont motivée à continuer jusqu'au bout.

Enfin et surtout, je remercie infiniment ma famille au Liban, leur soutien et leur encouragement m'ont poussée à être plus résiliente et continuer ces trois ans malgré la crise sanitaire et la crise de mon pays. Sans ma famille, je n'aurais jamais évolué pour arriver là où je suis.

Ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien et les financements du Projet CEA RSTB/RMATE et de la fédération française FCM (Eurofusion WP Education) qui m'ont permis de me consacrer sereinement à l'élaboration de ma thèse.

Table des matières

Introduction	7
Chapitre I - Etat de l'art et objectifs de la thèse	10
Contexte général	11
I.1. Principe de l'irradiation	12
I.1.A. Interaction particule-matière	12
I.1.A.i. Type de collision	12
Collision élastique	13
Collision inélastique	13
I.1.A.ii. Interaction neutron-matière	14
I.1.A.iii. Interaction ion-matière	15
I.1.B. Effet des irradiations	16
Calcul de dpa (déplacement par atome)	18
I.2. Généralités sur les aciers ODS et la phase α'	18
I.2.A. Aciers renforcés par une dispersion d'oxydes	19
I.2.B. Procédé d'élaboration	19
I.2.C. Microstructure et composition chimique des aciers ODS	19
Microstructure des aciers ODS	19
Composition chimique des aciers ODS	20
I.2.D. Phase α'	22
I.2.D.a. Diagramme de phase	22
Diagramme de phase	24
I.2.D.b. Lacune de miscibilité	25
I.2.D.c. Limite de solubilité du Cr dans la phase α'	26
I.2.D.d. Différents modes de démixtion dans les FeCr	26
Germination	29
Croissance	30
I.2.E. Phase α' après vieillissement thermique	33
I.3. Comportement des aciers ODS et ferritiques FeCr sous irradiation	34

I.3.A.	Boucles de dislocations	34
	Caractérisation des boucles de dislocations	34
	Boucles de dislocations dans les FeCr et les aciers ODS.....	35
I.3.B.	Nano-renforts	37
	Nano-renforts sous irradiation aux neutrons	37
	Nano-renforts sous irradiations aux ions.....	38
	Cohérence des précipités avec la matrice sous irradiation.....	39
I.3.C.	Joint de grains	40
I.3.D.	Précipitation de la phase α' dans les aciers ODS et les alliages FeCr.....	41
	I.3.D.i. Observation de la phase α' sous irradiation	41
	I.3.D.ii. Mécanismes de précipitation de la phase α' sous irradiation.....	43
I.4.	Bilan et objectifs de ce travail de thèse	44
	Chapitre II – Matériaux et techniques expérimentales.....	46
II.1.	Matériaux	47
	II.1.A. Procédé d'élaboration de l'acier ODS MA957.....	47
	II.1.B. Procédure d'élaboration de l'acier ODS UP52.....	48
	II.1.C. Préparation des échantillons.....	49
	II.1.C.i. Préparation des lames minces de MET pour les irradiations aux ions	50
	II.1.C.ii. Préparation des lames minces de MET en coupe transverse par FIB.....	51
	II.1.C.iii. Préparation des pointes de SAT par FIB	52
II.2.	Irradiations.....	53
	II.2.A. Présentation des dispositifs d'irradiation ionique.....	53
	II.2.A.i. Plateforme d'irradiation JANNuS-Saclay	53
	II.2.A.ii. Plateforme d'irradiation JANNuS-Orsay	54
	II.2.B. Logiciels de simulation de dommages SRIM2008 et IRADINA	55
	II.2.C. Irradiations ioniques <i>ex situ</i>	57
	II.2.C.i. Principe d'irradiation et paramètres.....	57
	II.2.C.ii. Choix des conditions d'irradiations ioniques	59
	II.2.D. Irradiations ioniques <i>in situ</i> dans le MET.....	64
	II.2.D.i. Principe de l'irradiation <i>in situ</i>	64

II.2.D.ii. Choix des conditions	64
II.2.E. Irradiations neutroniques.....	66
II.3. Techniques de caractérisation.....	67
II.3.A. Microscopie Électronique en Transmission.....	67
II.3.A.i. Principe.....	67
Canon à électrons	67
Système de lentilles.....	68
II.3.A.ii. Cinétique d'interaction électrons-matière	70
II.3.A.iii. Obtention du contraste.....	71
II.3.A.iv. Méthodes de MET conventionnelle (BF, DF)	73
II.3.A.v. Analyses chimiques par EFTEM et EDX.....	73
II.3.A.vi. Choix du MET	78
II.3.A.vii. Analyses des données MET.....	79
II.3.B. Sonde Atomique Tomographique	80
Chapitre III – Résultats	82
Introduction	83
III.1. Caractéristiques avant irradiation des matériaux étudiés	83
III.1.A. Composition élémentaire et distribution des nano-renforts avant irradiation	83
III.1.B. Vieillissement thermique	89
III.2. Précipitation de la phase α' après irradiation aux ions dans l'acier MA957	96
III.2.A. Caractéristiques principales de la précipitation sous irradiation aux ions.....	96
III.2.B. Comparaison des caractéristiques de la précipitation de la phase α' sous irradiation ionique et sous vieillissement thermique	104
III.3. Germination, croissance et évolution sous irradiation des précipités α'	108
III.3.A. Phases de nucléation et croissance des précipités α' dans le MA957	108
III.3.A.i. Irradiations <i>in situ</i>	108
III.3.A.ii. Irradiations <i>ex situ</i>	111
III.3.A.iii. Comparaison des résultats obtenus sur les deux accélérateurs et validation de la méthode	111
III.3.A.iv. Cinétiques de nucléation et croissance des précipités α' dans le MA957.	113

III.3.B. Effet des nano-renforts sur la précipitation de la phase α'	121
III.3.C. Evolution ultérieure sous irradiation des précipités α'	123
III.4. Impact des conditions d'irradiation sur la précipitation de la phase α' et comparaison ions-neutrons	126
III.4.A. Effet du taux de dommages	126
III.4.A.i. Étude en fonction de la profondeur d'implantation : effet des interstitiels injectés.....	126
III.4.A.ii. Comparaison d'irradiations réalisées à différents taux de dommages	132
III.4.B. Effet de la température.....	134
III.4.C. Effet de la taille des cascades	135
III.4.D. Irradiations aux neutrons	142
Conclusion.....	154
Références	160

Introduction

L'évolution de la population mondiale a entraîné une forte augmentation de la consommation en énergie. Afin d'assurer tous ces besoins, l'énergie nucléaire semble être la solution la plus durable et la plus écologique en termes d'émission de CO₂. Ce type d'énergie est par conséquent le centre d'intérêt de nouvelles études et recherches. Des études internationales ont ainsi pour objectif principal d'améliorer la durée de vie des centrales nucléaires et leur sûreté, et cela en développant de nouvelles générations de réacteurs nucléaires, en particulier les réacteurs de fusion, ainsi que les réacteurs de 4^{ème} génération (Gen IV). Parmi ces réacteurs de 4^{ème} génération, le réacteur aux neutrons rapides refroidi au sodium (RNR-Na) est à ce jour le plus intéressant en France puisqu'il est le plus mature au niveau technologique et qu'il offre de nombreux avantages tels que l'optimisation des ressources utilisées. Ainsi, l'énergie extraite d'une masse donnée d'uranium naturel peut être multipliée par un facteur 50 à 100, permettant d'assurer la durabilité de la filière [1].

Le développement de ces réacteurs fonctionnant à plus haute température nécessite le développement de nouveaux matériaux, notamment les matériaux servant de gainage du combustible au sein du réacteur nucléaire. Ces matériaux seront soumis à des irradiations avec des neutrons rapides à des températures importantes allant de 400°C à 700°C, et à des doses allant jusqu'à 150 dpa (déplacements par atomes). Dans le même temps, ces matériaux devront supporter des contraintes thermomécaniques et chimiques. Or il est essentiel que ces matériaux conservent de bonnes propriétés mécaniques sous irradiation lors de leur passage en réacteur.

Les aciers renforcés par une dispersion d'oxydes, les aciers ODS (en anglais, Oxide Dispersion Strengthened), sont considérés comme des candidats prometteurs pour ces futurs réacteurs de fission et de fusion. Leurs propriétés mécaniques, et leur bonne résistance sous irradiation et sous températures très élevées permettent à ces aciers de prendre le rôle de matériaux de gainage du combustible dans les réacteurs RNR-Na. De plus, ces matériaux sont dotés d'une forte densité d'interfaces (entre les nano-oxydes et la matrice ferritique) considérées comme pièges pour les défauts créés par irradiation et donc favorables à la tenue du matériau en réacteur. Cependant, en 1943, Fisher a montré la présence d'une phase riche en chrome, nommée phase α' , responsable de la fragilisation de l'acier à une température de 475°C. Cette température est comprise dans l'intervalle de température de fonctionnement du réacteur RNR-Na cité ci-dessus. Cette phase a été observée dans les aciers ODS par l'intermédiaire de plusieurs techniques de caractérisation (Microscopie Electronique en Transmission en énergie filtrée et

Sonde Atomique Tomographique) pour différentes conditions d'irradiation neutronique reportées dans la littérature. Cette phase n'avait jamais été observée dans des aciers ODS irradiés avec des ions jusqu'à une récente publication datée de 2021 [2], montrant la présence de la phase α' observée par Sonde Atomique Tomographique dans un acier ODS MA957 irradié à une dose de 100 dpa jusqu'à 450°C. Les irradiations ioniques sont souvent utilisées pour l'étude des effets des dommages créés par les irradiations neutroniques. Elles sont effectivement réalisées à des coûts moindres et sur des durées restreintes, et n'activent pas les échantillons contrairement aux irradiations neutroniques. Elles peuvent également permettre d'atteindre des doses d'irradiation très élevées. Cependant des questions se posent sur la représentativité des irradiations ioniques par rapport aux irradiations neutroniques, notamment parce que les taux de dommages diffèrent de plusieurs ordres de grandeur.

A la lumière de toutes ces informations, les deux objectifs de ma thèse sont les suivants : (i) en premier lieu, d'étudier en détail la formation sous irradiation de cette phase riche en chrome dans les aciers ODS, pour différentes conditions d'irradiation, et (ii), de comparer le comportement de cette phase sous irradiation ionique et neutronique, dans le but d'apporter des éléments de réponse à la question posée sur la capacité des irradiations ioniques à reproduire les irradiations neutroniques.

Mon manuscrit de thèse est divisé en trois grands chapitres. Le premier chapitre détaille l'état de l'art en ce qui concerne la précipitation de cette phase riche en chrome dans les aciers, son origine, ses mécanismes de formation ainsi que des notions sur les interactions particule-matière. Ce chapitre présente également des généralités sur nos matériaux d'étude, les aciers ODS. Le second chapitre traite de l'approche expérimentale utilisée, avec des informations sur les matériaux utilisés (ODS MA 957, ODS UP52 et UP50), les conditions d'irradiation, et les méthodes de caractérisation employées. En particulier, le procédé d'élaboration des différents matériaux utilisés est expliqué en détail, de même que les irradiations, les préparations d'échantillons, ainsi que les techniques de caractérisation. Dans le troisième chapitre, les résultats obtenus sont présentés et discutés. Dans une première partie sont décrits les matériaux avant irradiation et après vieillissement par traitement thermique. La précipitation de la phase α' , sa nucléation, sa croissance et son évolution sous irradiation ionique observées lors de ce travail sont ensuite décrites et discutées dans une deuxième partie. L'influence sur la précipitation des nano-oxydes, ou nano-renforts, est également développée dans cette partie. L'impact des différents paramètres de l'irradiation ionique sur cette précipitation, et notamment du taux de dommages et de la taille des cascades sont enfin présentés dans une troisième partie.

Celle-ci se clôture avec la description et discussion des résultats obtenus sur la même nuance d'acier ODS après irradiation neutronique.

Chapitre I - État de l'art et objectifs de la thèse

Table des matières

Contexte général.....	11
I.1. Principe de l'irradiation.....	12
I.1.A. Interaction particule-matière	12
I.1.A.i. Type de collision.....	12
Collision élastique	13
Collision inélastique.....	13
I.1.A.ii. Interaction neutron-matière.....	14
I.1.A.iii. Interaction ion-matière.....	15
I.1.B. Effet des irradiations	16
Calcul de dpa (déplacement par atome)	18
I.2. Généralités sur les aciers ODS et la phase α'	18
I.2.A. Aciers renforcés par une dispersion d'oxydes	19
I.2.B. Procédé d'élaboration.....	19
I.2.C. Microstructure et composition chimique des aciers ODS	19
Microstructure des aciers ODS	19
Composition chimique des aciers ODS.....	20
I.2.D. Phase α'	22
I.2.D.a. Diagramme de phase	22
I.2.D.b. Lacune de miscibilité	25
I.2.D.c. Limite de solubilité du Cr dans la phase α'	26
I.2.D.d. Différents modes de démixtion dans les FeCr	26
I.2.E. Phase α' après vieillissement thermique.....	33
I.3. Comportement des aciers ODS et ferritiques FeCr sous irradiation.....	34
I.3.A. Boucles de dislocations	34
I.3.B. Nano-renforts	37
I.3.C. Joints de grains	40
I.3.D. Précipitation de la phase α' dans les aciers ODS et les alliages FeCr.....	41
I.3.D.i. Observation de la phase α' sous irradiation.....	41
I.3.D.ii. Mécanismes de précipitation de la phase α' sous irradiation.....	43
I.4. Bilan et objectifs de ce travail de thèse	44

Contexte général

A l'issue du développement industriel, de l'évolution du mode de vie quotidienne et de la croissance de la population mondiale, de nouvelles technologies nucléaires sont développées afin de couvrir l'augmentation de la consommation énergétique [3]. Elles sont traduites par des centrales nucléaires composées de réacteurs capables de produire une énorme puissance électrique. Le développement de ces réacteurs nucléaires a débuté dans les années 1950 et est toujours en évolution. Ces derniers doivent répondre à quatre critères : (i) la sûreté (minimiser les probabilités d'accidents nucléaires), (ii) la durabilité (minimiser les déchets radioactifs à longue vie), (iii) l'économie et (iv) la sécurité. Ce progrès a donné naissance à ce jour à quatre générations de réacteurs nucléaires de fission : GenI, GenII, GenIII, et GenIV. La dernière génération est encore en cours de développement et six concepts de réacteurs sont à l'étude. Ils s'agit de réacteurs à neutrons rapides et des réacteurs à neutrons thermiques [4]. En plus des réacteurs à fission, les réacteurs à fusion sont très étudiés pour leur nombreux avantages en terme de sûreté, pollution et quantité de ressources disponibles [5].

Les nouveaux concepts de réacteurs soumettront les matériaux de structure à des conditions d'irradiation sévères (hautes températures et fortes doses d'irradiation). Pour assurer la réussite du développement des nouvelles générations de réacteurs à long terme, de nouveaux matériaux structuraux dont de gainage du combustible sont nécessaires et en cours de développement. Ils doivent notamment présenter de bonnes propriétés mécaniques (ductilité, résistance au fluage et à la traction, dureté) et une bonne stabilité sous irradiation neutronique [6]. Un exemple de matériaux de structure sont les aciers ferritiques/martensitiques renforcés par une dispersion de nano-oxydes : les aciers ODS (Oxide Dispersion Strengthened). En effet, ces aciers répondent aux exigences demandées puisqu'ils ont une excellente tenue au gonflement même sous fortes doses d'irradiations [7–9]. Néanmoins, à une température de 475°C, Fisher et al. ont montré en 1943 [10] la précipitation d'une phase riche en Cr nommée phase α' comme étant responsable de la dégradation des propriétés du matériau sous irradiation.

Dans ce travail, afin d'étudier les effets des irradiations neutroniques sur la formation de cette phase α' , des aciers ODS ont été irradiés avec des ions pour simuler de façon expérimentale l'irradiation neutronique. Cela est dû au fait que les irradiations aux ions sont de durées restreintes, n'activent pas le matériau irradié et peuvent atteindre un taux de dommage très élevé, avec un coût moindre. Une comparaison a été effectuée avec la même nuance d'acier ODS irradié avec des neutrons.

Ce premier chapitre est divisé en quatre grandes parties : (i) le principe de l'irradiation dans un matériau, (ii) des généralités sur les aciers ODS et la phase α' , ainsi que (iii) le comportement de ces aciers soumis à des irradiations avec différents types de particules. La quatrième partie dresse un bilan de cette revue bibliographique et décrit les objectifs de ce travail.

I.1. Principe de l'irradiation

Afin de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans l'endommagement des matériaux irradiés aux neutrons en réacteurs nucléaires, des études paramétriques sont menées en variant la nature de la particule irradiante : neutron, ion léger, ion lourd et électron. Les irradiations avec des particules chargées sont majoritairement utilisées pour leur coût et durée restreints ainsi que la non-radioactivité résiduelle des matériaux étudiés. Les irradiations neutroniques nécessitent en effet un cycle d'irradiation de longue durée, et ont des exigences coûteuses au niveau des installations et du contrôle des échantillons. Ces différentes irradiations induisent un spectre de défauts et des dommages dans la microstructure parfois très différents en fonction du type de la particule, de son énergie et du taux de dommage. Les comparer permet de mieux comprendre les phénomènes associés et le rôle des différents défauts d'irradiation.

Dans cette partie, le principe de ces irradiations avec différents types de particules et les défauts générés sont détaillés.

I.1.A. Interaction particule-matière

Les matériaux de gainage utilisés au sein du réacteur nucléaire sont soumis à des irradiations aux neutrons rapides donc un environnement radioactif intense. Ce dernier résulte essentiellement des chaînes de fissions nucléaires et de la désintégration α des actinides. Ces neutrons interagissent donc avec les atomes du matériau. Les endommagements subis par ces matériaux de gainage peuvent être reproduits expérimentalement par des particules chargées, à l'aide de faisceaux d'ions délivrés par des accélérateurs.

I.1.A.i. Type de collision

Lorsqu'une particule incidente entre en collision avec les atomes de la matière, deux types d'interaction peuvent être présentes : une interaction élastique ou une interaction inélastique.

Collision élastique

La collision élastique est définie comme un choc où l'énergie cinétique du système est conservée. En d'autres termes, le choc entre deux particules n'induit aucun changement au niveau de la forme et la nature des particules, ainsi que pour l'énergie interne de chaque particule.

Considérons deux particules de masse m_1 et m_2 respectivement entrant en collision élastique (Figure 1).

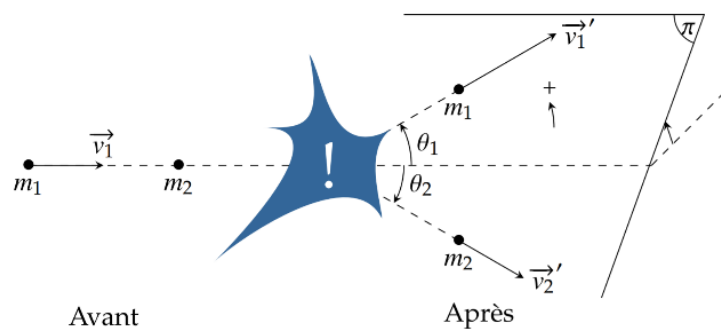


Figure 1 : Représentation d'une collision à 3 dimensions entre un projectile et une cible fixe

Une conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie cinétique donne ces deux expressions :

$$\begin{cases} m_1 \vec{v}_1 = m_1 \vec{v}'_1 + m_2 \vec{v}'_2 \\ m_1 v_1^2 = m_1 v'^2_1 + m_2 v'^2_2 \end{cases}$$

Collision inélastique

Contrairement à la collision élastique, lors d'un choc inélastique, l'énergie cinétique initiale du système n'est pas conservée, elle se transforme en d'autres formes d'énergie. Donc, une variation de l'énergie interne ainsi qu'une modification du nombre de particules accompagnent cette collision. Ce caractère inélastique du choc est mesuré par la quantité d'énergie Q exprimée comme :

$$Q = \varepsilon_c(S)^{après} - \varepsilon_c(S)^{avant} = \left[\sum_{i=1 \dots N_2} U_i \right]^{avant} - \left[\sum_{i=1 \dots N_1} U_i \right]^{après}$$

Où U représente l'énergie interne de chaque particule, et $\varepsilon_c(S)^i$ l'énergie cinétique du système à l'état i (avant ou après la collision).

Des exemples de collisions inélastiques sont les réactions nucléaires comme la désintégration, la fusion et la fission. Ces réactions dégagent une énergie considérable ($Q > 0$).

I.1.A.ii. Interaction neutron-matière

Lorsque les neutrons entrent en collision élastique avec les noyaux des atomes du matériau considéré (comme la gaine du combustible en réacteur), ils leur cèdent une certaine énergie dite énergie de recul T capable d'éjecter l'atome cible de son site (Figure 2). Le premier atome affecté par le neutron incident se nomme PKA (Primary Knock-on Atom).

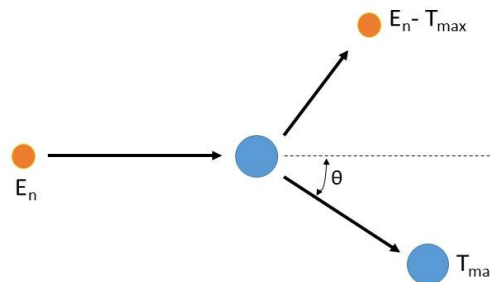


Figure 2 : Schéma de la collision élastique entre un neutron et l'atome cible

Dans ce cas, la structure du noyau n'est pas modifiée et une partie de l'énergie cinétique du neutron est transférée à l'atome cible. Cette énergie maximale T_{max} est généralement de l'ordre d'une dizaine de KeV et exprimée par [11]:

$$T_{max} = 4E_n \cos^2 \theta \frac{m_n m_c}{(m_n + m_c)^2}$$

Avec m_n la masse du neutron, m_c la masse de l'atome cible, T_{max} est l'énergie maximale transférée par le neutron, E_n est l'énergie cinétique du neutron avant la collision et θ l'angle de diffusion exprimé en coordonnées du centre de masse dont le cosinus est égal à 1 pour T_{max} (Figure 2).

Lors de cette collision élastique, deux cas se présentent :

Si $T_{max} > E_d$ (énergie critique ou énergie seuil : énergie nécessaire pour déplacer l'atome cible de son site en rompant ses liaisons avec ses plus proches voisins), l'atome se déplace de son site qui sera vacant créant donc une lacune. Ce premier atome déplacé, appelé PKA (Primary Knock-on Atom) et ayant une énergie cinétique donnée continue son trajet. En poursuivant son chemin, le PKA entre en collisions successives avec d'autres atomes de la maille, qu'il peut éjecter de leur site (en fonction de l'énergie transférée) créant ainsi une cascade de déplacements. Les interactions successives du PKA avec les atomes le ralentissent jusqu'à

l'arrêter en position interstitielle. Les couples de défauts ponctuels (lacune-interstitiel) ainsi créés sont appelés paires de Frenkel.

Si $T_{\max} < E_d$, l'atome de la cible oscille autour de sa position d'équilibre (vibration du réseau) et n'est pas éjecté de son site.

I.1.A.iii. Interaction ion-matière

Les ions, des particules chargées, entrent en collisions inélastiques (chocs électroniques) ou en collisions élastiques (chocs nucléaires). Ces particules perdent une partie de leur énergie au début du parcours par des chocs électroniques, puis par des chocs nucléaires en fin de leur parcours.

Ces collisions inélastiques et élastiques sont dépendantes de l'énergie et la nature de la particule incidente. Pour expliquer cette corrélation, considérons un ion incident de masse m_1 , d'énergie E et de charge Z_1 et la cible (composé de N atomes) au repos. Cet ion interagit avec les atomes du matériau cible de masse m_2 et de charge Z_2 . Tous les ions incidents sont dotés d'une même énergie E cinétique (Figure 3).

Pour bien étudier l'interaction ion-matière, on considère que les ions incidents de même énergie cinétique E interagissent avec une tranche de matière Δx dont l'épaisseur est relativement faible. L'ion en passant par cette tranche de matière perd une partie de son énergie et cette perte est exprimée par la variable ΔE . Notons que le nombre N d'interactions et les pertes T_k dans les tranches successives sont aussi des variables aléatoires. Par conséquent, ces particules chargées pénétrant la matière se ralentissent en donnant leur énergie aux atomes de la cible par deux processus : les collisions élastiques et les collisions inélastiques [12]. Ces deux types de collision sont principalement dépendants de la nature et de l'énergie des ions incidents.

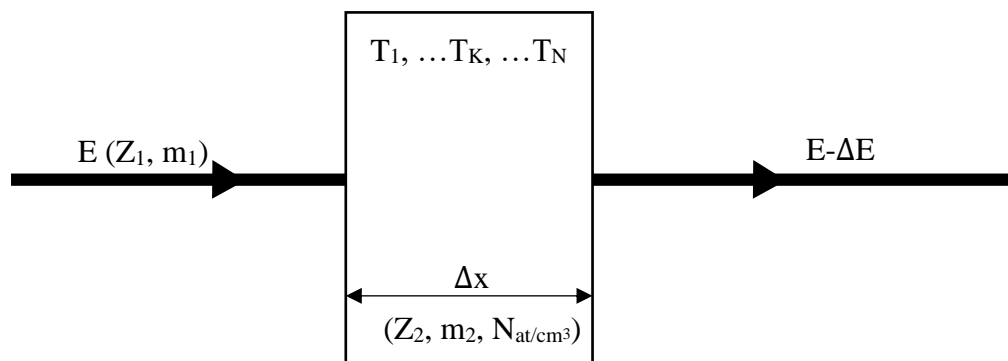


Figure 3 : Perte d'énergie d'un ion dans une tranche de matière

En effet, les ions ayant une énergie inférieure à 10 keV par unité de masse dits ions de basse énergie entrent en collision élastique avec les noyaux des atomes de la cible causant un mouvement à ces derniers (atomes de recul). Par ailleurs, un endommagement du solide par des effets balistiques est créé par la perte d'énergie résultante nommée perte d'énergie élastique ou nucléaire.

Contrairement aux ions de basse énergie, les ions de haute énergie ayant une énergie supérieure à 10 keV/A entrent en collisions inélastiques avec les électrons des atomes cibles. Ces échanges d'énergie entraînent des processus d'excitation et d'ionisation causant une dissipation de l'énergie cinétique. Par la suite, des défauts dans les solides sont induits par la perte d'énergie électronique ou inélastique.

L'étude du ralentissement des particules dans le solide est basée sur le pouvoir d'arrêt exprimant la perte d'énergie par unité de longueur. D'où, le pouvoir d'arrêt nucléaire (ions de basse énergie) S_n est égal à $S_n = -\left(\frac{dE}{dx}\right)_n$, et le pouvoir d'arrêt électronique (ions de haute énergie) est exprimé par $S_e = -\left(\frac{dE}{dx}\right)_e$. Par conséquent, le pouvoir d'arrêt total de la particule s'écrit comme :

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right) = \left(-\frac{dE}{dx}\right)_n + \left(-\frac{dE}{dx}\right)_e$$

I.1.B. Effet des irradiations

Les interactions des particules chargées et non chargées avec la matière modifient sa structure en créant plusieurs types de défauts. Ces défauts sont divisés en quatre catégories suivant la dimension et le type de défauts qu'ils créent dans ces matériaux cibles :

- Les défauts ponctuels (Figure 4) affectant un certain nombre d'atomes isolés comme la paire de Frenkel créée par l'assemblage d'une lacune et un interstitiel. Un autre exemple de défauts ponctuels est l'atome auto-interstitiel, qui est un atome occupant une position différente de son site original. Des défauts plus complexes peuvent être formés par l'agglomération de ces défauts ponctuels. Par exemple, la bi-lacune est formée par l'agrégation de deux lacunes. La formation de la paire de Schottky est due à une lacune anionique et une lacune cationique qui s'associent. Un autre type de défaut complexe : les défauts de type *dumbbell* qui sont formés par un interstitiel et un atome déplacé de son site.

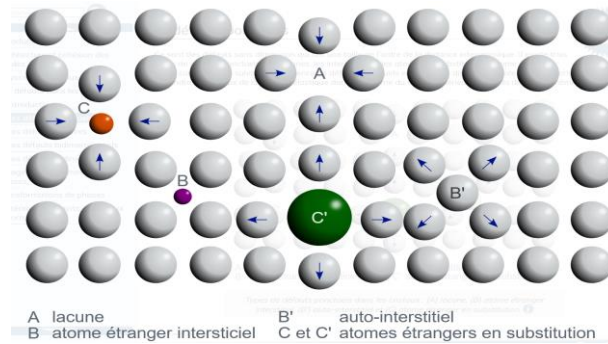


Figure 4 : Différents types de défauts ponctuels [5]

- Les défauts linéaires déplaçant quelques colonnes d'atomes en s'étendant selon une ligne (e.g., les dislocations, ...).
- Les défauts plans comme les fautes d'empilement et les joints de grains.
- Les défauts volumiques, e.g. les précipités et cavités [12]

Afin d'étudier quantitativement les effets des irradiations, le nombre moyen d'atomes déplacés par un atome primaire $v(T)$, T étant l'énergie transférée par l'atome primaire, a été modélisé par Kinchin et al.[13]. Cette modélisation se base sur quatre cas différents :

- $T < E_d$, $v(T) = 0$. L'atome cible reste sur son site cristallin et mis en mouvement, par conséquent le réseau cristallin est dans un état de vibration.
- $E_d < T < 2 E_d$, $v(T) = 1$. Une paire de Frenkel est créée. L'atome quitte son site qui devient vacant pour se placer en position interstitielle ou se recombiner avec le site laissé par un autre atome manquant.
- $2 E_d < T < E_c$, $v(T) = \frac{T}{2E_d}$, avec E_c l'énergie seuil (énergie au-delà de laquelle les pertes sont des pertes électroniques). Une cascade de déplacement sera créée (Figure 5). Cette cascade résulte du comportement des noyaux éjectés comme un projectile causant le déplacement d'autres noyaux dans le réseau. Cette série d'éjection s'arrête quand l'énergie des derniers noyaux éjectés est inférieure à l'énergie seuil.
- $E_c < T$, $v(T) = \frac{E_c}{2E_d}$. Les atomes perdent leur énergie via des interactions électroniques.

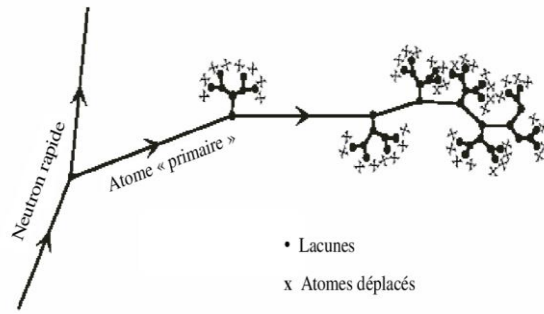


Figure 5 : Schéma d'une cascade de déplacement d'atomes [14].

Dans le cas de la cascade, en prenant compte la dissymétrie des fins de branches des cascades de déplacements, le nombre moyen d'atomes déplacés a été repris et modifié par Norget, Robinson et Torrens [15]. Le facteur correctif 0.8 [15] est donc ajouté par la suite, le nombre est légèrement inférieur en réalité et s'écrit : $\nu_{\text{NRT}}(T) = \frac{T}{2E_d}$.

Calcul de dpa (déplacement par atome)

L'évaluation du dommage créé par l'irradiation est établie par le nombre de dpa, en d'autres termes par le nombre de fois que l'atome cible se déplace de sa position d'équilibre durant l'irradiation. Ce nombre peut être calculé grâce à la formule ν_{NRT} et s'exprime par [16]:

$$dpa = \Phi \int_0^{T_{\text{max}}} \nu_{\text{NRT}}(T) \frac{\partial \sigma}{\partial T}(E_n(x), T) dT$$

Avec Φ : flux de neutrons d'énergie E_n , σ : la section efficace d'interaction élastique entre neutron et PKA, $\frac{\partial \sigma}{\partial T}$: la probabilité que le projectile transfère l'énergie T à l'atome cible et $\nu_{\text{NRT}}(T)$ le nombre d'atomes déplacés dans la cascade créée par un primaire d'énergie T

Notons que dans un réacteur à neutrons rapides, le flux de neutrons auquel le matériau de gainage est soumis est de 4 à $7 \cdot 10^{11}$ neutrons.m⁻². s⁻¹ par conséquent un taux de dommage d'environ $5 \cdot 10^7$ dpa/s pour un acier.

I.2. Généralités sur les aciers ODS et la phase α'

L'élaboration des aciers renforcés par dispersion d'oxydes, dit aciers ODS (Oxide Dispersion Strengthened), a commencé avec le développement de nouvelles générations de réacteurs rapides. Grâce à leurs bonnes propriétés mécaniques, ces aciers sont des candidats prometteurs comme matériaux de gainage pour ces réacteurs fonctionnant à haute température. Ce type

d'alliage répond mieux que les aciers austénitiques aux exigences en conditions sévères de part leur structure cubique centrée qui limite le gonflement.

I.2.A. Aciers renforcés par une dispersion d'oxydes

Les aciers ODS (en anglais Oxide Dispersion Strengthened) sont des matrices ferritiques/martensitiques à base de fer (Fe-x%Cr) renforcées par des oxydes métalliques (Y, Ti, Al) de taille nanométrique répartis uniformément dans la matrice. Ces nanoparticules d'oxydes épingle les dislocations et réduisent leur mobilité. Elles confèrent ainsi à l'acier de bonnes propriétés mécaniques à haute température et sous irradiation [7,17–21]. Les interfaces entre ces précipités et la matrice peuvent être cohérentes, semi-cohérentes ou incohérentes selon la taille des oxydes. Leur élaboration a commencé au début des années 1970.

I.2.B. Procédé d'élaboration

La fabrication des aciers ODS est classiquement réalisée par la technique d'alliage mécanique (Mechanical Alloying) de poudres métalliques. Traditionnellement, une poudre pré-alliée de Fe-Cr-W-Ti est co-broyée avec de l'yttria (de l'yttria (Y_2O_3)) dans un broyeur à haute énergie sous atmosphère inerte. Après broyage, les poudres sont mises en gaine, dégazées, scellées et consolidées soit par compression isostatique à chaud (HIP/ HIPing) soit par filage/extrusion à chaud (HE). La Figure 6 montre les différentes étapes de ce procédé.

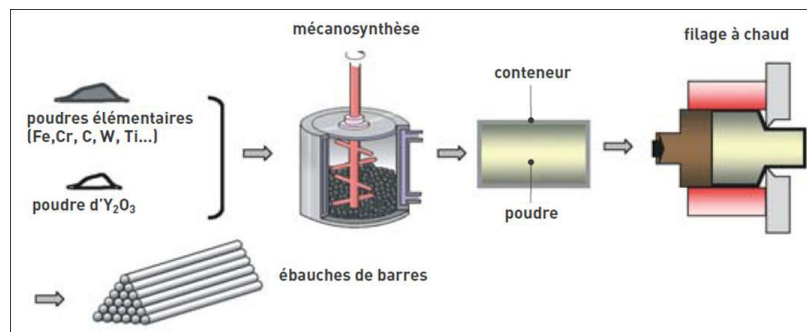


Figure 6 : Schématisation du procédé de fabrication de barres en acier ODS par filage à chaud [22]

I.2.C. Microstructure et composition chimique des aciers ODS

Microstructure des aciers ODS

La microstructure des aciers ODS est complexe : plusieurs structures cristallines coexistent dans les aciers ODS. La matrice à base de fer a une structure cubique centrée et comporte des grains le plus souvent submicroniques [23,24]. Une précipitation grossière intra ou intergranulaire de phases secondaires, dispersées en faible densité, peut être observée (cf. Figure 7).

Ces phases sont de différents types (carbures, nitrures, oxydes). La caractérisation de ces aciers ODS à plus fort grossissement montre la coexistence de ces précipités grossiers avec les nano renforts (des nano-oxydes) qui ont une taille entre 1-2nm et 50 nm. La dispersion de ces nano renforts est relativement homogène avec une densité importante de l'ordre de 10^{21} à 10^{24} m^{-3} . Les nano-renforts observés sont divisés en trois types : du type $\text{Y}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$, du type $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ainsi que de plus gros oxydes agrégés. La structure cristalline des nano renforts évolue en fonction de leur taille [25].

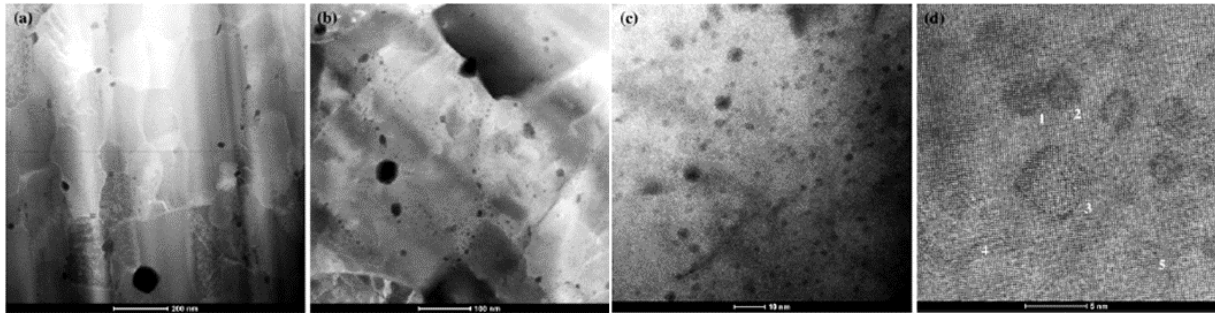


Figure 7 : Microstructure d'un acier ODS (14YWT) de composition chimique $\text{Fe-14Cr-3W-0,25Y}_2\text{O}_3\text{-0,4Ti}$. (a) et (b) montrent la structure granulaire fine de la matrice et de précipités grossiers intra et inter granulaires, (c) et (d) montrent une dispersion dense de nano renforts [26]

Composition chimique des aciers ODS

Le Tableau 1 montre la composition chimique des principaux aciers ODS utilisés dans la littérature.

Tableau 1 : Composition nominale (% massique) des principaux aciers ODS de la littérature

Matériau ODS	Y_2O_3	Cr	Ti	W	Autre élément
DY[27]	0.5	13	2.2	-	1.5 Mo
MA956[28]	0.5	20	0.5	-	5 Al
MA957[29]	0.25	14	0.9	-	0.1 Al+0.3 Mo
EM10 ODS[30]	0.15	9	0.2	-	1 Mo
PM2000[31]	0.5	20	0.5	-	5.5 Al
12YWT[32]	0.25	12	0.4	3	-
14YWT[33]	0.25	14	0.4	3	-
K1[34]	0.37	18	0.3	0.3	-
K6[35]	0.37	19	0.3	1	4.7 Al
F94[36]	0.24	12	0.3	2	0.06 C
F95[37]	0.25	12	0.3	2	0.06 C
ODS Eurofer 97[38]	0.3	9	-	1.1	0.5 Mn+0.2 V+0.11 C
Fe14Cr- Y_2O_3 CEA (J05 CEA) [39]	0.3	14	0.3	1.1	0.3 Mn+0.3Si+0.15 Ni

De ce tableau, on remarque que les oxydes les plus utilisés comme renforts sont les oxydes d'yttrium connus pour leur importante stabilité thermodynamique. Dans ce qui suit, les effets du Ti et de l' Y_2O_3 sont détaillés, et également pour la teneur en Cr, afin de mieux comprendre le but de ces compositions chimiques précises.

Effet du Cr [40–42]: La concentration du Cr dans les aciers ODS est élevée et comprise entre 9 et 20%. Les études ont montré que plus la concentration est importante, plus le matériau est résistant à la corrosion. Or, une teneur très élevée en Cr induit une fragilisation sous irradiation neutronique ou sous vieillissement thermique. Il faut donc choisir une bonne concentration de cet élément pour atteindre une bonne résistance tout en s'éloignant de la fragilisation et avoir une bonne mise en forme du matériau. En effet, les aciers ODS ayant une teneur de 13-14%at de Cr peuvent résister à la corrosion jusqu'à une température de 900°C.

Effet du Ti [43–47]: L'ajout du titane est important dans la fabrication des aciers ODS. En effet, cet élément assure une fine précipitation des nano-oxydes désirée dans ce type d'acier (Figure 8) avec une augmentation de leur densité. L'étude de l'effet de cet élément a montré que les aciers contenant du Ti sont plus résistants que les aciers sans Ti dû à l'homogénéité de la distribution des nano renforts de petite taille.

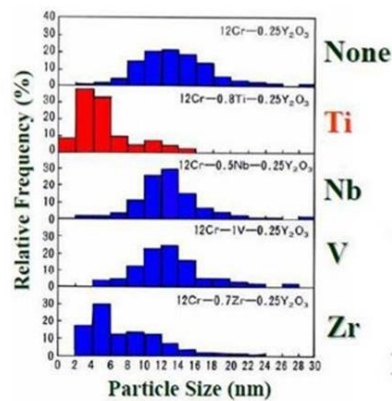


Figure 8 : Evolution de la taille des oxydes dans les ODS 12%Cr pour différents d'éléments d'addition [43]

Effet de Y_2O_3 [36,48]: Il est un des plus stables des oxydes utilisés, et cela est lié au fait qu'il ne se dissout pas dans le fer. L'augmentation de la concentration en Y_2O_3 rend l'acier plus résistant à la rupture par fluage, et diminue l'allongement total. La concentration idéale de cet élément dans les aciers ODS est comprise entre 0 et 0.56%at.

I.2.D. Phase α'

Lors de l'étude de aciers austéno-ferritiques comme matériaux de gainage combustible des réacteurs nucléaires, une fragilisation des matériaux a été constatée après un vieillissement thermique. Ce phénomène fut associé à la décomposition de la solution solide en deux phases : la phase α riche en fer et la phase α' riche en chrome. Cette séparation de phase α - α' est connue pour les aciers avec une teneur en chrome supérieure à 12% de chrome entre 300 et 400°C. Elle se traduit par un durcissement de l'alliage et une diminution de sa résistance [49]. En outre, cet effet est plus important pour une teneur en Cr plus importante [50].

Malgré la découverte de cette phase α' en 1949, les premiers travaux cités sont ceux de Fisher et al. [10]. Ils ont identifié en 1953 pour la première fois cette phase responsable de la fragilisation à 475°C, et l'ont observée par microscopie électronique en transmission, sous forme de précipitation de particules sphériques ayant un diamètre de 20 nm dans l'alliage binaire Fe-28,5%at.Cr après vieillissement thermique pendant 3 ans à 482°C. De plus, le paramètre de maille de cette phase est très proche de celui de la matrice ferritique et a une structure cristallographique cubique centrée. Cette précipitation peut être expliquée, selon Fisher et al. par une lacune de miscibilité présente aux basses températures (<500°C) dans le diagramme de phase du FeCr. Par conséquent, la composition optimale du matériau de gainage doit être choisie en sachant si la séparation de phase se produit dans la plage de température de fonctionnement. Avec l'avancement des études sur cette phase fragilisante, les résultats de Fisher ont été confirmés par William et Paxton [51,52], qui ont en plus proposé que la lacune de miscibilité soit présente sous le domaine d'existence de la phase σ . D'autres résultats confirmant les résultats précédents, sont ceux de Chandra et Schwartz [53] qui, par des mesures magnétiques, ont démontré l'existence d'une réaction de type spinodale à l'intérieur de la lacune de miscibilité. Ils ont signalé que la solution ferritique peut subir une séparation de phase jusqu'à des températures arrivant à 550°C, ce qui engendrera la formation des deux phases, celle dénommée α riche en fer, et la phase α' riche en chrome.

Il est donc important d'étudier le comportement du fer et du chrome, la lacune de miscibilité ainsi que les différents modes de démixtion.

I.2.D.a. Diagramme de phase

Dès la révélation du concept de la séparation de phase, soit une lacune de miscibilité α - α' , plusieurs diagrammes de phase ont été établis par la méthode Computer Coupling of Phase

Diagrams and Thermochemistry (CALPHAD) [54]. Par l'intermédiaire de cette méthode, l'énergie de Gibbs de l'alliage étudié est obtenu à partir des données expérimentales. Avant de détailler le diagramme de phase du FeCr, nous allons aborder l'énergie de Gibbs.

Energie de Gibbs [55]

La méthode la plus simple pour avoir une description complète du comportement thermodynamique d'un système donné à une température, pression et composition chimique données est de pouvoir calculer l'énergie de Gibbs ou énergie libre G comme fonction de ces variables. L'énergie Gibbs connue, l'équilibre thermodynamique est alors calculé en minimisant G . Par conséquent, il est possible d'avoir, par l'intermédiaire du diagramme de phase, le potentiel chimique ou la composition chimique des phases stables. Cette énergie est décrite par l'équation Gibbs-Helmholtz :

$$G(T_0) = H_{298} + \int_{298}^{T_0} C_P dT - T_0(S_{298} + \int_{298}^{T_0} \frac{C_P}{T} dT) \quad (1)$$

Avec H_{298} et S_{298} l'enthalpie standard et l'entropie standard de l'élément pur sous pression atmosphérique et à une température de 298K. Contrairement à l'entropie S qui est nulle à $T=0$ K, l'enthalpie H , et donc G , n'a pas de valeur absolue. Par conséquent H_{298} est choisie par convention égale à zéro. C_P est la capacité thermique de l'élément à pression constante. Cette équation est très importante puisqu'elle est la base de la formulation de l'expression de l'énergie Gibbs d'un élément pur :

$$G^0(T) = a + bT + cT \ln T + \sum_2^n d_n T^n \quad (2)$$

avec a , b , c et d_n coefficients définis par l'utilisateur de CALPHAD nommés paramètres décrivant la dépendance de l'énergie de Gibbs à la température de l'élément pur dans une phase particulière. Pour l'élément étudié, cette équation (2) doit être appliquée pour chaque phase stable, les paramètres étant associés à la plage de température où la phase est stable. D'autre part, en différentiant l'équation (1) l'expression de la capacité thermique est obtenue :

$$C_P(T) = -c - \sum(n-1)d_n T^{n-1} \quad (3)$$

En connaissant la capacité thermique, les deux paramètres a et b de l'expression de l'énergie de Gibbs restent inconnus.

L'étape suivante est de développer une expression de cette énergie libre pour des alliages monophasés. En premier lieu, un nouveau terme $x_i \ln(x_i)$ correspondant à l'entropie de configuration (le cas d'un mélange idéal) doit être ajouté à l'expression de l'énergie libre. De

plus, il est nécessaire généralement d'ajouter un excès d'énergie de Gibbs dû aux interactions entre les atomes. En absence d'interactions autres que les interactions binaires (ternaires...), l'énergie de Gibbs molaire G_m est exprimée par :

$$G_m = \sum_i x_i G_i^0 + RT \sum_i x_i \ln x_i + \sum_i \sum_{j>i} x_i x_j \Omega_{ij} \quad (4)$$

avec x_i et G_i^0 sont la fraction molaire et l'énergie de Gibbs de l' $i^{\text{ème}}$ élément pur respectivement. R est la constante des gaz parfaits et Ω_{ij} est l'excès de l'énergie de Gibbs associée à l'interaction entre l' $i^{\text{ème}}$ et le $j^{\text{ème}}$ élément pur. Cet excès d'énergie, n'ayant pas de rapport physique, peut varier avec la température ainsi qu'avec x_i et x_j .

Diagramme de phase

Le diagramme de phase ci-dessous (Figure 9) présente quatre phases stables différentes dans le système binaire Fe-Cr : α , α' , γ et σ .

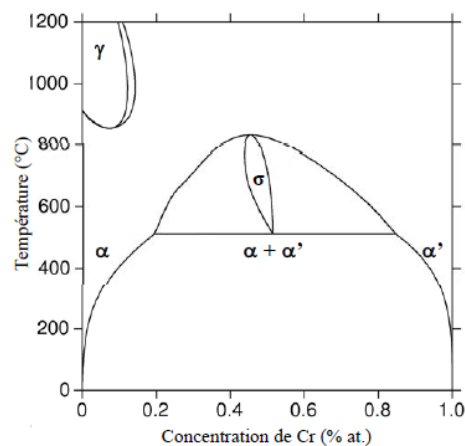


Figure 9 : Diagramme de phase Fe-Cr calculé par CALPHAD par Andersson [56,57]

Pour des températures supérieures à 1100K, une phase austénite qui est la phase γ apparaît pour les alliages à faible teneur en chrome. La structure cristallographique de cette phase est cubique à faces centrées (c.f.c.). Une autre phase visible dans ce diagramme de phase est la phase σ pour des températures comprises entre 800 et 1000K. C'est une phase fragilisante ayant une structure cristalline complexe et qui se compose d'environ 50% Cr. La phase σ précipite très lentement, i.e., plusieurs années, ce qui rend son étude plus difficile. La lacune de miscibilité entraîne une séparation de la solution solide ferrite en deux phases : la phase α riche en Fe et la phase α' riche en Cr pour des températures inférieures à 1000K ($< 800^{\circ}\text{C}$) de structure cubique centrée. L'étude de cette décomposition est relativement rapide, i.e. quelques jours, et elle est indépendante de la phase σ . Le diagramme de phase est extrapolé pour les températures inférieures à 500°C à partir des valeurs des cinétiques de transformation de phases à l'équilibre

à haute température. Ce diagramme de phase d'Anderson (Figure 9) a été remis en question et modifié par Xiong [58] et Bonny [59] en raison des résultats expérimentaux récents qui sont issus de techniques d'analyses à haute résolution spatiale. Afin de mieux comprendre cette forte remise en question, la lacune de miscibilité et la limite de solubilité vont être détaillées.

I.2.D.b. Lacune de miscibilité

Comme cité précédemment, l'étude de la lacune de miscibilité α - α' est notre point d'intérêt. Cette lacune de miscibilité est fortement influencée par les propriétés magnétiques. Ces propriétés, d'après les études ab-initio [60,61], affectent extrêmement les paramètres d'ordre. En effet, le potentiel de paires effectif aux premiers voisins change de signe : il est positif pour les alliages faiblement concentrés en chrome et devient négatif pour une concentration en chrome supérieure à 25%at. Ceci est interprété par une démixtion au-delà de 25% Cr et par un processus de mise en ordre pour les faibles concentrations en Cr. Cette inversion de signe a été confirmée expérimentalement par Mirebeau [62] en utilisant la diffusion des neutrons. De même, une tendance à l'ordre aux faibles concentrations de Cr ($C_{Cr} < 10\%at.$) a été montrée par des études expérimentales [62] du système Fe-Cr dans le domaine ferromagnétique. En d'autres termes, cette tendance- résultante de la nature magnétique du Fe et du Cr- s'interprète par une inversion de signe d'enthalpie libre du mélange. Au-dessous de la température de Curie $T_c=770^\circ C$, le Fe cubique centré (α) est ferromagnétique contrairement au Cr cubique centré (α') qui est antiferromagnétique [63]. Par conséquent, l'atome de Cr isolé dans une matrice de Fe présentera un moment magnétique antiparallèle par rapport à son environnement [61]. En revanche, une frustration magnétique se produit par la présence de plusieurs atomes de Cr proches des atomes de Fe. Cette frustration engendre une augmentation de l'énergie du système. Par exemple, les spins des deux atomes de Cr proches voisins de la matrice ferritique n'ont pas la capacité de s'orienter d'une direction opposée pour respecter leur antiferromagnétisme, d'où la frustration magnétique. Afin de minimiser ou même d'éviter ce phénomène deux cas sont possibles. Le premier, pour une concentration relativement faible en Cr, est d'éloigner les atomes de Cr les uns des autres le plus possible en mettant en ordre à courte distance selon un processus bien déterminé pour empêcher la frustration. Dans le second cas, pour une concentration élevée en Cr, la précipitation est une nécessité à cause de l'inévitabilité de la frustration magnétique. En effet, l'augmentation en Cr provoque des interactions Cr-Cr impérieuses ce qui conduit à une précipitation des atomes de Cr sous la forme de phase α' afin de minimaliser la frustration [62]. Ce phénomène de précipitation de la phase α' se traduit par un changement de signe de l'enthalpie de mélange en positif.

En conséquence, le diagramme de phase subit des conséquences directes dues aux propriétés magnétiques des alliages Fe-Cr ainsi que la solubilité du Cr dans la phase α . De ce fait, en prenant compte de l'asymétrie de l'enthalpie du mélange, la lacune de miscibilité α - α' n'est donc pas symétrique, d'où la remise en question du diagramme de phase calculé par Anderson.

I.2.D.c. Limite de solubilité du Cr dans la phase α'

A hautes températures, les limites de solubilités (stables et métastables) sont définies par des mesures chimiques, mécaniques et de diffusion de neutrons [51,52]. Ces limites sont souvent extrapolées pour les basses températures dû au fait que les transitions de phases sont de très longues durées pour un expérimentateur. De plus, la diffusion du chrome dans le fer, étant lente à de basses températures, rend la détermination expérimentale des limites de solubilités des deux phases α et α' délicate. Cette difficulté de déterminer expérimentalement la lacune de miscibilité (α - α') se traduit par les valeurs du coefficient de diffusion du chrome et du parcours quadratique moyen de l'atome de chrome : l'énergie d'activation de la diffusion $Q = 241$ kJ/mol et $D_0 = 2.53$ cm²/s décrivant le coefficient de diffusion du Cr dans une solution de Fe (α). De même, la valeur estimée du parcours quadratique moyen après un an d'un atome Cr dans une matrice ferritique est de 2,3 nm et 1,6 μ m à 300°C et 500°C respectivement.

La limite de solubilité n'est pas correcte dans le diagramme d'Anderson [62,64] car ce diagramme ne prend pas en compte l'importance du magnétisme à basse température.

I.2.D.d. Différents modes de démixtion dans les FeCr

Le système Fe-Cr présente deux types de mécanismes de démixtion : la précipitation classique par germination et croissance et la décomposition spinodale.

Dans le but de décrire ces différents modes de démixtion cités, l'étude du système sera assimilée à une solution solide constituées de deux éléments A et B représentant le fer et le chrome. En diminuant la température, cette solution peut se séparer en deux autres solutions solides une riche en A et l'autre en B. La courbe de l'enthalpie libre (énergie de Gibbs) présente deux types de courbure : convexe et concave, cela est dû au fait que les deux composants sont de même structure cristallographique (dans notre cas cubique centrée) à basse température. Le terme de l'entropie de configuration diminue par rapport à l'enthalpie positive et ne dépend pas de la température.

L'enthalpie libre du système considéré comme un modèle de solution régulière s'exprime sous deux formes :

$$\Delta G_{\text{mél}} = \Delta H_{\text{mél}} - T\Delta S_{\text{mél}}$$

$$\Delta G_{\text{mél}} = \omega X(1-X) + R_g T [X \ln X + (1-X) \ln(1-X)] \quad (5)$$

Avec G : l'enthalpie libre molaire, H : l'enthalpie, T : la température, S : l'entropie de configuration, ω : l'énergie d'ordre, X : la concentration (fraction atomique) de l'alliage étudié en B, R_g : la constante des gaz parfaits.

Pour une concentration en chrome comprise entre C_E^1 et C_E^2 , l'enthalpie libre est minimisée par le système en se décomposant en deux phases. Ces concentrations des deux phases définies par les intersections de la tangente commune et la courbe de l'enthalpie libre comme le montre la Figure 10. La règle de la tangente correspondant à une dérivée première de l'équation (5) nulle. Cette dérivée première est dite la courbe de démixtion et connue aussi sous le nom de ligne binodale.

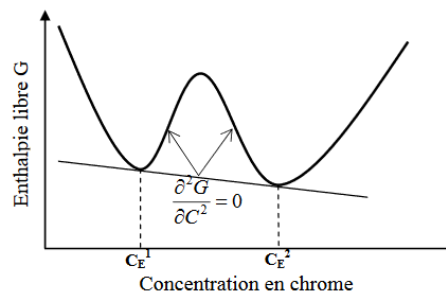


Figure 10 : Evolution de l'enthalpie libre G en fonction de la concentration en chrome pour les températures inférieures à 500°C dans le système Fe-Cr

Suivant la concentration initiale C_0 de l'alliage, le système se décompose en mode germination-croissance ou en mode spinodal. L'allure concave signale une région d'instabilité et l'allure convexe signale une région de métastabilité. En s'appuyant sur la concavité de la courbe, une augmentation ou baisse de l'énergie libre du système est déduite à partir de toute fluctuation de concentration.

Comme signalé précédemment, le domaine concave désigne un système instable où la sursaturation initiale est importante dans la solution solide. Il résulte des fluctuations de concentration en Cr une diminution de l'enthalpie libre du mélange donc une dérivée secondaire négative $\frac{\partial^2 G}{\partial C^2} < 0$. En effet, les fluctuations autour de la composition initiale tendent à s'amplifier produisant ainsi une succession d'états qui sont à l'origine de la diminution de cette énergie. Dans ce domaine, la démixtion n'exige pas de fournir au système une énergie supplémentaire

et évolue d'une manière spontanée jusqu'à atteindre un minimum d'énergie. La démixtion produite alors est une décomposition spinodale.

Contrairement au domaine concave, le domaine convexe présente des fluctuations de faible amplitude qui provoquent une augmentation de l'énergie libre $\frac{\partial^2 G}{\partial C^2} > 0$. Par conséquent, le système avec des faibles variations de fluctuations reste stable. En revanche, les fortes fluctuations de la concentration en Cr induit une diminution de l'énergie libre si cette fluctuation se transforme en phase α' . Ce phénomène est la germination-croissance. Le système est métastable dans ce domaine observé dans le cas d'une faible sursaturation de Cr.

Ces deux domaines sont limités par une limite spinodale chimique définie par la position du point d'inflexion de la courbe $\frac{\partial^2 G}{\partial C^2} = 0$ pour une température T donnée et dépendante du modèle utilisé pour calculer G(X). A signaler que la transition entre les deux modes de décomposition n'est pas brutale, elle est graduelle.

Avant de détailler les deux modes de décomposition, l'évolution des profils de concentration des zones précipitées est présentée dans la Figure 11 pour la démixtion de type germination-croissance et de type spinodale.

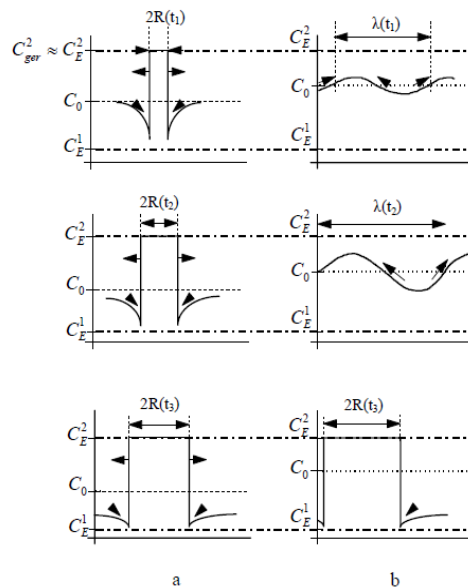


Figure 11 : Evolution des profils de concentration des particules durant le mode germination-croissance (a) et le mode de décomposition spinodale(b)[65]

Dans le cas de la germination-croissance, comme le montre la Figure 11(a), des premiers germes se forment après un temps dit temps d'incubation due aux fluctuations de composition. Ce temps d'incubation dépend de la différence entre la concentration nominale et la limite de

solubilité (sursaturation). Les premiers germes formés sont riches en atomes du soluté et ont une concentration proche de celle d'équilibre de la phase 2 C_E^2 . Ces germes ensuite croissent en taille en absorbant les atomes proches voisins du soluté d'où un gradient de concentration. Il en résulte un flux d'atomes de germes qui diminue jusqu'à ce que la concentration de la matrice atteigne la composition d'équilibre C_E^1 .

La Figure 11(b) présente le cas d'une décomposition spinodale. Les fluctuations de composition sont stables en termes d'énergie et leur amplitude augmente d'une façon continue. Par conséquent, la démixtion observée est continue. Comme l'illustre le profil de concentration, la longueur d'onde de ces fluctuations augmente simultanément avec la création de deux phases de composition C_E^1 et C_E^2 .

Ensuite, les deux processus sont suivis de la coalescence. Afin de mieux comprendre ces processus, des modèles de calcul ont été fait. N'importe quel mode de décomposition de la ferrite, pour un système qui tend vers l'équilibre, implique que la morphologie des deux phases α et α' est identique pour une concentration à la limite de solubilité du fer dans le chrome, égale à celle à la limite de solubilité du chrome dans le fer.

I.2.D.d.i. Germination croissance

Les interfaces chimiques entre les deux phases sont abruptes puisque les précipités de la phase α' présents dans la matrice ferrite germent à une composition d'équilibre et captent leurs proches voisins. Les précipités croissent et cette croissance est régie par la diffusion tout en étant cohérents avec la matrice.

Germination

Le germe est considéré comme une sphère par le fait que dans les alliages binaires Fe-Cr les phases riches en Cr et Fe sont d'une même structure cristallographique cubique centrée et ont des paramètres de maille proches. La variation d'énergie libre pour une formation d'un germe de rayon R est exprimée par [66,67] :

$$\Delta G(R) = (\Delta g_{ch} + \Delta g_{el}) \frac{4\pi}{3} R^3 + 4\pi R^2 \sigma_{\alpha\alpha'} \quad (7)$$

Avec $(\Delta g_{ch} + \Delta g_{el})$: la force motrice effective de germination par unité de volume, Δg_{ch} : énergie libre chimique motrice de germination, Δg_{el} : énergie élastique de déformations de cohérences liées à la différence de paramètre de maille des réseaux des deux phases, $\sigma_{\alpha\alpha'}$:

énergie d'interface entre les deux phases α et α' . D'une part, la contribution volumique décrite par le terme $(\Delta g_{ch} + \Delta g_{el}) \frac{4\pi}{3} R^3$ de l'équation 7 négative ($\Delta g_{el} \ll \Delta g_{ch}$) tend à diminuer l'énergie libre du système. D'autre part, une contribution positive s'oppose à la croissance du germe et c'est la contribution de l'interface décrite par $4\pi R^2 \sigma_{\alpha\alpha'}$. Cette contribution est dominante dans le cas des faibles valeurs du rayon contrairement au cas des valeurs de R importante où la contribution volumique prédomine. La Figure 12, montre que l'énergie de formation d'un germe présente un maximum pour un rayon R^* . Ce rayon est le rayon critique en dessous duquel, le germe n'est plus stable et se dissout dans la matrice.

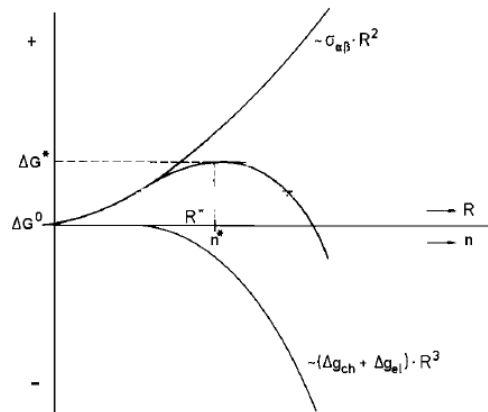


Figure 12 : Représentation schématique de la variation de l'énergie libre en fonction du rayon ou le nombre d'atomes du germe pour une germination classique [68]

Le rayon critique et le nombre critique d'atomes s'expriment par :

$$R^* = \frac{-2\sigma_{\alpha\alpha'}}{(\Delta g_{ch} + \Delta g_{el})} \quad (8)$$

$$n^* = \frac{32\pi}{3} \frac{1}{V_{at}} \left(\frac{-\sigma_{\alpha\alpha'}}{\Delta g_{ch} + \Delta g_{el}} \right)^3 \quad (9)$$

A noter que pour un rayon de valeur supérieure au rayon critique, le germe est stable et continue à croître en une croissance continue.

Croissance

Durant la croissance, la concentration en soluté du germe présent dans la matrice est inférieure à celle de la matrice. Le germe croît en absorbant les atomes arrivés à l'interface. Au début, la croissance est limitée par le taux d'incorporation des atomes dans le germe car les particules étant petites, la distance de diffusion est faible. La cause de la limitation de la croissance change de taux d'incorporation à la diffusion quand la taille des particules devient importante car la diffusion se fait sur une plus grande distance. Pour le système Fe-Cr, la vitesse de croissance

des particules α' est contrôlée par la diffusion en volume puisque les interfaces en mobilité ne limitent pas cette croissance.

L'équation Gibbs-Thomson décrit la concentration en soluté à l'interface pour un mélange régulier (cas du Fe-Cr) :

$$C_R(R) = C_E^1 \exp\left(\frac{2\sigma_{\alpha\alpha'}\Omega_{\alpha'}}{RkT}\right) \quad (10)$$

Afin de décrire la vitesse de croissance des précipités plusieurs hypothèses doivent être mises en jeu pour simplifier le calcul [69].

- Pas d'interactions entre les particules.
- Indépendance du coefficient de diffusion du soluté de la concentration.
- Distribution en taille des précipités monomodale.
- Négligence de la courbure des précipités (la concentration à l'interface C_R est égale à la concentration d'équilibre de la matrice C_E^1).

La loi de croissance des précipités sphérique (vitesse de croissance) est :

$$R(T) = 2\left(\frac{C_0 - C_E^1}{C_E^2 - C_E^1}\right)^{\frac{1}{2}} (Dt)^{1/2} + R_0 \quad (11)$$

En simplifiant cette expression la loi de croissance est de type $R \approx t^{1/2}$.

I.2.D.d.ii. Décomposition spinodale

Durant ce mode de démixtion, des zones s'enrichissent en Cr et en Fe dues à l'apparition des fluctuations de composition. Au niveau de la microstructure, des réseaux formés par les phases α et α' sont interconnectés avec des interfaces progressives. Une représentation d'une morphologie de décomposition spinodale issue d'une simulation numérique est présentée en Figure 13.

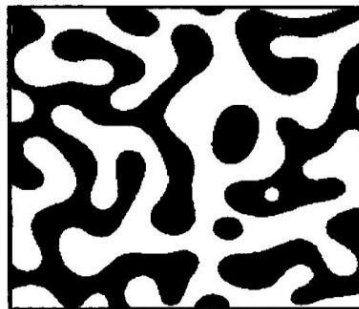


Figure 13 : Simulation numérique d'une morphologie de décomposition spinodale [70].

Deux paramètres importants sont mis en jeu dans la décomposition spinodale : l'extension spatiale décrite par la longueur d'onde λ et l'amplitude de la composition.

L'énergie libre du système est divisée en trois termes [65] : un terme pour la contribution de l'énergie chimique, un terme pour la contribution de l'énergie de l'interface et un terme pour la contribution élastique défini par Cahn. Cette énergie libre s'exprime donc par la somme de ces trois termes :

$$\Delta G = \left[\frac{d^2 G}{dX^2} + \frac{2K}{\lambda^2} + 2\eta^2 \frac{E}{1-\nu} \Omega_{\alpha'} \right] \frac{(\Delta X)^2}{2} \quad (12)$$

Avec $\frac{1}{2} \frac{d^2 G}{dX^2} (\Delta X)^2$ la variation d'énergie libre chimique ΔG_{ch} d'un alliage de composition X_0 où ΔX les variations de composition, $K \left(\frac{\Delta X}{\lambda} \right)^2$ la variation d'énergie libre d'interface ΔG_{γ} pour une forme sinusoïdale de longueur d'onde et K une constante dépendante de l'énergie de liaison entre les paires d'atomes de nature identique et de nature différente, $\Delta G_{el} = \eta^2 (\Delta X)^2 \frac{E}{(1-\nu)} \Omega_{\alpha'}$ la variation d'énergie élastique définie par Cahn [71] et dépend de la différence de paramètre cristallin η , du coefficient de poisson ν et du volume molaire V_m .

Après avoir détaillé le bilan énergétique, on constate que pour diminuer l'énergie du système seules les longueurs d'onde peuvent se développer. Pour que les fluctuations peuvent évoluer en exponentielle, une valeur critique minimale λ_c en dessous de laquelle elles disparaissent est donnée par :

$$\lambda_c^2 = \frac{2K}{\left(\frac{d^2 G}{dX^2} + 2\eta^2 \frac{E}{(1-\nu)} \Omega_{\alpha'} \right)} \quad (13)$$

Pour une longueur d'onde $\lambda_m = \sqrt{2} \lambda_c$ [70], la vitesse de croissance des fluctuations est la plus importante.

Pour établir une relation de croissance de type $\lambda(t) \sim t^n$, l'évolution spatiale et temporelle a été décrite par une équation linéaire [72,73]. Cette théorie a été modifiée par Cook [74] qui a ajouté un terme pour prendre les fluctuations thermiques n'existant pas dans le modèle de Cahn et Hillard. Enfin, cette relation de croissance a été complétée en prenant compte les fluctuations thermiques et les termes non-linéaires [75]. Pour un alliage Fe-Cr à 300°C et 400°C, pour un exposant de temps n comprises entre 0,15 et 0,2, cette relation a été confirmée expérimentalement effectuées par la Sonde Atomique Tomographique. Par la suite, il a été montré que ce type de décomposition est thermiquement activé suivant la loi d'Arrhenius pour un exposant de temps constant. Cependant, prendre une seule valeur de l'exposant semble

incorrecte du fait que l'exposant varie avec le temps et tend asymptotiquement vers la valeur du tiers de temps long de coalescence. Cette considération a été montrée par plusieurs études sur le Fe-Cr [71].

I.2.E. Phase α' après vieillissement thermique

Cette phase α' est observée après un vieillissement thermique dans les alliages Fe-Cr et les aciers ODS (Figure 14). Par exemple, cette phase a été mise en évidence dans un acier PM2000 dont la composition est Fe-18,6Cr-5,5Al-0,54Ti-0,39Y après un traitement thermique à une température de 475°C pour une durée de 100h. Capdevila et al. [76–78] qui ont identifié cette précipitation ayant un effet durcissant, ont montré aussi l'augmentation de la taille des précipités α' avec la température et la durée du vieillissement. En revanche, la densité diminue avec la durée du traitement thermique. Un autre matériau J27 avec une teneur de 14% en Cr a été soumis au traitement thermique à une température de 400°C pour une durée de 5000 et 10000 heures. La précipitation de la phase α' a été également identifiée et l'effet de durcissement de cette phase est plus important pour une durée de 5000 heures. Pour cette nuance, la taille des précipités reste intacte contrairement au nombre de précipités qui augmente avec la durée du traitement. Pour une nuance de 35% teneur en Cr, la phase α' se forme par décomposition spinodale après un traitement thermique à une température de 480°C pour une durée de 500 heures [79]. En comparant les résultats de ces différentes études, une augmentation des effets du durcissement avec la teneur en Cr est constatée.

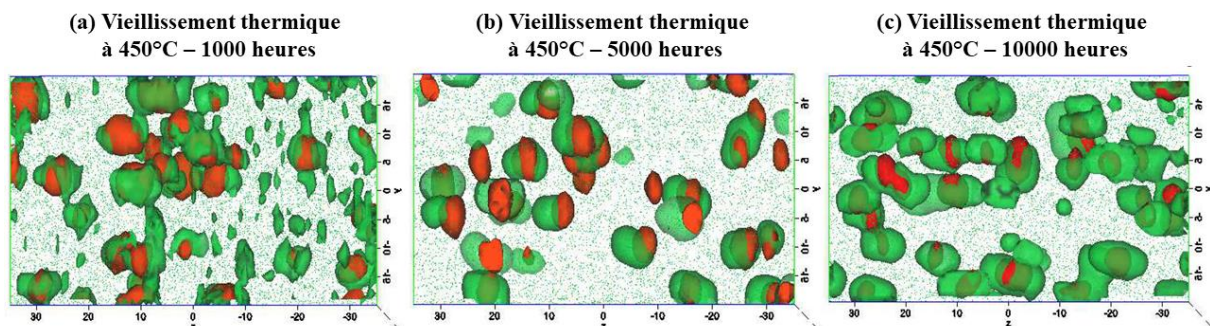


Figure 14 : Construction en iso-densité 3D en yttrium et en oxyde de titane ((0,7%) en rouge) et en isoconcentration (22%) en chrome (en vert) après un vieillissement à 450°C pendant (a) 1000 heures, (b) 5000 heures, et (c) 10000 heures pour la nuance Fe-14Cr-ODS [80]

I.3. Comportement des aciers ODS et ferritiques FeCr sous irradiation

I.3.A. Boucles de dislocations

Pour une température inférieure à $0,3T_m$ où T_m est la température de fusion du matériau étudié, les auto-interstitiels ou leurs clusters sont plus mobiles et ont une énergie de liaison plus importante que les lacunes. Par conséquent, les auto-interstitiels sont plus stables que les lacunes, et peuvent se combiner pour former un cluster de taille plus importante. Ce cluster continue à croître pour former des défauts à deux dimensions selon les calculs *ab initio*. Ce sont les boucles de dislocations de nature interstitielle [81].

Pour une irradiation prolongée, la taille des boucles de dislocation augmente et le cycle de nucléation continue. Cette croissance est d'autant plus rapide que la température est importante induisant ainsi une mobilité amplifiée. Une fois que les boucles ont une taille suffisamment grande, un réseau de boucles complexe est formé suite à l'interaction avec d'autres boucles [82].

Les boucles de dislocation affectent le comportement de déformation et par conséquent la ductilité et le durcissement des matériaux irradiés [83]. De plus, elles introduisent des distorsions dans le réseau qui interagissent avec d'autres centres de distorsions. De ce fait, les boucles de dislocations présentent une préférence aux interstitiels par rapport aux lacunes et ont un impact important sur la redistribution des défauts ponctuels ainsi que sur l'évolution de la microstructure. Ils se comportent donc comme des puits pour les défauts ponctuels.

Caractérisation des boucles de dislocations

La taille, la morphologie et la densité des boucles de dislocations peuvent être caractérisées par deux méthodes [84]. La première est la Microscopie Electronique en Transmission (MET) conventionnelle, en conditions de deux ondes. Cette étude nécessite une série d'images séquentielles de la même zone d'intérêt en utilisant différents vecteurs de diffraction g pour satisfaire le critère d'invisibilité variable $g \cdot b = 0$. La deuxième méthode est plus simple pour identifier et quantifier les boucles de dislocations, la Microscopie Electronique à Transmission par Balayage (STEM, Scanning TEM). Ce type de caractérisation réduit significativement le contraste élastique du fond de l'image, et peut être appliqué sur des échantillons plus épais, et le critère d'invisibilité $g \cdot b$ est toujours applicable. Par conséquent, les boucles de dislocations sont identifiées en STEM par des cartes d'orientation des boucles de dislocations, comme celles

développées par Yao et al.[85] pour les matériaux à base de Fe de structures cubiques à bases centrées (b.c.c), cf. Figure 15. Les plans d'étude d'orientation $\{001\}$ et $\{111\}$ sont utilisés pour identifier la forme et l'orientation des boucles sur chaque plan.

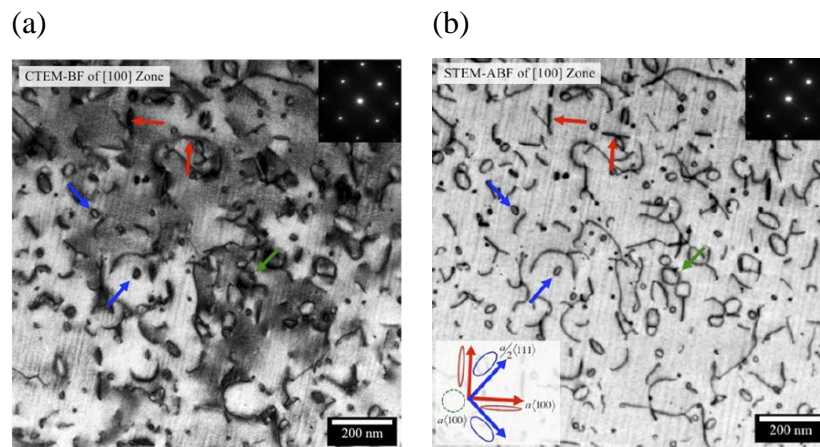


Figure 15 : Caractérisation d'une boucle de dislocation utilisant la MET conventionnelle et la MET par balayage STEM-ABF dans un alliage modèle Fe-15Cr-5Al irradié aux neutrons [84]

Boucles de dislocations dans les FeCr et les aciers ODS

Pour les alliages de structure cubiques à base centrée (b.c.c), deux types de boucles de dislocation de nature interstitielle sont présentes et dominantes, avec comme vecteurs de Burger : $b = a/2 \langle 111 \rangle$ et $b = a \langle 100 \rangle$. La proportion des deux types de boucles dépend de la teneur en chrome du matériau d'intérêt [84].

Expérimentalement, en ce qui concerne la probabilité de formation, les boucles de types $\langle 111 \rangle$ sont énergétiquement plus favorables à former que les boucles de type $\langle 100 \rangle$, et ces dernières sont formées à haute température. Pour les matériaux à base de fer, les boucles de types $\langle 100 \rangle$ sont les plus fréquentes, ce qui a créé une contradiction. La simulation par dynamique moléculaire explique cette contradiction par le fait que les deux types boucles de dislocation sont issues d'un même cluster 3D de structure C15 [86,87].

Le **Error! Reference source not found.** ci-dessous montre les différents résultats concernant l a taille, le nombre de densité des boucles de dislocation observées dans des aciers ODS irradiés aux neutrons et aux ions :

Tableau 2 : Résumé des mesures de boucles de dislocation pour différents aciers ODS irradiés [88]

Matériau	Irradiation	Dose(dpa)	T(°C)	Taille (nm)	Densité (10^{21} m^{-3})	% $1/2\langle 111 \rangle$
Fe-9%Cr ODS	Ions Fe^{2+}	50	400	9.8	1.9 ± 0.5	39
Fe-9%Cr ODS	Ions Fe^{2+}	1	500	8.5	2.8 ± 0.1	43
Fe-9%Cr ODS	Ions Fe^{2+}	3	500	8.5	2.1 ± 0.1	33
Fe-9%Cr ODS	Ions Fe^{2+}	100	500	10.7	4.3 ± 0.8	40
Fe-9%Cr ODS	Neutrons	3	500	8.9	2.7 ± 0.7	42
HCM12A	Ions Fe^{2+}	3	500	7.7	2.2 ± 0.3	44
HCM12A	Ions Fe^{2+}	100	500	12	1.0 ± 0.2	42
HCM12A	Neutrons	3	500	7.5	4.0 ± 0.9	45
HT9	Ions Fe^{2+}	3	500	7.6	2.0 ± 0.3	40
HT9	Ions Fe^{2+}	100	500	9.4	1.2 ± 0.1	37
HT9	Neutrons	3	500	7.6	2.4 ± 0.5	38

Comme le montre le tableau, la taille et la densité des boucles de dislocations restent presque invariantes sous irradiations neutroniques et ioniques pour une dose de 3 dpa à une température de 500°C.

Quelle que soit la condition d'irradiation, les boucles de dislocations observées ont toujours un vecteur de Burger égal à $a\langle 100 \rangle$ ou $a/2\langle 111 \rangle$. Le pourcentage des boucles $a/2\langle 111 \rangle$ reste compris entre un certain pourcentage et ne dépend ni de la dose, ni de la température ou la particule irradiée mais dépend de la teneur en Cr du matériau étudié. En effet, plusieurs études montrent que l'augmentation de la teneur en Cr induit une augmentation du pourcentage des boucles de dislocations $a/2\langle 111 \rangle$ [88].

I.3.B. Nano-renforts

Les études sur la taille et la densité des nano-renforts (nano-oxydes) sous irradiation neutronique ont mené à des résultats contradictoires. Cette contradiction peut être expliquée par les différentes conditions d'irradiation et les méthodes de caractérisation, ainsi que la méthode de mesure des tailles et densités des nano-renforts.

Nano-renforts sous irradiation aux neutrons

Des études ont été menées sur les aciers ODS pour étudier l'effet des irradiations neutroniques sur la stabilité des nano-renforts. Certaines études ont montré une modification de la taille et la densité de ces nano-renforts en fonction de la température d'irradiation. En effet, pour les aciers F95 caractérisés par MET et EDS, la taille moyenne des nanoparticules augmente légèrement de 4,1 à 4,2 nm alors que la densité diminue de 2,4 à $1,9 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ pour une dose de 12,5 dpa à 530°C, et ces modifications deviennent plus importantes avec la température [37]. De même, pour les aciers DY, pour une dose supérieure à 30,5 dpa, les petits oxydes de taille inférieure à 20 nm se dissolvent complètement à 55 dpa, et une dissolution partielle des gros oxydes a été observée simultanément avec une formation de couronne de précipités [7,27]. Un autre résultat similaire pour les aciers MA957, la taille moyenne des nano-renforts a augmenté de 5 à 9 nm, et la densité a diminuée de 2,8 à $1,3 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ pour une irradiation aux ions à 502°C et 709°C pour une même dose de 101 dpa [89]. En revanche, dans d'autres études pour les mêmes matériaux cités (Figure 16), aucune modification de la taille ni de la densité a été constatée. Parmi ces études, celle de Ribis sur le MA957 où aucune modification dans la taille, densité ou composition chimique n'a été détectée pour une dose de 50 dpa à une température de 412°C et 75 dpa à 430°C [90]. Un autre résultat similaire existe, pour des aciers MA957 irradiés à une température de 325°C et une dose 78 dpa [91].

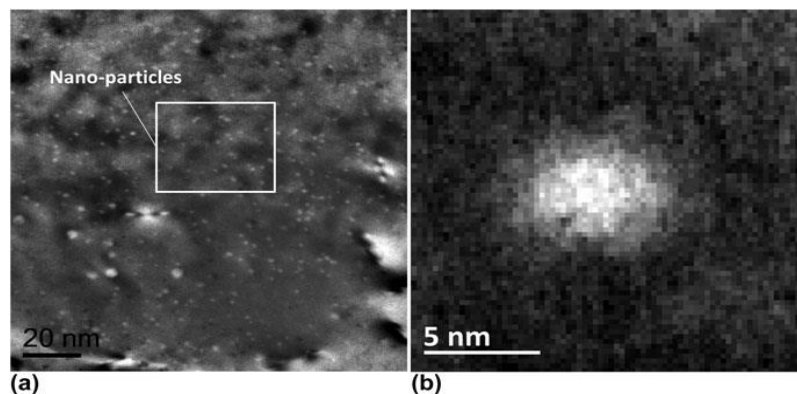


Figure 16 : Distribution des nano-oxydes dans un grain de ferrite: (a) image TEM en champ noir de la distribution des nano-renforts et (b) vue détaillée d'un seul nano-oxyde [92]

Nano-renforts sous irradiations aux ions

Les études ont montré une modification de la taille et densité des nano-renforts sous irradiation ionique (Tableau 2). Par exemple, pour les aciers ODS K1, K3, K4 et MA957 [93,94], les dispersions des nano-oxydes n'évoluent pas significativement pour des conditions d'irradiations différentes. En revanche, pour les autres nuances d'ODS, comme dans le cas des 316-ODS, 9Cr-ODS, et d'autres cités dans le tableau ci-dessous, la taille et la densité des nano-oxydes diminue de 8,7 à 7,1 nm, et de 2,7 à $1 \times 10^{21} \text{m}^{-3}$ respectivement, pour le 316-ODS. Cependant, pour le 9Cr-ODS (Figure 17), la taille des oxydes diminue de 11,7 à 9,3 nm, et la densité augmente de 3,4 à $5,5 \times 10^{21} \text{m}^{-3}$. De plus, pour des températures plus importantes, cette modification est plus marquée.

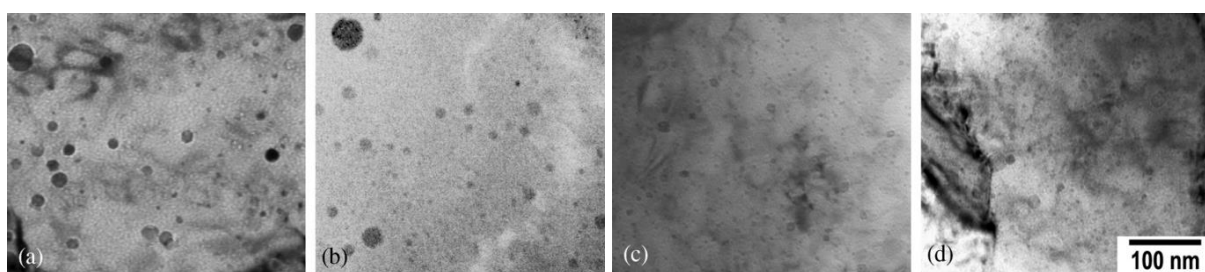


Figure 17 : Image MET en champ clair des particules d'oxydes Y-Ti-O irradiées à 500°C dans Fe9Cr pour des doses de (a) 0 dpa, (b) 5 dpa, (c) 50 dpa, (d) 150 dpa montrant l'augmentation en densité et la diminution de la taille en augmentant la dose [95]

Tableau 2 : Tableau montrant une sélection de résultats sur la stabilité des nano renforts dans différents aciers ODS lors d'irradiations ioniques

Matériau	Ion + dose rate	Conditions	Effet de l'irradiation sur la dispersion de nano renforts
K3 [96]	Fe ³⁺ / 1.10^{-3} dpa/s	1, 5, 10dpa à 500°C	Pas de modification
316-ODS[97]	Fe ³⁺ / 1.10^{-3} dpa/s	20 dpa 380°C	Taille des renforts diminue (8.7 à 7.1 nm), densité diminue (2.7 à 1.10^{22}m^{-3})
DY [98]	Fe ³⁺ / 1.10^{-3} dpa/s	50 dpa 475°C	Pas de modification
16Cr-ODS [99]	Cr ⁶⁺ / He 3.10^{-4} dpa/s	60dpa 650°C	Pas de modification (densité, taille, forme et rapport)
14YWT [100]	Ni ³⁺ / 1.10^{-3} dpa/s	100 dpa -75,100,300, 450,600°C	-75°C : dissolution des nano clusters T>100°C : légère modification de la distribution de taille avec densité constante
MA957 [94]	C ⁺ /He $1,4.10^{-2}$ dpa/s	50dpa, 575°C 100dpa, 575°C	Pas de modification
MA957[94]	C ⁺ /He $1,4.10^{-2}$ dpa/s	150dpa 475,525,575,625°C	Pas de modification

MA957[94]	C ⁺ /He 1,4.10 ⁻² dpa/s	200dpa 575°C	Pas de modification
MA957[94]	Ni ⁺ /He 3.10 ⁻³ dpa/s	150dpa 475, 525°C	Pas de modification
9Cr-ODS[95]	Ni / 1,4.10 ⁻³ dpa/s	5,50,150dpa 500°C	Taille diminue (11.7 à 9.3nm) Densité augmente (3,4 à 5,5.10 ²¹ m ⁻³)
9Cr-ODS [101]	Ni 1,4.10 ⁻³ dpa/s	5,50 dpa 600°C	Même tendance qu'à 500°C, plus marquée pour une température plus élevée Diminution de taille sature dès 50dpa à 600 et 700°C
9Cr- ODS[101]	Ni 1,4.10 ⁻³ dpa/s	5,50,150 dpa 700°C	

Cohérence des précipités avec la matrice sous irradiation

Plusieurs études ont été réalisées sur la cohérence des précipités avec la matrice. Pour une dose de 23 dpa à une température de 500°C, les interfaces précipités/matrice des aciers DY [98] semblent être endommagées évoluant de la forme sphérique avant irradiation à une forme moins régulière à 4 dpa et pour une dose plus importante, une modification de forme a lieu durant l'irradiation [27]. Dans les aciers Fe12Cr ODS, pour les régions recevant les doses de 50-70 dpa, les précipités cohérents avec la matrice ont été observés après irradiation à 475°C et 625°C alors que les précipités incohérents ont été observés seulement à une température de 625°C (Figure 18). En outre, les précipités cohérents restant sont plus gros après irradiation à 625°C que ceux après irradiation à 475°C. En effet, la fraction des précipités cohérents par rapport au total des précipités pour le matériau irradié à 625°C est inférieure à celle du matériau vierge ou le matériau irradié à 475°C. Cette différence, causée par l'irradiation, qui marque la stabilité des précipités sous irradiation est liée à la cohérence des interfaces [102]. Chen et al. [103] ont montré que la cohérence des nano-oxydes avec la matrice a une influence sur leur stabilité après irradiation : les nano-oxydes cohérents subissent des changements de taille modestes sous irradiations aux ions, alors que les nano-oxydes semi-cohérents et incohérents rétrécissent en taille et ne restent qu'après des irradiations à une température plus élevée.

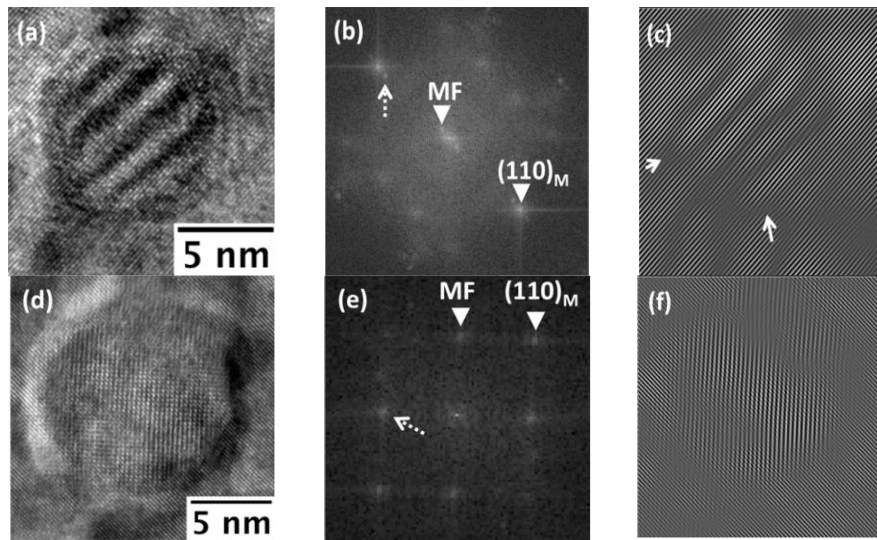


Figure 18 : (a) METHR, (b) Transformée de Fourier, (c) Transformée inverse de Fourier d'un dispersoïde semi-cohérent après irradiation à 625°C, (d) METHR, (e) Transformée de Fourier, (f) Transformée inverse de Fourier d'un dispersoïde incohérent après irradiation à 625°C [103]

I.3.C. Joints de grains

Plusieurs études sur les joints de grains sous irradiation neutronique ont montré une ségrégation ou une déplétion en Cr au niveau des joints de grains, selon la nature du grain. Le phénomène de ségrégation peut provoquer une fragilisation granulaire des matériaux et cette fragilisation s'accroît par la présence d'oxygène. En étudiant ce mécanisme thermodynamiquement, deux types de ségrégations se présentent : la ségrégation d'équilibre [104] et la ségrégation hors équilibre. On parle de ségrégation d'équilibre dans le cas d'un vieillissement thermique, elle est très lente et dominée par la diffusion en volume d'un réseau cristallin parfait. En revanche, on parle de ségrégation hors équilibre dans le cas d'irradiation neutronique, elle est rapide.

L'énergie du joint de grains et sa structure jouent un rôle très important dans la ségrégation ou la capacité à absorber les atomes du soluté. Plus le joint est désorienté donc plus son énergie est importante, plus le soluté tend à ségréger dans l'interface [104]. Pour les aciers ODS irradiés avec des neutrons, un enrichissement en titane et oxygène aux joints de grains a été observé par Ribis [102] à 412°C pour une dose de 50 dpa, ainsi qu'une déplétion en Cr expliquée par l'effet Kirkendall inverse [105]. Une autre étude sur l'acier MA957 irradié à 110 dpa et 412°C est en accord avec Ribis. Toloczko et al. [106] ont démontré, en utilisant la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie, un appauvrissement en Cr. Pour l'acier 14YWT-NFA irradié à 6 dpa 385-430°C, Aydogan et al. [107] ont montré une ségrégation en Cr sur tous les joints de grains ayant un angle de désorientation supérieur à 8° avec des zones dénudées en α' de taille différente. Ils ont observé aussi que seuls les joints de grain de type $\Sigma 3$ présentent des comportements différents (ségrégation, déplétion ou pas de changement). Le fait d'avoir cette

différence entre le joint de ce type et les autres types de joints de grains est attribué à l'énergie du joint de grains, qui dépend fortement de sa cohérence (Figure 19).

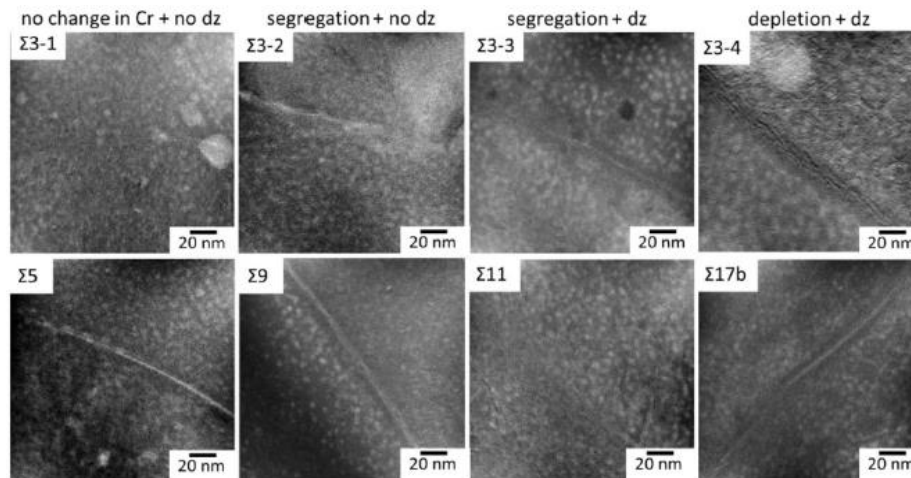


Figure 19 : Comportement des différents types de joints de grains sous irradiation aux neutrons à 6 dpa, 385-430°C – Cartographies du Cr obtenues par EFTEM [107]

Dans le cas des aciers ferritiques-martensitiques, un enrichissement en Cr des joints de grains a été observé qui dépend de la concentration en Cr et des températures d'irradiation. Pour les alliages T91 ayant 9% de Cr irradiés à 400°C, les joints de grains sont enrichis en Cr [108,109].

I.3.D. Précipitation de la phase α' dans les aciers ODS et les alliages FeCr

Pour des aciers ODS avec des matrices de concentrations en chrome comprises entre 8 et 12% [110] et 14% [17], une précipitation de la phase α' est attendue. Cette précipitation est très lente pour être observée lors un traitement thermique, mais elle peut être fortement accélérée par l'irradiation. Cette accélération est due aux concentrations des défauts ponctuels plus importantes lors de l'irradiation que celles à l'équilibre, d'où une diffusion plus rapide. Les études faites sur les aciers ODS après vieillissement thermique et irradiation ont montré une différence dans la microstructure. En effet, la limite de solubilité du Cr est plus importante sous irradiation qu'à l'équilibre dû au mélange balistique induit par les cascades de déplacement [111].

I.3.D.i. Observation de la phase α' sous irradiation

La formation de la phase α' observée sous irradiation neutronique peut résulter de deux phénomènes : (a) Le mécanisme d'accélération par irradiation où la sursaturation des défauts ponctuels assure l'équilibre plus rapidement que sous traitement thermique, (b) le mécanisme induit par l'irradiation où les défauts ponctuels migrants et les atomes du soluté (Cr) couplage

induit un état hors équilibre par conséquent, modifie la composition des phases attendues. La phase α' étant sous forme de précipités fins qui ne sont pas associés aux défauts induits par l'irradiation, le mécanisme de formation est le mécanisme d'accélération par irradiation [112].

Pour les alliages ferritiques ayant une teneur importante en Cr supérieure à 8%at., la formation de la phase α' apparaît en causant la fragilisation des matériaux à 475°C [41,79,113]. Cependant, cette phase peut apparaître à des températures inférieures à 475°C sous irradiations et c'est dû à l'enrichissement local des atomes de Cr. Cet enrichissement résulte des dommages de déplacements et l'accélération cinétique de la diffusion par irradiation [79,114]. En effet, Mathon et al. [115] ont observé la précipitation de la phase α' dans les alliages modèles Fe-Cr pour des températures inférieures à 450°C pouvant atteindre 250°C pour des concentrations en Cr supérieures à 8% (Figure 20). De même, cette précipitation est observée pour des alliages Fe-Cr-Al ayant une teneur de Cr comprise entre 10 et 22% à des températures allant de 320°C jusqu'à 382°C [116–118]. Pour les aciers ODS, la phase α' est formée pour des températures entre 440°C et 460°C après une irradiation aux neutrons des aciers HT9 [119]. Pour d'autres aciers ODS comme le MA957 irradié à des températures entre 412°C et 430°C et pour une dose de 50 dpa [120] la phase α' est également observée, et également à des températures comprises entre 385°C et 430°C pour une dose de 6 dpa dans les aciers 14YWT ODS [107]. Il faut noter que selon Pareige et al. [121], cette phase est dépendante du taux de dommage (dose rate). Cette hypothèse a été mise en évidence suite à la formation de la phase α' sous irradiation neutronique avec un dose rate de 10^{-7} dpa.s⁻¹ alors qu'aucune précipitation α' n'a été détectée sous irradiation ionique avec un dose rate de 10^{-4} dpa.s⁻¹. Ceci a été confirmé par Reese et al. [122] qui ont montré l'effet du mélange balistique en plus du flux (dose rate) sur la formation de la phase α' et sa concentration.

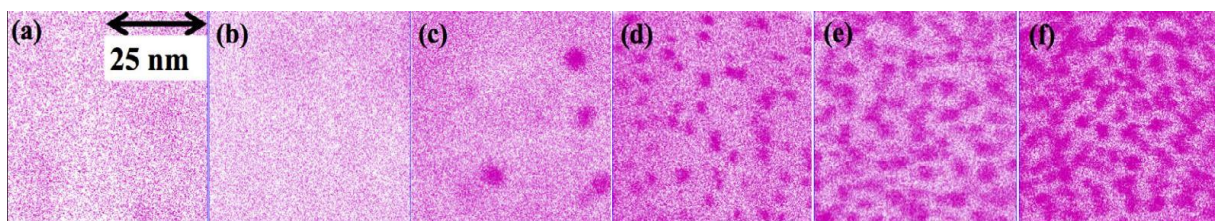


Figure 20 : La distribution des atomes de Cr pour chaque alliage de teneur en Cr différente après irradiation aux neutrons à 563K : (a) Fe-3Cr, (b) Fe-6Cr, (c) Fe-9Cr, (d) Fe-12Cr, (e) Fe-15Cr, (f) Fe-18Cr [112]

Comme le montre la Figure 20, plus la teneur en chrome est importante, plus les précipités α' sont denses.

Dans le cas des irradiations ioniques, aucune étude de la littérature n'avait montré la présence de la phase α' dans les aciers ODS après irradiation ionique, jusqu'à la publication de Wang et

al début 2021 [2] montrant la présence d' α' détecté par sonde atomique tomographique dans un acier ODS MA957 irradié avec des ions.

En ce qui concerne les alliages Fe-Cr, les précipités d' α' ont été observés par sonde atomique tomographique pour la première fois par Tissot et al. [123] dans l'alliage Fe-15at.%Cr irradié aux ions Fe d'énergie 2 MeV à une température de 300°C et pour un taux de dommage de 10^{-5} dpa/s environ.

I.3.D.ii. Mécanismes de précipitation de la phase α' sous irradiation

Sous irradiation, deux phénomènes entrent en jeu dans la précipitation de la phase α' : la précipitation accélérée et la précipitation induite [114]. Pour les aciers ODS FeCr suivant la démixtion α - α' , le mécanisme à l'origine de la formation de cette phase riche en Cr est la précipitation accélérée ou RED (Radiation Enhanced Diffusion). Afin de mieux comprendre ce mécanisme, le principe de la diffusion atomique est introduit ci-après.

Dans un métal, le coefficient de diffusion sous irradiation est calculé par [124]:

$$D^* = f_V D_V C_V^* + f_I D_I C_I^*$$

Avec f_V le facteur de corrélation pour les lacunes, D_V le coefficient de diffusion des lacunes, C_V^* la concentration des lacunes, f_I le facteur de corrélation pour les interstitiels, D_I le coefficient de diffusion des interstitiels et C_I^* la concentration des interstitiels.

Sous irradiation, la concentration des lacunes est supérieure à celle à l'équilibre ce qui implique que la diffusion l'est aussi. Par conséquent, cette dernière étant largement supérieure à la diffusion thermique, les transformations de phases prévues par le diagramme de phase mais observées seulement pour des durées très longues sont accélérées et par suite observées sous irradiation. En d'autres termes, avec une concentration de défauts plus élevée sous irradiation, la diffusion est accélérée ce qui entraîne une accélération de la cinétique de précipitation. D'où, le terme de mécanisme de précipitation de la phase α' accélérée ou RED. Il a été montré que la RED dépend de la température et du taux de dommage [125]. En simulation, la RED a été prévue pour des taux de dommage modérés [126]. Néanmoins, pour des taux de dommage élevés, une modification dans le comportement de la précipitation de la phase α' a été montrée pour différents aspects : taille, densité et la teneur en Cr [125,127–129]. Ce changement peut être expliqué par le mécanisme de mélange balistique qui empêche ou retarde la nucléation ou dissout les précipités α' . Par suite, le comportement de la précipitation est déterminé par la compétition entre les deux mécanismes : la diffusion accélérée et le mélange balistique. Selon

Ke et al. [125], le mélange balistique lors des cascades domine pour les taux de dommages importants et déstabilise les précipités. En effet, le mélange balistique lors des cascades arrache le chrome des α' avant que le chrome puisse s'y accumuler ce qui explique le fait que la concentration de Cr dans ces précipités est inférieure à la normale. Cette diminution de la concentration de Cr à des taux de dommages élevés est due aux échanges d'atomes de la matrice avec les particules d' α' forcés par le mélange balistique lors des cascades. A ajouter que pour des températures élevées, la force qui assure la séparation de phase diminue ce qui entraîne une diminution du taux de nucléation [125].

A noter que le changement de comportement de la précipitation de la phase α' peut être expliqué par un mécanisme, autre que la dissolution balistique : l'effet des interstitiels injectés [123]. Ces interstitiels injectés augmentent le taux de recombinaison et créent des puits de défauts, ce qui réduit la concentration des lacunes et la RED.

I.4. Bilan et objectifs de ce travail de thèse

Ces dernières années, comme présenté dans ce premier chapitre, plusieurs études ont été menées dans le but de mieux comprendre les effets de dommages causés par les irradiations aux neutrons. Ces études permettent notamment d'améliorer des nouveaux matériaux nano structurés qui sont des candidats prometteurs pour les nouvelles générations de réacteurs nucléaires. Les irradiations neutroniques ayant un coût élevé et une longue durée, et engendrant une activation du matériau, des études se sont basées sur l'utilisation de particules chargées pour reproduire l'irradiation, et en particulier les irradiations ioniques.

Un des dommages étudiés est la précipitation de la phase α' , la cause de fragilisation des aciers sous irradiation neutronique [10]. Néanmoins, jusqu'à très récemment [2] la présence de cette phase dans les aciers ODS n'avait pas été reportée dans la littérature après irradiation ionique.

Le premier objectif de ce travail de thèse était donc, en premier lieu, de pouvoir détecter expérimentalement des clusters enrichis en Cr (phase α') au sein d'aciers ODS irradiés pour différentes conditions d'irradiation ionique (flux, dose, température). Ensuite, le second objectif était de comparer les caractéristiques des précipités α' observés pour les irradiations ioniques et les irradiations neutroniques, dans des conditions similaires.

En particulier se posait la question de l'impact des conditions d'irradiation ionique sur cette précipitation de la phase α' , en fonction de paramètres variés, comme la dose, le flux (dose rate), la présence d'interstitiels injectés, la température, l'énergie des ions, et le type d'ion

implanté. Un autre point était de vérifier le comportement de la phase α' pour des taux de dommage importants sous irradiation ionique, et en particulier sa dissolution balistique à forte dose préalablement observée lors d'irradiations neutroniques. Un dernier point concerne les effets de la microstructure du matériau sur la formation de cette phase α' , et en particulier de connaître le rôle des nano-oxydes sur l'apparition de ces précipités riches en chrome.

Le chapitre suivant présente les matériaux étudiés, à savoir deux nuances d'aciers ODS MA957 et UP52, et l'acier UP50 (sans nano-oxydes), ainsi que les techniques expérimentales utilisées (irradiation ionique, microscopie électronique en transmission, sonde atomique tomographique). Les résultats et discussions sont présentés dans le chapitre 3.

Chapitre II – Matériaux et techniques expérimentales

Table des matières

II.1. Matériaux	47
II.1.A. Procédé d'élaboration de l'acier ODS MA957.....	47
II.1.B. Procédure d'élaboration de l'acier ODS UP52.....	48
II.1.C. Préparation des échantillons.....	49
II.1.C.i. Préparation des lames minces de MET pour les irradiations aux ions	50
II.1.C.ii. Préparation des lames minces de MET en coupe transverse par FIB.....	51
II.1.C.iii. Préparation des pointes de SAT par FIB	52
II.2. Irradiations.....	53
II.2.A. Présentation des dispositifs d'irradiation ionique.....	53
II.2.A.i. Plateforme d'irradiation JANNuS-Saclay	53
II.2.A.ii. Plateforme d'irradiation JANNuS-Orsay	54
II.2.B. Logiciels de simulation de dommages SRIM2008 et IRADINA	55
II.2.C. Irradiations ioniques <i>ex situ</i>	57
II.2.C.i. Principe d'irradiation et paramètres.....	57
II.2.C.ii. Choix des conditions d'irradiations ioniques	59
II.2.D. Irradiations ioniques <i>in situ</i> dans le MET.....	64
II.2.D.i. Principe de l'irradiation <i>in situ</i>	64
II.2.D.ii. Choix des conditions	64
II.2.E. Irradiations neutroniques.....	66
II.3. Techniques de caractérisation.....	67
II.3.A. Microscopie Électronique en Transmission.....	67
II.3.A.i. Principe.....	67
II.3.A.ii. Cinétique d'interaction électrons-matière	70
II.3.A.iii. Obtention du contraste.....	71
II.3.A.iv. Méthodes de MET conventionnelle (BF, DF).....	73
II.3.A.v. Analyses chimiques par EFTEM et EDX.....	73
II.3.A.vi. Choix du MET	78
II.3.A.vii. Analyses des données MET.....	79
II.3.B. Sonde Atomique Tomographique	80

Dans ce chapitre sont détaillés les matériaux et techniques expérimentales utilisés au cours de ma thèse. Dans une première partie, la procédure d'élaboration des deux aciers étudiés est présentée, ainsi que les procédures utilisées pour préparer les échantillons (lames minces et pointes) pour les caractérisations par Microscopie Électronique en Transmission (MET) et Sonde Atomique Tomographique (SAT). La seconde partie rassemble les différentes informations relatives aux irradiations ioniques (dispositif instrumental, choix des paramètres, conditions utilisées) et irradiations neutroniques. Les techniques de caractérisation sont présentées dans la dernière partie.

II.1. Matériaux

Notre étude est basée sur l'étude de deux aciers Fe-14wt%Cr renforcés par dispersion d'oxydes, le MA957 et l'UP52, qui ont été élaborés avant ce travail de thèse. Le procédé de fabrication des aciers ODS MA957 et UP52 est détaillé dans cette partie, ainsi que la préparation des lames de chaque alliage afin de les caractériser avant et après irradiation.

II.1.A. Procédé d'élaboration de l'acier ODS MA957

L'ODS MA957 est un acier commercial développé par l'entreprise INCO (International Nickel Company) [130] pour les réacteurs à métaux liquides. Cet alliage ferritique est renforcé dans ce cas par une dispersion d'oxydes enrichis en titane et yttrium apportant à l'acier une meilleure résistance mécanique à haute température [7,8]. Cet acier ODS MA957 est constitué d'une matrice de fer, chrome, titane et molybdène principalement, au sein de laquelle sont dispersés des nano-oxydes d'yttrium et de titane. La composition chimique de cet acier est présentée dans le chapitre 3, paragraphe III.1.A.

Peu d'information sur les conditions d'élaboration, soumis à un brevet, sont disponibles dans la littérature. L'élaboration de cet acier semble divisée en quatre étapes [131]: le broyage des poudres, le gainage, la consolidation du matériau et la mise en forme finale.

Tout d'abord, une poudre atomisée d'un métal pré-alliée composée essentiellement de fer, chrome, titane et molybdène est co-broyée avec une poudre d'yttria (Y_2O_3) dans un attriteur sous atmosphère d'argon pour une durée comprise entre 20 et 40 h dans le but d'éviter la formation d'oxydes ou nitrures. Cette technique est appelée la mécano-synthèse (Mechanical Alloying, MA) et elle assure une distribution homogène des différents éléments du matériau sur une échelle très fine. Les poudres de l'acier sont consolidées à chaud par extrusion à 1100°C avec un rapport de réduction entre 15 et 30. La barre est ensuite recuite à 1000°C pendant 30

min. La dernière étape est de mettre le matériau en forme par laminage à chaud à une température entre 815°C et 1205°C. Suite aux différents procédés d'élaboration, notamment la consolidation à chaud, la barre d'acier ODS a une microstructure anisotrope avec des grains allongés dans la direction d'extrusion et de laminage.

La Figure 21 présente des images de microscopie électronique en transmission conventionnelle (MET) prises à différents grossissements sur un acier ODS MA957. Les deux images de MET de gauche, prises en conditions de champ clair, montrent différents grains de la matrice de FeCr d'une taille moyenne de 0,6 microns, et l'image de droite montre la présence de nano-oxydes (visibles en blanc).

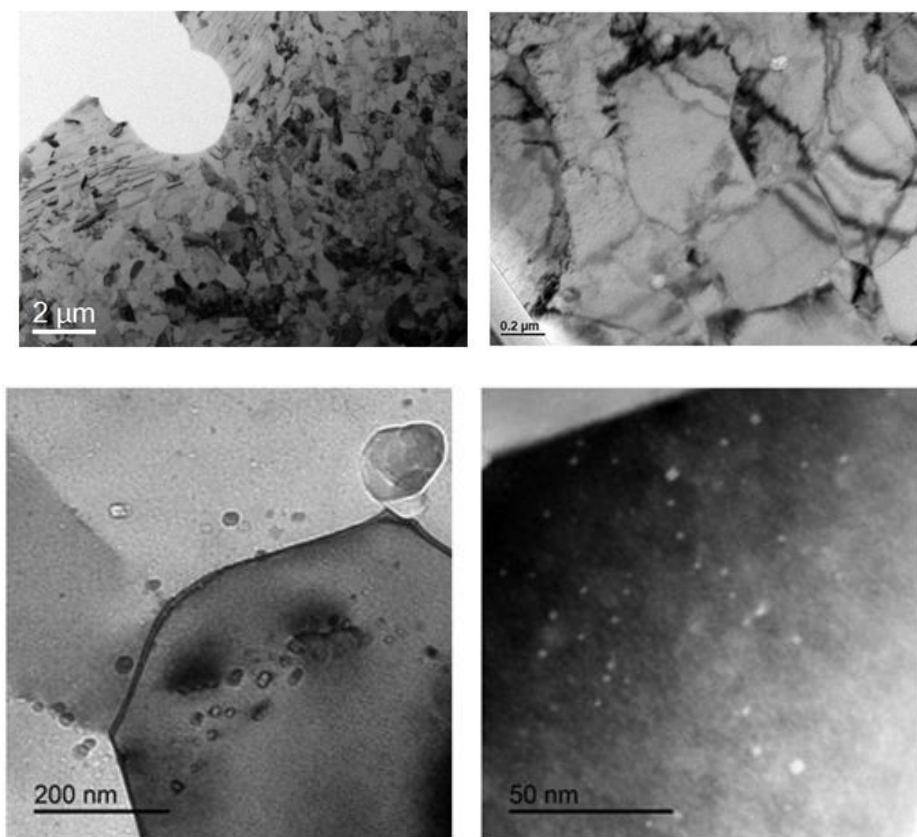


Figure 21 : Images MET de la microstructure de l'acier ODS MA957, prises à différents grossissements

II.1.B. Procédure d'élaboration de l'acier ODS UP52

Un autre matériau étudié dans cette thèse est l'acier ODS UP52 élaboré au CEA [132]. Cet acier ODS UP52 est constitué d'une matrice de fer, chrome, tungstène principalement, au sein de laquelle sont dispersés des nano-oxydes d'yttrium et titane. La composition chimique de cet acier est présentée dans le chapitre 3, paragraphe III.1.A. La différence notable de composition chimique avec l'acier ODS MA957 est le renforcement de la matrice ferritique par du tungstène

et non plus du molybdène pour augmenter les propriétés en fluage, la présence de silicium, une plus faible teneur en Ti, et une plus forte teneur en Mn.

L'acier UP52 a été élaboré en co-broyant une poudre pré-alliée de Fe-14Cr-1W atomisée par Aubert & Duval avec des poudres de YFe_3 , Fe_2O_3 , Fe_2Ti dans un attriteur Union Process (type ISD) au CEA Saclay (SRMA/LTMEX). 1,2 kg de poudres ont été broyées avec 12 kg de billes en acier 440C de 8 mm de diamètre [7] pendant 10 heures sous une atmosphère d'argon avec une vitesse de 400 tr/min. La poudre obtenue a ensuite été mise dans une gaine en acier doux puis dégazée pendant 2 heures à 400°C et filée à 1100°C dans une presse de 575 tonnes. Un recuit à 1050°C pendant 1 heure termine le processus d'élaboration. Tout comme le MA957, l'acier UP52 présente une forte anisotropie dans la direction d'extrusion.

La Figure 22 présente des images de microscopie électronique en transmission conventionnelle prises à différents grossissements sur un acier ODS MA957. L'image de gauche, prise en conditions de champ clair, montre différents grains de la matrice de FeCr d'une taille moyenne de 0,6 microns, et l'image de droite montre la présence de nano-oxydes (visibles en blanc).

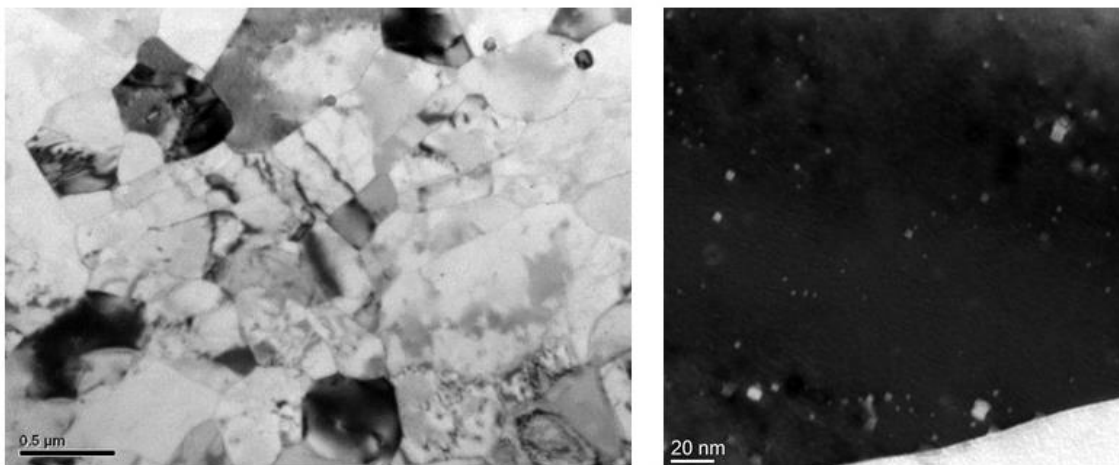


Figure 22 : Images MET de la microstructure de l'acier ODS UP52, montrant différents grains et les nano-oxydes.

II.1.C. Préparation des échantillons

Afin de caractériser ces matériaux par MET et SAT avant et après irradiation, une préparation des échantillons est nécessaire. Des lames minces standards de MET de diamètre 3 mm ont été préparées. C'est sous cette forme que les matériaux ont été irradiés. Les échantillons observés en MET et en SAT ont été prélevés par FIB (Focused Ion Beam) sur les lames minces MET à réception et après irradiation aux ions. Les techniques de préparation de ces lames minces et pointes sont présentées dans les deux prochaines parties.

II.1.C.i. Préparation des lames minces de MET pour les irradiations aux ions

Les lames minces de MET perpendiculairement à la direction d'extrusion des deux aciers ODS ont été préparées en deux étapes : polissage mécanique et polissage électrolytique. La Figure 23 résume cette préparation.

Des lamelles d'épaisseur 350 μm sont découpées des barres de chaque acier MA957 et UP52 avec une tronçonneuse ACCUTOM-10/-100. Chaque lamelle est ensuite polie mécaniquement en utilisant la polisseuse avec différents papiers en carbure de silicium (SiC). La première étape est d'amincir l'échantillon avec un papier SiC de 1200 pour un pré polissage de la première face sous eau. Ensuite, la lamelle est placée dans un b cher rempli d'éthanol dans un bac à ultrasons afin d'éliminer toute trace du papier utilisé, cette étape sera répétée après chaque changement de type de papier. Afin de continuer jusqu'à l'épaisseur voulue et qui est de 200 μm , le pré polissage de la même face sous eau est réalisé avec un papier SiC de 2400. Ayant l'épaisseur demand e, la même face est polie avec un papier 4000 dans le but d'avoir un polissage miroir. La dernière étape est de passer cette face sur un drap de polissage, un feutre de 1 μm en ajoutant une solution diamantée permettant d'éliminer toutes les rayures et déformations pour avoir une finition de surface parfaite nécessaire à la vérification. Les mêmes étapes sont faites pour la deuxième face de l'échantillon pour arriver à une épaisseur d'environ 100 μm .

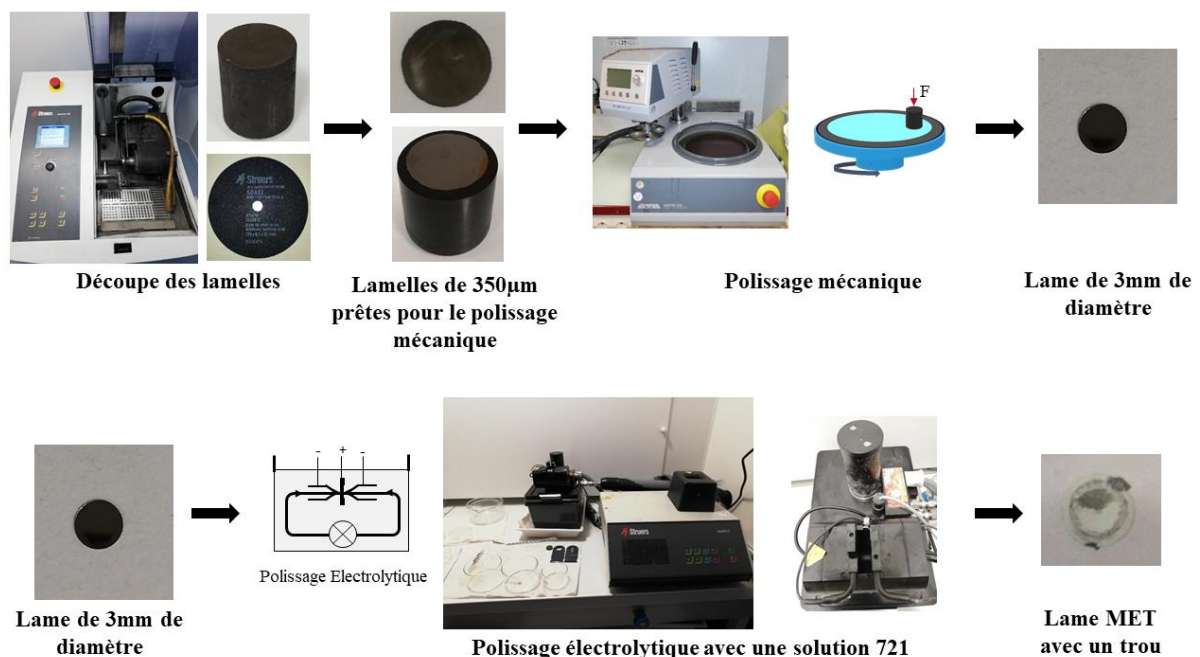


Figure 23 : Schéma montrant les différentes étapes de préparation des lames observables par MET

Ayant poli la lamelle mécaniquement jusqu'à une épaisseur de 100 μm , des disques de diamètre de 3 mm sont découpées pour être électro-polies à l'aide du Tenupol-5. Le principe de ce type de polissage est d'enlever des couches fines de matière de la surface de la lame polie mécaniquement. En effet, le métal de l'anode dissous passe dans la solution pour former un sel soluble du métal lors de l'électropolissage sans générer de contraintes sur l'échantillon. Tous les défauts et les impuretés présentes dans ces couches fines sont éliminés en même temps ainsi que les constituants de cet acier inoxydable qui subissent une réaction simultanément entraînant une surface plane. Par conséquent, la surface de la lame brillante, pure et lisse présente les caractéristiques optimales pour des observations par MET. L'électrolyte utilisé pour ce polissage est nommée 721 qui représente 70% d'éthanol, 20% d'éther et 10% d'acide perchlorique. Les aciers ODS étudiés dans cette thèse sont électropolisés à température ambiante sous une tension de 14-15 V. Le flux du jet de l'électrolyte est choisi d'une façon à avoir les jets des deux côtés qui se croisent. La détection de la lumière est en mode automatique afin de percer l'échantillon pour avoir des zones minces autour du trou. Avoir un trou entouré par des zones minces est privilégié pour la caractérisation avant et après irradiation. Le rinçage de ces lames est très important et doit être effectué simultanément pour couper la réaction entre les constituants de la lame et l'électrolyte. La lame retirée du Tenupol est rincée trois fois dans trois béchers d'éthanol pour être séchée à la fin par un papier filtre dans le but d'éliminer tout résidu d'électrolyte.

II.1.C.ii.Préparation des lames minces de MET en coupe transverse par FIB

En vue de caractériser les aciers ODS avant et après irradiation par Microscopie Electronique à Transmission en énergie filtrée (EFTEM, cette technique de caractérisation sera expliquée par la suite dans la section II.3.A.v), des lames très minces d'épaisseur comprise entre 20 et 40 nm sont préparées par faisceaux d'ions focalisés (FIB, Focused Ion Beam). Certaines lames ont été préparées à l'IEMN (CNRS et Université de Lille) par David Troadec. La majorité des lames minces de MET de cette thèse ont été préparées au FIB Dual Beam helios nanolab au SRMA CEA Saclay (Figure 5a). Cet instrument apporte, grâce à la présence des deux faisceaux d'ions et d'électrons s'interceptant à 52°, des capacités complémentaires d'imagerie et de faisceau. En contrôlant soigneusement l'énergie et l'intensité du faisceau d'ions Ga, il est possible d'effectuer un nano-usinage très précis pour produire des composants minuscules ou pour éliminer des matériaux indésirables. Les lames minces préparées par FIB des aciers ODS de notre étude sont préparées en déposant une couche épaisse de platine par le faisceau d'électrons sous une tension de 5 KV puis par le faisceau d'ions sous une tension de 30 KV, afin de protéger la surface de

l'échantillon de l'irradiation par les ions Ga du FIB. Après le dépôt du platine, un mur de dimension à choisir selon le besoin (typiquement de l'ordre de $20 \times 4 \times 1,5 \mu\text{m}^3$) est découpé par l'intermédiaire du faisceau d'ions à 52° et sous une tension de 30 KV. Ce mur est ensuite collé sur une grille de cuivre (ou de molybdène si recuit thermique ultérieur) en utilisant l'omniprobe en position M de la grille. La dernière étape est de l'amincir jusqu'à ce que la lame soit transparente à 5 kV, ce qui permet d'obtenir une épaisseur de lame mince adéquate pour les observations ultérieures par EFTEM (cf. section II.3.A.v), généralement entre 20 et 40 nm d'épaisseur). Le nettoyage de la lame est effectué sous une tension de 5 KV avec le faisceau ionique à un angle de 47° . Les images (a) et (b) de la Figure 24 montrent le résultat obtenu : plusieurs fenêtres transparentes aux électrons, qui sont prêtes à l'observation par MET et EFTEM.

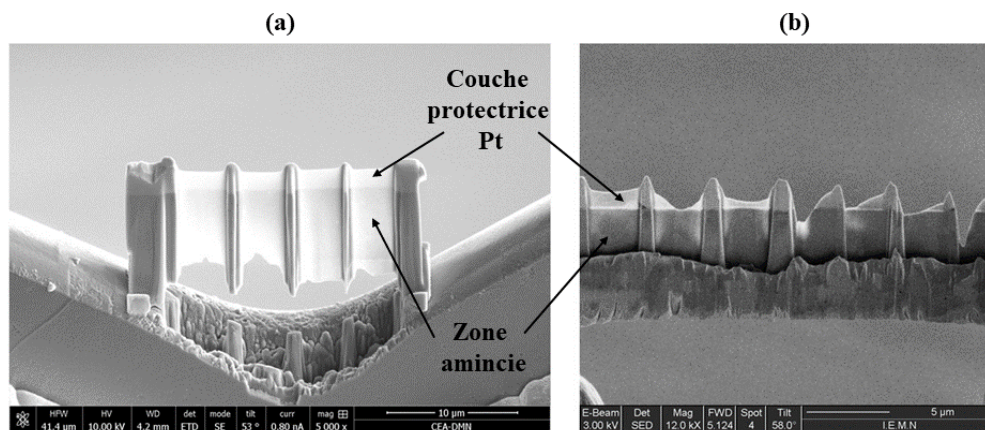


Figure 24 : (a) lame mince en coupe transversale que j'ai préparée par FIB au SRMA Saclay (b) lame préparée par FIB à l'IEMN par David Traodéc, CNRS et Université de Lille

II.1.C.iii. Préparation des pointes de SAT par FIB

La préparation des pointes de Sonde Atomique Tomographique (SAT) par FIB diffère de la préparation des lames minces de MET décrite précédemment. La première étape est de déposer une couche fine de platine par faisceau électronique et ionique. Ensuite, une poutre est découpée à un angle de 30° (Figure 25(a)). Une fois la poutre prête, son extrémité est collée sur une pré-pointe en silicium placée sur un micro-coupon. L'étape suivante est de découper la partie de la poutre attachée à la pré-pointe du reste de la poutre. Ces deux étapes sont répétées jusqu'à l'épuisement. Une rotation de 180° est appliquée afin de coller de l'autre côté de la pointe sur le plot en silicium. La dernière étape est l'affinage de la pointe et cela est fait en cercles concentriques de différents diamètres externes et internes jusqu'à retirer tout le platine et avoir la distance sous le platine demandée pour l'étude (Figure 25 (b)).

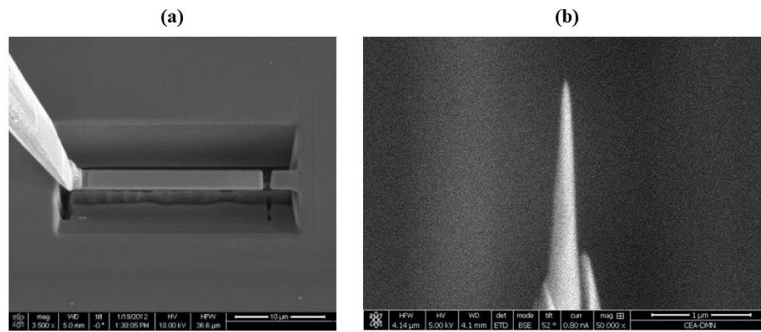


Figure 25 : Image (a) de la découpe de la poutre et (b) d'une pointe SAT préparée par FIB

II.2. Irradiations

Les matériaux préparés sous forme de disques massifs de 3 mm de diamètre ou de lames minces de MET préparées comme expliqué dans la partie précédente ont été irradiés avec des ions lourds, sur les deux plateformes JANNuS Saclay et Orsay. Trois campagnes d'irradiations *ex situ* ont été réalisées à JANNuS-Saclay, une irradiation *ex situ* à JANNuS-Orsay ainsi que deux irradiations *in situ*, soit un total de six campagnes d'irradiation. Ces irradiations ioniques et les dispositifs utilisés sont détaillés dans les paragraphes suivants. Le dernier paragraphe de cette deuxième section regroupe les conditions d'irradiation neutronique d'aciers ODS MA957 réalisée à Phénix à une température de 412°C et une dose de 50 dpa il y a quelques années [90].

II.2.A. Présentation des dispositifs d'irradiation ionique

II.2.A.i. Plateforme d'irradiation JANNuS-Saclay

La plateforme JANNuS-Saclay située au CEA Paris-Saclay (Figure 26) comprend trois accélérateurs électrostatiques : Epiméthée, Japet et Pandore. Ces trois accélérateurs sont connectés ensemble à une chambre sous vide permettant de réaliser des irradiations ioniques mono faisceau, double faisceau et triple faisceaux. Deux autres chambres sont liées à Epiméthée et Pandore pour irradier par mono-faisceaux d'ions, et pour l'analyse par faisceaux d'ions. Dans cette thèse, les irradiations ioniques ont été réalisées avec les accélérateurs Epiméthée et Japet en mono-faisceaux.

Epiméthée est un accélérateur ionique 3 MV de type 3-UH-2 Pelletron équipé d'une source ECR (*Electron Cyclotron Resonance*, usage de la résonance cyclotronique des électrons pour chauffer le plasma). Grâce à cette source, des faisceaux avec une large gamme d'ions et d'énergies sont disponibles avec de forts flux, causant des dommages importants aux matériaux irradiés. La source ECR produit des états de charge élevée d'une variété d'ions et qui, combinée avec le potentiel d'accélération des 3 MV, peut engendrer des faisceaux d'ions à d'énergies

élevées arrivant à 36 MeV. De plus, cette source est munie de quatre bouteilles contenant les gaz O₂, He, Ar, Xe, CH₄ ainsi que deux cartouches de composés organométalliques volatiles pour produire les ions Fe et W.

Japet est un accélérateur ionique 2 MV de type 6SDH-2 Pelletron équipé d'une source SNICS-II ionique externe qui transmet des ions électronégatifs comme Cl, I, C, Si, Cu, Au, Ag, Ni. Ce système est capable de produire des ions à des énergies de 0,5 à 12 MeV. Plus l'état de charge de l'ion augmente, plus l'énergie de l'ion maximale atteinte augmente. Les rendements de cette source pour les ions Au est excellente. Pour les cathodes de Ni, Ti, Zr, les flux atteints avec les faisceaux d'ions sont satisfaisants jusqu'à 14 MeV, 10 MeV et 12 MeV respectivement.

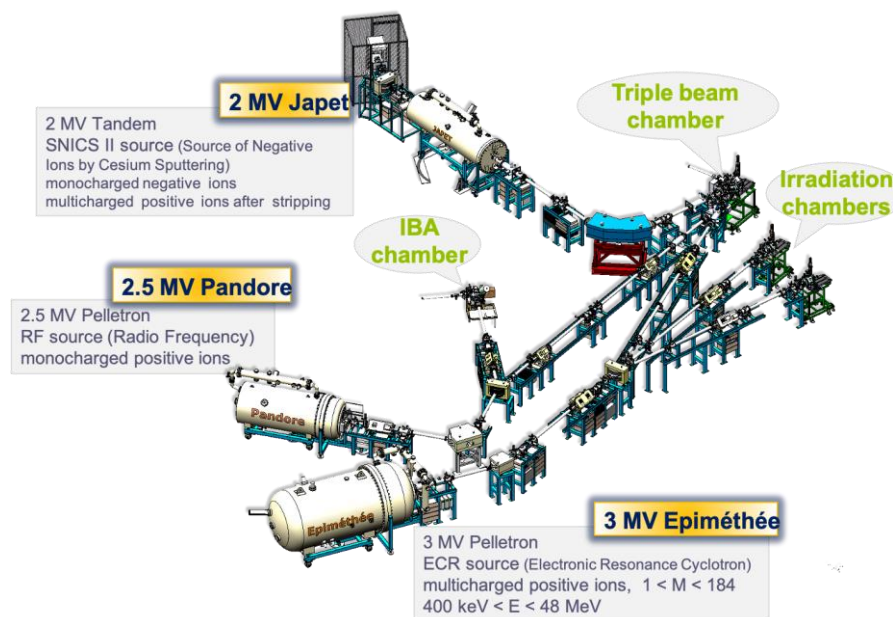


Figure 26 : Schéma de la plateforme JANNuS-Saclay [133]

II.2.A.ii. Plateforme d'irradiation JANNuS-Orsay

La plateforme JANNuS-Orsay située à JANNuS-SCALP, IJCLab (Figure 27) comprend deux accélérateurs ioniques 190 kV IRMA et 2 MV ARAMIS et diverses lignes de faisceaux, dont deux qui peuvent être couplées à un microscope électronique à transmission (MET) de marque FEI Tecnai G², permettant d'observer *in situ* l'évolution de la microstructure d'un matériau soumis à une irradiation par un ou deux faisceaux d'ions simultanément. Les autres lignes de faisceaux sont dédiées aux irradiations *ex situ* et aux analyses de matériaux par faisceaux d'ions. Par conséquent, les différentes opérations possibles sont : (i) des irradiations aux ions *ex situ* avec IRMA ou ARAMIS, (ii) des analyses par faisceaux d'ions avec ARAMIS, (iii) des analyses par faisceaux d'ions (RBS-C) avec ARAMIS, *in situ* lors d'une implantation ionique

avec IRMA, (iv) des irradiations *in situ* dans le MET avec un ou deux faisceaux d'ions, en couplant IRMA et le MET, ou ARAMIS et le MET, ou ARAMIS, IRMA et le MET.

Dans cette thèse, les irradiations ioniques *ex situ* et *in situ* dans le MET ont été réalisées à JANNuS-Orsay avec l'accélérateur ARAMIS.

ARAMIS est un accélérateur ionique de 2 MV développé au laboratoire à la fin des années 80. Il possède deux modes de fonctionnement grâce aux deux sources d'ions : mode Tandem et mode Van de Graaff. Pour nos irradiations avec des ions lourds, le mode Tandem est utilisé. Dans la partie injection de l'appareil, une source d'ions négatifs à pulvérisation permet d'obtenir de forts courants d'ions négatifs. Ces ions sont accélérés lors de leur injection dans l'accélérateur. Arrivant à la partie centrale de l'accélérateur appelée le terminal, les ions entrent en collision avec un gaz d'azote dans le tube éplucheur pour être épluchés de leur charge négative. Ensuite, ces ions de charge positive sont accélérés de nouveau vers la sortie de l'accélérateur ce qui permet également d'atteindre de plus hautes énergies. Dans ce mode, plus de 35 éléments peuvent être produits et accélérés pour aboutir à des énergies comprises entre 400 KeV et 11 MeV. Les flux obtenus par cet accélérateur dépendent de l'énergie et du type de l'ion, et sont compris entre $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ et $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$.

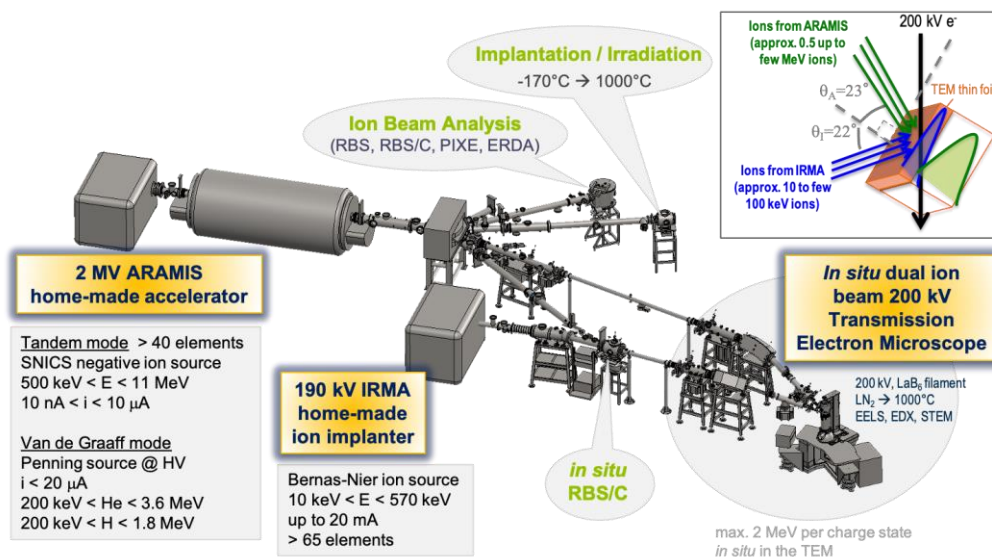


Figure 27 : Schéma de la plateforme JANNuS-Orsay [134]

II.2.B. Logiciels de simulation de dommages SRIM2008 et IRADINA

Connaissant les valeurs des fluences et flux mesurés expérimentalement (tels que décrits dans la partie suivante), la concentration d'ions injectés, les doses (en dpa), et les taux de dommages (en dpa.s⁻¹) sont calculés par l'intermédiaire des logiciels SRIM ou IRADINA.

SRIM

SRIM (Stopping Range of Ions in Matter) [135] est un ensemble de logiciels qui calcule plusieurs aspects concernant le transport des ions dans la matière. L'application qui nous intéresse est le calcul du déplacement d'atomes causé par les ions injectés dans la matière. Deux types de calcul de dommages peuvent être effectués avec ce logiciel : Full Cascades (FC) et Quick Cascades (QC). Dans ces deux modes, la trajectoire des ions incidents qui entrent en collisions avec les atomes de la cible est prise en compte jusqu'à ce que l'énergie cinétique soit inférieure à l'énergie d'arrêt. En mode QC, seules les trajectoires de l'ion sont suivies. Par conséquent, le dommage résultant de chaque collision est sous-estimé. En outre, pour chaque mode, le nombre de déplacements atomiques le long de la trajectoire de l'ion est obtenu, et permet de déduire le nombre local de déplacements par atome (dpa).

Le taux de dommages causé par l'irradiation (dpa/s) est calculé par la formule suivante :

$$R_D = \frac{\varphi \times R_{DS} \times 10^8}{N}$$

Avec φ (ions.cm⁻².s⁻¹) le flux d'irradiation utilisé expérimentalement, N (at.cm⁻³) la densité atomique du matériau irradié, et R_{DS} (disp.ion⁻¹.Å⁻¹) le nombre de lacunes totales créées calculé par SRIM.

La dose exprimée en dpa est estimée par : $D = R_D \times t$ avec t la durée de l'irradiation (en secondes), et R_D le taux de dommages (dpa/s) calculé comme indiqué ci-dessus.

Le taux d'ions injectés R_C (appm.s⁻¹) est estimé par :

$$R_C = \frac{\varphi \times R_{CS} \times 10^6}{N}$$

Avec R_{CS} (at.cm⁻³/at.cm⁻³) le nombre d'ions injectés calculé par SRIM pour l'ion choisi, et N (at.cm⁻³) la densité atomique du matériau irradié.

La concentration C (appm) est calculée par : $C = R_C \times t$. Dans le cadre de cette thèse, les calculs de dommages ont été effectués en considérant un matériau composé uniquement de fer avec une énergie de déplacement de 40 eV en mode QC. En effet, le mode QC est proche des calculs effectués pour estimer les dommages des matériaux en réacteurs.

IRADINA

Un autre logiciel nommé IRADINA [136] a été développé en prenant en compte les développements numériques récents des interactions ion – ion. Ce logiciel présente plusieurs avantages : il est facile à utiliser et il procure des résultats très rapidement. En effet, IRADINA se base sur le formalisme originaire du code Corteo [137] dans lequel sont utilisées les tables de pouvoir d'arrêt en échelle logarithmique pour calculer les diffusions des ions. Les modes de calcul utilisés dans ce logiciel sont identiques à ceux de SRIM QC (Quick Cascades) et FC. Dans le mode QC, deux étapes sont appliquées. En premier lieu, il faut transformer l'énergie cinétique T de l'atome accéléré en énergie de dommage E . Cette énergie correspond à une partie de l'énergie cinétique T dans les collisions balistiques, en d'autres termes, c'est la partie qui n'est pas perdue aux électrons lors des collisions élastiques [136]. Cette étape est réalisée en utilisant les formules de Linhard [138]. En second lieu, l'énergie de dommage doit être convertie à une production de dommage et cela par l'intermédiaire de la formule Norgett-Robinson-Torrens nommée anciennement Kinchin-Pease [15]. Dans le cadre de cette thèse, les calculs de dommage ont été effectués en considérant un matériau composé uniquement de fer avec une énergie de déplacement de 40 eV en mode QC. En effet, le mode QC est proche des calculs effectués en neutronique pour estimer les dommages des matériaux en réacteurs mais les alliages sont déconseillés pour ce type de calcul [136].

II.2.C. Irradiations ioniques *ex situ*

Quatre campagnes d'irradiations ioniques ont été réalisées *ex situ* : trois irradiations *ex situ* à JANNuS-Saclay en utilisant les accélérateurs Epiméthée et Japet, et une irradiation *ex situ* à JANNuS-Orsay avec l'accélérateur ARAMIS.

II.2.C.i. Principe d'irradiation et paramètres

Irradiation ex situ à JANNuS-Saclay

Les échantillons préparés sous forme de lames minces standards de MET, d'un diamètre de 3 mm, sont placés dans un porte-échantillon en acier inoxydable, qui peut contenir 19 lames (Figure 28). Ce dernier est placé dans une chambre sous vide et relié à quatre thermocouples pour un bon contrôle de température : trois des thermocouples sont en contact direct avec des échantillons et un autre est relié à la platine chauffante. Un système de chauffage permet d'irradier jusqu'à une température de 800°C (400°C dans notre cas). La température de la surface de l'échantillon est surveillée avec une caméra thermique en 2D. Sur le haut de la

chambre, un système pneumatique est mis en place dans le but de tenir les sept cages de Faraday pour contrôler le courant. Ce courant est mesuré grâce à ces cages pendant 42 secondes toutes les 10 minutes. Les courants, le nombre de particules incidentes et les doses accumulées sont surveillés régulièrement tout au long de l'irradiation. Un masque est utilisé pour chaque irradiation dans le but d'avoir plusieurs doses pour un même flux des ions. Ce flux est obtenu par l'intermédiaire de l'intégration du courant. A noter que chaque ligne de faisceau est équipée d'un dégradeur d'énergie pouvant assurer ainsi une irradiation presque homogène en profondeur (non utilisé dans cette étude).



Figure 28 : Porte-échantillon de 19 lames – chaque disque au centre a un diamètre de 3 mm

Pour l'irradiation ionique avec Epiméthée, les échantillons irradiés sont placés dans une des deux chambres liées à cet accélérateur et sont irradiées à un angle incident nul avec la normale. A contrario, pour les échantillons irradiés avec des ions délivrés par Japet, l'irradiation est faite dans la chambre triple faisceau qui est couplée à une ligne de faisceau provenant de chaque accélérateur. Ces lignes de faisceaux sont équipées par un dispositif de balayage pour assurer une distribution homogène du faisceau sur une zone de 2 cm de diamètre sur la surface de l'échantillon. Contrairement aux irradiations avec Epiméthée pour lequel l'angle est égal à 0° , l'angle d'irradiation pour Japet est de 15° avec la normale.

Irradiation ex situ à JANNuS-Orsay

Les échantillons sont préparés aussi sous forme de lame MET de 3 mm de diamètre et placés dans un porte-échantillon rectangle pouvant contenir 42 lames (Figure 29). Le porte-échantillon est mis dans une chambre sous vide. La température d'irradiation est contrôlée par deux thermocouples de type K attachés directement au porte-échantillon. Un système de chauffage permet d'irradier à une température de 1000°C . Ce système est isolé de la chambre d'irradiation électriquement. Comme mentionné dans le paragraphe précédent, le flux

d'irradiation est calculé par l'intégration du courant. La mesure du courant est réalisée par l'intermédiaire d'une cage de Faraday. L'homogénéité du faisceau d'ions est atteinte par un dispositif de balayage des faisceaux d'ions.

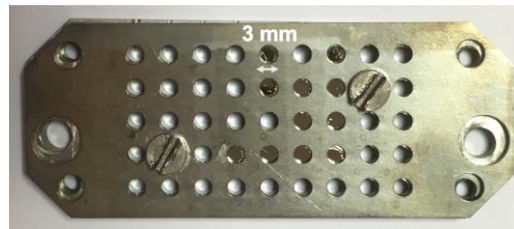


Figure 29 : Porte-échantillon utilisé à JANNuS-Orsay pour irradier ex situ des lames minces de MET

II.2.C.ii. Choix des conditions d'irradiations ioniques

La première campagne d'irradiation a été réalisée avec l'accélérateur Epiméthée à JANNuS-Saclay. 19 lames minces de MET de 3 mm de diamètre des deux aciers ODS MA957 et UP52 ont été placées dans le porte-échantillon comme le montre la Figure 28, pour être irradiées avec des ions Fe^{5+} d'énergie 12,5 MeV à une température de 400°C. Le flux d'implantation était de $7,27 \times 10^{11}$ ions. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ pour une durée totale de 1560 minutes. Afin d'obtenir des échantillons irradiés à différentes doses au cours de la même expérience mais sans recuire les échantillons déjà irradiés, un masque cachant une partie des échantillons a été retiré progressivement au cours de l'irradiation. Durant une première phase, seules 7 lames étaient exposées au faisceau. Après 350 min d'irradiation, le masque a été déplacé pour découvrir 5 échantillons supplémentaires. Après 660 min d'irradiation totale, le masque a été retiré pour exposer l'ensemble du porte-objet (19 lames) à l'irradiation. Ainsi, un premier jeu d'échantillons a été recuit pendant 660 minutes puis irradié 900 min. La dose est estimée à partir du profil tracé par IRADINA (Figure 30) à 4,5 dpa en surface et 36 dpa au pic. Les taux de dommage pour cette première dose sont estimés à $8,8 \times 10^{-5}$ dpa/s en surface et $6,7 \times 10^{-4}$ dpa/s au pic. Un second jeu d'échantillons a été recuit 350 min à 400°C puis irradié 1210 min. La dose est estimée à 6 dpa en surface et 49 dpa au pic, les taux de dommages à la surface étant estimés à $8,8 \times 10^{-5}$ dpa/s (pour rappel, la moyenne du taux de dommage à la surface est calculée pour les premiers 200 nm de la surface) et $6,7 \times 10^{-4}$ dpa/s au pic. Les autres échantillons ont été irradiés pendant 1560 min soit une dose de 8 dpa en surface et 68 dpa au pic. Les taux de dommages sont estimés à $9,4 \times 10^{-5}$ dpa/s en surface et $7,3 \times 10^{-4}$ dpa/s au pic.

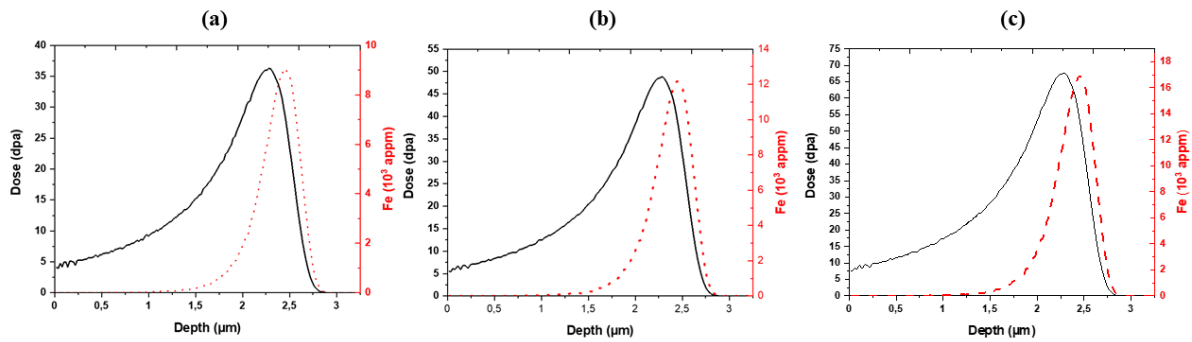


Figure 30 : Profils d'implantation calculés par IRADINA pour l'irradiation avec des ions Fe d'énergie 12,5 MeV réalisée à JANNuS-Saclay, pour une dose (au pic d'implantation) de (a) 36 dpa, (b) 49 dpa, et (c) 68 dpa.

La deuxième campagne d'irradiation a été réalisée avec l'accélérateur Japet à JANNuS-Saclay. De même, 19 lames d'aciers ODS MA957 et UP52, ainsi qu'un acier non ODS dénommé UP50 (même composition de l'UP52 mais sans nano-renforts) ont été positionnés dans le porte-échantillon. Ces lames ont été irradiées avec des ions Ni^{5+} d'énergie 6 MeV à une température de 400°C, avec un angle incident des ions de 15° pour quatre fluences. Le flux d'irradiation est de $4,41 \times 10^{11}$ ions.cm⁻².s⁻¹. Pour une durée d'irradiation de 80,8 min la première dose est estimée à partir du profil tracé par SRIM/IRADINA (Figure 31) à 0,5 dpa en surface et 1,8 dpa au pic. Les taux de dommage pour cette première dose sont estimés à 1×10^{-4} dpa/s en surface et $3,8 \times 10^{-4}$ dpa/s au pic. La deuxième dose est estimée à 1,4 dpa en surface et 5,1 dpa au pic (durée de 220,8min), les taux de dommages à la surface étant estimés à $1,1 \times 10^{-4}$ dpa/s et $3,9 \times 10^{-4}$ dpa/s au pic. La troisième dose obtenue est estimée à 3,4 dpa en surface et 12 dpa au pic après une durée d'irradiation de 507,7 min. Les taux de dommages en surface et au pic sont les mêmes que pour les autres doses. La cinquième dose est estimée à 4,3 dpa en surface et 15,4 dpa au pic après une durée d'irradiation de 639,1 min. Les taux de dommages en surface et au pic sont les mêmes que pour les autres doses.

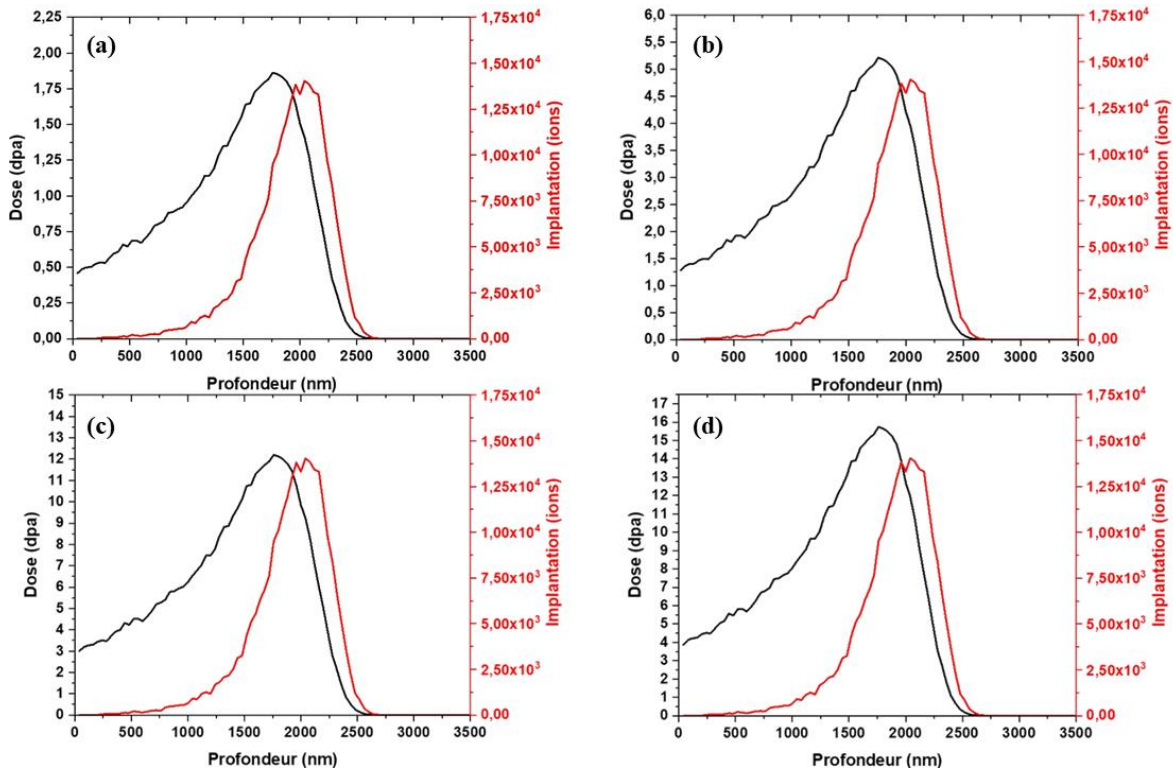


Figure 31 : Les profils d'irradiation calculés par SRIM pour l'irradiation avec des ions Ni d'énergie 6 MeV à une dose égale à (a) 0,5dpa (b) 1,4dpa (c) 3,4dpa (d) 4,3dpa

La troisième campagne d'irradiation a été faite avec Japet à JANNuS-Saclay également. De même, 19 lames d'aciers ODS MA957 et UP52, dont un acier non ODS dénommé UP50 (même composition que l'UP52 sans nano-renforts) ont été mises en place dans le porte-échantillon. Une lame déjà irradiée avec des ions Fe^{5+} d'énergie 12,5 MeV à une dose de 68 dpa a également été ajoutée. Ces lames ont été irradiées avec des ions Au^{5+} d'énergie 12 MeV à une température de 400°C, avec un angle d'incidence des ions de 15°. Le flux d'irradiation était de $9,7 \times 10^{11}$ ions.cm⁻².s⁻¹. Pour une durée d'irradiation de 210 min la première dose est estimée à partir du profil tracé par SRIM (Figure 32) à 1,4 dpa en surface et 2,8 dpa au pic. Les taux de dommage pour cette première dose sont estimés à $1,2 \times 10^{-4}$ dpa/s en surface et $2,2 \times 10^{-4}$ dpa/s au pic. La deuxième dose est estimée à 2,4 dpa en surface et 4,6 dpa au pic pour une durée de 350,2 min, les taux de dommages à la surface étant estimés à $1,2 \times 10^{-4}$ dpa/s et $2,2 \times 10^{-4}$ dpa/s au pic. La troisième dose obtenue après une durée de 485,2 min d'irradiation est estimée à 3,3 dpa en surface et 6,4 dpa. Les taux de dommages sont estimés à $1,2 \times 10^{-4}$ dpa/s en surface et $2,2 \times 10^{-4}$ dpa/s au pic. La quatrième dose est estimée à 4,2 dpa en surface et 8,3 dpa au pic après une durée d'irradiation de 597,2 min. Les taux de dommages en surface et au pic sont les mêmes que pour les autres doses.

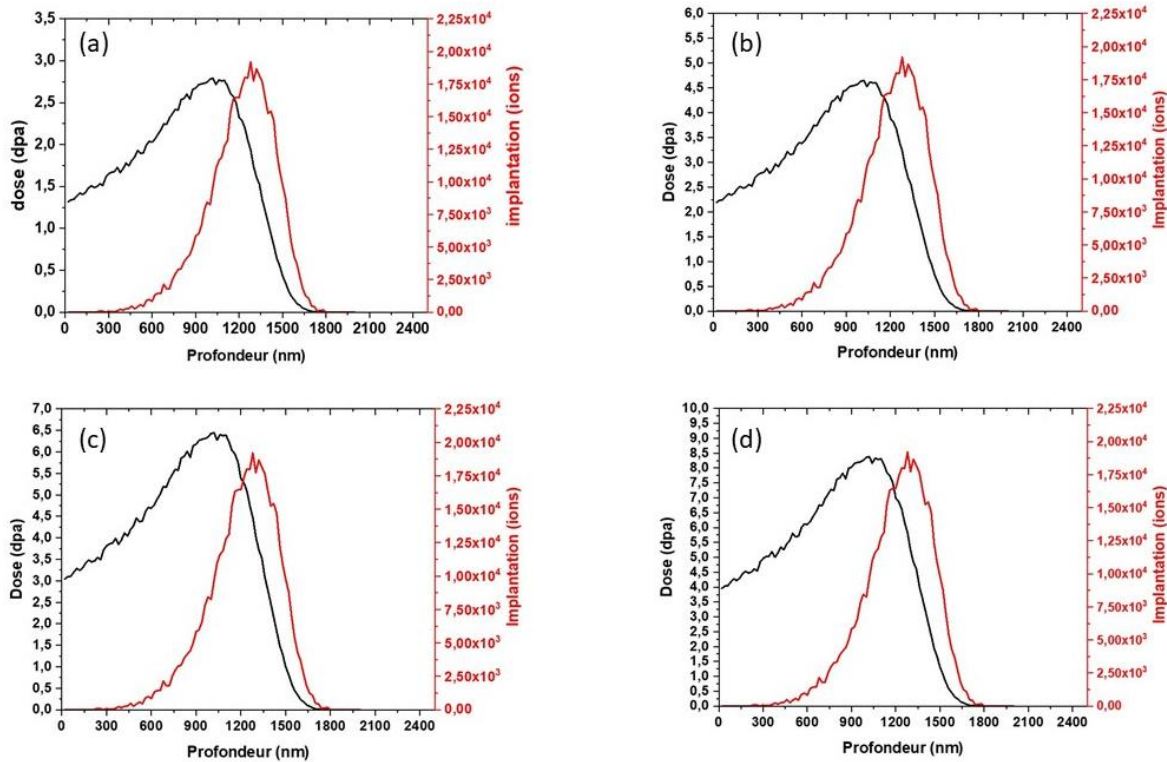


Figure 32 : Profils d'implantation calculés par SRIM pour l'irradiation avec des ions Au d'énergie 12 MeV à une dose de (a) 1,4 dpa (b) 2,4 dpa (c) 3,3 dpa (d) 4,2 dpa.

La quatrième et dernière campagne d'irradiation a été faite avec des ions délivrés par l'accélérateur ARAMIS à JANNuS-Orsay. Sept lames minces de MET de 3 mm de diamètre d'aciers ODS MA957 et UP52 ont été irradiées avec des ions Fe^{2+} d'énergie 5 MeV à une température de 400°C. Le flux d'irradiation est de $9 \times 10^{10} \text{ ions.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Les conditions de cette irradiation ont été choisies de manière à avoir au pic du profil d'implantation tracé par SRIM (Figure 33) le même taux de dommage et la même dose obtenus en surface lors de la première campagne d'irradiation avec des ions Fe^{5+} d'énergie 12,5 MeV, pour comparaison avec un flux différent. La dose est estimée à 1,3 dpa en surface et 4,9 dpa au pic, et les taux de dommages sont estimés à $2,5 \times 10^{-5} \text{ dpa/s}$ en surface et $9 \times 10^{-5} \text{ dpa/s}$ au pic.

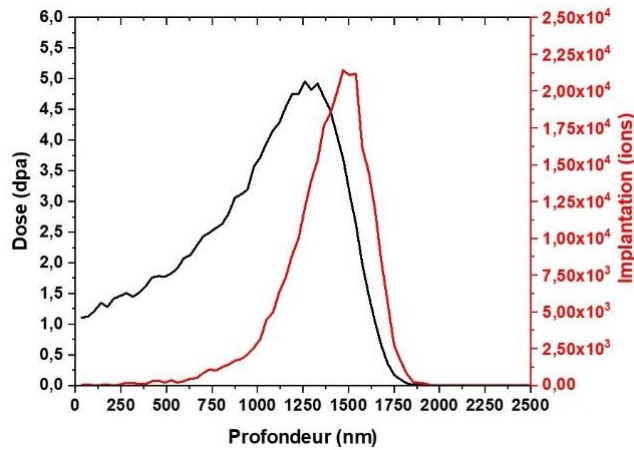


Figure 33 : Profil d'implantation calculé par SRIM pour l'irradiation avec des ions Fe d'énergie 5 MeV à une dose de 5 dpa

Les conditions des quatre campagnes d'irradiations ioniques réalisées *ex situ* sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 3 : Résumé des conditions des différentes irradiations ioniques réalisées *ex situ*

Irradiation	1	2	3	4
Plateforme	JANNuS-Saclay	JANNuS-Saclay	JANNuS-Saclay	JANNuS-Orsay
Accélérateur	Epiméthée	Japet	Japet	Aramis
Ion + Energie	Fe 12,5 MeV	Ni 6 MeV	Au 12 MeV	Fe 5 MeV
Angle	0°	15°	15°	0°
Flux(ion.cm ⁻² .s ⁻¹)	7,3×10 ¹¹	4,4×10 ¹¹	6,2×10 ¹⁰	9×10 ¹⁰
Température (°C)	400	400	400	400
Nombre de doses	3	4	4	1
Dose surface * (dpa)	4,5/ 6/ 8	0,5/ 1,5/ 3,5/ 4,5	1,5/ 2,5/ 3,5/ 4,5	1,3
Taux de dommage surface (dpa/s)	8,8×10 ⁻⁵ / 9,4×10 ⁻⁵	1,1×10 ⁻⁴	1,2×10 ⁻⁴	2,5×10 ⁻⁵
Dose pic (dpa)	36/ 49/ 68	1,8/ 5,1/ 12/ 15,4	2,8/ 4,6/ 6,4/ 8,3	4,9
Taux de dommage pic (dpa/s)	6,7×10 ⁻⁴ / 7,3×10 ⁻⁴	3,9×10 ⁻⁴	2,2×10 ⁻⁴	9×10 ⁻⁵

* Les doses présentées dans ce tableau sont moyennées sur 200 nm à partir de la surface.

II.2.D.Irradiations ioniques *in situ* dans le MET

II.2.D.i. Principe de l'irradiation *in situ*

L'échantillon préparé sous forme de lame mince électropolie ou amincie en coupe transverse par FIB (cf. sections II.1.C.i et II.1.C.ii) est placé dans le porte-échantillon ultra-mince chauffant, spécifique pour les irradiations *in situ*. Ce porte-échantillon introduit dans le MET FEI Tecnai G2 peut être tilté jusqu'à 70° en alpha et 30° en beta et peut supporter une température d'irradiation jusqu'à 1000°C (et 1300°C sans tilt en beta). Les ions sont envoyés de l'accélérateur ARAMIS (dans notre cas) et/ou de l'implanteur ionique IRMA vers l'échantillon présent dans le MET à un angle de 22° en vertical et 45° avec l'horizontal. Le vide est contrôlé par le MET : il est d'environ 10⁻⁵ Pa. Le courant est mesuré par l'intermédiaire d'une cage de Faraday située à l'extrémité de chaque ligne de faisceaux d'ions venant d'ARAMIS et/ou d'IRMA, à 3 cm de l'échantillon dans le but de contrôler au mieux la fluence d'irradiation. L'évolution de la microstructure du matériau irradié peut être observée *in situ* simultanément à l'irradiation ionique. Le choix de la zone d'intérêt est important, et se fait en fonction de l'observation MET souhaitée (conventionnelle, EFTEM), du type de lame mince (vue plane ou transverse), l'épaisseur de l'échantillon, et les angles choisis pour le faisceau d'ions incident.

II.2.D.ii. Choix des conditions

Durant la première campagne d'irradiation *in situ* d'une durée de trois jours, trois lames (2 lames préparées par FIB, et 1 lame mince MET de 3mm de diamètre) ont été irradiées *in situ* dans le MET avec des ions accélérés par l'accélérateur ARAMIS, sur la plateforme JANNuS-Orsay.

La première lame, préparée par FIB à partir de l'acier MA957 (cf. section II.1.A), avait été pré-irradiée avec des ions Fe⁵⁺ d'énergie 12,5 MeV à une dose de 68 dpa (au pic d'implantation). Elle a été irradiée *in situ* avec des ions Au²⁺ d'énergie 4 MeV à une température de 400°C. Le flux moyen d'ions était de 2×10¹¹ ions.cm⁻².s⁻¹. La fluence atteinte en une durée d'irradiation d'une heure est de 7×10¹⁴ ions.cm⁻², soit une dose de 2,5 dpa à la surface selon le profil d'implantation calculé par SRIM. Le taux de dommages en surface est de 7×10⁻⁴ dpa/s (Figure 34).

Une deuxième lame mince préparée par FIB à partir de l'acier MA957 à réception a également été irradiée avec des ions Au^{2+} d'énergie 4 MeV à une température de 400°C pour le même flux d'irradiation. La fluence maximale atteinte en une durée d'irradiation de 3 heures est de $2,1 \times 10^{15}$ ion.cm⁻², soit dose estimée de 7,5 dpa, avec le même taux de dommages en surface que l'échantillon précédent (cf. Figure 34).

La dernière lame, irradiée avec les mêmes conditions que la lame MA957 vierge, est une lame mince de MET extraite de l'acier UP52 à réception (cf. section II.1.B).

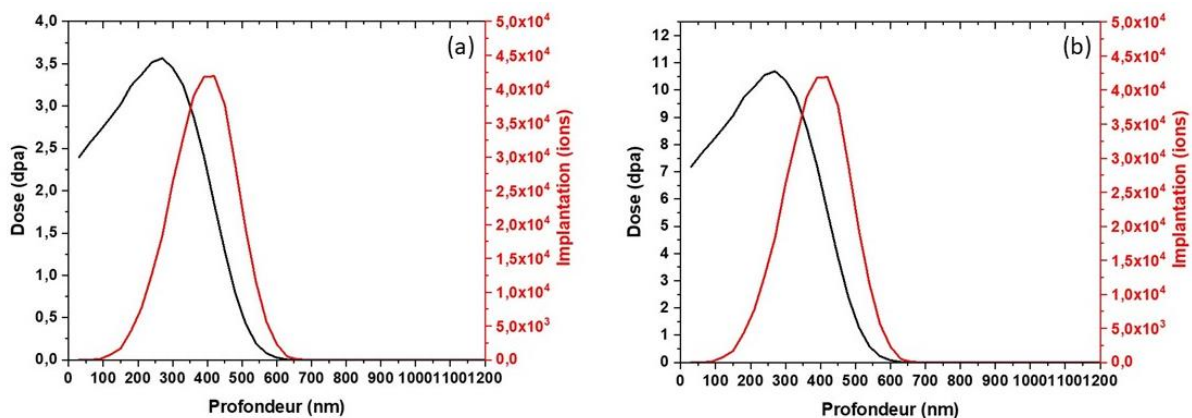


Figure 34 : Profils d'implantation calculés par SRIM pour l'irradiation *in situ* avec des ions Au d'énergie 4 MeV à une dose de (a) 2,5 dpa, et (b) 7,5 dpa.

La deuxième campagne d'irradiation *in situ* avec des ions d' Au^{2+} d'énergie 4 MeV a également été réalisée avec l'accélérateur ARAMIS à JANNuS-Orsay. Les lames irradiées sont deux lames minces préparées par FIB : la première lame est une lame préparée à partir de l'acier MA957 pré-irradié avec des ions Fe^{5+} d'énergie 12,5 MeV à une dose de 36 dpa au pic de dommages (4,5 dpa en surface), et la deuxième lame a été préparée à partir de l'acier MA957 à réception. La lame pré-irradiée est soumise à un flux d'irradiation de 2×10^{11} ions.cm⁻².s⁻¹ à température ambiante pendant une heure (fluence atteinte 7×10^{14} ions.cm⁻²), puis observée directement par MET *in situ*. Cette démarche est répétée deux fois de plus. Par conséquent, cette lame a été irradiée à une fluence totale de $2,1 \times 10^{15}$ ion.cm⁻², pendant 3 heures à température ambiante, soit une dose totale de 7,5 dpa et un taux de dommages de 7×10^{-4} dpa/s en surface (cf. Figure 35).

La lame préparée à partir de l'acier MA957 à réception a été irradiée en premier lieu à 400°C à une fluence de 5×10^{14} ions.cm⁻² pendant 2 heures avec un flux d'irradiation de 7×10^{10} ions.cm⁻².s⁻¹. La lame a été ensuite observée directement par MET. Cette lame a été irradiée de nouveau à une fluence de $2,5 \times 10^{14}$ ions.cm⁻² pendant une heure pour être observée ensuite directement

par MET *in situ*. Cette étape a été répétée deux fois de plus. La lame FIB MA957 à réception a donc été irradiée à une fluence totale de $1,3 \times 10^{15}$ ions.cm⁻² pendant une durée totale de 5 heures, soit une dose de 4,2 dpa et un taux de dommages de $2,3 \times 10^{-4}$ dpa/s en surface (cf. Figure 35).

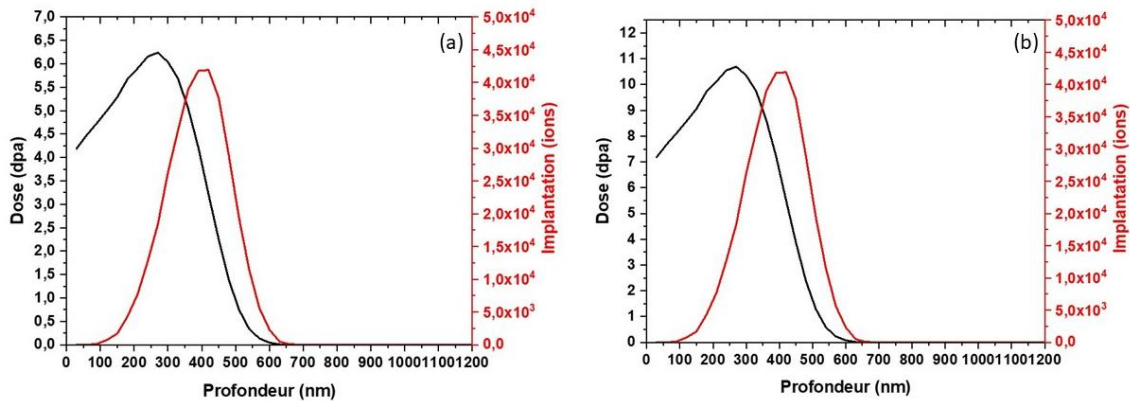


Figure 35 : Profils d'implantation calculés par SRIM pour l'irradiation *in situ* avec des ions Au d'énergie 4 MeV à JANNuS-Orsay, à des doses de (a) 4,2 dpa et (b) 7,5 dpa.

Les conditions des deux campagnes d'irradiations ioniques *in situ* sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 4 : Résumé des conditions des différentes irradiations ioniques réalisées *in situ* à JANNuS-Orsay

Lame	MA957 Fe12,5 MeV 68dpa FIB	MA957 à réception FIB	UP52 à réception lame MET	MA957 Fe12,5 MeV 36dpa FIB	MA957 à réception FIB
Accélérateur	Aramis	Aramis	Aramis	Aramis	Aramis
Ion+Energie	Au 4 MeV	Au 4 MeV	Au 4 MeV	Au 4 MeV	Au 4 MeV
Flux (ion.cm ⁻² .s ⁻¹)	2×10^{11}	2×10^{11}	2×10^{11}	2×10^{11}	7×10^{10}
Fluence (ion.cm ⁻²)	7×10^{14}	$2,1 \times 10^{15}$	$2,1 \times 10^{15}$	$2,1 \times 10^{15}$	$1,25 \times 10^{15}$
Température (°C)	400	400	400	RT	400
Dose surface (dpa)	2,5	7,5	7,5	7,5	4,2
Taux de dommage surface (dpa/s)	7×10^{-4}	7×10^{-4}	7×10^{-4}	7×10^{-4}	$2,3 \times 10^{-4}$

II.2.E. Irradiations neutroniques

L'acier ODS MA957 avait été soumis à un flux de neutrons rapides lors d'une campagne d'irradiation dans le réacteur Phénix [90]. La dose atteinte est de 50 dpa à une température de 412°C avec un taux de dommage de 10^{-7} dpa/s. Une lame mince avait été préparée au CEA. La

présence de phase riche en Cr a été observée lors de ma thèse sur cette lame mince par EFTEM (section II.3.A.v) à l'aide du microscope JEOL 2100 (cf. II.3.A.vi).

II.3. Techniques de caractérisation

II.3.A. Microscopie Électronique en Transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique de caractérisation utilisée pour l'étude des matériaux, et en particulier l'analyse à une échelle nanométrique de différents aspects de ces matériaux : morphologie et en particulier étude de défauts de structure, structure cristallographique, et composition chimique. Dans cette étude, les aciers ODS ont été caractérisés par MET avant et après irradiation.

II.3.A.i. Principe

Cette technique se base sur l'émission d'un faisceau d'électrons par l'intermédiaire d'un canon à électrons. Ces électrons sont accélérés grâce à une haute tension généralement comprise entre 100 et 300 KV (200 kV dans notre étude). Le faisceau d'électrons est focalisé par des lentilles électromagnétiques pour traverser ensuite l'échantillon. Par conséquent, les électrons transmis vers le détecteur sont traduits par des images contrastées.

De plus, la microscopie électronique à transmission se base sur le caractère ondulatoire du faisceau d'électrons émis de longueur d'onde λ donnée par la loi de de Broglie $\lambda=h/p$ avec $h=6,626\times 10^{-34}$ J.s la constante de Planck et p la quantité de mouvement. En augmentant la tension d'accélération des électrons ce qui implique d'augmenter la quantité de mouvement, la longueur d'onde diminue. Par conséquent, les électrons d'énergie plus élevées peuvent pénétrer l'échantillon à des distances plus importantes, de quelques microns [139]. L'utilisation des électrons est due au fait qu'ils sont des particules dotées d'une charge négative donc ils sont déviés par des champs électriques et magnétiques. Le microscope électronique à transmission est composé d'un canon à électrons et d'un accélérateur, de lentilles électromagnétiques, d'une chambre d'observation où l'échantillon est introduit, et d'une caméra, constituant ainsi la colonne (Figure 37). Le vide de la colonne est contrôlé entre environ 10^{-3} - 10^{-5} Pa, avec le vide le plus poussé au milieu de la colonne.

Canon à électrons

Les électrons utilisés pour la caractérisation sont produits par le canon à électrons. Ces électrons avec leurs énergies importantes traversent l'échantillon. Le canon est composé de la source

d'électrons connue par la cathode et de l'accélérateur des électrons. Ces sources sont de plusieurs types dépendant de leur méthode d'émission (Figure 36) : émission thermoélectronique, émission de Schottky et émission de champ [139].

La source à émission thermoélectronique est un filament en tungstène ou LaB6 en forme de V soudé en un point à des fils droits montés dans une douille en céramique ou en verre. Ce filament est chauffé par l'intermédiaire d'un courant continu jusqu'à la température à partir de laquelle il commence à émettre les électrons.

La source à émission de Schottky est composée d'un cristal pointu soudé à l'extrémité du filament en forme de V. La pointe est enrobée d'oxyde de Zirconium et a besoin d'être chauffée jusqu'à 1530°C pour avoir une émission.

La source à émission de champ est constituée d'une cathode métallique sous forme de pointe particulièrement fine. Entre cette pointe et l'anode est appliquée une tension permettant de produire un champ électrique très intense par effet de pointe. Les électrons sont émis par effet tunnel à température ambiante.

Les électrons émis par l'une de ces sources sont accélérés à leur énergie cinétique finale par l'intermédiaire d'une différence de potentiel entre la cathode et une anode en dessous de la cathode. Seuls 1% des électrons accélérés traversent le trou de l'anode et les autres électrons sont absorbés par l'anode. Afin d'assurer l'accélération des électrons, la cathode ayant la charge négative maximale doit être toujours négative par rapport à l'anode.

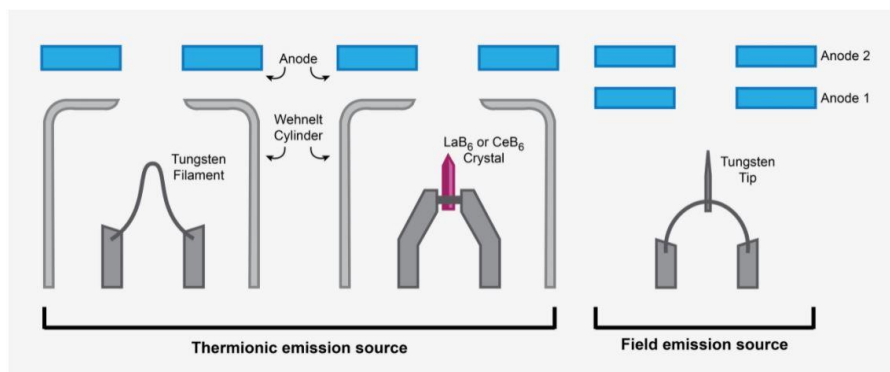


Figure 36 : Différentes sources d'électrons pour le microscope électronique à transmission [140]

Système de lentilles

Dans la colonne du microscope électronique à transmission, plusieurs types de lentilles existent. Les lentilles condenseurs, la lentille objective, la lentille intermédiaire et la lentille de projection.

Le système des lentilles condenseurs doit contenir au moins deux lentilles pour apporter un grossissement important de l'ordre de 10^5 de l'image de l'échantillon sur l'écran fluorescent tout en assurant la flexibilité nécessaire. La première lentille est une lentille magnétique puissante avec une distance focale de 2 mm. Le courant de cette lentille est contrôlée par le spot size et peut être ajustée. La deuxième lentille est une lentille magnétique faible, elle n'apporte pas de grossissement. Néanmoins, elle permet de varier le diamètre d'éclairage de l'échantillon. Cette deuxième lentille contient l'ouverture du diaphragme condenseur. Ce dernier est monté à l'extrémité d'une tige de support et peut être déplacé horizontalement mécaniquement de l'extérieur de la colonne dans le but d'aligner le trou du diaphragme avec la deuxième lentille condenseur. Changer la taille de diaphragme permet de changer l'intensité du faisceau d'électrons arrivant sur l'échantillon.

Juste en dessous, la lentille objective est présente. C'est la première lentille du système d'imagerie du MET. Elle est une lentille puissante avec une petite distance focale. Son rôle est d'optimiser la résolution puisqu'elle apporte de faibles coefficients d'aberration sphériques et chromatiques. Elle est la lentille la plus importante du MET : elle forme l'image en recombinaison les électrons dispersés émergents de la surface de l'échantillon. Le diaphragme objectif est inséré dans le but de produire le contraste de l'image MET en limitant les aberrations sphériques et chromatiques.

Ensuite, la lentille intermédiaire est placée entre la lentille objective et la lentille de projection. Elle a pour rôle de varier le grossissement du MET de 10^3 à 10^6 en changeant la distance focale par petits pas. Son second rôle est de produire un cliché de diffraction d'électrons sur l'écran du MET et cela est atteint en diminuant le courant de la lentille. Par suite, cette lentille joue un rôle d'une lentille faible sans dégrader l'image ou le cliché de diffraction.

La dernière lentille est la lentille de projection. Son rôle est de produire une image ou un cliché de diffraction à travers tout le MET. Cette lentille est considérée une lentille puissante.

Caméra du MET

La caméra du MET est une caméra CDD basée sur des capteurs de diodes à charges couplées. Grâce à ce type de caméra, l'image est reçue simultanément sans délai de photographie sur l'écran de contrôle. Elle facilite la correction du focus et de l'astigmatisme due à sa sensibilité importante. Cette caméra est située en dessus ou en dessous de l'écran du MET de quelques centimètres.

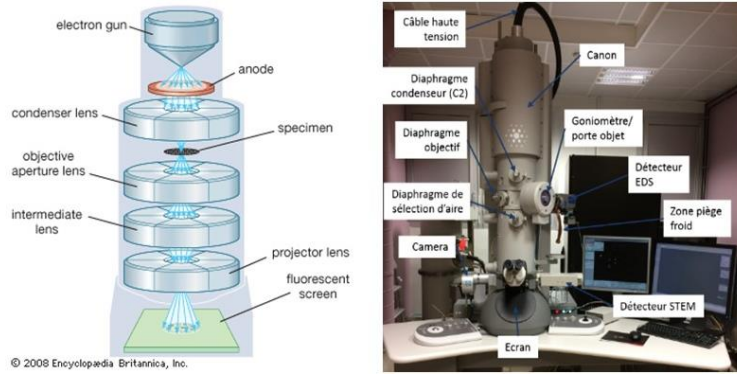


Figure 37 : Schéma des différentes composantes du MET à gauche [141] et image réelle d'un MET à droite

II.3.A.ii. Cinétique d'interaction électrons-matière

Dans le MET, les électrons du faisceau interagissent avec les atomes de l'échantillon (Figure 38). Deux types de collisions sont présentes : les collisions élastiques (chocs avec les noyaux des atomes de l'échantillon) et les collisions inélastiques (chocs avec le nuage électronique de l'échantillon).

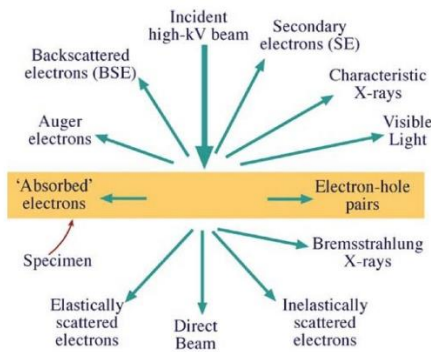


Figure 38: Schéma représentant les différentes interactions entre les électrons du faisceau incident et la matière [142]

Après le choc élastique avec le noyau, l'énergie du système est conservée ainsi que la quantité de mouvement. Le changement de la quantité de mouvement est négligeable car la masse de l'électron est très petite devant la masse du noyau. Par conséquent, le système est décrit par ces deux expressions [139] :

$$mv_0^2 = \frac{mv_1^2}{2} + \frac{MV^2}{2}$$

$$mv_0 = mv_1 \cos\theta + MV \cos\phi$$

$$0 = mv_1 \sin\theta - MV \sin\phi$$

Avec m la masse de l'électron, M la masse du noyau, v_0 la vitesse initiale de l'électron, v_1 la vitesse de l'électron après la collision, V la vitesse du noyau après la collision et θ, \varnothing les angles que font le noyau et l'électron après le choc respectivement.

Après un calcul mathématique détaillé, la fraction de perte d'énergie cinétique de l'électron (E/E_0) est exprimée par :

$$\frac{E}{E_0} \approx \frac{m}{M} \left[1 + \frac{v_1^2}{v_0^2} + 2 \times \frac{v_1}{v_0} \right] = \frac{m}{M} \left[1 + \frac{v_1}{v_0} \right]^2$$

Après le choc inélastique avec le nuage électronique de l'échantillon, la fraction de perte d'énergie cinétique de l'électron est exprimée par : (en négligeant les effets de relativités)

$$\frac{E}{E_0} = 1 + \frac{v_1^2}{v_0^2} - 2 \left(\frac{v_1}{v_0} \right) \cos\theta$$

La perte d'énergie dans ce type de collision est plus importante que le précédent puisque la masse des particules est la même. La spectroscopie des pertes d'énergie des électrons est basée sur cette énergie transmise à la matière contribuant à son excitation. Par conséquent, la structure du solide est reliée à ses caractéristiques chimiques ou électroniques grâce à leurs différentes voies de désexcitation. Ce qui permet de collecter plusieurs informations d'une même zone de l'échantillon.

II.3.A.iii. Obtention du contraste

L'interaction des électrons avec les atomes de l'échantillon produit une non-uniformité dans la distribution de l'intensité du faisceau sur la surface de la lame à observer. Le contraste est défini comme étant la différence d'intensité entre deux zones adjacentes :

$$C = \frac{I_2 - I_1}{I_1} = \frac{\Delta I}{I_1}$$

Pour les métaux et les alliages cristallins, trois modes de contraste sont possibles : le contraste de masse, le contraste de diffraction et le contraste de phase.

Le contraste de masse vient de la diffusion des électrons après leurs collisions inélastiques connue par la diffusion de Rutherford ou loi de coulomb. La section efficace pour cette diffusion est montrée comme ayant une forte corrélation avec le numéro atomique Z , ce qui implique une forte corrélation avec la masse ou la densité et l'épaisseur de l'échantillon. Plus le matériau est épais et dense (plus Z est élevé), plus les électrons sont diffusés hors de l'axe optique ce qui

entraîne une variation dans l'intensité sur l'écran. Cette variation est due au diaphragme de contraste interceptant ces électrons diffusés (Figure 39).

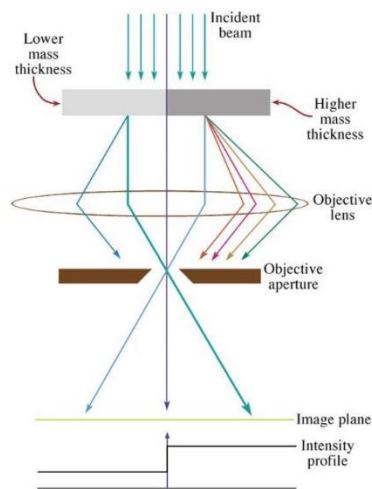


Figure 39: Schéma montrant le mécanisme de l'obtention du contraste de masse [142]

Le contraste de phase est utilisé dans la microscopie électronique en haute résolution (METHR). Il est issu de l'interférence de plusieurs faisceaux passant par un grand diaphragme de contraste. Ce qui implique que les ondes diffractées sont déphasées. En compensant ce déphasage par l'intermédiaire de la défocalisation de l'objectif, nous avons la défocalisation Scherzer. Cette dernière est la condition à laquelle la périodicité du réseau cristallin apparaît et l'image de la structure de l'échantillon est obtenue dans le contraste de l'image.

Le contraste de diffraction en MET est produit par l'intermédiaire de la diffraction de Bragg contrôlée par la structure du cristal et l'orientation de l'échantillon. Il est formé par la diffusion des électrons par collisions élastiques. Ce type de contraste est une forme particulière du contraste à amplitude en tiltant l'échantillon jusqu'aux angles de Bragg. Ces angles suivent la loi de Bragg : $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta_B$ avec λ la longueur d'onde, n un entier et d la distance entre les réseaux atomiques. Grâce à ce contraste, les images en champ clair et en champ sombre sont formées (cf. section II.3.A.v et Figure 40).

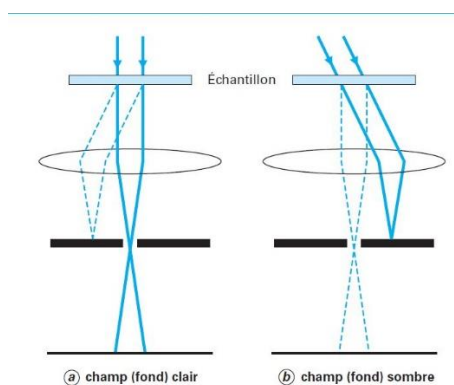


Figure 40: Schéma montrant le mécanisme d'obtention du contraste de diffraction en champ clair et sombre [143]

II.3.A.iv. Méthodes de MET conventionnelle (BF, DF)

Les images de microscopie électronique en transmission conventionnelles sont généralement des images en champ clair (BF : Bright Field), qui sont formées en centrant l'ouverture du diaphragme objectif avec l'axe optique sur le faisceau transmis directement. Les images en champ sombre (DF : Dark Field) sont formées en sélectionnant à l'aide d'un diaphragme objectif différents électrons diffractés pour un vecteur \vec{g}_{hkl} donné d'une famille de plans cristallins. Dans le but d'avoir un contraste de diffraction important, l'échantillon est tilté jusqu'à avoir les conditions de deux ondes. Dans ces conditions, un seul faisceau diffracté et le faisceau direct forment des taches avec les contrastes les plus importants dans le cliché de diffraction (Figure 41). Pour les matériaux cristallins, il faut tilter l'échantillon plusieurs fois pour mettre en place des conditions différentes de deux-ondes.

Pour obtenir une image en champ clair, la première étape est d'orienter le cristal pour ne faire diffracter qu'une famille de plans caractérisés par un vecteur de diffraction \vec{g}_{hkl} . Ensuite, le diaphragme de diffraction est centré sur l'axe optique pour diminuer les aberrations en particulier les aberrations chromatiques.

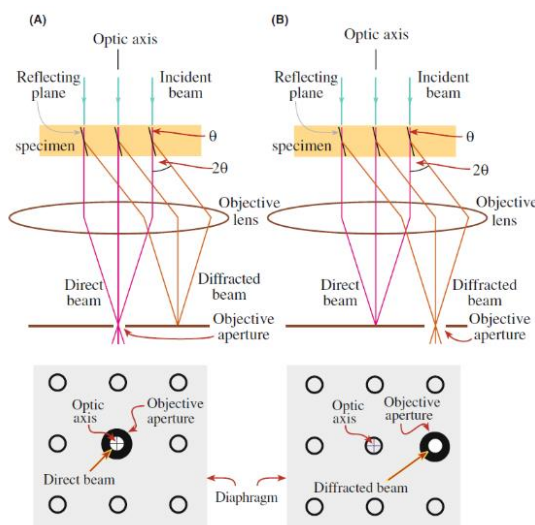


Figure 41 : Schéma pour la formation d'une image (A) en champ clair avec un faisceau d'électrons direct (B) en champ sombre avec un faisceau diffracté [142]

II.3.A.v. Analyses chimiques par EFTEM et EDX

Les deux types d'analyses chimiques utilisés dans cette thèse sont la microscopie électronique à transmission par énergie filtrée (EFTEM Energy-Filtred Transmission Electron Microscopy) et la spectroscopie de dispersion de rayons X (EDX Energy Dispersive X-rays).

EFTEM

Pour former une image en EFTEM, le faisceau d'électrons est focalisé et amplifié par des lentilles d'électrons après avoir traversé l'échantillon (Figure 42). Les électrons d'énergies cinétiques spécifiques sont filtrés par un filtre d'énergie GIF TRIDIEM placé entre l'échantillon et le plan où l'image finale est enregistrée. Cette technique d'analyse chimique forme l'image en utilisant les électrons diffusés. Dans cette thèse, la précipitation de la phase riche en Cr est étudiée. De plus, le matériau d'étude étant un Fe-14Cr renforcé par une dispersion d'oxydes de Ti, Y et O, les éléments que nous avons pu exploiter sont le fer, le chrome et le titane. Par conséquent, les électrons d'énergies spécifiques à ces trois éléments sont filtrés. Nous avons donc fait le choix de ne présenter que les cartographies EFTEM autour du seuil du titane pour étudier la corrélation spatiale entre les nano-renforts et la phase alpha'. En effet les seuils de perte d'énergie potentiellement exploitables pour l'yttrium sont très élevés et nécessitent des temps d'exposition bien trop longs sur les microscopes utilisés au cours de cette thèse (problème de rapport signal/bruit et dérive de l'échantillon). Des cartes élémentaires ont été réalisées au seuil de l'oxygène (seuil K à 532 eV), mais elles sont généralement de faible qualité en raison d'un recouvrement des seuils de l'oxygène et du chrome, ainsi que d'une relativement faible intensité du seuil de l'oxygène. Par ailleurs, les contrastes obtenus pour l'oxygène sont souvent amoindris à cause de l'oxydation des lames minces, problème récurrent constaté au cours de cette thèse. Néanmoins, les analyses SAT prouvent que les nano-précipités contenus dans les aciers ODS sont systématiquement enrichis en titane, yttrium et oxygène ce qui valide notre approche.

Pour nos échantillons minces, les cartes EFTEM peuvent être obtenues par la méthode jump-ratio ou les méthodes des 3 fenêtres. Dans notre étude, les cartes sont faites par la méthode jump-ratio puisqu'elle permet de meilleurs contrastes en un temps minime. Cette méthode se base sur la division de l'intensité de la perte de cœur par celle du fond précédent donnant ainsi le rapport de ces deux images. Par conséquent, la distribution élémentaire est affichée seulement de manière qualitative.

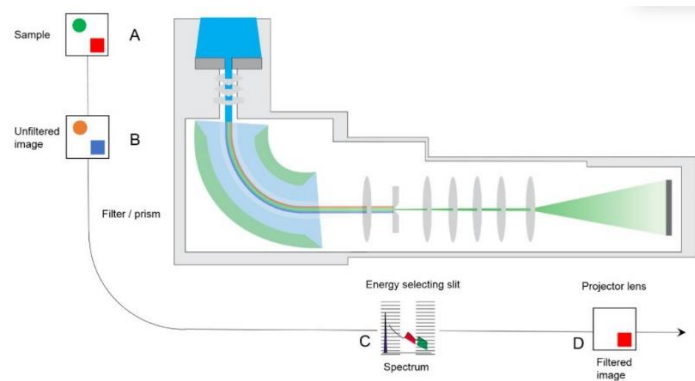


Figure 42 : Schéma montrant les différentes étapes de la formation de la cartographie EFTEM [144]

Conditions d'observations : La première étape est d'introduire la lame mince d'acier MA957 ou UP52 préparée par FIB. Cette lame mince doit être d'une épaisseur entre 20-40 nm, l'épaisseur optimale constatée pour cette technique d'analyse dans nos conditions : en dessous et en dessus de cette épaisseur, nous ne pouvons rien observer avec cette technique et ce type d'acier. L'EFTEM nécessite une forte intensité électronique, le MET est donc aligné avec le condenseur de plus grand diamètre pour avoir une intensité maximale. Une fois que l'alignement est fait, le MET est mis en mode EFTEM, et le GIF est inséré et aligné. Comme l'épaisseur est un paramètre essentiel pour une bonne observation, la carte d'épaisseur est réalisée en premier lieu. Après avoir vérifié que l'épaisseur est adéquate pour l'EFTEM, la carte jump ratio de chaque élément à étudier est produite au seuil Fe-L_{2,3} pour le fer à une énergie de 708 eV pour un post-edge de 21eV et un pre-edge de 22eV, au seuil Ti-L_{2,3} pour le titane à une énergie de 456 eV pour un post-edge de 17 eV et un pre-edge de 17 eV, et au seuil Cr-L_{2,3} pour le chrome à une énergie de 578 eV pour un post-edge de 12 eV et un pre-edge de 11 eV.

Nous avons vérifié qu'il n'y a pas de corrélation entre Cr et C sur les cartes obtenues par EFTEM, pour exclure des carbures qui pourraient être produits par contamination. Nous avons également vérifié que les inhomogénéités en Cr ne soient pas corrélées aux inhomogénéités en O qui pourraient provenir de l'oxydation des lames minces (corrélation uniquement observée

en *in situ* à chaud). Cette absence de corrélation est montrée dans

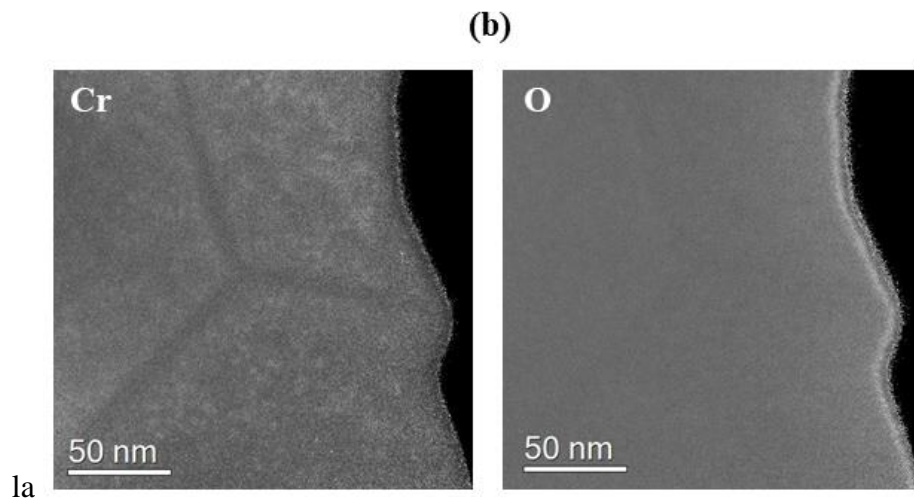


Figure 43.

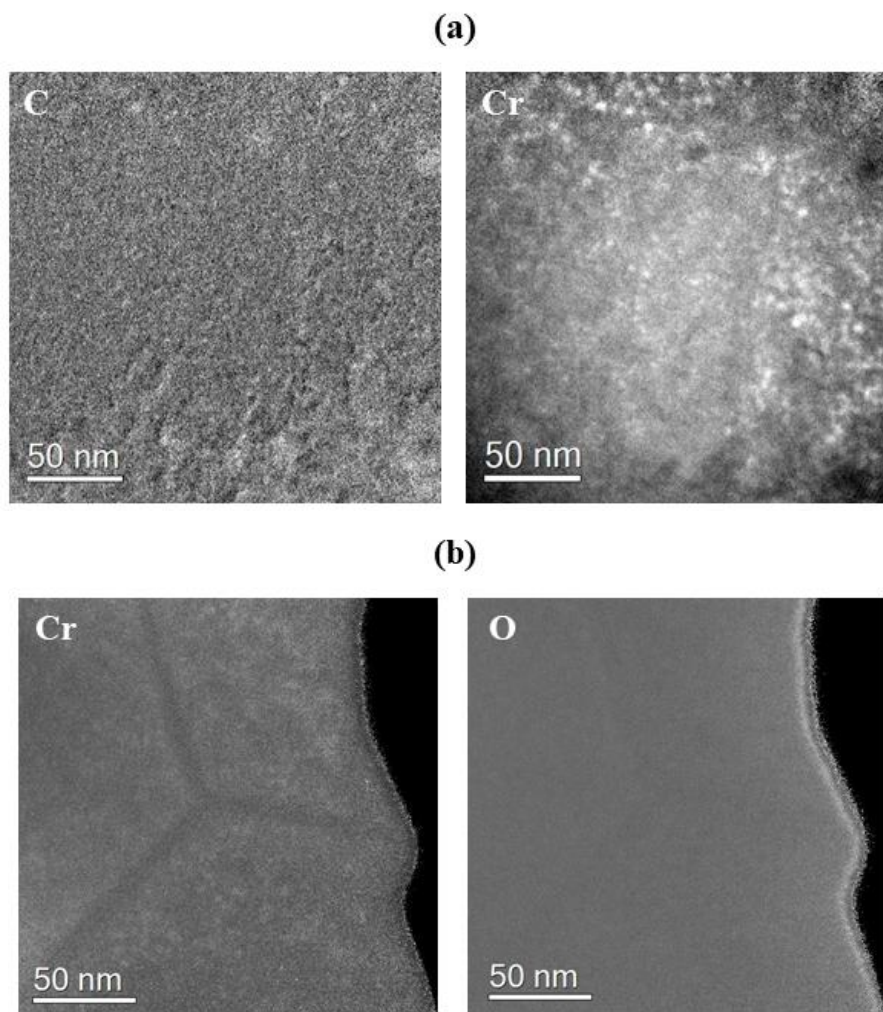


Figure 43 : Cartes élémentaires obtenues en EFTEM de deux zones différentes du (a) carbone et chrome (b) chrome et l'oxygène

EDX

Pour notre étude, nous avons utilisé la spectroscopie par dispersion d'énergie des rayons X en mode balayage (STEM-EDX) pour obtenir une résolution spatiale optimale et pouvoir réaliser des cartographies des différents éléments de notre matériau d'étude.

La spectroscopie par dispersion d'énergie des rayons X est une technique d'analyse qualitative et quantitative utilisée pour l'étude de la composition chimique de l'échantillon. Le principe de cette technique est basé sur l'émission des rayons X caractéristiques de l'échantillon (Figure 44). Cette émission est stimulée par l'excitation de l'échantillon après une interaction entre le matériau et le faisceau d'électrons d'énergies élevées. Par conséquent, les éléments présents dans l'échantillon sont déterminés et identifiés en déterminant les énergies de ces rayons X émis de la zone d'excitation par le faisceau d'électrons. La production des raies caractéristiques des rayons X se fait en deux étapes : en premier lieu, l'électron est arraché d'une des couches internes de l'atome par diffusion inélastique, l'atome devient alors ionisé et instable. Ce manque d'électrons est compensé par un électron d'une couche externe du même atome et par conséquent un photon de rayon X est émis. La différence entre les énergies d'ionisation des électrons permet d'avoir des rayons X avec des énergies caractéristiques. Les lignes des rayons X caractéristiques permettent d'identifier la composition élémentaire de l'échantillon d'une manière non destructive, alors que les intensités des pics des rayons X caractéristiques permettent de quantifier la concentration des éléments.

Les acquisitions de cartographies EDS qualitatives sont longues et nécessitent des outils de correction de dérive. En effet, leur durée varie d'une quinzaine de minutes à plusieurs heures en fonction de la résolution spatiale requise et de l'épaisseur de l'échantillon. L'information de l'énergie spécifique des pics des rayons X caractéristiques à chaque élément permet d'identifier les éléments dans l'échantillon. A noter, que la présence de l'oxygène est difficile à identifier. D'autre part, l'analyse quantitative se fait en enlevant le bruit de fond pour comparer par la suite les intensités des pics des rayons X caractéristiques afin d'obtenir une quantification de chaque élément, en se basant sur des standards.

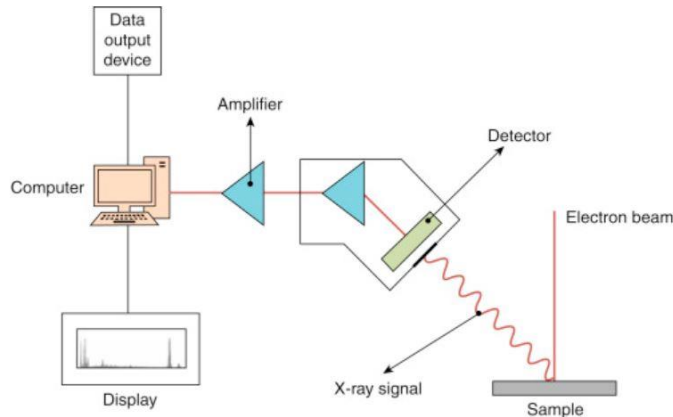


Figure 44 : Schéma montrant les différentes étapes de la formation d'un spectre EDX [145]

II.3.A.vi. Choix du MET

Dans cette thèse, deux microscopes ont été principalement utilisés : l'un est localisé au SRMP/CEA Paris-Saclay, et l'autre fait partie de la plateforme JANNuS-SCALP d'IJCLab à Orsay. Pour ces deux microscopes, l'imagerie en mode conventionnelle et l'imagerie par énergie filtrée (EFTEM, cf. paragraphe suivant) ont été utilisées.

Le MET du SRMP (Figure 45) est un microscope électronique en transmission de type Tecnai 20 G² FEI. Son canon est un filament LaB₆. Sa tension maximale est de 200 kV. Les porte-échantillons utilisés sont le simple tilt pour une observation sans tilt β de l'échantillon, et le double tilt avec lequel des observations avec des tilts en angles α et β sont possibles. Avec ce MET, des observations en STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy), EDX (Energy Dispersive X-Rays) et EFTEM (Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy, grâce au GIF) peuvent être réalisées.

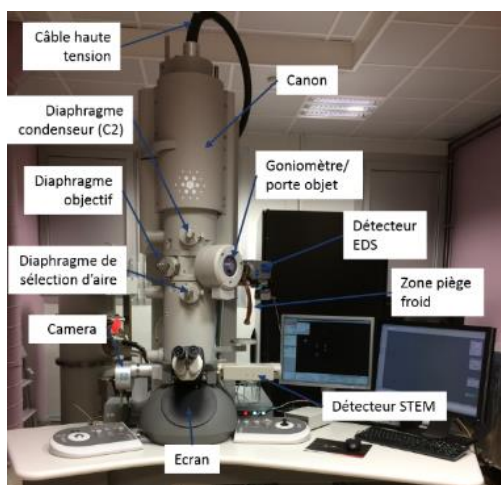


Figure 45: Le MET FEI Tecnai 20 G² au SRMP, CEA-Saclay

Le MET d'IJCLab à Orsay (Figure 46) est un microscope électronique en transmission de type Tecnai 20 G² FEI Twin. Son canon est un filament LaB₆. Sa tension maximale est de 200 kV.

Les porte-échantillons utilisés sont le simple tilt, et le double tilt avec lequel des observations avec des tilts en angles α et β sont possibles. Sa résolution spatiale est de 0,27 nm. Les observations possibles avec ce microscope sont : EDX (Energy Dispersive X-Rays), EELS (Electron Energy-Loss Spectroscopy), EFTEM (Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy), STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy), HAADF (High Angle Annular Dark Field).

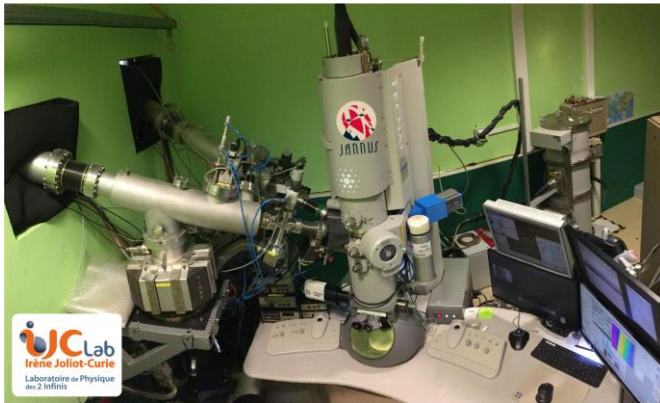


Figure 46 : Le MET FEI Tecnai G² 20 de la plateforme JANNuS-SCALP à IJCLab, Orsay

Trois autres microscopes ont également été utilisés ponctuellement :

- FEI TITAN3 G2 à 300 kV équipé de 4 détecteurs SDD localisé à Centrale-Paristech pour les observations en STEM-EDX
- JEOL Neo ARM équipé d'un filtre en énergie Gatan Continuum au CEA SRMA
- JEOL 2100 au CEA/SRMA équipé d'un filtre en énergie GATAN TRIDIEM pour les observations en EFTEM sur une lame irradiée aux neutrons.

II.3.A.vii. Analyses des données MET

Notre étude se base sur la précipitation de la phase α' riche en chrome, ainsi que l'impact des paramètres des irradiations et le rôle des nano-oxydes sur cette précipitation. Par conséquent, la taille et la densité de ces précipités riches en Cr observés après irradiation doivent être mesurées, ainsi que la taille et densité des nano-oxydes avant et après irradiation.

Pour calculer cette taille et densité, les images MET et EFTEM sont post-traitées avec le logiciel Digital Micrograph DM3 avec des scripts spécifiques installés. Le script utilisé pour cette étude est « mesure aire ROI » (Script Vincent Richard Application Engineer, GATAN France, ROPER SCIENTIFIC SAS). Une région d'intérêt (ROI) de forme circulaire est tracée sur chaque précipité riche en Cr (Figure 47), puisqu'ils sont de forme presque sphérique. Cette étape manuelle de repérage des précipités est longue et peut être dépendante de la personne qui réalise le comptage. Ensuite, après repérage, le script est lancé. Ce dernier calcule l'aire de

chaque ROI et donne également le rayon équivalent de chaque précipité. A la fin, la liste obtenue du nombre de précipités et de leur rayon équivalent est utilisée pour tracer sur Origin un graphe montrant la variation de la taille en fonction des paramètres d'irradiations étudiés. La même démarche a été utilisée pour mesurer la taille et la densité des nano-oxydes.

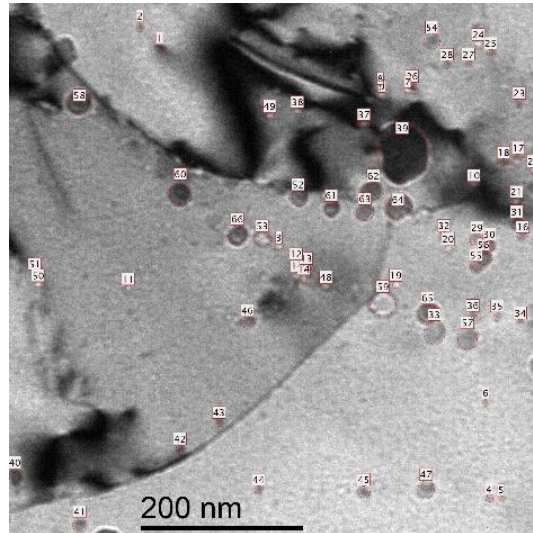


Figure 47 : Exemple de comptage des nano-oxydes dans l'acier ODS MA957

II.3.B. Sonde Atomique Tomographique

La Sonde Atomique Tomographique (SAT) utilisée dans cette thèse est une sonde atomique Cameca LEAP 4000X HR présente au CEA Paris-Saclay (Figure 48).

La sonde atomique tomographique est une technique d'analyse unique permettant la mesure de la composition chimique du matériau en 3D et à l'échelle nanométrique. Cette technique se base sur une loi d'électrostatique qui indique que le champ électrique est inversement proportionnel au rayon de courbure de la pointe : l'effet de pointe. Pour cela, des pointes préparées par FIB comme décrit dans la section I.3.c, sont soumises à une différence de potentiel de quelques kilovolts à une faible température (50-70K pour cette étude). Le champ électrique en bout de pointe est très élevé de fait d'un faible rayon de courbure (~50 nm) : il est proche du champ d'ionisation des éléments. Une impulsion électrique (autour de 20-25% du potentiel appliqué) ou une élévation de la température par impulsion laser permet de dépasser ponctuellement le seuil d'ionisation des éléments. Les éléments ionisés sont dirigés vers un détecteur grâce à la différence de potentiel entre la pointe et le détecteur. En mesurant le temps de vol de chaque élément ionisé et en repérant sa position sur le détecteur, il est possible de remonter à la nature de l'atome ionisé et sa position dans le volume [146]. Ainsi la SAT permet de reconstruire en 3 dimensions le volume évaporé et de connaître la nature chimique des

atomes. Les aciers ODS ont été analysés en mode laser ($\lambda=355$ nm) pour éviter des ruptures précoces aux interphases matrice-nano-renforts et aux joints de grains.

Les données acquises par SAT ont été reconstruites avec le logiciel de CAMECA IVAS après avoir identifié un pôle cristallin du matériau (majoritairement des $\langle 110 \rangle$). Après reconstruction, les nano-renforts et les précipités α' ont été identifiés en utilisant l'algorithme ISO-surface pour respectivement un seuil de 4% atomique (at.) sur les pics de Ti, TiO, YO et Ni et de 25% at. sur le pic du chrome.

Les expériences SAT et les post-traitement montrés par la suite ont été réalisés par Marie LOYER-PROST.



Figure 48 : Sonde Atomique Tomographique Cameca LEAP 4000X HR

Chapitre III – Résultats

Table des matières

Introduction	83
III.1. Caractéristiques avant irradiation des matériaux étudiés	83
III.1.A. Composition élémentaire et distribution des nano-renforts avant irradiation	83
III.1.B. Vieillissement thermique	89
III.2. Précipitation de la phase α' après irradiation aux ions dans l'acier MA957	96
III.2.A. Caractéristiques principales de la précipitation sous irradiation aux ions.....	96
III.2.B. Comparaison des caractéristiques de la précipitation de la phase α' sous irradiation ionique et sous vieillissement thermique	104
III.3. Germination, croissance et évolution sous irradiation des précipités α'	108
III.3.A. Phases de nucléation et croissance des précipités α' dans le MA957	108
III.3.A.i. Irradiations <i>in situ</i>	108
III.3.A.ii. Irradiations <i>ex situ</i>	111
III.3.A.iii. Comparaison des résultats obtenus sur les deux accélérateurs et validation de la méthode	111
III.3.A.iv. Cinétiques de nucléation et croissance des précipités α' dans le MA957.	113
III.3.B. Effet des nano-renforts sur la précipitation de la phase α'	121
III.3.C. Evolution ultérieure sous irradiation des précipités α'	123
III.4. Impact des conditions d'irradiation sur la précipitation de la phase α' et comparaison ions-neutrons	126
III.4.A. Effet du taux de dommages	126
III.4.A.i. Étude en fonction de la profondeur d'implantation : effet des interstitiels injectés.....	126
III.4.A.ii. Comparaison d'irradiations réalisées à différents taux de dommages	132
III.4.B. Effet de la température.....	134
III.4.C. Effet de la taille des cascades	135
III.4.D. Irradiations aux neutrons	142

Introduction

Les deux objectifs de cette thèse sont d'étudier la précipitation de la phase α' sous irradiation dans les aciers renforcés par dispersion de nano-oxydes mais également de s'intéresser à la question de la représentativité des irradiations aux ions par rapport aux irradiations neutroniques. Pour cela, des aciers ODS ont été étudiés à réception puis après irradiation aux ions et aux neutrons. Ce chapitre détaille les résultats obtenus en cinq parties.

Dans un premier temps, les aciers ODS étudiés sont caractérisés à réception puis après des traitements thermiques par Microscopie Electronique en Transmission conventionnelle (MET), par Microscopie Electronique en Transmission Filtrée en Energie (EFTEM) et ponctuellement par Sonde Atomique Tomographique (SAT). Dans un deuxième temps, les caractéristiques de la phase α' obtenue après une irradiation aux ions à 400°C pour une dose autour de 4,5 dpa dans l'acier MA 957 sont détaillées et comparées à celle de la phase α' obtenue après vieillissement thermique. Dans un troisième temps, les phases de nucléation et croissance de cette phase sont investiguées tout d'abord par des irradiations in-situ puis par des irradiations ex-situ. L'impact des différents paramètres d'irradiation (implantation des ions, taux de dommage, taille des cascades, température) est ensuite étudié afin de pouvoir dans la dernière partie de ce chapitre comparer les irradiations ioniques et neutroniques effectuées sur l'acier ODS MA957.

III.1. Caractéristiques avant irradiation des matériaux étudiés

III.1.A. Composition élémentaire et distribution des nano-renforts avant irradiation

Dans cette thèse, trois aciers ferritiques avec une teneur en chrome de 14% mass ont été étudiés : le MA 957, l'UP52 et l'UP50. L'acier ODS MA957 est un acier industriel élaboré par la société INCO [130] alors que les aciers UP52 et UP50 ont été élaborés au CEA dans une thèse précédente [132] La nuance UP52 a été élaborée par le co-broyage d'une poudre atomisée de Fe14Cr1W avec des poudres de YFe₃, de Fe₂Ti et de Fe₂O₃ dans un attriteur pendant 10 h sous atmosphère d'argon. Après broyage, la poudre a été dégazée puis filée à 1100°C. L'UP50 a été élaboré dans les mêmes conditions mais sans ajout de poudres d'oxydes de fer, d'yttrium et de titane.

Les compositions nominales des 3 nuances sont proches et décrites dans le Tableau 5. La différence majeure entre le MA957 et l'UP52 est la teneur en titane des matériaux (respectivement 1% et 0,25%). L'UP50 est le pendant de l'UP52 mais sans nano-renforts. La composition du MA957 obtenue par SAT confirme la teneur en chrome autour de 14% en masse

et révèle une teneur inférieure en titane à la composition nominale. La teneur inférieure en titane peut s'expliquer par une précipitation plus grossière de précipités de titane aux joints de grains (comme illustrés en Figure 52) non interceptés dans les volumes SAT.

Tableau 5 : Composition nominale en % massique (%wt) des différents matériaux étudiés [132,147] et déterminée par Sonde Atomique Tomographique pour le MA957. L'incertitude indiquée pour les valeurs SAT correspond à l'écart-type des compositions mesurées entre les 6 volumes analysés (tous ces matériaux contiennent un certain pourcentage de carbone, non indiqué dans le tableau)

Matériau	Cr	W	Mo	Ti	Y₂O₃	Si	Mn	Ni
MA957 (nominale)	14	/	0,3	1	0,25			
MA957 (SAT)	13,82 ±0,54	0,03 ±0,01	0,30 ±0,01	0,67 ±0,03	Y=0,23 ±0,06 O=0,11 ±0,10	0,04 ±0,01	0,06 ±0,01	0,42 ±0,11
UP52	14	1	/	0.25	0.25	0.2	0.3	0.3
UP50	14	1	/	/	0.2	0.3	0.3	

Les aciers ODS se distinguent par une dispersion d'oxydes de taille nanométrique. Ces nano-renforts assurent la résistance des aciers sous irradiation et haute température comme indiqué dans le chapitre 1. La microstructure des aciers ODS étudiés, MA957 et UP52, et notamment la dispersion des nano-renforts, a été caractérisée en microscopie électronique en transmission conventionnelle (MET) à réception. La Figure 49 montre la distribution des nano-renforts dans le MA957 et l'UP52. Les images ont été prises en champ clair en deux ondes en condition dynamique. Dans ces conditions, les nano-renforts sont clairs sur fond sombre (frange d'épaisseur). Cette condition d'imagerie facilite le comptage et la détermination de la taille des nano-renforts. De façon évidente, ceux-ci sont de forme plus ou moins cubique dans les deux aciers considérés.

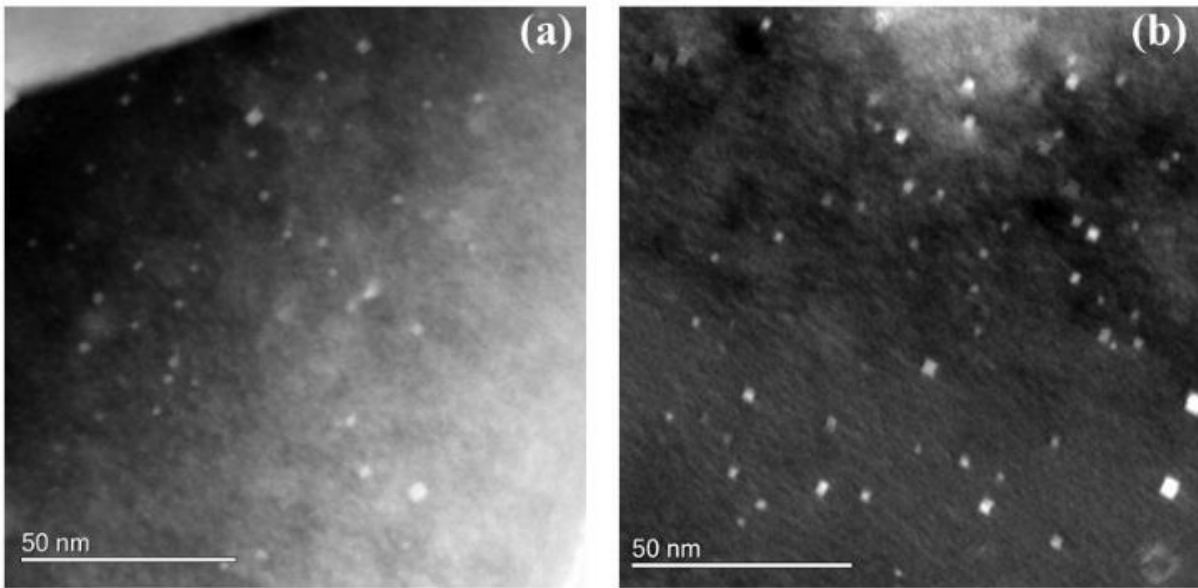


Figure 49 : Dispersion des nano-renforts dans l'acier MA957 (a) et l'acier UP52 (b), observée en deux ondes en condition dynamique ($s = 0$).

Différentes zones ont été caractérisées pour avoir une statistique importante sur la taille et densité des nano-renforts. Afin d'obtenir la densité de ces oxydes, l'épaisseur de chaque zone considérée a été mesurée par EFTEM (technique décrite dans le chapitre 2 section II.3.A.v). Dans la littérature, le MA957 comporte une dispersion d'oxydes de rayon de 1,1 nm en moyenne et une densité de $2,9 \times 10^{-23} \text{ m}^{-3}$ [102]. Nos résultats indiquent un rayon moyen de 1,3 nm pour les deux aciers MA957 et UP52, comme montré dans la Figure 50. La densité des nano-oxydes présents dans l'UP52 est de $3,1 \times 10^{-23} \text{ m}^{-3}$ et de $2,6 \times 10^{-23} \text{ m}^{-3}$ dans le MA957. Ces résultats sont donc conformes à ceux obtenus dans la littérature.

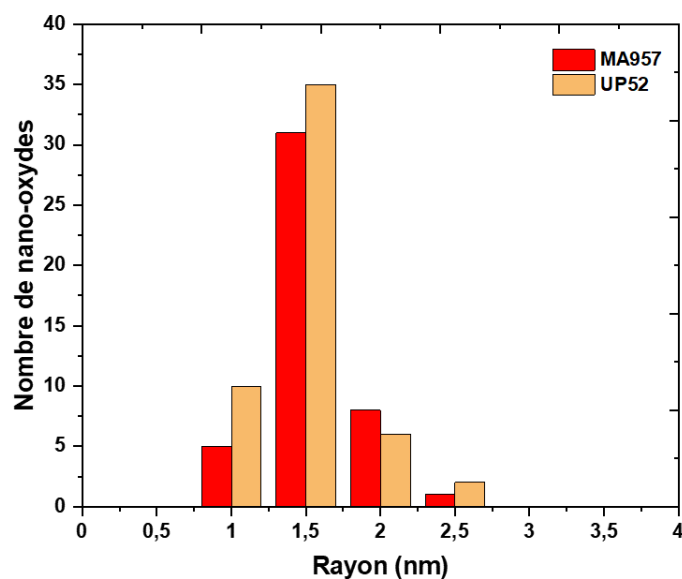


Figure 50 : Distribution en taille des nano-oxydes pour les deux aciers ODS MA957 et UP52.

Par ailleurs, en observant, à réception, différentes zones d'échantillons prélevés sur ces deux matériaux, nous remarquons que la dispersion de ces oxydes est fortement hétérogène d'un grain à un autre et même au sein d'un même grain. La Figure 51 illustre cette hétérogénéité.

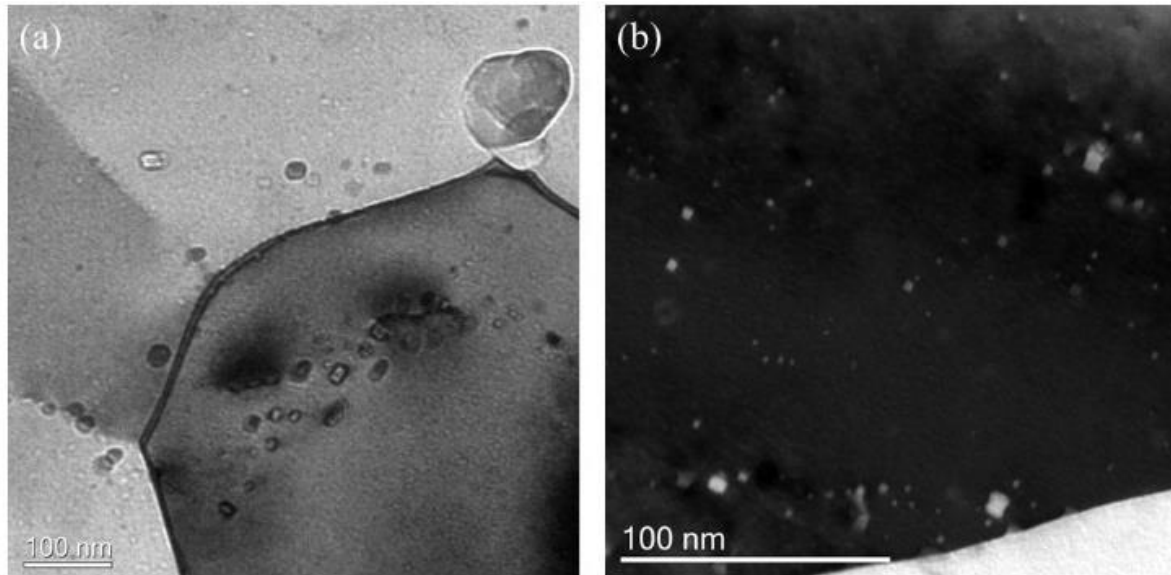


Figure 51 : Hétérogénéité de la dispersion des renforts de taille nanométrique dans l'acier MA957 (a) et l'acier UP52 (b).

Comme expliqué dans le chapitre 1, la phase α' riche en chrome précipite sous irradiation ou vieillissement thermique de longue durée. Une des techniques utilisées dans cette thèse pour étudier ce phénomène est l'EFTEM (Energy-Filtered TEM). Les deux aciers ODS étudiés ont donc été caractérisés par EFTEM avant irradiation pour confirmer l'absence de cette phase. Un exemple de cartes élémentaires obtenues dans le MA957 est reporté en Figure 52. Des résultats similaires sont obtenus sur UP52. Ces cartes montrent effectivement une homogénéité de la distribution du Cr dans l'acier MA957, ce qui indique l'absence de la phase α' . Des nano-renforts riches en Ti sont également visibles, avec une déplétion correspondante en Cr et Fe. Sur l'exemple de la Figure 52, les plus gros nano-renforts sont situés sur un joint de grains, mis en évidence sur l'image non filtrée, mais de gros nano-renforts peuvent également être observés à l'intérieur des grains, selon les zones étudiées.

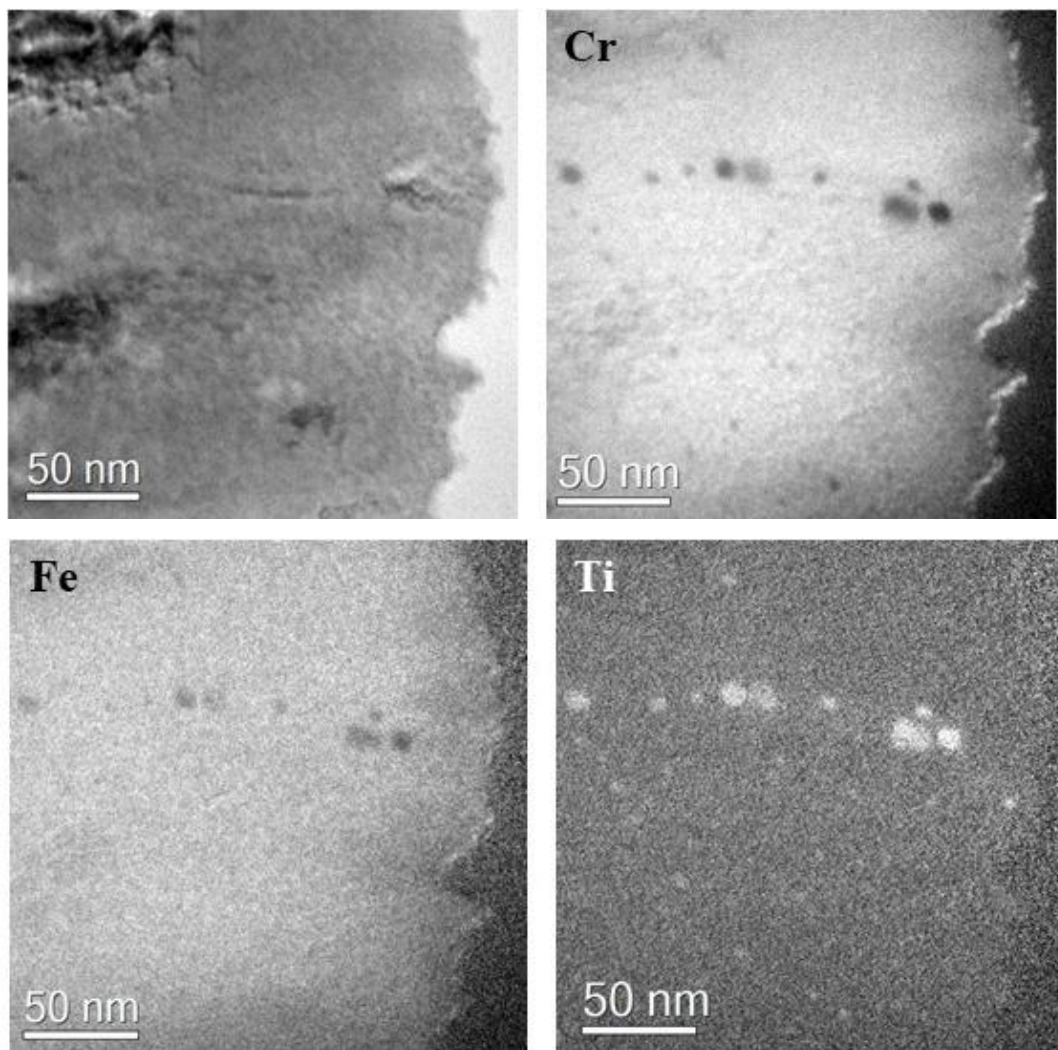


Figure 52 : Cartes élémentaires obtenues par EFTEM dans un échantillon de MA957 montrant la distribution du chrome, du fer et du titane. L'image de gauche est une image non filtrée de la zone étudiée.

Les résultats obtenus par Sonde Atomique Tomographique (SAT) sur le MA957 avant irradiation confirment les résultats obtenus par EFTEM. La Figure 53 montre par exemple des reconstructions d'une pointe SAT prélevée sur un échantillon de MA957. Le volume SAT présente une homogénéité du Cr, représenté en rose sur la Figure 53.

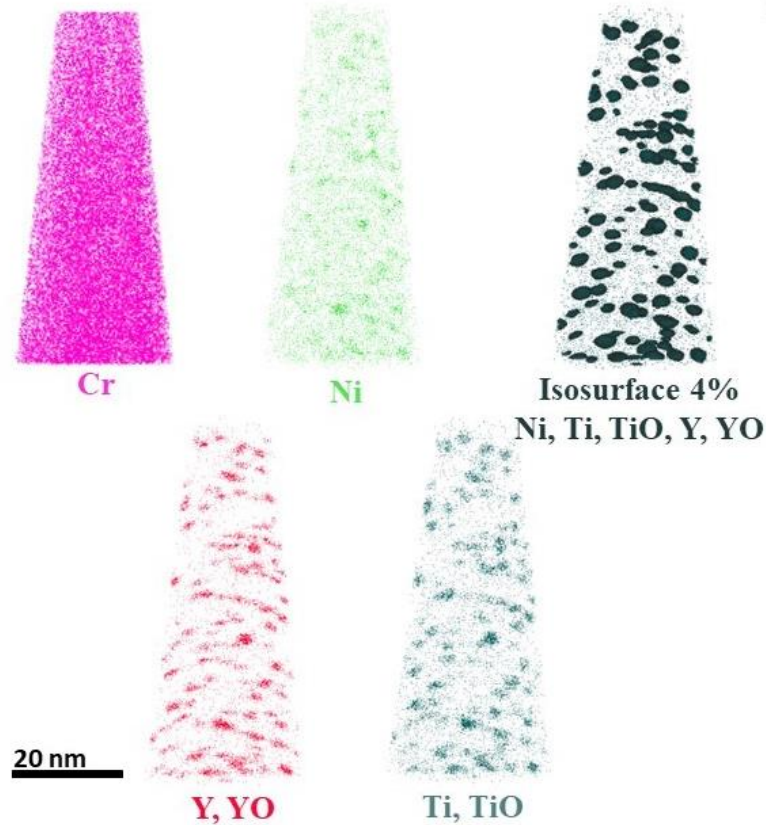


Figure 53 : Reconstructions 3D d'une pointe de SAT prélevée sur un échantillon de MA957 montrant la distribution du chrome (rose) et du nickel (vert), ainsi que des oxydes de titane (vert aquatique), oxydes d'yttrium (rouge) et oxydes d'Y et Ti contenant du Ni. La composition chimique du MA957 obtenue par SAT est indiquée dans le tableau de droite.

Enfin, nous avons exploré de nombreuses zones contenant des joints de grains pour détecter d'éventuels enrichissements ou déplétions élémentaires avant irradiation, notamment concernant le Cr. En dehors de nano-renforts souvent présents au niveau des joints de grains, les cartes élémentaires obtenues par EFTEM ne montrent aucune déplétion ou ségrégation sur ces joints de grains dans le MA957 et l'UP52 (cf. Figure 52 et Figure 54 et pour le MA957).

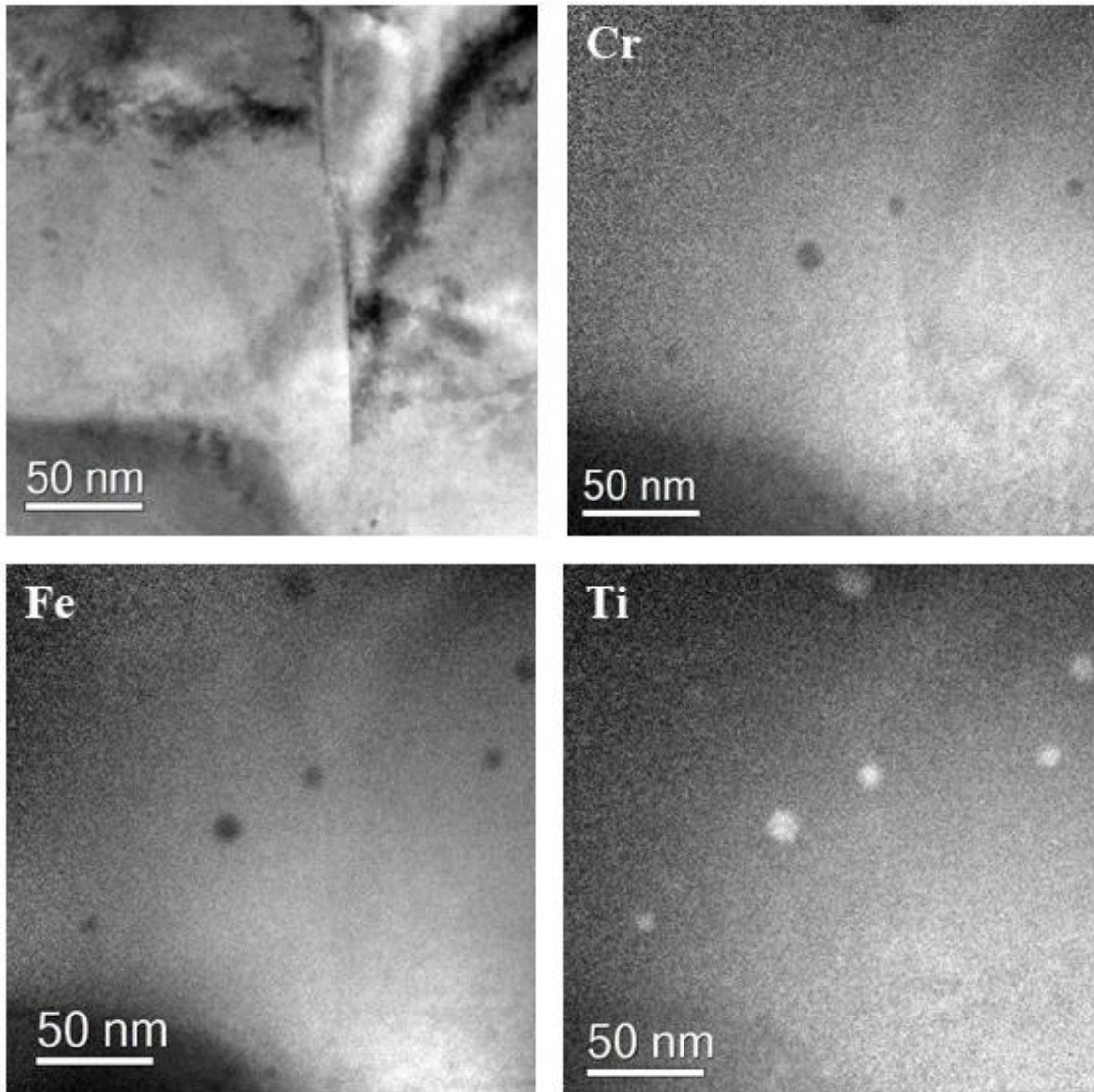


Figure 54 : Cartes élémentaires obtenues par EFTEM d'une zone contenant un joint de grains dans du MA957 et montrant l'absence d'enrichissement en Cr au niveau du joint de grains.

III.1.B. Vieillissement thermique

Dans le chapitre 1, nous avons parlé de la précipitation de la phase α' après vieillissement thermique et de ses mécanismes, ainsi que de la précipitation de cette phase sous irradiation (voir chapitre 1, section I.2.D). Afin de comparer les deux types de précipitation, deux traitements thermiques, utilisant deux fours différents, ont été réalisés sur des échantillons vierges de MA957 :

- Le premier traitement thermique a été réalisé au CEA/LA2M pour une température de 420°C pendant 1920 heures, soit 80 jours.
- Le second a été réalisé au CEA/SRMP à une température de 420°C pendant une durée de 840 heures, soit 35 jours sous un vide d'environ 5×10^{-7} mbar.

Les cartes élémentaires obtenues par EFTEM après traitement thermique au CEA/LA2M (80 jours) sont reportées en Figure 55 et Figure 56. Elles montrent la précipitation d'une phase riche en chrome et appauvrie en Fe, très certainement, la phase α' . Nous remarquons que de gros précipités, riche en Cr, se forment sur les nano-renforts de titane présents aux joints de grains Figure 55. Par ailleurs, une très forte densité de petits précipités est perceptible au sein des grains (cf. Figure 56) : les cartes élémentaires du Cr sont difficilement lisibles pour de si petits objets, mais les images « post-edge » montrent clairement la précipitation. La taille des précipités à l'intérieur des grains est estimée à environ 3 nm de diamètre.

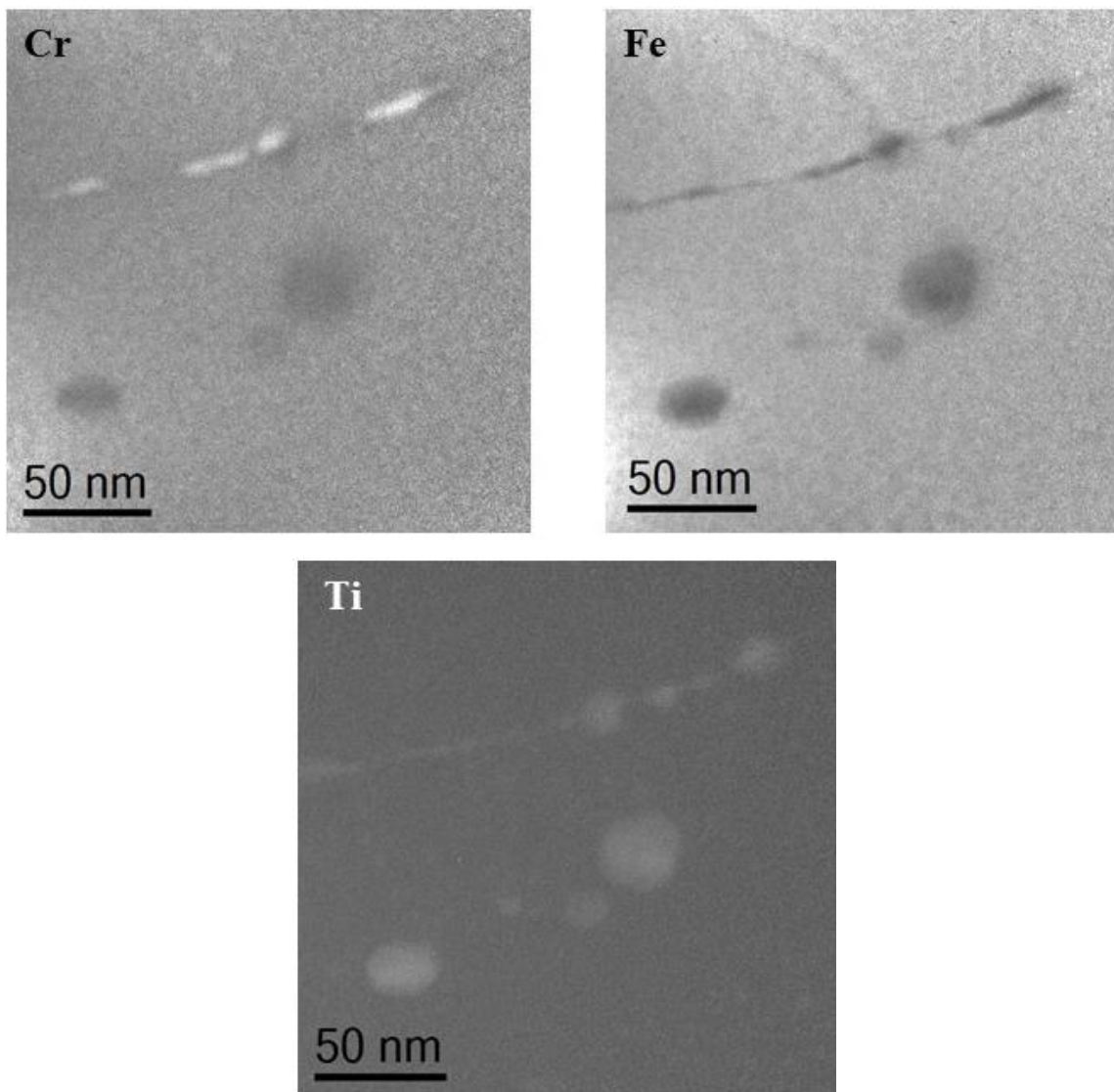


Figure 55 : Cartes élémentaires obtenues par EFTEM du chrome, fer et titane dans un échantillon de MA957 recuit à 420°C pendant 80 jours. La zone comporte un joint de grains.

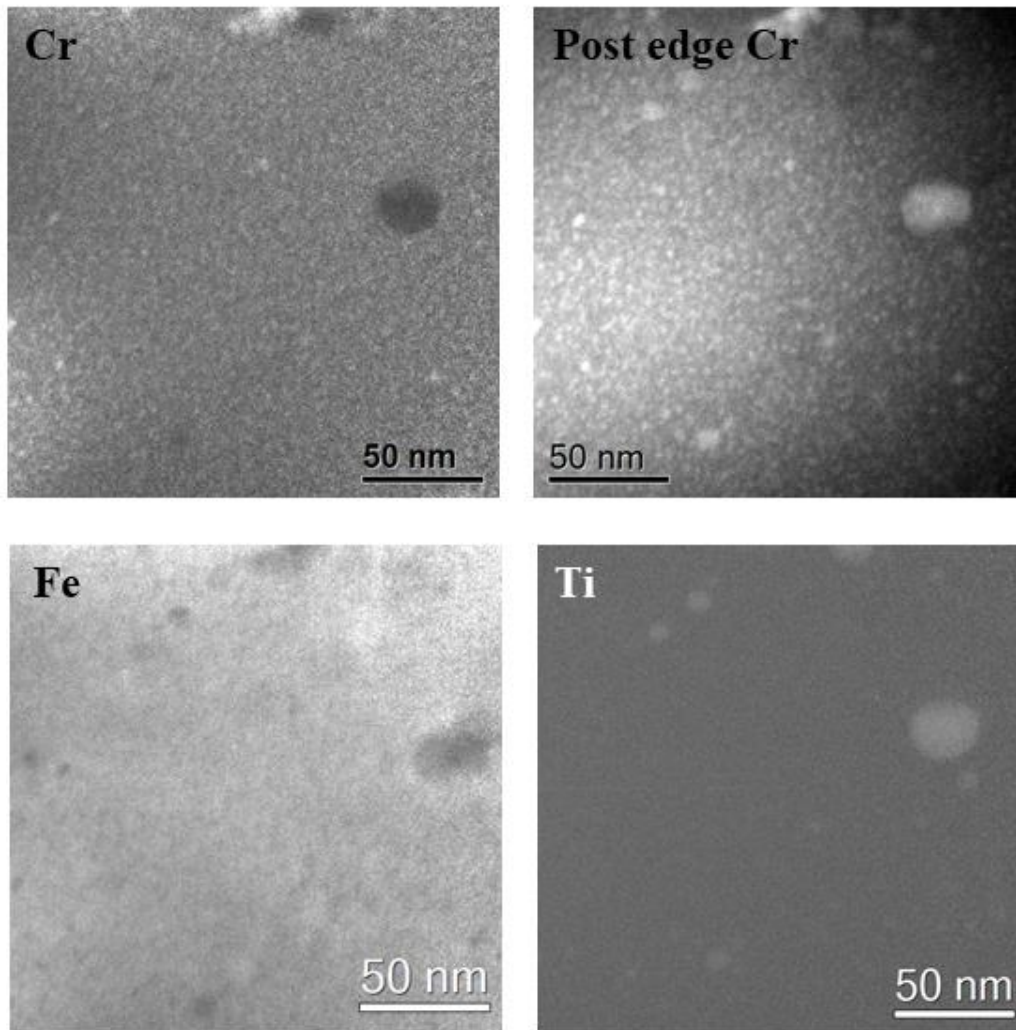


Figure 56 : Cartes élémentaires obtenues par EFTEM du chrome avec le post-edge du chrome correspondant et les cartes élémentaires du fer et titane au sein d'un grain dans un échantillon de MA957 recuit à 420°C pendant 80 jours.

Pour une durée de recuit inférieure (35 jours) à la même température, nous avons également observé un enrichissement en Cr au niveau du joint de grains, comme montré en Figure 57. Dans la plupart des zones observées, aucune précipitation n'est observée à l'intérieur des grains.

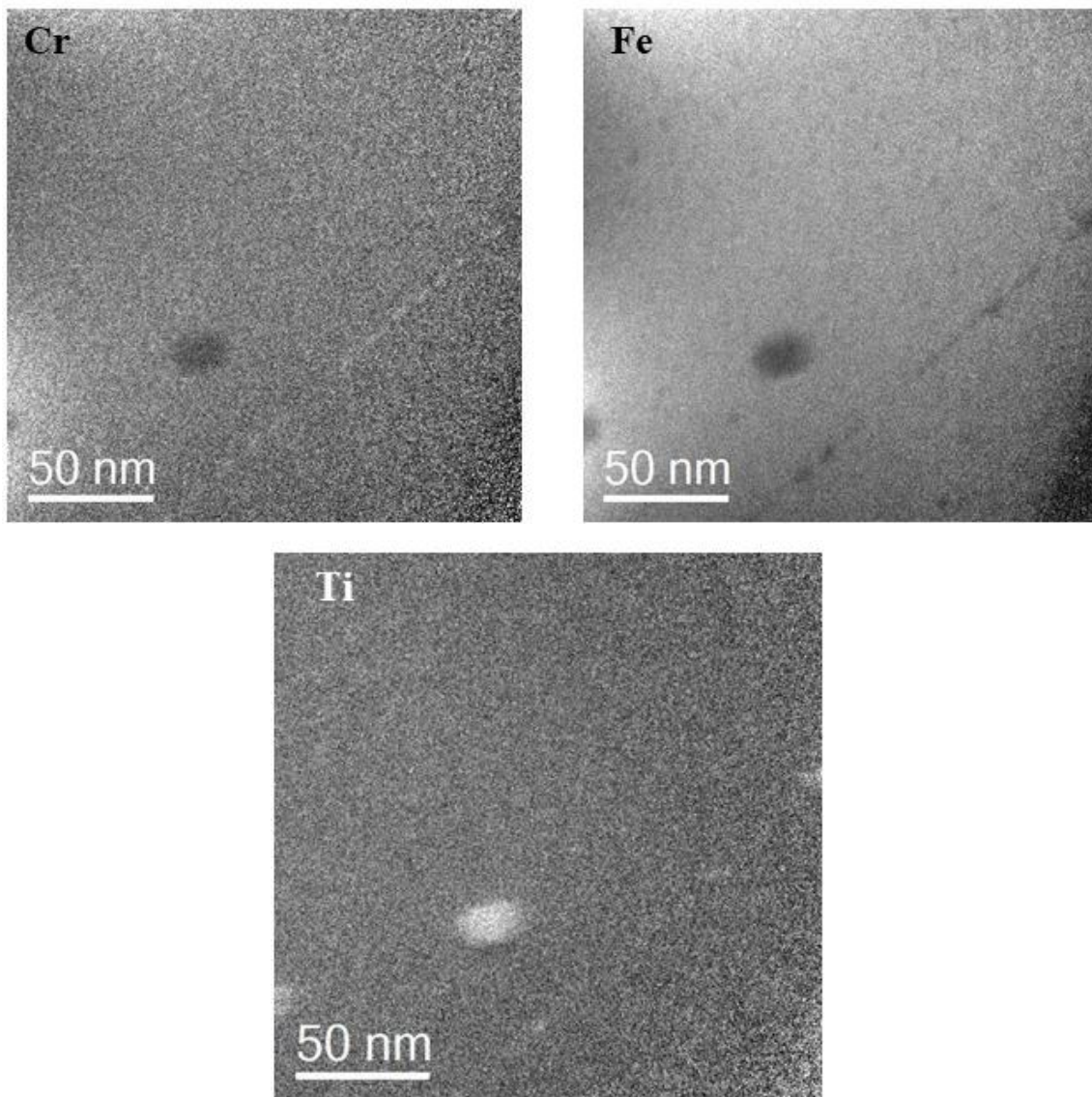


Figure 57 : Cartes élémentaires EFTEM du chrome, fer et titane dans un acier MA957 recuit à 420°C pendant 35 jours.

De nombreuses zones, incluant des grains de différentes tailles, ont été explorées. De façon surprenante et sans raison évidente, la précipitation de la phase α' riche en Cr a été détectée dans un seul grain et sur une zone spécifique de ce grain. Les cartes élémentaires correspondantes sont reportées en Figure 58. Les précipités présents peuvent être accolés aux nano-renforts, mais la plupart n'ont pas de lien avec ceux-ci. Ils sont de forme très irrégulière avec une distribution en taille relativement large entre 3 et 6 nm. La précipitation est localisée sur une bande étroite d'une cinquantaine de nm de large, comme visible sur la Figure 58. En dehors de cette bande, il n'y a pas d'autre précipitation dans ce même grain.

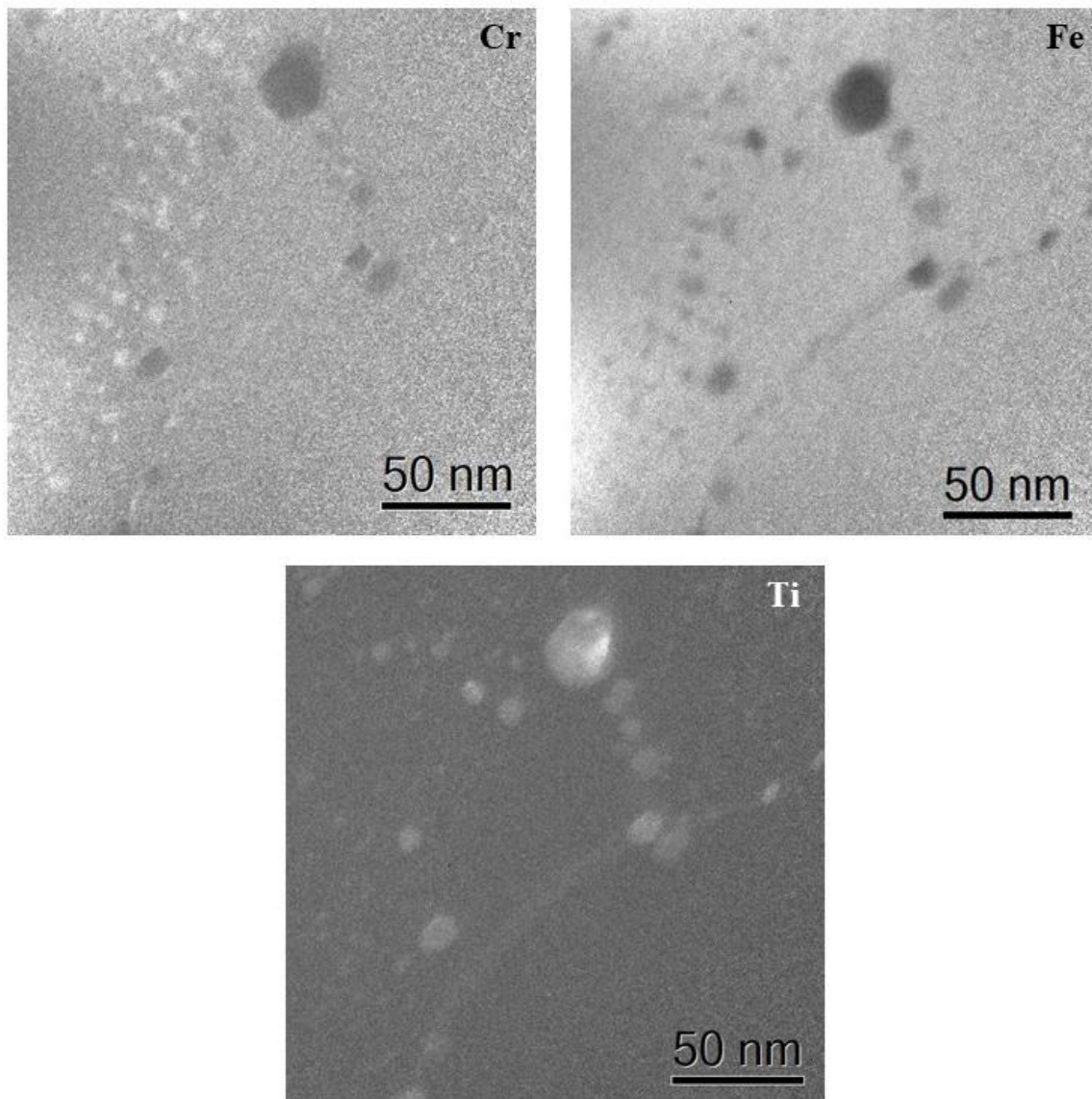


Figure 58 : Cartes élémentaires EFTEM dans un acier MA957 recuit à 420°C pendant 35 jours et montrant la formation des précipités α' dans une zone spécifique d'un grain. La zone comporte un joint triple : une précipitation est également visible aux joints de grains.

Étant donné la très petite taille des précipités observés par EFTEM après les traitements thermiques, des pointes SAT ont été analysées pour chacune des deux conditions de recuit pour obtenir plus d'informations sur cette précipitation. Des reconstructions 3D de pointe SAT sont reportées en Figure 59 et Figure 60.

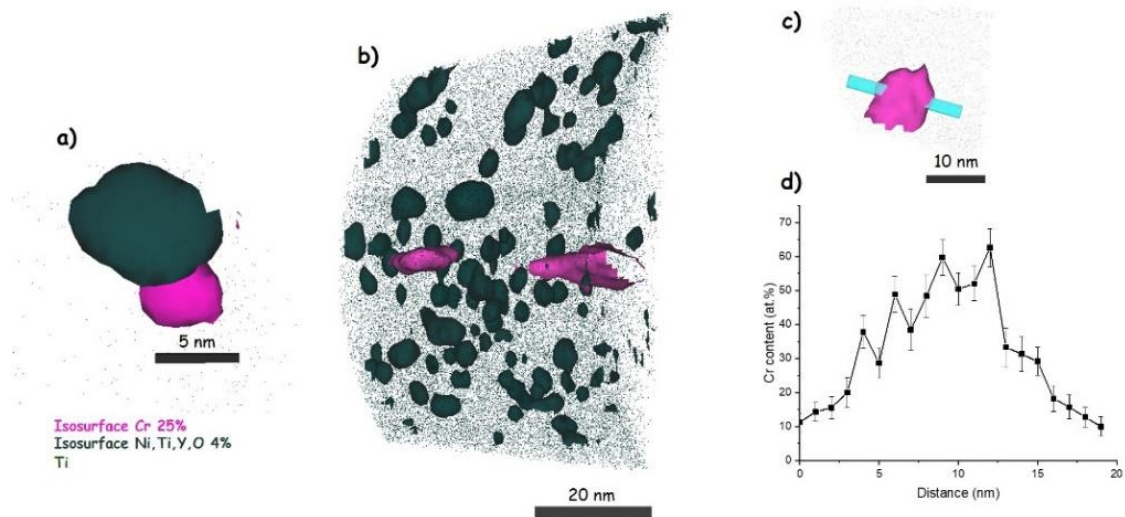


Figure 59 : Reconstruction par SAT de l'acier MA957 recuit à une température de 420°C sous vide pendant une durée de 35 jours. Les nano-renforts sont visualisés grâce à une iso-surface verte de teneur 4% at. en Ti, Y, O, Ni et les phases riches en chrome par une iso-surface rose pour une teneur en chrome de 25% at. (a) précipité riche en chrome accolé à un nano-renfort, (b) phase riche en chrome de forme aplatie, (c) illustration de la localisation du profil de concentration traversant un des précipités aplatés vus en (b) et profil de composition correspondant (d).

Pour le MA957 recuit au SRMP pendant 35 jours, une très faible densité de précipités riches en chrome mais pas en carbone est observée (cf. Figure 59 (b)). Grâce à des profils de concentration à travers les précipités réalisés avec des cubes de section 2x2 nm², il apparaît que la teneur en chrome au sein des précipités est supérieure à 60% at. (Figure 59 (d)). Etant donné l'enrichissement important en chrome non corrélé à un enrichissement en carbone, il est probable que cette phase soit la phase α' prédit par la thermodynamique. La teneur réelle en chrome de cette phase est probablement supérieure à celle mesurée au vu de la faible épaisseur des précipités plans et des potentiels effets de champ liés à l'analyse. La densité de la phase α' est estimée autour de 1 et 4x10²³ m⁻³. Ainsi, sur trois volumes étudiés, seuls 4 précipités dont 2 de forme aplatie (Figure 59 (b)) et 1 corrélé à un nano-renfort (Figure 59 (a)) sont détectés. Les deux enrichissements plans sont probablement en lien avec des défauts natifs du cristal.

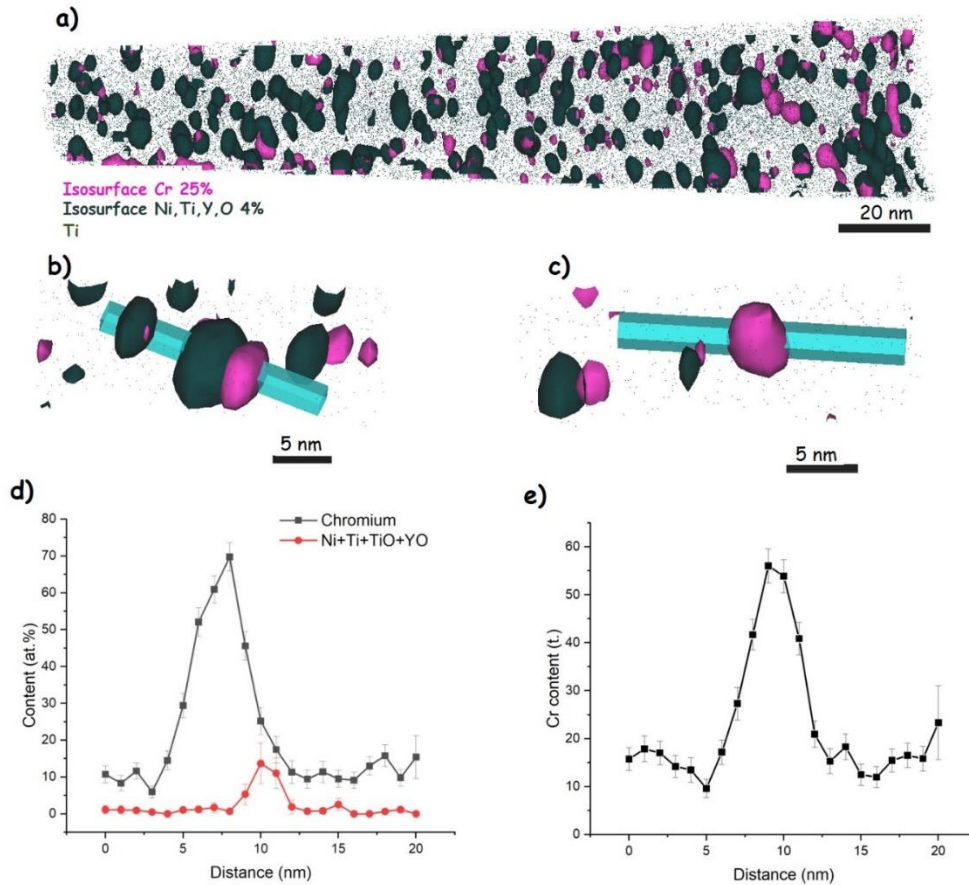


Figure 60 : Reconstruction par SAT de l'acier MA957 recuit à une température de 420°C sous air pendant une durée de 80 jours. Les nano-renforts sont visualisés grâce à une iso-surface verte de teneur 4% at. en Ti, Y, O, Ni et les phases riches en chrome par une iso-surface rose pour une teneur en chrome de 25% at. Des précipités riches en chrome accolés (b) ou non (c) à des nano-renforts sont observés. (d-e) profils de concentration au travers des phases riches en chrome correspondants respectivement aux images b et c.

Pour le MA957 recuit au CEA/LA2M pendant 80 jours, la précipitation de cette phase riche en chrome est beaucoup plus dense (cf. Figure 60 (a)), comme observé par EFTEM. Sa densité est estimée autour de $1 \times 10^{24} \text{m}^{-3}$. Sur les plus gros précipités de la phase α' , la teneur en chrome à cœur du précipité est supérieure à 70% at.. La phase α' précipite aussi bien sur les nano-renforts (Figure 60 (b) et (d)) qu'entre ces derniers (Figure 60 (c) et (e)). Néanmoins elle semble majoritairement associée aux nano-renforts. Ces résultats obtenus après recuit pendant 80 jours comportent des similitudes par rapport à ceux de la littérature. La Figure 61 montre par exemple une précipitation de la phase α' corrélée aux nano-renforts pour une durée de recuit de 5000 h (208 jours) à une température de 450°C dans un acier ODS Fe14Cr [80].

La différence drastique que nous observons entre nos deux conditions de recuit à 420°C démontre une cinétique très lente de précipitation de la phase α' : celle-ci semble précipiter en premier lieu sur les joints de grains, et montre une affinité importante avec les nano-renforts.

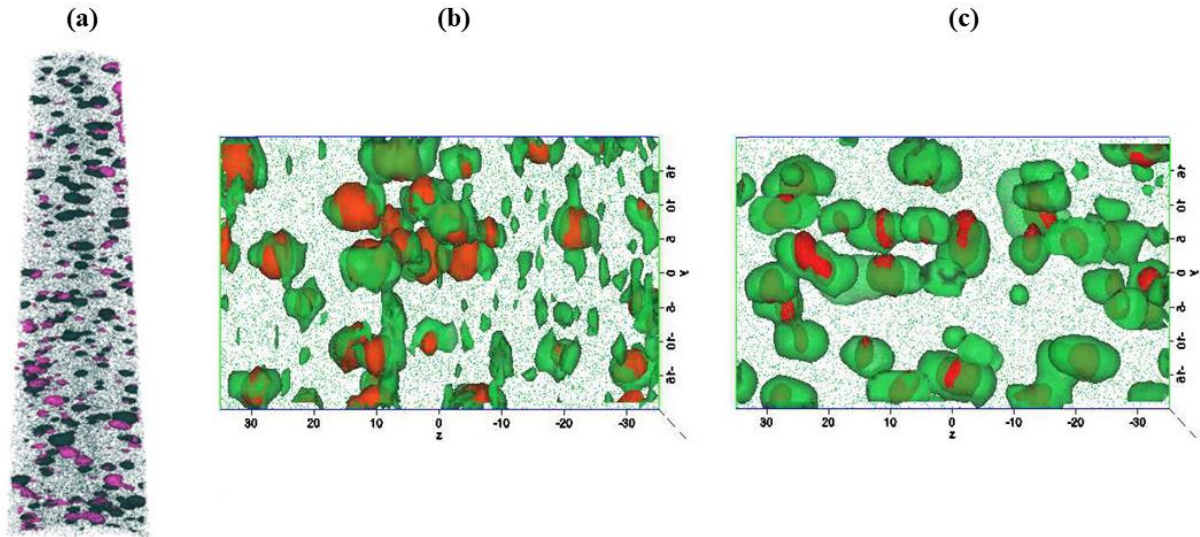


Figure 61 : Construction en iso-densité 3D après vieillissement du (a) MA957 à 420°C pendant 1920 heures (chrome en rouge et nano-renforts en vert) (b) Fe-14Cr-ODS à 450°C pendant 1000 heures (chrome en vert et nano-renforts en rouge) (c) Fe-14Cr-ODS à 450°C pendant 5000 heures (chrome en vert et nano-renforts en rouge)[80]

III.2. Précipitation de la phase α' après irradiation aux ions dans l'acier MA957

III.2.A. Caractéristiques principales de la précipitation sous irradiation aux ions

Comme détaillé dans le chapitre 1, la précipitation de la phase α' est observée, dans la littérature, dans les aciers ODS sous vieillissement thermique, ainsi qu'après irradiation aux neutrons dans des conditions spécifiques (cf. sections I.2.D et I.2.E). Elle a ainsi été observée à une température de 412°C et une dose de 50 dpa, ainsi qu'à une température de 450°C et une dose de 70 dpa [148]. Dans le cas des irradiations aux ions, la précipitation de cette phase n'a été démontrée que très récemment dans du MA957 [2]. Nous avons donc réalisé des irradiations ioniques, avec en premier lieu, une irradiation ex-situ aux ions Fe^{5+} d'énergie 12,5 MeV réalisée sur la plateforme JANNuS-Saclay à une température de 400°C. Trois doses d'irradiation ont été considérées : les doses atteintes aux pics des profils de dommages (déplacements) sont de 36 dpa, 49 dpa, et 68 dpa, correspondant à des doses de surface de 4,5 dpa, 6 dpa, et 8 dpa (à noter que les doses de surface sont moyennées sur 200 nm, soit environ la taille des zones

considérées en EFTEM et SAT). Au cours de l'irradiation, le flux ionique est de 7×10^{11} ions. $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (soit environ 1×10^{-4} dpa/s en surface). Les conditions des irradiations ioniques sont détaillées dans le Tableau 3 et le Tableau 4 du chapitre 2. Pour toute cette partie, nous parlons de taux de dommages en dpa/s et de dose en dpa plutôt que de fluence.

Les profils d'implantation des ions ainsi que de dommages en dose sont tracés en Figure 62 pour une dose au pic du profil de 36 dpa. Une caractérisation détaillée du MA957 irradié à 4,5 dpa, soit 36 dpa au pic est développée ci-dessous.

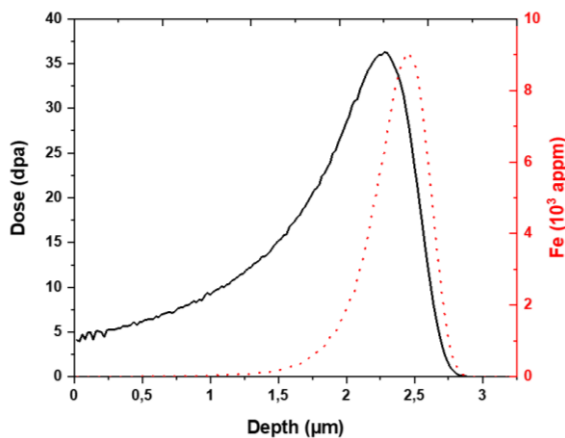


Figure 62: Profil d'implantation des ions Fe de 12,5 MeV (pointillés) et des dommages correspondants (trait plein) calculés par IRADINA [136] en mode quick calculation dans du Fe pour énergie de déplacements de 40eV et une fluence de $3.89 \pm 0,9 \times 10^{16}$ ions/ cm^2 soit une dose au pic de 36 dpa.

Des cartes élémentaires obtenues par EFTEM en surface de cet échantillon, c'est-à-dire pour une dose de 4,5 dpa, sont reportées en Figure 63. On observe que la cartographie du chrome n'est plus homogène : un enrichissement en Cr est visible sous forme de petites sphères en contraste clair. Ceci implique la précipitation de la phase α' . Par ailleurs, en comparant les cartes du Cr et du Ti, nous remarquons que les précipités riches en chrome se forment préférentiellement dans les zones où les nano-renforts, riches en Ti, sont absents. Ainsi, sur la Figure 63, les précipités α' les plus importants en taille sont regroupés dans une région pratiquement dépourvue de zones enrichies en Ti. A noter que la carte élémentaire du Fe montre des zones déplétées en Fe correspondant aux précipités d' α' ainsi qu'aux nano-renforts riches en Ti. La taille et la densité des précipités ont été mesurées en utilisant les méthodes décrites au chapitre 2. La distribution en taille des précipités α' , obtenue par des mesures effectuées sur plusieurs zones, est reportée en Figure 64. La taille moyenne des précipités est de 5 nm. Leur densité est de $1,23 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$.

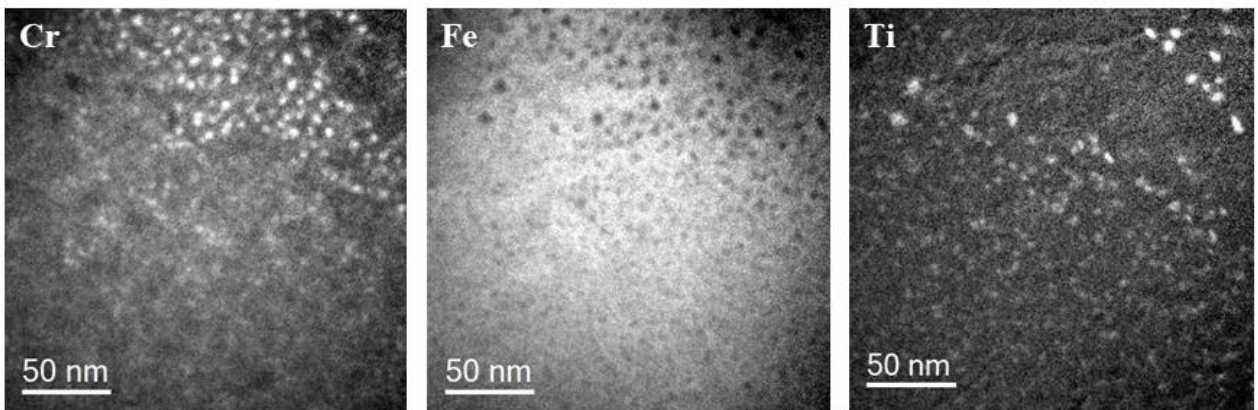
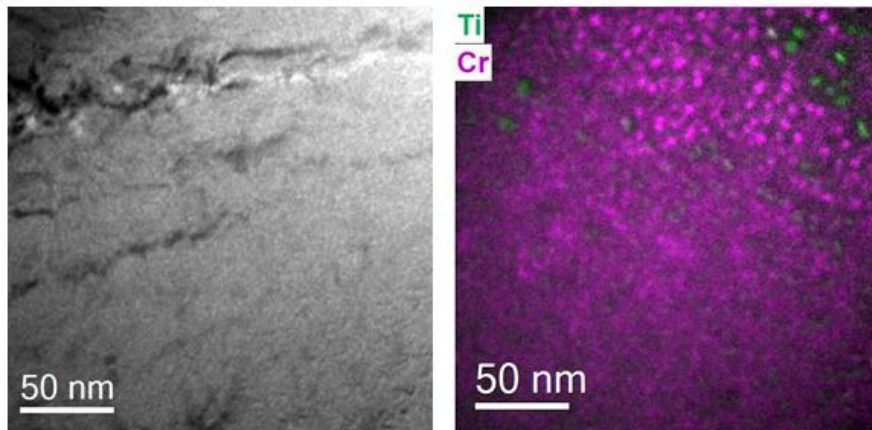


Figure 63 : Cartes élémentaires EFTEM obtenues en surface d'un échantillon de MA957 irradié à 400°C aux ions Fe de 12,5 MeV pour une dose au pic du profil de dommage de 36 dpa. La dose atteinte sur la zone considérée est de 4,5 dpa en moyenne (cf. Figure 62). L'image RGB en haut à droite montre la précipitation de la phase α' en rose et les nano-oxydes présents en vert.

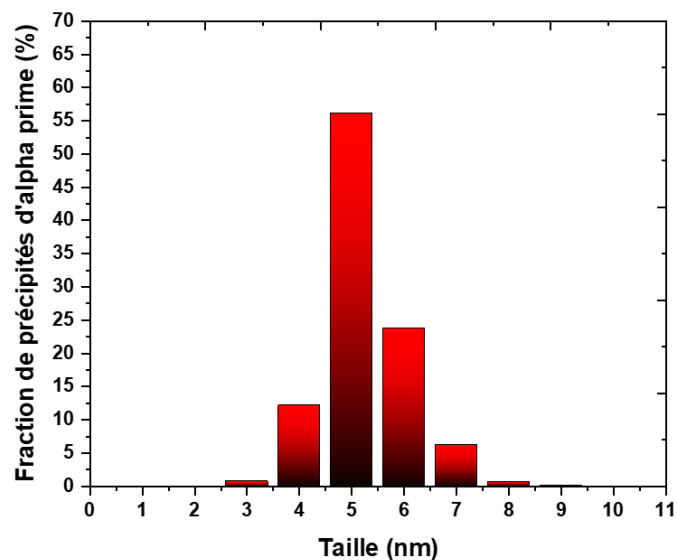


Figure 64 : Distribution en taille des précipités α' obtenue pour 15 zones de l'acier MA957 irradié aux ions Fe de 12.5 MeV à une température de 400°C, et pour une dose en surface de l'échantillon de 4,5 dpa (36 dpa au pic du profil de dommages).

Pour compléter ces observations faites en EFTEM, des analyses ont également été réalisées en SAT sur cet échantillon. La Figure 65 illustre ces résultats pour 3 volumes SAT issus de 3 grains différents. Visiblement, la densité de la phase α' (en rose sur la Figure 65) dépend fortement de la densité des nano-renforts (en vert). En effet, la zone contenant une forte densité de nano-renforts, représentée sur le volume du milieu, montre une très faible précipitation de la phase riche en chrome comparée aux deux autres zones où la densité de nano-renforts est moindre. Au sein de cet échantillon, il apparaît donc que la distribution en taille et la densité des précipités α' peuvent différer pour des zones localisées à la même profondeur, i. e. ayant reçu la même dose d'irradiation. Une hétérogénéité de la distribution des précipités est également visible au sein d'un même grain comme l'illustre l'image de droite de la Figure 65. Il est donc très important de prendre en compte cette hétérogénéité de précipitation pour une caractérisation adéquate des échantillons, afin de pouvoir comparer les résultats obtenus dans différentes conditions d'irradiation. Par la suite, systématiquement, de nombreuses zones ont donc été étudiées par échantillon de manière avoir une image globale de la précipitation au sein de cet échantillon. Pour aboutir à ce résultat, et notamment pour les caractérisations EFTEM, plusieurs échantillons ont dû être produits pour une même condition.

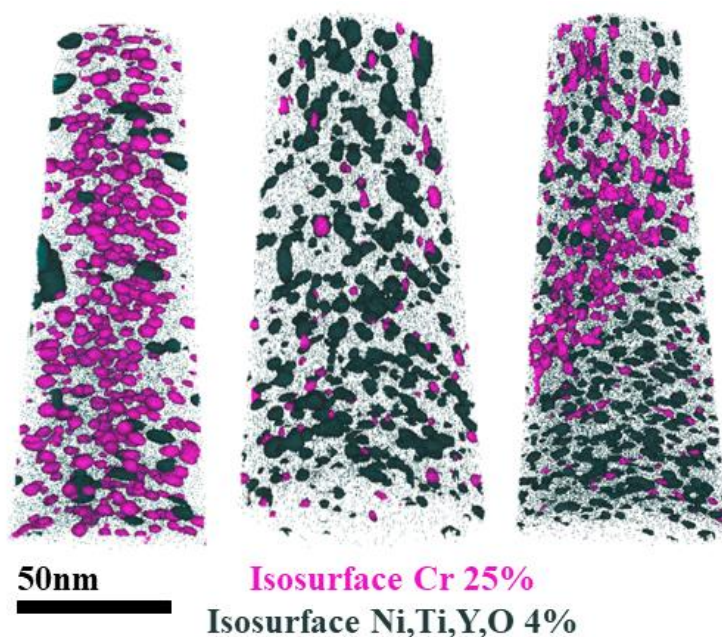


Figure 65 : Reconstructions 3D de 3 volumes SAT issus de 3 grains différents d'un échantillon de MA957 irradié à 400°C aux ions Fe de 12.5 MeV à une dose de 4,5 dpa. Le chrome est représenté en rose et les nano-renforts en vert foncé. Une forte hétérogénéité de précipitation est observée, en lien avec la distribution de nano-renforts.

L'hétérogénéité de distribution des précipités α' par SAT interpelle. La Figure 65 semble mettre en évidence que l'apparente densité de la phase α' semble intrinsèquement liée à la densité locale des nano-renforts. Afin de prouver cette hypothèse, nous nous sommes intéressés à la fraction atomique de la phase α' dans le volume. Nous l'avons estimé en considérant le ratio des atomes contenus dans les phases enrichies à plus de 25%at. en chrome (α') et ceux contenus dans le volume. Nous avons préféré considérer la fraction atomique de la phase α' plutôt que la densité de précipités car ses derniers sont interconnectés comme le montre le profil de composition en Cr en Figure 66 (a) et (b) pris le long d'un cylindre de section cubique ($2 \times 2 \text{ nm}^2$) traversant deux précipités d' α' voisins. Cette interconnexion n'est a priori pas le résultat d'un artefact lié à la SAT : elle montre un phénomène de coalescence des précipités.

La Figure 66 (c) représente la fraction atomique de la phase α' en fonction de la densité des nano-renforts. On observe une forte corrélation entre ces deux paramètres : la fraction de la phase α' diminue avec l'augmentation de la densité de nano-renforts suivant une relation quasi linéaire. Ceci renforce les observations faites en EFTEM et SAT et indique que l'hétérogénéité de précipitation de la phase α' est fortement liée aux variations locales de densité de nano-renforts.

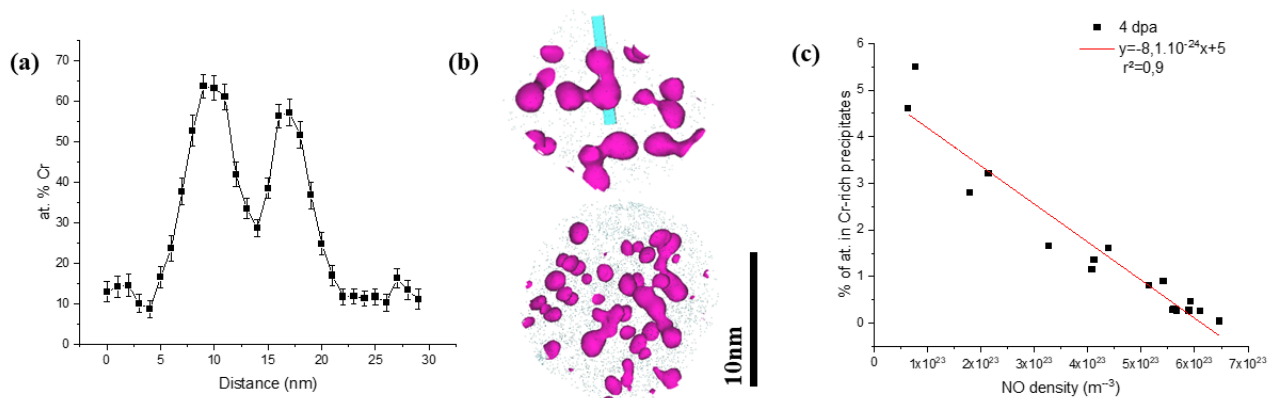


Figure 66 : (a) Profil de concentration atomique de chrome le long d'un cylindre traversant deux précipités α' voisins représentés en (b) sur la reconstruction 3D du volume SAT d'un échantillon de MA957 irradié à 400°C aux ions Fe de 12.5 MeV à une dose de 4.5 dpa (surface), et (c) fraction de la phase α' en fonction de la densité des nano-renforts pour différentes zones en surface de l'échantillon.

Ce résultat est lié à l'observation systématique, faite sur les reconstructions 3D obtenues en SAT ainsi que sur les cartes élémentaires obtenues en EFTEM, que les précipités α' se forment loin des nano-renforts. Ce phénomène, que nous appellerons anti-corrélation entre les nano-renforts et les précipités riches en Cr, est illustré en Figure 67 et Figure 68 avec des exemples

de cartes élémentaires obtenues par EFTEM. Sur les cartes du Cr, on peut voir que les zones entourant les nano-renforts, visibles en contraste sombre, sont vides de précipités d' α' . La distance minimale entre nano-renforts et précipités α' a été mesurée à environ 10 nm. Cette distance a été mesurée sur un grand nombre de zones, et, bien que des valeurs supérieures aient été détectées, il semble qu'une zone de déplétion de l'ordre de 10 nm soit assez générale et indépendante de la taille du nano-renfort. A noter que les distances mesurées sur des images de MET peuvent comporter des erreurs importantes puisqu'elles montrent une projection d'objets 3D sur un plan. Des mesures ont donc été réalisées en stéréo-microscopie sur quelques zones de l'échantillon, de manière à mesurer la distance réelle de déplétion. Ces mesures ainsi que des mesures effectuées sur des reconstructions 3D de volumes de SAT confirment une zone déplétée de précipités d' α' autour des nano-renforts de l'ordre de 10 nm en général.

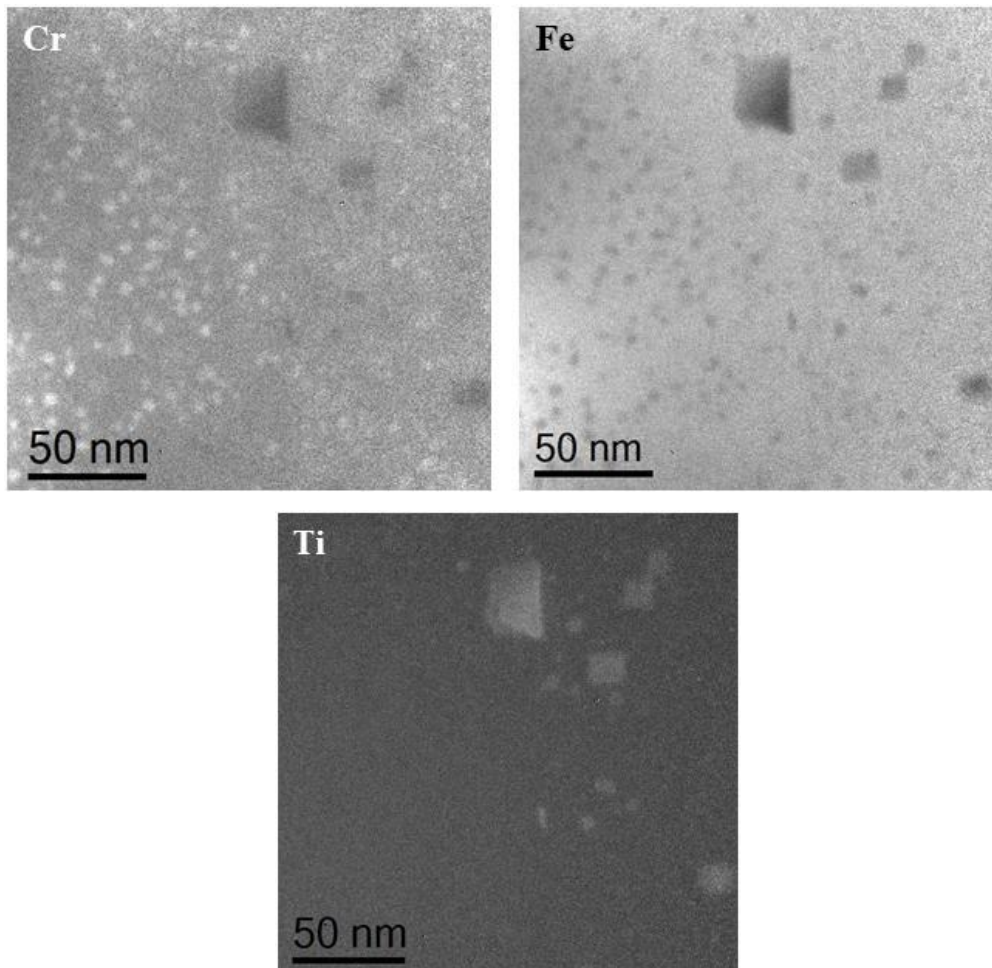


Figure 67 : Cartes élémentaires obtenues par EFTEM dans un échantillon d'acier MA957 irradié à 400°C aux ions Fe de 12.5MeV à une dose locale de 8 dpa (36 dpa au pic de dommages). Une anti-corrélation entre précipités d' α' et nano-renforts est observée.

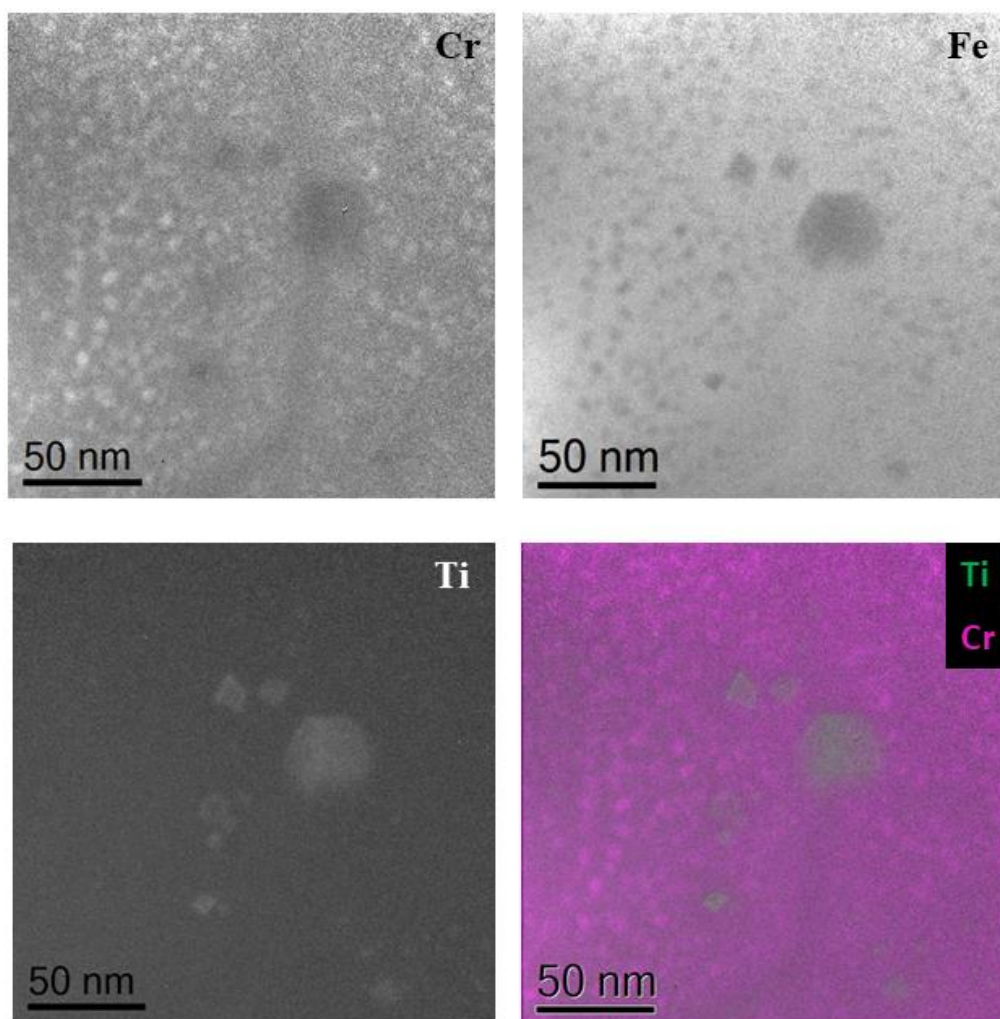


Figure 68 : Cartes élémentaires obtenues par EFTEM dans un échantillon d'acier MA957 irradié à 400°C aux ions Fe de 12,5MeV à une dose locale de 8 dpa (36 dpa au pic de dommages). Une anti-corrélation entre précipités α' et nano-renforts est observée. Une déplétion en Cr et précipités est également visible sur le joint de grains.

Enfin, les études menées en SAT et EFTEM montrent après irradiation ionique une déplétion systématique en Cr aux joints de grains. Des illustrations de ce phénomène sont reportées en Figure 69. La distance mesurée entre les précipités α' et les joints de grains est du même ordre que celle mesurée autour des nano-renforts, de 10 nm environ en moyenne. Cette observation a été faite pour tous les joints de grains observés dans cet échantillon aussi bien par EFTEM que par SAT.

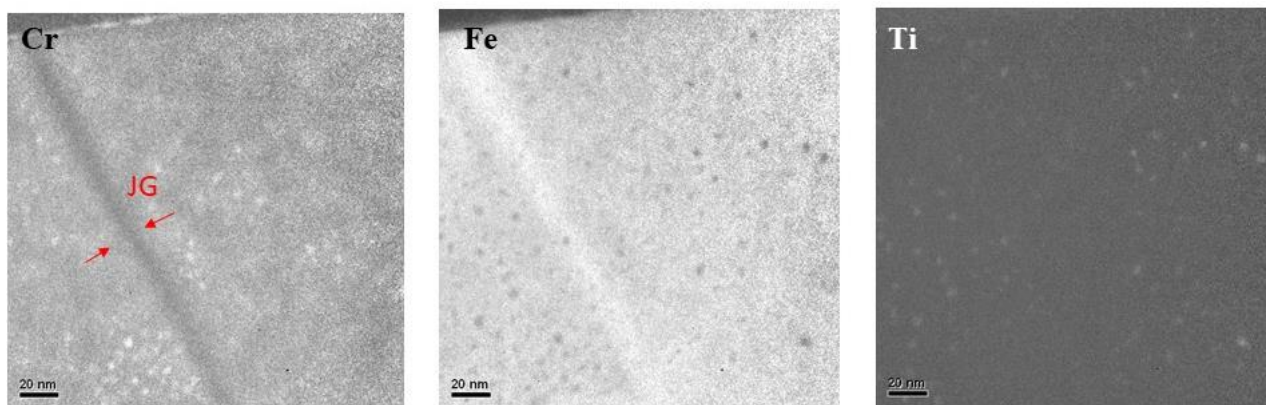


Figure 69 : Cartes élémentaires obtenues par EFTEM dans un échantillon de MA957 irradié à 400°C aux ions Fe de 12,5 MeV à une dose de 4,5 dpa (36 dpa au pic de dommages) et montrant une déplétion en Cr au joint de grains.

De manière générale, les caractéristiques principales de la précipitation de la phase α' observée après irradiation du MA957 à la dose de 4,5 dpa en surface (36 dpa au pic de dommages), sont :

- L'hétérogénéité en taille et densité de la distribution des précipités α' ,
- L'anti-corrélation entre les nano-renforts et les précipités α' ,
- La déplétion en Cr et précipités α' au niveau des joints de grains.

Ces caractéristiques sont également observées pour les autres conditions d'irradiation aux ions dans le MA957, ainsi que dans l'UP52, dès lors que des précipités sont clairement formés. Les Figure 70 et Figure 71 montrent des exemples de ces observations, notamment la déplétion en Cr aux joints de grain ainsi que l'anti-corrélation entre nano-renforts et précipités d' α' , pour des échantillons de MA957 (Figure 70) et UP52 (Figure 71) irradiés aux ions Fe de 12,5 MeV à des doses supérieures.

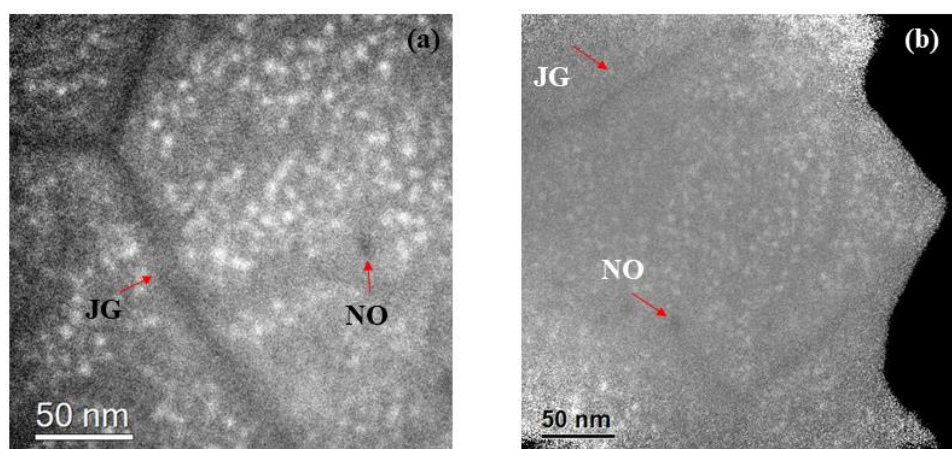


Figure 70 : Cartes élémentaires du Cr obtenues par EFTEM montrant les caractéristiques principales de la précipitation α' après irradiation à 400°C de l'acier ODS MA957 avec des ions Fe de 12,5 MeV et à des doses au pic de dommages de (a) 49dpa et (b) 68dpa. La dose locale est de 6 dpa en (a) et 12 dpa en (b).

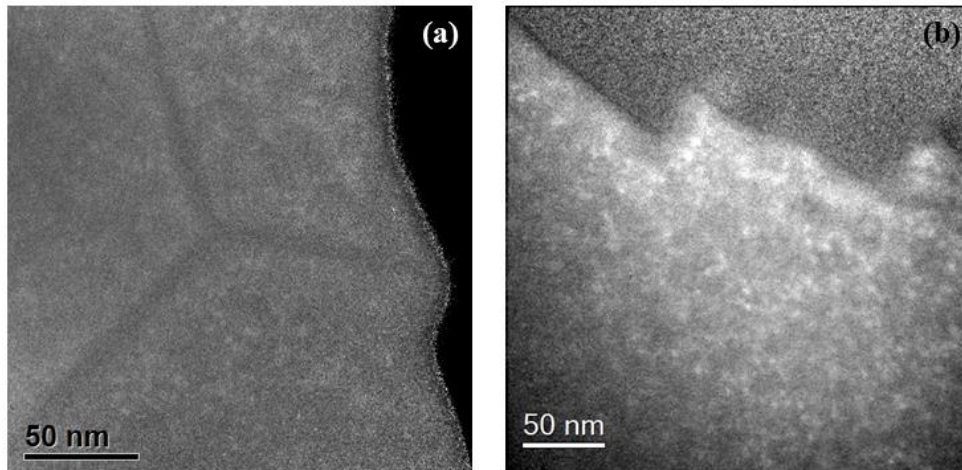


Figure 71 : Cartes élémentaires du Cr obtenues par EFTEM montrant la précipitation α' et la déplétion en Cr aux joints de grains après irradiation à 400°C d'un acier ODS UP52 avec des ions Fe de 12,5 MeV à une dose au pic de dommages de 36 dpa. La dose locale est de de 4,5 dpa en (a) et de 6 dpa en (b).

III.2.B. Comparaison des caractéristiques de la précipitation de la phase α' sous irradiation ionique et sous vieillissement thermique

Dans le chapitre 1, la phase α' a été présentée comme une phase résultant d'une démixtion de phase α - α' très lente. Ce phénomène est thermodynamiquement stable et peut être accéléré par l'irradiation. Une différence importante entre le vieillissement thermique et l'irradiation est la densité et le type de défauts ponctuels créés. En température, les défauts majoritaires sont des lacunes, alors que l'irradiation crée à la fois des lacunes et des interstitiels en concentration bien supérieures. Ces concentrations importantes en défauts ponctuels peuvent donc accélérer la diffusion des espèces. Deux phénomènes peuvent ainsi coexister sous irradiation : les phénomènes accélérés et les phénomènes induits par irradiation. Dans notre cas, la teneur en chrome déterminée par SAT des phases qui précipitent après traitement thermique et après irradiation est semblable (cf. Figure 60 et Figure 66). Dès lors, il s'agit bien de la même phase, α' . La précipitation observée sous irradiation résulte donc d'un phénomène accéléré par l'irradiation et non pas uniquement d'un phénomène de ségrégation induite.

L'accélération de la précipitation de la phase α' sous irradiation ionique est particulièrement évidente dans notre étude. Comme nous le remarquons dans la Figure 72, la fraction atomique de la phase α' après irradiation est supérieure à celles des précipités induits par le traitement thermique. Les précipités ont donc mûri beaucoup plus rapidement sous irradiation ionique et la précipitation se trouve dans un état plus avancé qu'après vieillissement thermique. Nous observons en effet après irradiation la coalescence des précipités α' entre eux, signe d'un

mécanisme de précipitation non classique [121]. Cette coalescence observée après seulement 5 heures d'irradiation n'est toujours apparue après un recuit de 1920 heures.

Les analyses réalisées par EFTEM et SAT sur le MA957 montrent par ailleurs des caractéristiques très différentes de la précipitation induite par vieillissement thermique et de la précipitation accélérée par irradiation. Ces différences, illustrées en partie en Figure 72, sont les suivantes :

- Au niveau des joints de grains, nous avons remarqué un enrichissement en chrome sous traitement thermique pendant 35 et 80 jours, contrairement aux irradiations aux ions où une déplétion en chrome aux joints de grains est observée systématiquement,
- La phase α' précipite sur les nano-renforts dans le cas du traitement thermique alors que sous irradiation ionique, les précipités sont toujours observés loin des nano-renforts (anti-corrélation),
- La fraction atomique de la phase α' obtenue après traitement thermique semble homogène dans le volume alors qu'après irradiation elle dépend fortement de la concentration locale en nano-renforts.

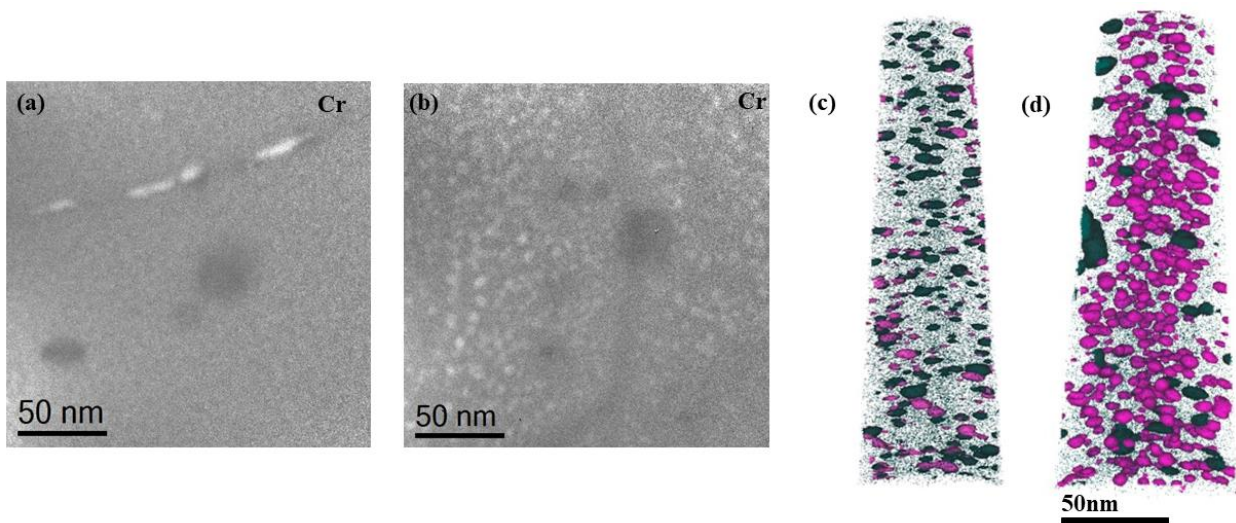


Figure 72 : Comparaison entre la précipitation induite par vieillissement thermique et la précipitation induite par irradiation ionique dans le MA957 : Carte élémentaire du Cr obtenue par EFTEM (a) après recuit à 420°C pendant 80 jours, (b) Carte élémentaire du Cr après irradiation aux ions à 400°C pendant 3 heures, (c) reconstruction d'un volume SAT d'un échantillon vieilli thermiquement à 420°C et (d) reconstruction d'un volume SAT d'un échantillon irradié aux ions à 400°C (chrome en rose et nano-renforts en vert)

L'appauvrissement systématique des joints de grains observés après irradiation ionique peut être expliqué par un effet de ségrégation induite par l'irradiation. En effet, l'irradiation induit une concentration de défauts ponctuels (lacunes et interstitiels) dans le matériau bien supérieure

à leur concentration d'équilibre. Seule la concentration de défauts aux puits est imposée par l'équilibre thermodynamique [149]. Dès lors, l'irradiation crée un gradient de défauts ponctuels autour des puits et un flux de défauts ponctuels, notamment de lacunes, s'instaure pour tenter de le combler. Les flux de lacunes peuvent s'accompagner de la migration d'éléments chimiques. Si les éléments ont une faible affinité avec la lacune, les éléments qui diffusent le moins vite en thermique ségrégeront aux puits. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet Kirkendall inverse [150]. Si certains éléments ont une forte affinité avec la lacune, ils auront tendance à suivre le flux de lacunes : un effet d'entraînement aux puits sera donc observé.

Dans le cas des aciers ODS à 14%Cr que l'on peut simplifier en un système Fe-Cr, l'énergie de liaison Cr-lacune semble trop faible (0,094 eV [151]) pour qu'un effet d'entraînement prédomine. Le Fe diffusant plus lentement que le Cr [105,109], un enrichissement en Fer et donc une déplétion en Cr aux puits est donc attendue sous irradiation. Cette ségrégation induite par l'irradiation expliquerait les déplétions systématiques en chrome que nous observons aux joints de grains après irradiation.

Nos observations semblent en cohérence avec les résultats de la thèse d'A. Issaoui [80] mais pas avec ceux Aydogan *et al.* [107]. En effet si A. Issaoui et al. ont révélé une déplétion systématique en Cr des joints de grains dans des aciers Fe14Cr-ODS et Fe18Cr-ODS après irradiation ionique [80] ; Aydogan *et al.* concluent que l'enrichissement ou la déplétion des joints de grains d'alliages à 14% de Cr nanostructurés dépend de la nature du joint après irradiation neutronique à 6 dpa entre 385 à 430°C [107]. Notons toutefois qu'A. Issaoui et al ont révélé que la variation en Cr dans les joints de grains dépendait de leur type. Le flux de lacunes et donc le flux de solutés induit dépend donc de plusieurs paramètres : l'énergie du joint de grains [55,80] mais également du taux de sursaturation en défauts ponctuels. La teneur en défauts ponctuels disponibles pour la diffusion dépend du taux de recombinaison et du taux de dommages créés par l'irradiation. Tant que la recombinaison, et plus généralement les interactions entre défauts ponctuels, restent négligeables, il semble logique que le taux de génération des défauts ponctuels dans la matrice augmente avec le taux de dommages. Ainsi les flux d'éléments vers les puits sont d'autant plus importants que le taux de dommages est élevé. Les différences observées avec Aydogan *et al.* [107] proviennent très probablement de la forte différence de taux de dommages entre nos deux études ($6 \cdot 10^{-7}$ dpa/s versus $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ dpa/s dans notre cas). Dans le cas d'Aydogan *et al.* les flux de défauts ponctuels vers les puits ne sont peut-être pas suffisamment importants pour contrer l'enrichissement en chrome induit par la thermique. Cet effet peut aussi être augmenté par le fait que l'efficacité de production des

défauts ponctuels dans les cascades de collisions particulièrement denses des neutrons soit inférieure à celle de l'irradiation aux protons, produisant des cascades moins denses [152].

En dehors de ce comportement complexe aux joints de grains, l'étude d'Aydogan *et al.* [107] met en évidence un phénomène d'anti-corrélation entre précipités d' α' et nano-renforts, qui constitue, comme nous l'avons observé, une caractéristique importante propre à la précipitation sous irradiation. Cette anti corrélation est expliquée par une diffusion plus importante loin des nano-renforts [107], où la concentration en défauts ponctuels est plus importante, les interfaces entre nano-renforts et matrice constituant des puits pour les défauts ponctuels. Toutefois, une complexité des mécanismes est également mise en évidence par des simulations réalisées en KMC et montrant des différences de comportement selon le temps de la simulation (dose) et la taille des nano-renforts considérés, avec par exemple, dans le cas des nano-renforts les plus larges, un début de ségrégation en Cr à l'interface nano-renfort-matrice. Dans notre étude, nous pouvons également souligner la similitude entre les déplétions en Cr observées aux joints de grains et au voisinage des nano-renforts sous irradiation ionique, avec d'après nos observations, une zone de déplétion de taille similaire dans les deux cas. Ceci indique potentiellement des mécanismes similaires de diffusion du Cr au voisinage de ces deux types de puits pour les défauts ponctuels, et par suite l'absence de précipitation à proximité de ces puits. Il est intéressant de noter que les phénomènes de ségrégation induite peuvent aussi expliquer les phénomènes d'anti-corrélation observés après irradiations aux ions. En effet, les nano-renforts étant des puits pour les défauts ponctuels, si les puits sont déplétés en chrome, une précipitation a peu de chance de s'y produire. Lors des recuits thermiques, il n'existe pas de flux de lacunes vers les nano-renforts, s'il n'y a pas de contrainte mécanique comme une semi-cohérence de ces nano-renforts, la précipitation de la phase α' apparaîtra donc là où la germination sera facilitée. Les nano-renforts des aciers ODS ont une structure complexe avec un cœur enrichi en titane et yttrium et une coquille riche en chrome [153]. La coquille de chrome est très certainement l'endroit où la teneur en chrome est la plus importante dans les aciers ODS et donc là où le moins d'énergie est dépensée pour atteindre le seuil de précipitation de la phase α' . Il apparaît donc logique qu'en régime thermodynamique la phase α' précipite à proximité des nano-renforts. Cette tendance devrait être réduite avec l'augmentation de température.

III.3. Germination, croissance et évolution sous irradiation des précipités α'

III.3.A. Etapes de germination et croissance des précipités α' dans le MA957

III.3.A.i. Irradiations *in situ*

La présence de la phase α' après irradiations aux ions dans les aciers ODS a été démontrée. Afin de déterminer les étapes de nucléation et croissance des précipités, une expérience d'irradiation *in situ* aux ions Au^{2+} de 4 MeV a été effectuée sur la plateforme SCALP de JANNuS-Orsay. Dans un premier temps, pour vérifier la faisabilité de la démarche, les échantillons ont été irradiés dans des conditions a priori favorables à l'observation de précipités α' bien formés, c'est-à-dire à des doses relativement élevées et des taux de dommages relativement faibles. Un échantillon de MA957 a ainsi été irradié sous forme de lame mince préparée par FIB avec un flux d'ions Au^{2+} de 2×10^{11} ions.cm⁻².s⁻¹ à une température de 400°C et jusqu'à une dose de 8 dpa, soit à un taux de dommages d'environ 7×10^{-4} dpa/s. Les détails des conditions d'irradiation sont reportés dans le Tableau 4 du chapitre 2. Au cours de l'irradiation *in situ* à 400°C, une couche d'oxyde probablement de fer et chrome s'est formée sur la lame mince empêchant l'observation *in situ* par EFTEM des précipités α' . Une telle couche d'oxyde de type spinelle a déjà été observée lors de recuits *in situ* dans un MET sur des alliages Fe-10%Cr à 600°C. L'oxydation s'accompagnait d'une perte importante des atomes de fer [154]. La lame irradiée a donc été nettoyée a posteriori par polissage ionique au FIB à 5 kV. La caractérisation est restée difficile mais un début de précipitation a toutefois été détecté. Les résultats obtenus par EFTEM sont reportés en Figure 73.

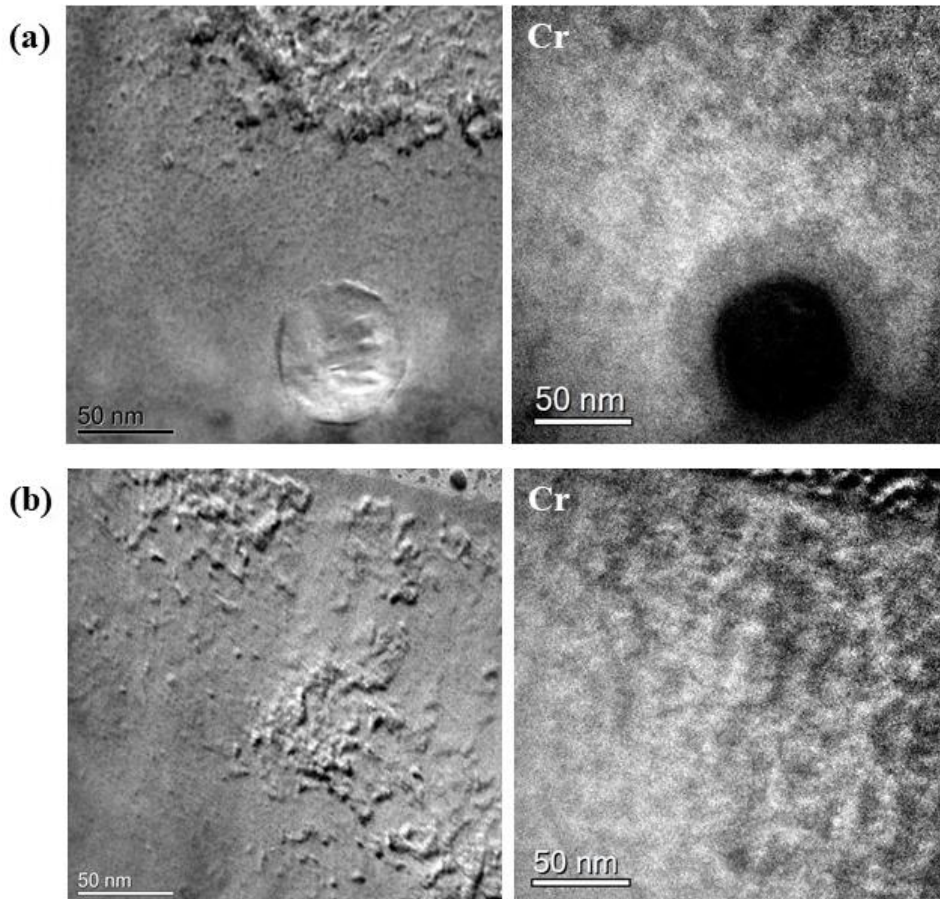


Figure 73 : Cartes élémentaires du Cr obtenues par EFTEM dans deux zones différentes de l'acier MA957 irradié *in situ* à 400°C aux ions Au²⁺ de 4 MeV et à la dose de 8 dpa (taux de dommages de 7×10^{-4} dpa/s). Les images à gauche des cartographies de Cr sont des images non filtrées. Toutes ces images ont été obtenues après nettoyage de la lame mince oxydée par polissage ionique par FIB.

La Figure 73 montre, sur les cartographies du Cr, la précipitation sous forme de tâches claires et interconnectées, à la différence des tâches bien définies observées après irradiation *ex situ* pour une dose au pic de dommages de 36 dpa (voir par exemple Figure 63). Il n'est pas clair si cette caractéristique est due à l'observation difficile dans cet échantillon, ou bien si elle reflète une caractéristique réelle de la précipitation, potentiellement liée à une particularité de l'irradiation *in situ* (on pourrait par exemple imaginer que l'oxydation de la lame mince ait induit une perte importante de Fe à proximité de ses surfaces, résultant en une concentration locale en Cr relativement élevée et propice à un mécanisme de décomposition spinodale [155,156]. Ce mécanisme reste à confirmer par des analyses de composition chimique par EDS). Par ailleurs, on observe clairement l'anti-corrélation entre un gros nano-renfort et les précipités α' sur la Figure 73 (a), avec une ligne de démarcation bien nette entre la zone riche en Cr et en précipités, et la zone déplétée. A noter que la distance déplétée, d'environ 25 nm, est bien supérieure à la distance moyenne d'environ 10 nm observée précédemment pour les

irradiations *ex situ* aux ions Fe de 12,5 MeV, indépendamment de la taille des nano-renforts considérés. Cela indique potentiellement des différences dans la précipitation dans les deux cas, et il faut par ailleurs souligner la taille exceptionnellement grande du nano-renfort observé en Figure 73 (a).

Nous avons poursuivi avec l'irradiation *in situ* d'une autre lame de MA957 avec des ions Au²⁺ de même énergie, à la même température mais avec un flux plus faible de 7×10^{10} ions.cm⁻².s⁻¹, a priori favorable à la formation de précipités α' . Cet échantillon a été irradié jusqu'à une dose de 4 dpa, ce qui correspond à peu près à la dose de surface de l'échantillon de MA957 irradié *ex situ* aux ions Fe à la dose de 36 dpa au pic de dommages. Le taux de dommages correspondant est de $2,3 \times 10^{-4}$ dpa/s. Malheureusement, des problèmes similaires d'oxydation et corrosion ont eu lieu ce qui a rendu l'observation *in situ* de la phase α' impossible. Un nettoyage par polissage ionique par FIB a été effectué de la même façon que pour l'échantillon précédent. Après nettoyage, la phase α' n'a pas été détectée clairement par EFTEM, même si les cartographies du Cr, pour certaines reportées en Figure 74, paraissent inhomogènes par endroits. En particulier, l'image de droite en Figure 74 montre des caractéristiques relativement proches de celles observées en Figure 73 pour une dose et un flux plus élevé, et laisse imaginer une évolution similaire. Une déplétion en Cr aux joints de grains est cependant bien visible, comme montré en Figure 74.

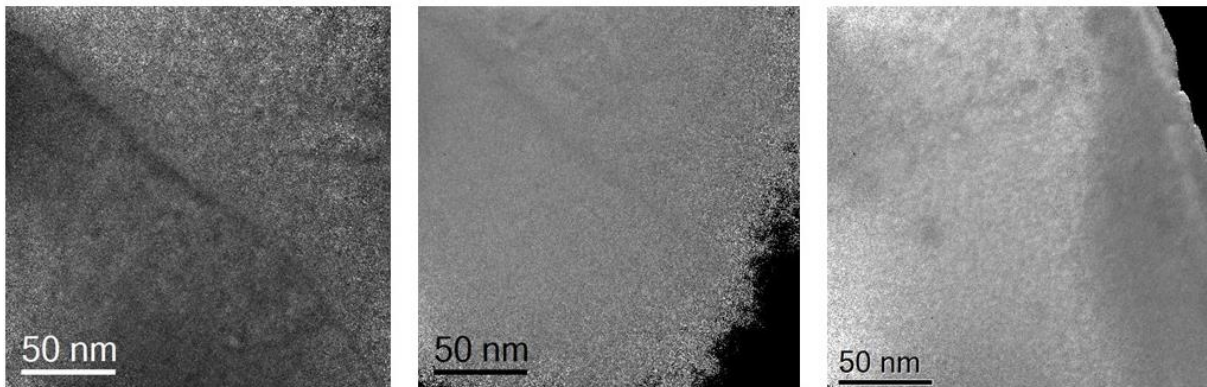


Figure 74 : Cartes élémentaires du Cr obtenues par EFTEM dans 3 zones différentes de la lame FIB MA957 irradiée *in situ* à 400°C avec des ions Au de 4 MeV à une dose de 4 dpa (flux de 7×10^{10} ions.cm⁻².s⁻¹). Ces images ont été obtenues après nettoyage de la lame mince oxydée par polissage ionique par FIB.

Il apparaît donc que les irradiations *in situ* à 400°C ne sont pas idéales pour observer la phase de nucléation des précipités d' α' , et ce, à cause de l'oxydation importante des lames minces à

cette température qui rend les observations en EFTEM, et notamment du Cr, très difficiles, voire impossibles.

III.3.A.ii. Irradiations *ex situ*

Dans les parties précédentes, nous avons montré que la phase α' est présente dans le MA957 irradié aux ions Fe d'énergie 12,5 MeV à une dose de 4,5 dpa et pour un taux de dommages de $8,7 \times 10^{-5}$ dpa/s. Nous avons également montré que la nucléation de cette phase est difficile à étudier *in situ* en raison de l'oxydation des échantillons à température élevée. Par conséquent, la seule solution pour étudier la nucléation des précipités α' et leur évolution sous irradiation au cours de cette thèse était de compléter les irradiations aux ions Fe déjà réalisées, par d'autres irradiations ioniques *ex situ*. Malheureusement, en raison d'une panne prolongée de l'accélérateur Epiméthée sur lequel ont été réalisées les irradiations aux ions Fe, les irradiations complémentaires ont dû être réalisées sur l'accélérateur JAPET de la même plateforme JANNuS-Saclay. Le Fe n'étant pas disponible au flux souhaité sur cet accélérateur, nous avons choisi d'irradier avec des ions Ni, ceux-ci étant très proches en masse des ions Fe. Des irradiations ont été réalisées sur les aciers ODS MA957, UP52 ainsi que l'alliage UP50, avec des ions Ni d'énergie 6 MeV à une température de 400°C. Le flux en cours d'irradiation était fixé à $4,4 \times 10^{11}$ ions.cm⁻².s⁻¹ afin d'obtenir un taux de dommages similaire à celui de l'irradiation aux ions Fe de 12,5 MeV. Les doses ont été choisies à 0,5 dpa, 1,5 dpa, 3,5 dpa et 4,5 dpa en surface, de manière à compléter les données obtenues avec le Fe, et également recouper les résultats en comparant les échantillons irradiés à 4,5 dpa dans les deux types d'irradiation.

III.3.A.iii. Comparaison des résultats obtenus sur les deux accélérateurs et validation de la méthode

Avant de commencer l'étude de la nucléation de la phase α' ainsi que son évolution sous irradiation aux ions, nous avons, dans un premier temps, vérifié la validité de la méthode envisagée en comparant les irradiations aux ions Ni et Fe réalisées à la même dose.

Les ions Fe et Ni ont des masses très proches et induisent donc des cascades de tailles similaires dont la morphologie est illustrée, dans les deux cas, en Figure 75. Les irradiations aux ions Fe et Ni ayant été réalisées dans des conditions semblables, à la même température et à des taux de dommages similaires, elles doivent donc aboutir à des résultats identiques pour des doses et matériaux identiques. Toutefois, ces deux types d'irradiation ont été réalisés sur deux

accélérateurs distincts, utilisant deux types de sources différents. Bien que les procédés utilisés soient globalement les mêmes sur ces deux accélérateurs (balayage du faisceau, mesure de charges, mesure de température), il pourrait subsister de légères différences de paramètres comme des différences de température par exemple. De plus, les irradiations aux ions Ni ont été réalisées à une énergie de 6 MeV pour pouvoir atteindre le flux souhaité. Ainsi, bien que l'énergie moyenne des PKA (premiers atomes de recul) soient identiques pour les irradiations aux ions Fe et aux ions Ni, induisant donc en moyenne des cascades de tailles identiques, le spectre des énergies transmises possibles est différent dans les deux cas. En effet, le Fe peut potentiellement transmettre 12,5 MeV à un atome de recul, tandis que le Ni ne peut transmettre qu'un peu moins de 6 MeV, ce qui peut générer des différences dans le détail de la création de sous-cascades.

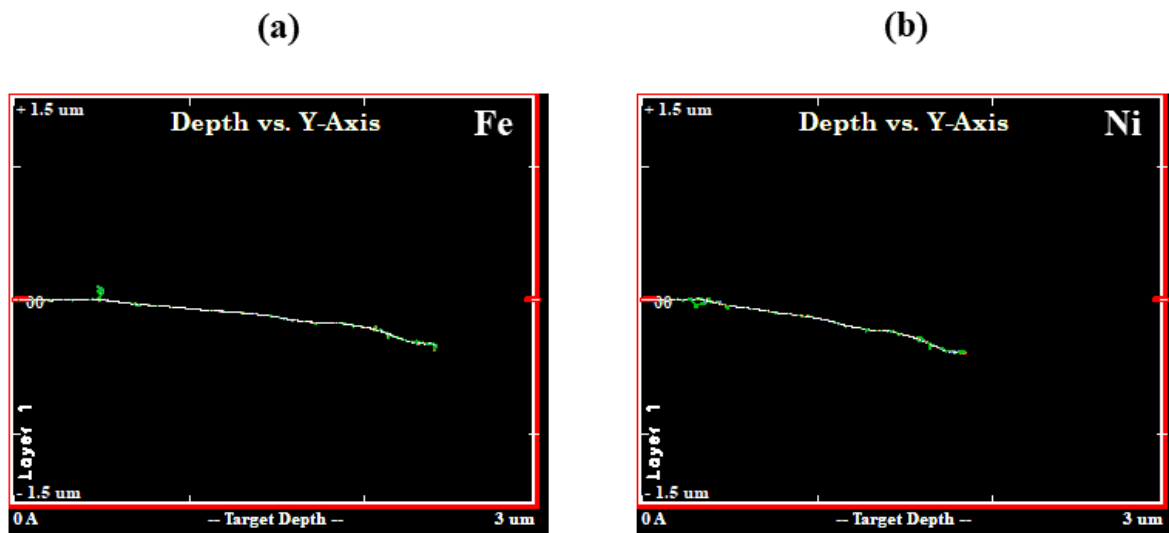


Figure 75: Morphologie des cascades induites dans du Fe pur par l'impact d'un seul ion (a) Fe de 12,5 MeV, et (b) Ni de 6 MeV.

Il convient donc de vérifier la similitude des résultats obtenus à la même dose sur le même matériau et pour le même taux de dommages, i. e., 4,5 dpa et environ 1×10^{-4} dpa/s. Ces expériences ont été réalisées sur l'acier ODS UP52. La caractérisation par EFTEM de ces deux aciers irradiés avec deux ions différents dans les mêmes conditions (température, dose, taux de dommage) est illustrée en Figure 76. Des précipités α' sont observés dans les deux cas et les cartes élémentaires du Cr obtenues ne montrent pas de différence évidente de la précipitation : la taille et la densité des α' sont similaires pour les deux aciers UP52 irradiés aux ions Fe et Ni. Nous pouvons donc étudier la nucléation et l'évolution de la phase α' sous irradiation en utilisant les résultats des irradiations aux ions Ni et aux ions Fe.

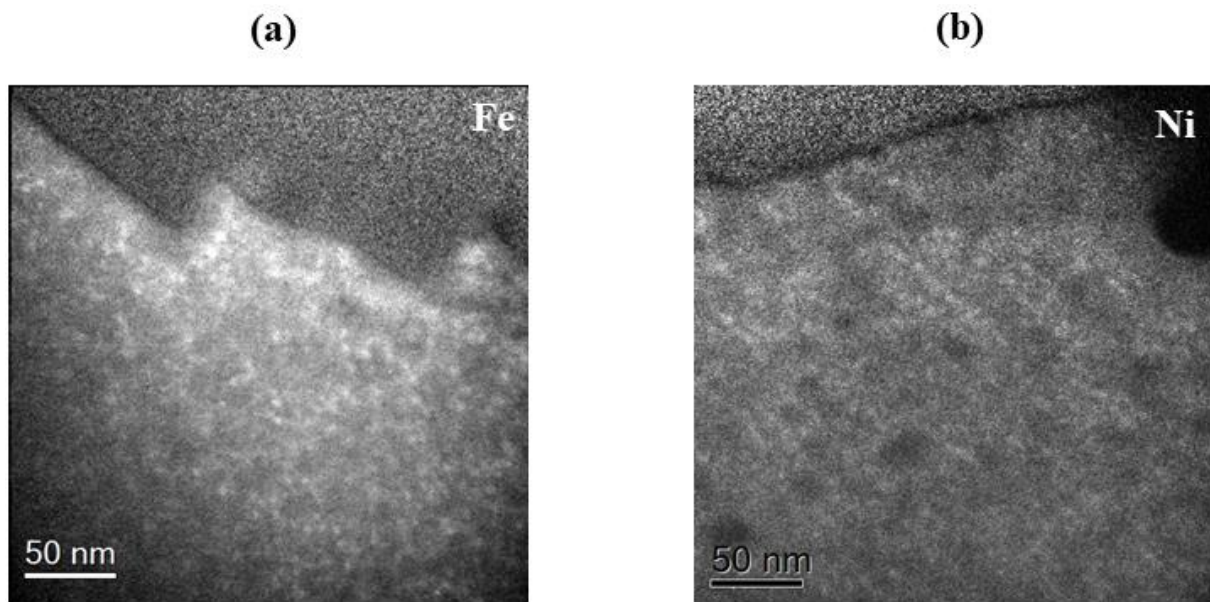


Figure 76 : Cartes élémentaires du Cr obtenues par EFTEM dans l'acier UP52 irradié à 400°C (a) aux ions Fe de 12,5 MeV et (b) aux ions Ni de 6 MeV, à la même dose et pour le même taux de dommages, i. e., 4,5 dpa et environ 1×10^{-4} dpa/s.

III.3.A.iv. Cinétiques de nucléation et croissance des précipités α' dans le MA957

Nous avons choisi d'étudier la nucléation et la croissance des précipités α' sous irradiation dans l'acier ODS MA957 pour lequel nous avons le plus de conditions d'irradiation. Pour cette étude, plusieurs échantillons irradiés à des doses différentes à la température de 400°C et à des taux de dommages similaires ont été caractérisés par EFTEM et SAT. Les conditions d'irradiation étudiées sont les suivantes :

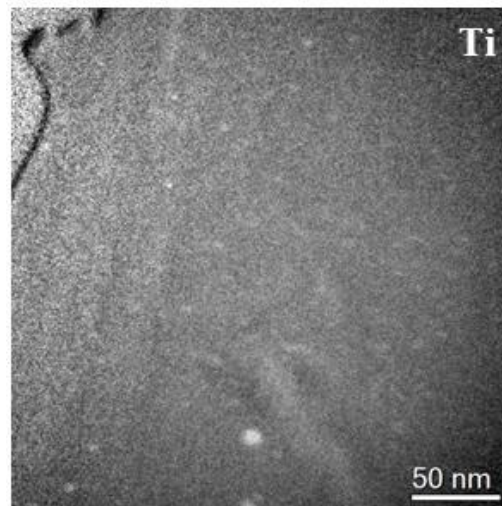
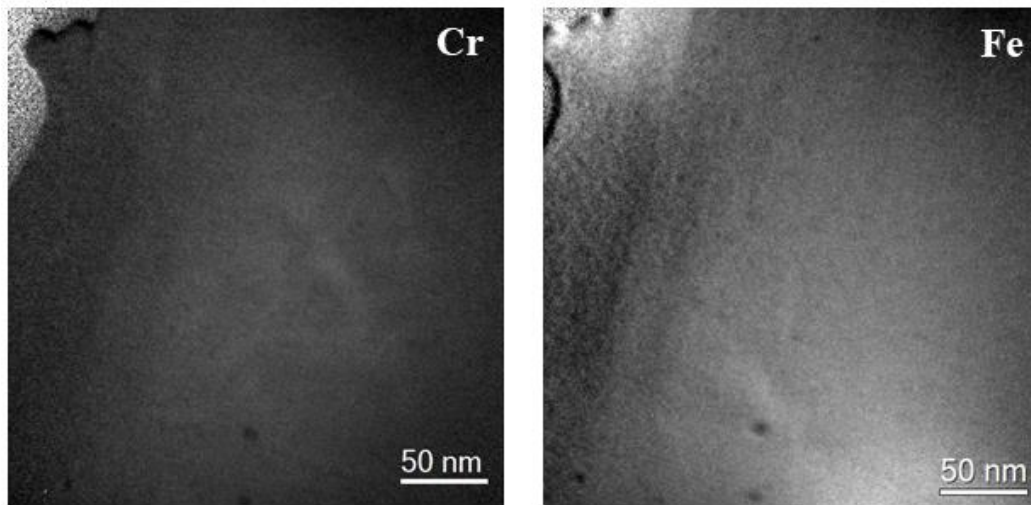
- Irradiations aux ions Ni de 6 MeV aux doses de 0,5 dpa, 1,5 dpa, et 3,5 dpa en surface,
- Irradiations aux ions Fe de 12,5 MeV aux doses de 4,5, 6 et 8 dpa en surface.

Dans cette section, seules les zones proches de la surface, ayant reçu les doses indiquées ci-dessus, ont été considérées. La raison est expliquée ultérieurement en section III.4.A.. Par ailleurs, nous n'indiquerons dans cette partie que la taille des précipités α' , et non pas leur densité, à cause des hétérogénéités de précipitation induites par la présence des nano-renforts qui rendent très difficile les mesures, ainsi que les études comparatives, de densité.

Les résultats des caractérisations par EFTEM et par SAT de l'acier MA957 irradié aux ions Ni à 0,5 dpa sont reportés en Figure 77. Aucun enrichissement en Cr n'est observé dans les deux types d'analyses. Nous pouvons donc déduire, de l'absence de la phase riche en chrome dans

le volume SAT reconstruit ainsi que sur les cartes obtenues par EFTEM, que la précipitation débute à une dose supérieure à 0,5 dpa dans nos conditions d'irradiation.

(a)



(b)

MA957-Ni-0,5 dpa

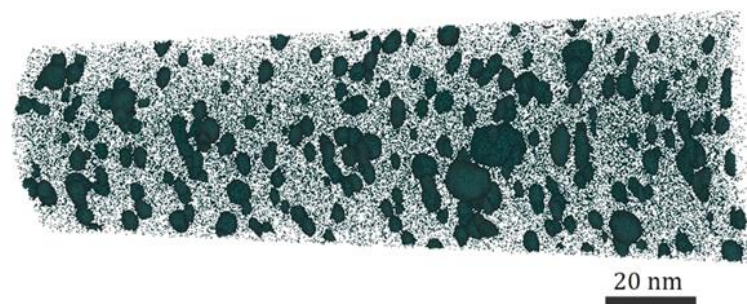


Figure 77 : (a) Cartes élémentaires obtenues par EFTEM du chrome, fer et titane du MA957 irradié aux ions Ni d'énergie 6 MeV à une dose de 0,5 dpa (b) Reconstitutions 3D d'une pointe de SAT prélevée sur le même échantillon de MA957 montrant les nano-renforts en vert et l'absence de ségrégation locale en chrome.

Pour le MA957 irradié à une dose légèrement supérieure, 1,5 dpa, les analyses réalisées par EFTEM et SAT montrent une précipitation de la phase α' (cf. Figure 78). En plus de la précipitation, une déplétion en chrome des joints de grains observés est constatée. Par ailleurs, comme expliqué en section III.2.A de ce chapitre, une anti-corrélation entre précipités et nano-renforts est perceptible : en effet, les cartes élémentaires obtenues par EFTEM du chrome et titane ainsi que les volumes 3D reconstruits par SAT montrent que les précipités α' se forment toujours loin des nano-renforts.

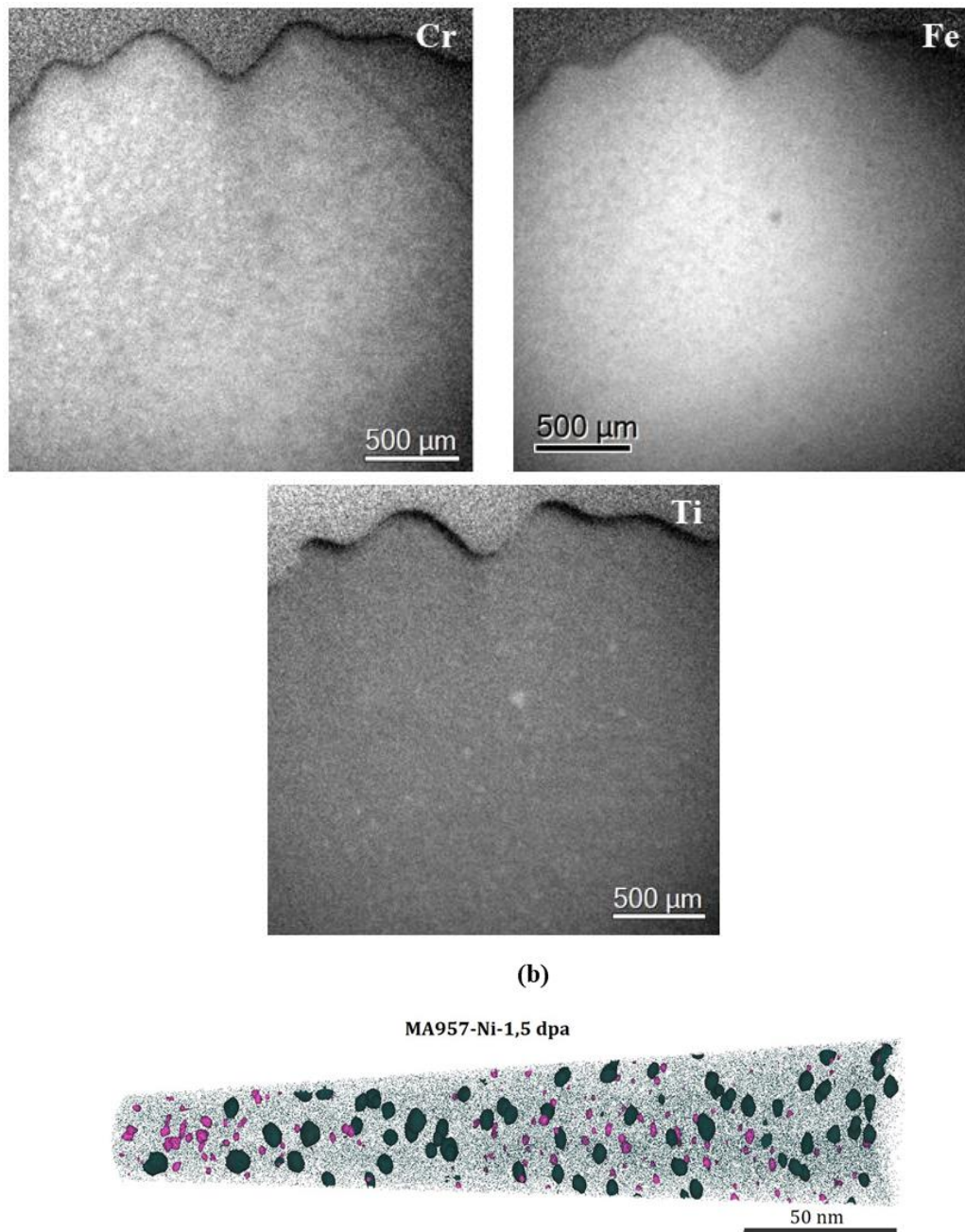


Figure 78 : (a) Cartes élémentaires obtenues en EFTEM du chrome, fer et titane du MA957 irradié aux ions Ni d'énergie 6 MeV à une dose de 1,5 dpa, (b) Reconstructions 3D d'une pointe de SAT prélevée sur le même échantillon de MA957 montrant les nano-renforts en vert et le chrome en rose (isosurface de Cr de 25% at.).

Du fait de leur petite taille, ces précipités sont très durs à détecter en utilisant la technique EFTEM. La Figure 79 montre que la distribution en taille de ces précipités, obtenue par l'analyse des images EFTEM, s'échelonne de 2 à 4,5 nm environ, avec une taille moyenne de 3,5 nm. Ces résultats montrent que la phase α' commence à précipiter sous irradiation aux ions, dans nos conditions, à une dose comprise entre 0,5 et 1,5 dpa. Une croissance très rapide des précipités formés a été ensuite observée pour atteindre la taille de 3,5 nm de diamètre en moyenne à 1,5 dpa.

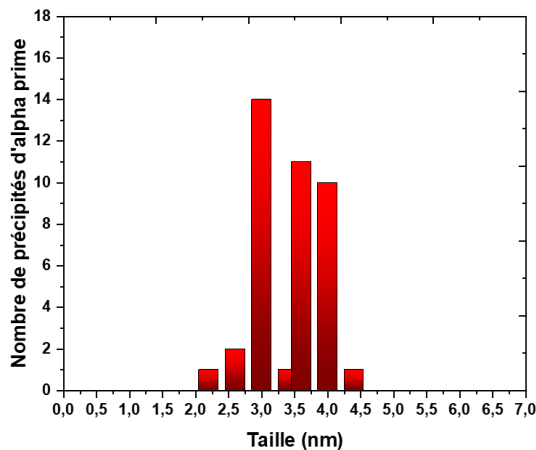


Figure 79 : Distribution en taille des précipités α' dans le MA957 irradié aux ions Ni d'énergie 6 MeV à une température de 400°C et à une dose de 1,5 dpa (taux de dommages d'environ 1×10^{-4} dpa/s). Ces résultats découlent de l'analyse des cartes élémentaires obtenues par EFTEM.

Ayant détecté le début de la précipitation de la phase α' , nous nous intéressons maintenant à son évolution sous irradiation. Pour cela, une lame FIB et des pointes SAT du MA957 irradié à une dose de 3,5 dpa ont été préparées et caractérisées. La Figure 80 montre, comme pour la dose inférieure, la précipitation de la phase α' loin des nano-renforts et une déplétion en chrome des joints de grains. L'anti-corrélation entre les précipités α' et les nano-renforts est particulièrement évidente sur la reconstruction 3D de la pointe SAT en Figure 80 (b), avec une zone entière très riche en nano-renforts et vide de précipités α' , et inversement avec une zone vide de nano-renforts où la phase α' a précipité en forte densité. Pour cette dose d'irradiation, les précipités α' sont isolés les uns des autres par SAT : aucune interconnexion n'a été identifiée contrairement à plus forte dose (cf. III.2).

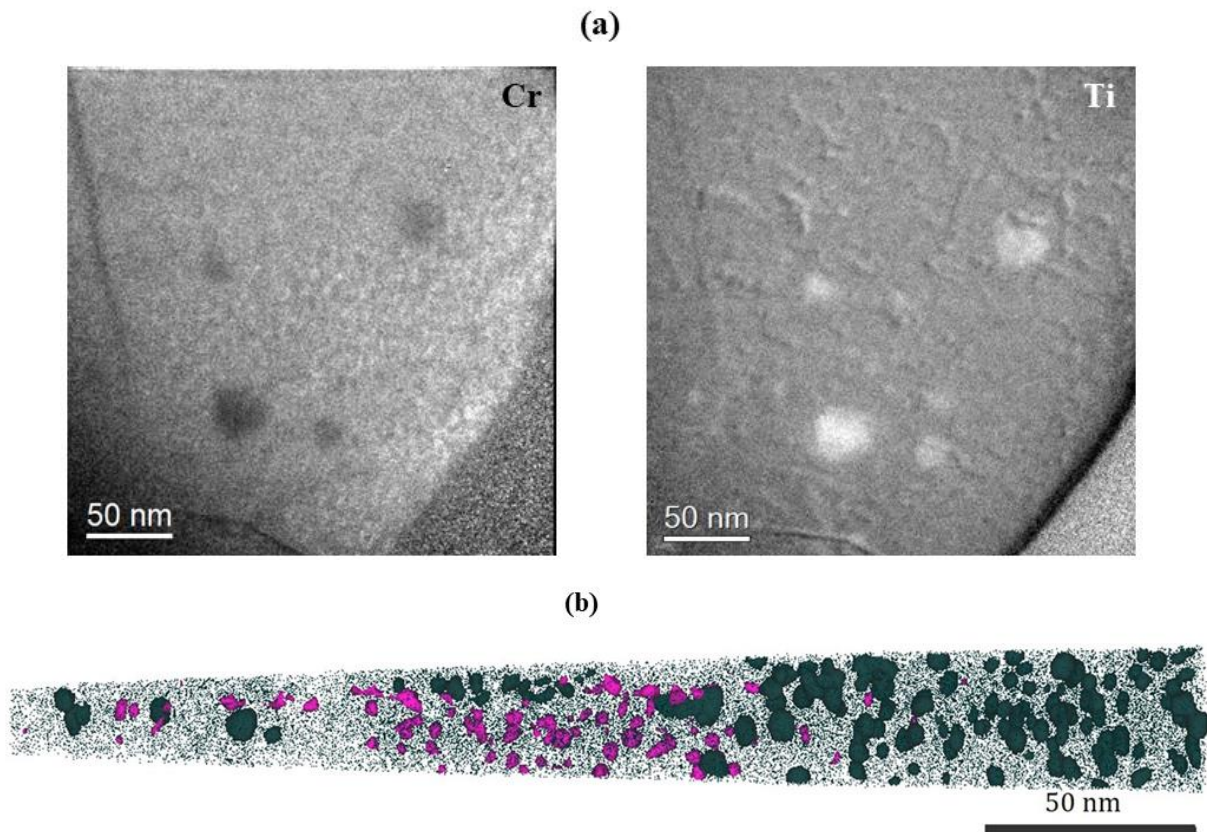


Figure 80 : (a) Cartes élémentaires obtenues en EFTEM du chrome et titane du MA957 irradié aux ions Ni d'énergie 6 MeV à une dose de 3,5 dpa, (b) Reconstitutions 3D d'une pointe de SAT prélevée sur le même échantillon de MA957 montrant les nano-renforts en vert et le chrome en rose (isosurface de Cr de 25% at.).

La distribution en taille des précipités formés à la dose de 3,5 dpa est reportée en Figure 81. Les précipités ont une taille moyenne de 4,2 nm avec une distribution en taille comprise entre 3 et 6 nm (cf. Figure 81), ce qui est supérieur à la taille des précipités formés à une dose de 1,5 dpa. Entre 1,5 et 3,5 dpa, nous sommes donc dans une phase de croissance de la phase α' .

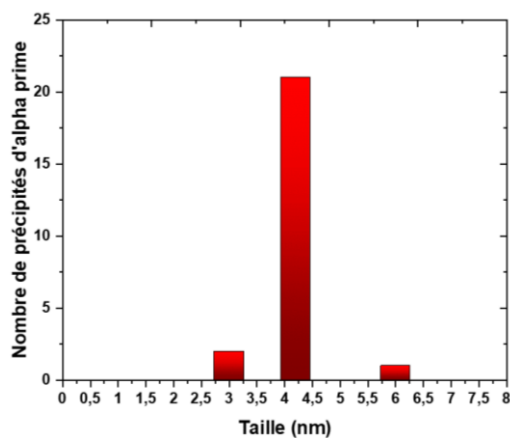


Figure 81 : Distribution en taille des précipités α' dans le MA957 irradié aux ions Ni d'énergie 6 MeV à une température de 400°C et une dose de 3,5 dpa en surface (taux de dommages d'environ 1×10^{-4} dpa/s). Ces résultats découlent de l'analyse des cartes élémentaires obtenues par EFTEM.

Les irradiations aux ions Fe de 12,5 MeV permettent d'étudier la précipitation de la phase α' pour des doses de 4,5, 6 et 8 dpa en surface des échantillons de MA957. La Figure 82 donne des exemples de cartes élémentaires du chrome obtenues par EFTEM à la surface de ces trois échantillons.

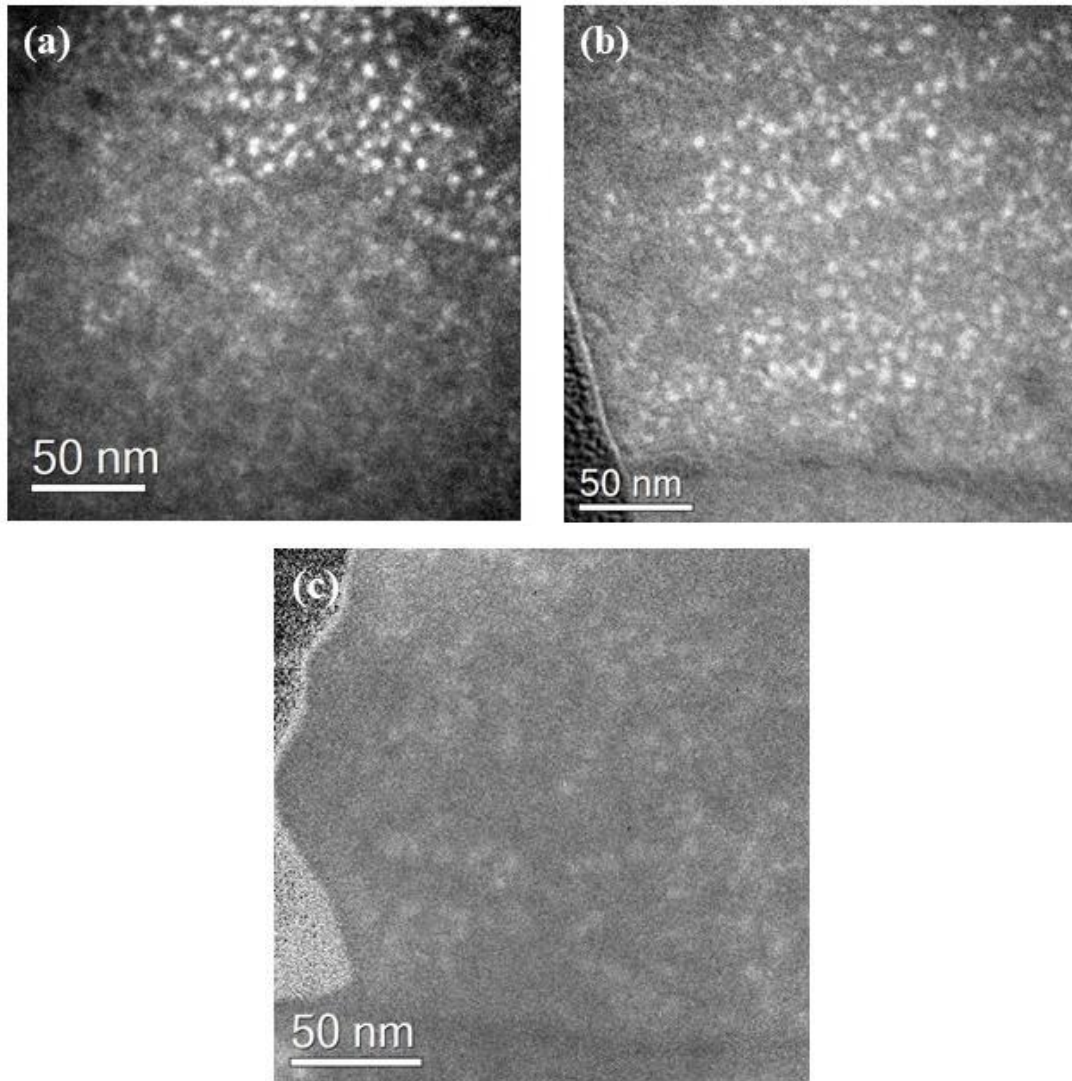


Figure 82 : Cartes élémentaires du Cr obtenues par EFTEM dans des échantillons de MA957 irradiés à 400°C aux ions Fe de 12,5 MeV à des doses de (a) 4,5 dpa (b) 6 dpa et (c) 8 dpa, en surface. Le taux de dommages est d'environ 1×10^{-4} dpa/s.

En première observation, il n'y a pas de différence drastique entre ces 3 doses. En effet, les précipités obtenus semblent être de taille et densité similaires. Cela est confirmé par la mesure : les résultats sont indiqués en Figure 83 pour chaque dose. La taille moyenne des précipités est de 5 nm pour la dose de 4,5 dpa, et de 5,1 nm pour les doses 6 et 8 dpa. La différence de taille moyenne de précipités entre ces doses se trouve dans l'incertitude de la mesure : elle n'est donc pas significative.

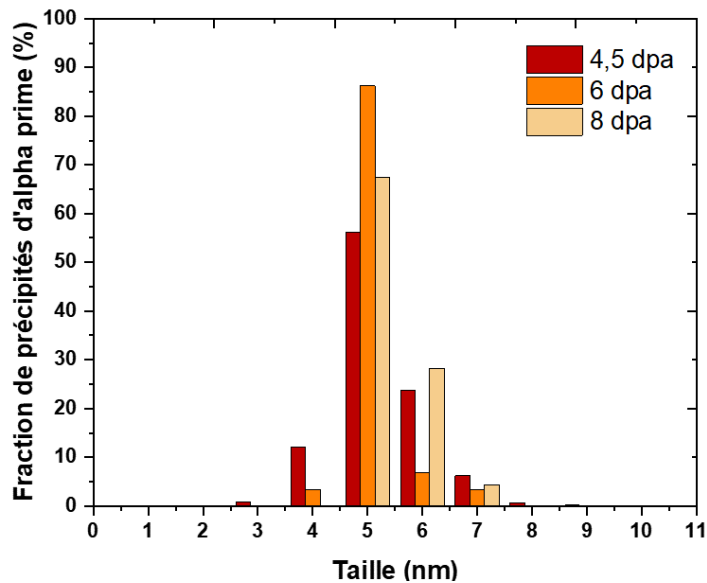


Figure 83: Distribution en taille des précipités α' dans le MA957 irradié aux ions Fe de 12,5 MeV à une température de 400°C pour les doses 4,5, 6 et 8 dpa (taux de dommages d'environ 1×10^{-4} dpa/s).

Les précipités α' ont ainsi évolué en taille entre 3,5 et 4,5 dpa, passant de 4,2 à environ 5 nm de diamètre en moyenne. Il n'y a ensuite plus d'évolution significative en taille de ces précipités à partir de 4,5 dpa jusqu'à 8 dpa.

Pour compléter ces résultats, les volumes SAT reconstruits pour les doses 4,5, 6 et 8 dpa représentés dans la Figure 84 (a) ont été analysés. Ces analyses ont permis d'obtenir la fraction de la phase α' en fonction de la densité des nano-renforts pour toutes les zones étudiées sur ces trois échantillons. Le résultat est reporté en Figure 84 (b). La concentration moyenne en chrome à l'intérieur des précipités est également obtenue et tracée en fonction de la dose (Figure 84(c)).

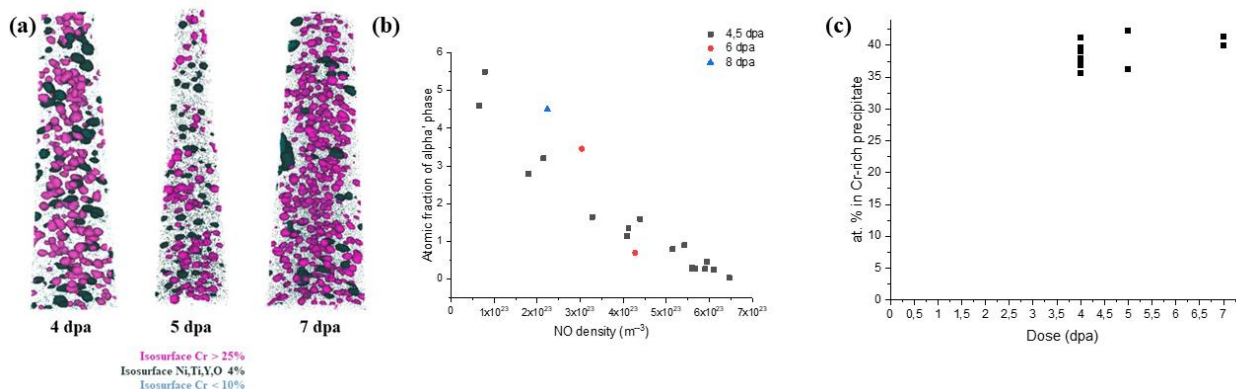


Figure 84 : (a) Reconstructions 3D de volumes SAT de MA957 réalisées pour des doses d'irradiation en surface de 4,5 dpa, 6 dpa et 8 dpa, (b) fraction de la phase α' en fonction de la densité des nano-renforts pour différentes zones de ces 3 échantillons et (c) teneur en Cr à l'intérieur des précipités α' en fonction de la dose.

Nous remarquons à partir de la Figure 84 (b) que la fraction de la phase α' suit approximativement la même courbe d'évolution pour les doses 4,5, 6 et 8 dpa, avec une décroissance linéaire de la fraction de la phase α' avec l'augmentation de la densité de nano-

renforts. Pour ces trois doses, cette fraction de la phase α' ne semble donc dépendre que de la distribution des nano-renforts, et non de la dose. De la même manière, la concentration globale en Cr dans les iso-surfaces (25%at. en Cr) correspondantes aux précipités α' apparaît indépendante de la dose et est estimée à 40% (Figure 84 (c)). Cette valeur ne correspond pas à la concentration réelle de la phase α' . En effet, à cause de la différence de champ d'évaporation entre le fer et le chrome, des atomes de la matrice sont artificiellement localisés par SAT dans les précipités et réduisent la concentration apparente en chrome. La concentration réelle en chrome dans ces particules est plus élevée. Des profils SAT de concentration à cœur des phases α' semblent indiquer que la teneur en chrome est supérieure à 70% at.. Ces analyses, ainsi que l'observation par EFTEM d'une taille constante pour ces trois dernières doses, montrent qu'à partir de 4,5 dpa, la précipitation n'évolue plus : un régime stationnaire est atteint.

En résumé, l'irradiation ionique dans le MA957, à la température de 400°C et pour un taux de dommages de l'ordre de 1×10^{-4} dpa/s, induit la précipitation de la phase α' entre 0,5 et 1,5 dpa. Les précipités formés à 1,5 dpa ont déjà une taille conséquente, ce qui suggère une phase de croissance rapide entre la nucléation et 1,5 dpa. Une phase de croissance plus lente des précipités formés est ensuite observée jusqu'à 4,5 dpa avant d'atteindre un état stationnaire où la taille des précipités ainsi que leur teneur en Cr sont invariantes. Ces résultats sont résumés dans le graphique de la Figure 85. On peut par ailleurs souligner que dans cet état stationnaire, la fraction de la phase α' suit la même relation linéaire décroissante en fonction de la densité des nano-renforts.

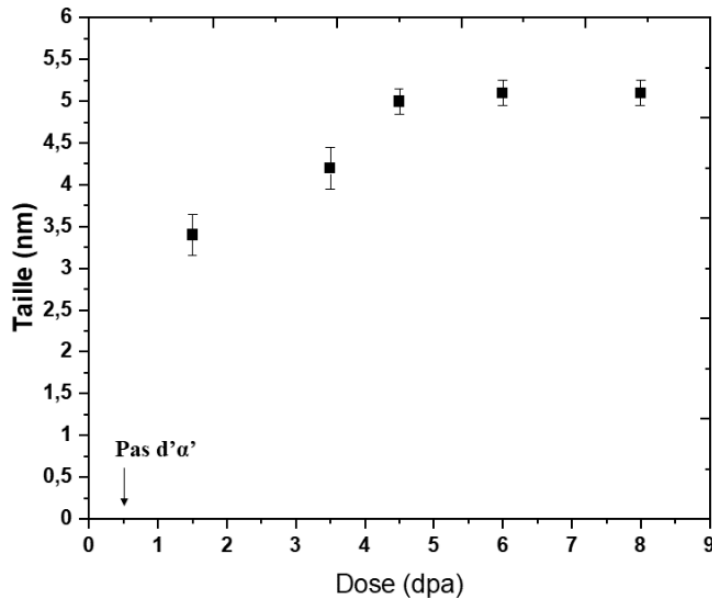


Figure 85: Taille moyenne des précipités α' en fonction de la dose d'irradiation dans le MA957 irradié aux ions à une température de 400°C pour un taux de dommages d'environ 1×10^{-4} dpa/s. Ces résultats découlent de l'analyse de cartes élémentaires obtenues par EFTEM. Les barres d'erreur sont plus importantes pour les échantillons irradiés à 1,5 et 3,5 dpa en raison de la qualité inférieure des images EFTEM obtenues.

III.3.B. Effet des nano-renforts sur la précipitation de la phase α'

Les observations précédentes montrent l'anti-corrélation systématique entre précipités α' et nano-renforts dans les aciers ODS irradiés aux ions. Cette observation associée à la mise en évidence dans le régime stationnaire d'une relation linéaire décroissante entre la fraction de la phase α' et la densité de nano-renforts souligne l'importance des nano-renforts dans l'état de précipitation de la phase riche en Cr. Pour obtenir une meilleure interprétation du rôle joué par les nano-renforts, nous avons comparé la précipitation dans deux nuances d'acier : un acier ODS UP52, et un acier non-ODS UP50 ayant une composition similaire à la matrice de UP52. Ces deux aciers ont été irradiés, en même temps, avec des ions Au d'énergie 12 MeV à une température de 400°C et à une dose de 4,5 dpa en surface. La Figure 86 représente les observations faites par EFTEM dans les deux aciers irradiés.

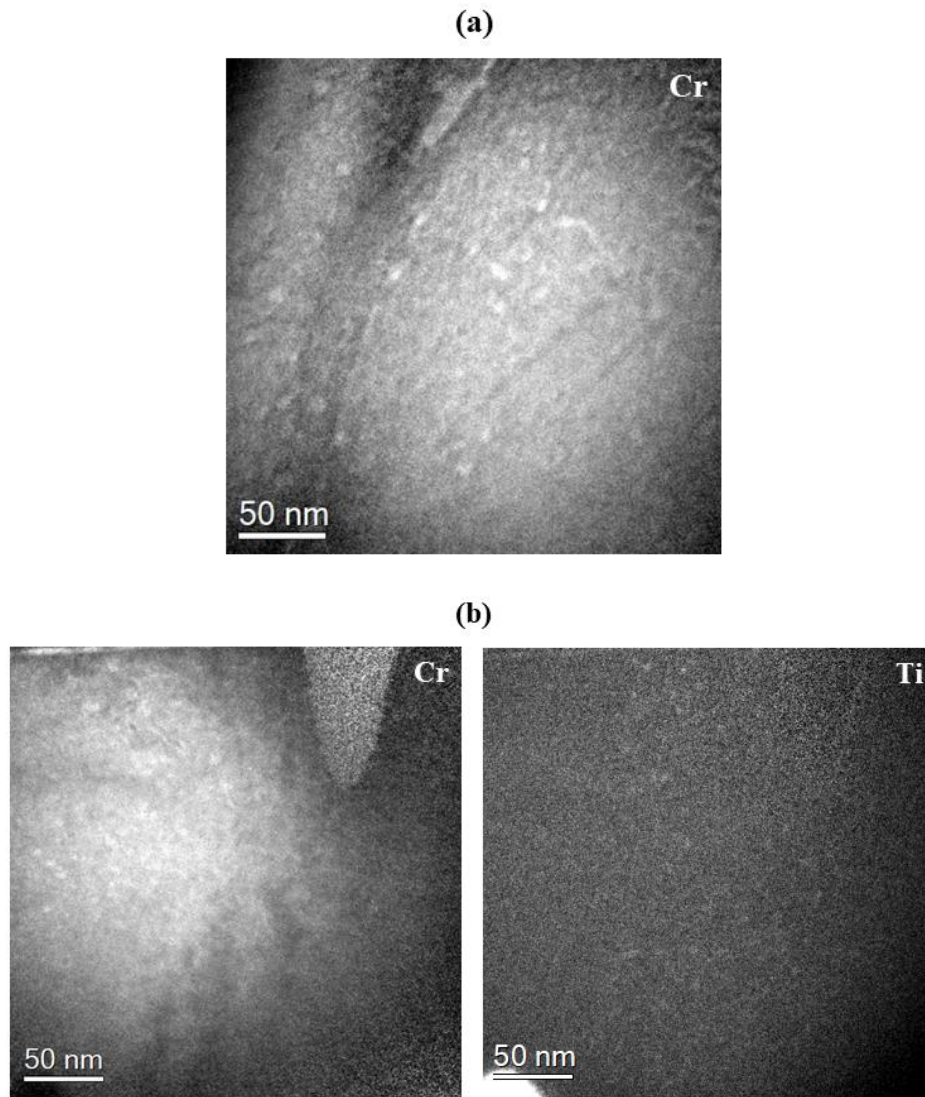


Figure 86 : Cartes élémentaires obtenues par EFTEM (a) du Cr dans l'alliage non-ODS UP50 (b) du Cr et Ti dans l'acier ODS UP52, après irradiation aux ions Au de 12 MeV à 400°C et à la dose de 4,5 dpa.

Nous remarquons que des précipités bien visibles sont formés dans l'acier non renforcé par des nano-oxydes UP50. Dans l'acier ODS UP52, des précipités sont également formés mais ils sont bien plus difficiles à saisir, y compris dans des zones apparemment vides de nano-renforts. En effet, dans l'UP50 les précipités sont dotés d'un diamètre en moyenne de 6,2 nm alors que dans l'UP52, le diamètre moyen des précipités α' est de 4,2 nm (cf. Figure 87). L'acier non renforcé par des nano-oxydes présente donc a priori une précipitation de la phase α' plus avancée que celle de l'acier ODS. Par ailleurs, nous avons vu précédemment que la taille des précipités atteinte dans un état stationnaire dans le MA957 est de 5 nm environ, ce qui est inférieur à la taille des précipités observés dans UP50. On peut donc également se demander si la présence de nano-renforts n'agit pas également sur la taille des précipités dans cet état stationnaire. Nos

résultats ne permettent pas de conclure sur ce point : il faudrait, pour cela, pouvoir comparer les mêmes irradiations réalisées à relativement fortes doses sur des matériaux identiques.

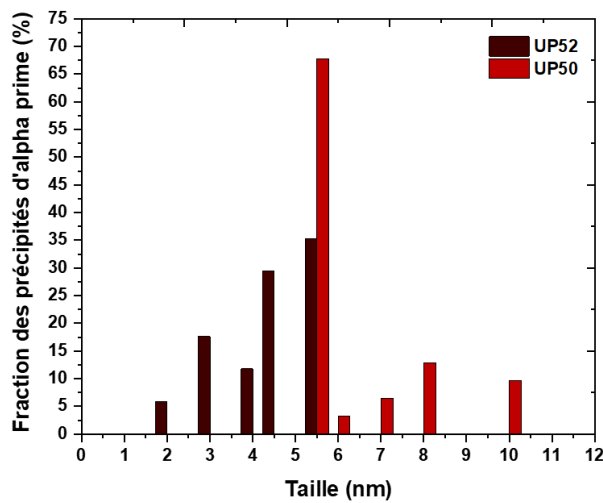


Figure 87: Distribution en taille des précipités α' dans les aciers ODS UP52 et non-ODS UP50 irradiés aux ions Au de 12 MeV à 400°C et à la dose de 4,5 dpa.

Ces résultats obtenus dans les aciers UP50 et UP52 nous permettent de confirmer le rôle des nano-renforts dans la précipitation : la présence des nano-renforts ralentit la précipitation de la phase α' , en accord avec l'observation d'une anti-corrélation entre précipités α' et nano-renforts. Selon Bailey et al. [157], qui observent par SAT cette anti-corrélation dans du MA957 irradié aux neutrons, les nano-renforts, dont les interfaces constituent des puits pour les défauts ponctuels, n'induisent pas une force de puits suffisamment importante pour éliminer tous les défauts créés par l'irradiation. Par conséquent, la concentration des défauts est faible autour des interfaces alors qu'elle est très importante loin de ces puits de défauts. Or les défauts créés par irradiation permettent d'accélérer la formation de la phase α' stable thermodynamiquement. Cela entraîne la formation des précipités loin des nano-renforts où la densité de défauts créés est élevée. Aydogan *et al.* donnent une explication similaire à partir d'observations faites en EFTEM et de simulations KMC [107] : la phase α' précipite loin des interfaces des nano-renforts où la concentration plus élevée en défauts ponctuels induit des coefficients de diffusion effectifs plus élevés (*radiation-enhanced diffusion*) entraînant l'accélération de la précipitation. Par conséquent, la présence de nano-renforts dans les aciers ODS ne permet pas de supprimer totalement la précipitation de la phase α' , stable thermodynamiquement, mais, elle permet, par le piégeage d'une quantité significative de défauts ponctuels, de retarder sa formation et sa croissance.

III.3.C. Evolution ultérieure sous irradiation des précipités α'

Dans le chapitre 1, la précipitation de la phase α' est décrite par deux mécanismes en compétition (section I.3.D.ii): la diffusion accélérée sous irradiation, qui favorise la nucléation

et croissance des précipités, et la dissolution balistique qui tend à remettre en solution les atomes de Cr. A la température de 400°C, la dissolution balistique est largement compensée par l'accélération importante de la diffusion sous irradiation, et la formation puis croissance des précipités α' sont observés avec l'augmentation de la dose d'irradiation sans que l'on puisse détecter de phénomène induit balistiquement. Avec l'augmentation de la dose, la densité de boucles de dislocation créées, puits pour les défauts ponctuels, peut atteindre une concentration telle que la densité de défauts ponctuels, nécessaires à la diffusion des atomes de Cr, soit fortement diminuée. L'accélération de la diffusion sous irradiation peut alors se trouver entravée, et des phénomènes de redissolution balistique peuvent potentiellement induire la diminution en taille et densité des précipités. Ce phénomène a été décelé par simulation AKMC dans un alliage Fe-15%Cr sous irradiation ionique à 300°C et $5,2 \times 10^{-5}$ dpa/s [126], ainsi qu'expérimentalement par la dissolution de précipités d' α' dans un alliage vieilli Fe-19%Cr soumis à une irradiation aux ions Fe à 300°C, à fort taux de dommages et fortes doses (~ 100 dpa, $\sim 10^{-3}$ dpa/s) [158].

Dans la section III.3.A.iv, nous avons vu que la taille des précipités α' formés dans le MA957 sous irradiation à 400°C croît avec la dose d'irradiation avant de saturer à 5 nm lors d'un état stationnaire. Il est intéressant de connaître l'évolution ultérieure sous irradiation à plus long terme de ces précipités, et notamment de savoir si un effet balistique prédomine effectivement sur cette évolution. De fortes doses d'irradiation, ainsi que de très forts taux de dommages, ne sont pas atteignables aux flux permis par les accélérateurs disponibles. Pour tenter d'observer des phénomènes de redissolution balistique, nous avons choisi de ré-irradier à 400°C une lame de MA957 déjà irradiée aux ions Fe de 12,5 MeV à la dose la plus importante (8 dpa en surface, 68 dpa au pic de dommages) avec des ions Au de 12 MeV qui induisent des cascades de déplacements plus denses que les ions Fe. Dans cet échantillon, la phase α' a été observée clairement après irradiation aux ions Fe, comme montré en section III.2.A. Après irradiation aux ions Au de 12 MeV à une température de 400°C, pour un flux de $6,18 \cdot 10^{10}$ ions.cm⁻².s⁻¹ et une dose de 4.5 dpa en surface (taux de dommages de $1,2 \times 10^{-4}$ dpa/s), aucun changement n'a été déduit de la caractérisation par EFTEM (Figure 88). La phase α' reste donc stable à ce stade : nous n'observons pas de redissolution ou de modification significative des caractéristiques de la distribution des précipités α' .

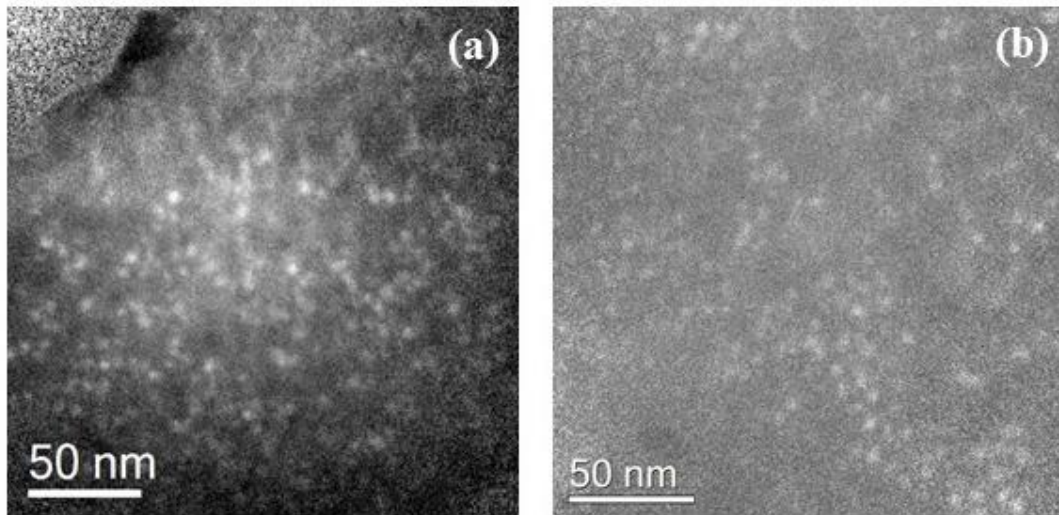


Figure 88 : Cartes élémentaires du Cr obtenues par EFTEM dans l'acier MA957 irradié à 400°C (a) aux ions Fe de 12,5 MeV à la dose de 8 dpa en surface (b) puis ré-irradié à 400°C aux ions Au de 12MeV à la dose de 4,5 dpa.

Il est fortement probable que de très fortes doses d'irradiation, inatteignables en laboratoire, soient nécessaires à l'observation de la redissolution des précipités. Une dose de 50 dpa est ainsi calculée par AKMC pour un taux de dommage de $5,2 \times 10^{-5}$ dpa/s et une température de 300°C [126]. L'observation de la dissolution peut par ailleurs être dépendante de la taille des précipités α' , comme le montrent les études de dynamique moléculaire réalisées par Vörtler [159] et Tikhonchev [160] dans des conditions d'irradiation similaires (cascades de 15 et 20 keV à 300 K): les premiers n'observent pas de dissolution des précipités α' de 5 nm de diamètre tandis que les seconds observent la modification de précipités α' de 1 à 2 nm de diamètre, jusqu'à leur dissolution complète pour les plus petits. Ils concluent, de la même manière, que les précipités α' relativement larges, de 3 à 5 nm de diamètre, peuvent être considérés comme stables. La dissolution de précipités α' matures de taille relativement grande comme présents dans l'échantillon irradié aux ions Fe à la dose de 8 dpa est donc probablement difficile à atteindre.

Par ailleurs, durant des irradiations *in situ* réalisées à JANNuS-Orsay, la redissolution balistique après irradiation à température ambiante (Au 4 MeV – 7,5 dpa - flux de 2×10^{11} ions.cm⁻².s⁻¹ – 7×10^{-4} dpa/s) de précipités α' créés par irradiation à 400°C aux ions Fe dans une lame de MA957 a été observée. Ce résultat montre qu'à la température ambiante, la redissolution balistique induite par les cascades de déplacements domine largement sur la diffusion nécessaire à la formation et au maintien des précipités sous irradiation.

III.4. Impact des conditions d'irradiation sur la précipitation de la phase α' et comparaison ions-neutrons

Les irradiations aux neutrons induisent en moyenne des cascades de taille plus importante que les irradiations aux ions, et ce, avec un taux de dommages beaucoup plus faible, de l'ordre de 10^{-7} dpa/s. Pour comparer l'effet des irradiations aux ions à celui des irradiations aux neutrons, il faut donc comprendre l'impact de ces paramètres sur la précipitation α' . Par conséquent, nous traitons, dans cette partie, de l'effet du taux de dommages et de la taille des cascades sur la précipitation. L'effet des interstitiels injectés lors de l'irradiation ionique est également traité en détail, et l'effet de la température d'irradiation est brièvement abordé. Enfin, dans une dernière partie, nous présentons les résultats de l'irradiation neutronique et les commentons au regard des résultats de l'irradiation ionique.

III.4.A. Effet du taux de dommages

III.4.A.i. Étude en fonction de la profondeur d'implantation : effet des interstitiels injectés

L'idée initiale, pour étudier l'effet de la dose et du taux de dommages sur la précipitation, en optimisant le temps d'irradiation, était d'implanter des matériaux en volume afin d'obtenir différentes conditions d'irradiation en fonction de la profondeur considérée dans l'échantillon, doses et taux de dommages évoluant en fonction de celle-ci. Cette étude en fonction de la profondeur a été réalisée sur l'acier ODS MA957 irradié à 400°C aux ions Fe de 12,5 MeV pour une dose de 49 dpa au pic de dommages (6 dpa en surface). La Figure 89 montre le profil d'implantation des ions ainsi que des dommages pour cette irradiation, avec les différentes profondeurs observées en EFTEM ainsi qu'en EDS. Les zones d'observation sont au nombre de 4 et sont situées à 300 nm, 1,5 μm , 2 μm et 2,25 μm de la surface, correspondant à des doses de 7 dpa, 20 dpa, 38 dpa et 49 dpa, respectivement.

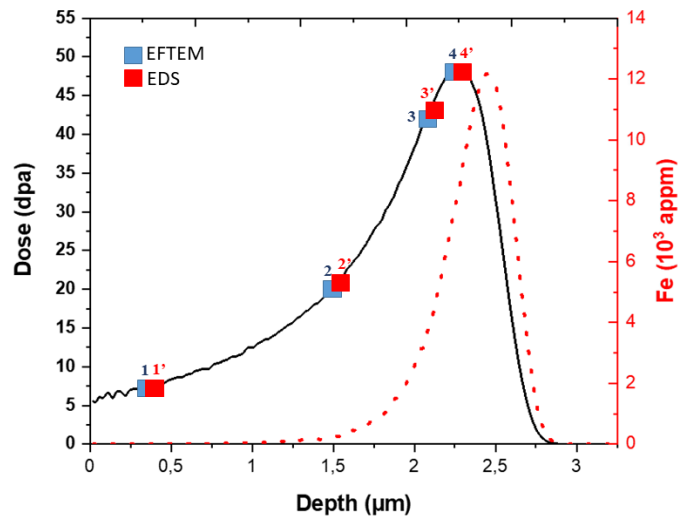


Figure 89 : Profils d'implantation des ions et des dommages calculés par IRADINA [136] dans du Fe pour l'irradiation aux ions Fe de 12,5 MeV à une dose de 49 dpa au pic de dommages montrant les différentes zones étudiées en EFTEM et EDS. Le calcul IRADINA a été effectué en mode quick calculation avec une énergie de déplacement de 40 eV.

Les résultats obtenus par EFTEM et EDS sont reportés en Figure 90. Ces deux techniques donnent des résultats équivalents pour chaque profondeur étudiée. Nous remarquons que la phase α' précipite de la surface jusqu'au pic de dommages à une profondeur de 2,25 μm . Néanmoins, cette phase devient très compliquée à identifier et imager après une profondeur de 1,8 μm , et particulièrement au niveau du pic de dommages. Cette difficulté d'observation peut provenir d'une taille de précipités, ou bien d'une concentration en Cr dans les précipités, inférieures à celles des précipités observés en surface.

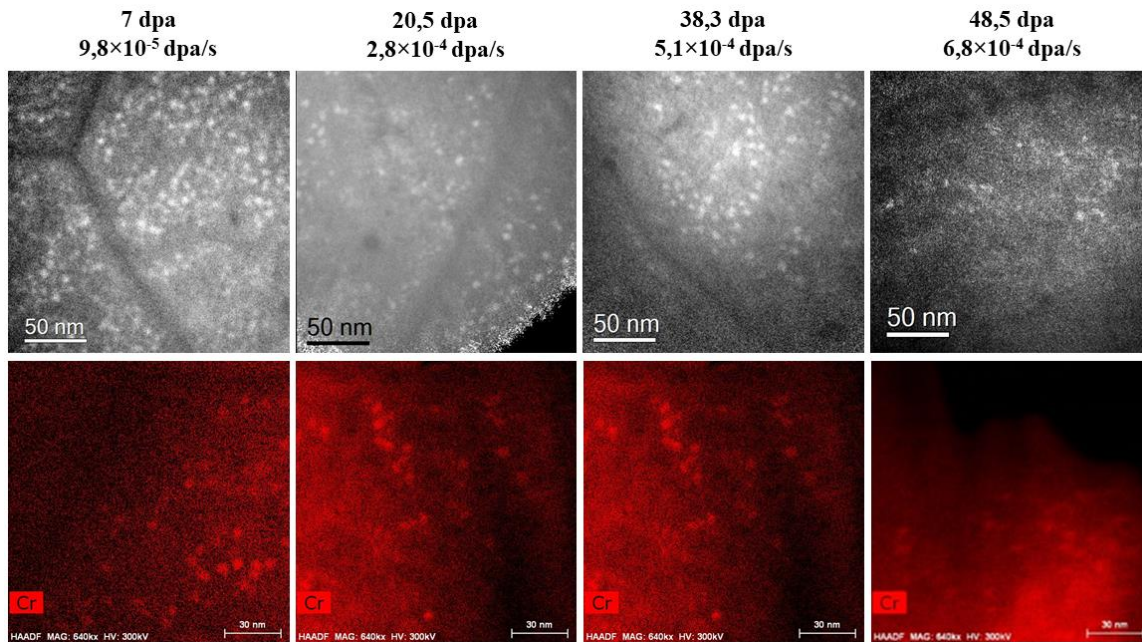


Figure 90 : Cartes élémentaires du chrome obtenues par EFTEM en gris sur la ligne du haut, et cartes EDX du chrome en rouge sur la ligne du bas, montrant la précipitation de la phase α' dans 4 zones situées à différentes profondeurs d'un échantillon de MA957 irradié aux ions Fe de 12,5 MeV à 400°C. Ces différentes zones sont indiquées en Figure 89.

Une analyse SAT a alors été réalisée, pour comparer les résultats obtenus sur deux pointes, l'une prélevée à 300 nm de la surface et l'autre à 2,25 μm de la surface, soit au niveau du pic de dommages, comme illustré en Figure 91.

Les résultats sont reportés en Figure 91 pour les deux profondeurs. Nous remarquons que la densité des précipités α' est très différente dans les deux cas alors que les densités de nano-renforts sont comparables. En effet, le volume reconstruit pour la zone à la surface ayant reçu une dose de 5 dpa à un taux de dommage de 7 dpa/s présente une précipitation bien plus dense que celui de la zone au niveau du pic de dommages correspondant à une dose de 49 dpa et un taux de dommage d'environ 7×10^{-4} dpa/s. Par ailleurs, la taille moyenne des précipités α' observés est également bien inférieure au niveau du pic de dommages.

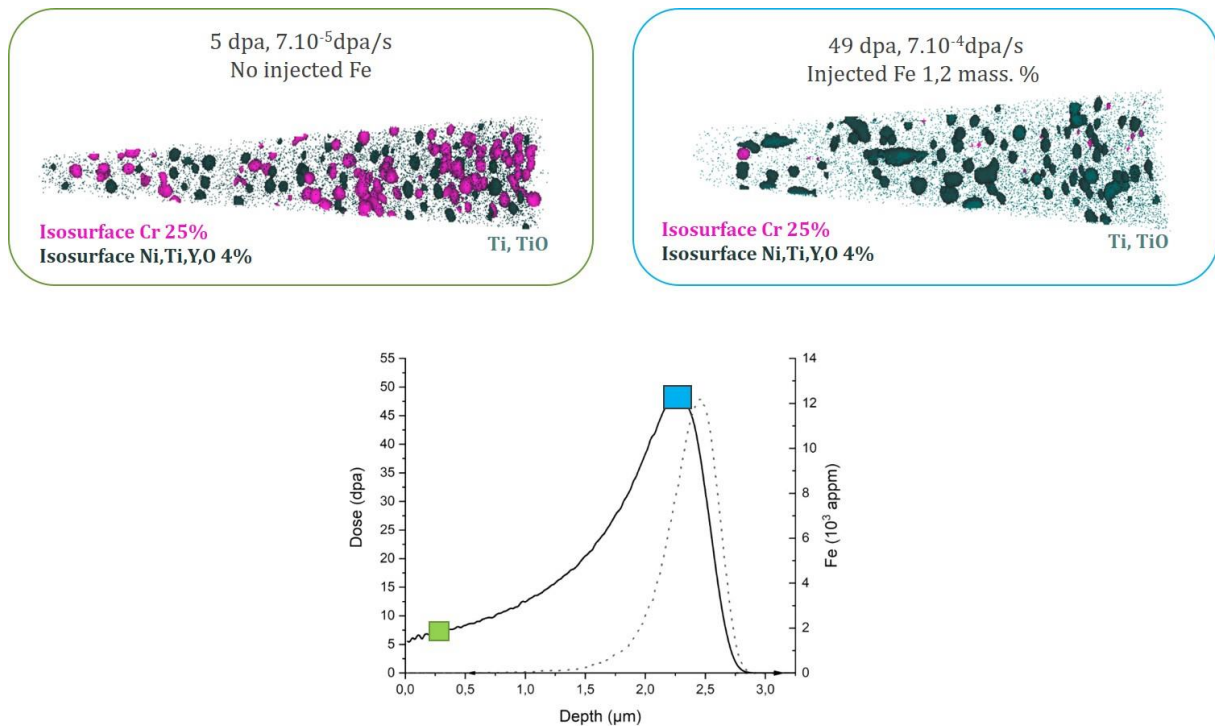


Figure 91 : Reconstructions 3D de deux volumes SAT pour des profondeurs d'irradiation différentes. Le volume à gauche montre la précipitation de la phase α' 300 nm sous la surface irradiée et celui à droite montre la précipitation de la phase α' au niveau du pic de dommages (2,2 μm sous la surface) d'un échantillon de MA957 irradié à 400°C aux ions Fe de 12,5 MeV. Les deux zones analysées sont identifiées respectivement en vert et bleu sur le profil d'implantation des ions et des dommages calculés par IRADINA dans du Fe pour l'irradiation aux ions Fe de 12,5 MeV à la dose de 49 dpa au pic de dommages.

A ces deux profondeurs, les paramètres qui diffèrent sont la dose, le taux de dommages, qui diffèrent d'un facteur 10 dans les deux cas, ainsi que la concentration en ions implantés, nulle en surface, et importante au niveau du pic de dommages ($1,2 \cdot 10^4$ appm soit 1,2% mass.). Nous avons constaté, en section III.3.A.iv un régime stationnaire entre 4,5 et 8 dpa où la dose d'irradiation n'influe pas sur les caractéristiques des précipités formés. Toutefois, une redissolution balistique à forte dose n'est pas exclue, comme expliqué en section III.3.C. Les trois paramètres pré-cités peuvent donc a priori influencer sur la précipitation. Afin d'éliminer un paramètre, nous avons eu recours à une nouvelle irradiation *ex situ* à JANNuS-Orsay. Le MA957 a été irradié avec des ions Fe de 5 MeV à une température de 400°C. Le flux d'irradiation, de 9×10^{10} ions. $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, et la dose, ont été choisis de manière à ce que la dose et le taux de dommages au niveau du pic de dommages de l'échantillon irradié aux ions Fe de 5 MeV soient identiques à ceux en surface d'un échantillon irradié aux ions Fe de 12,5 MeV (dose de 4,5 dpa en surface). Ces conditions sont représentées sur la Figure 92. De cette façon, la seule différence entre ces deux zones est la présence ou non d'interstitiels injectés, comme visible sur la Figure 92.

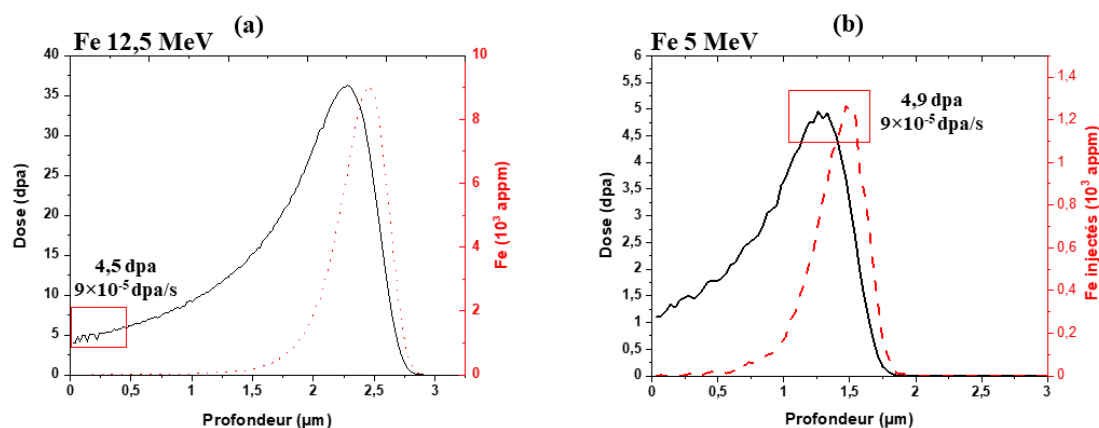


Figure 92 : (a) Profils d'implantation des ions et des dommages calculés par IRADINA [136] pour l'irradiation aux ions Fe de 12,5 MeV, et (b) pour l'irradiation aux ions Fe de 5 MeV. Les flux et doses d'irradiation ont été choisis de manière à avoir les mêmes doses et taux de dommages en surface de l'échantillon irradié aux ions Fe de 12,5 MeV (4,5 dpa en surface) et au niveau du pic de dommages de l'échantillon irradié aux ions Fe de 5 MeV, la seule différence étant la présence ou non d'interstitiels injectés.

Ils sont totalement absents de la zone de surface du MA957 irradié aux ions Fe de 12,5 MeV et présents à la concentration de $1,2 \times 10^3$ appm. au pic de dommages de l'échantillon irradié aux ions Fe de 5 MeV.

En comparant les cartes élémentaires du Cr obtenues par EFTEM dans les deux cas, présentées dans la Figure 93, nous remarquons une différence drastique dans la précipitation de la phase α' .

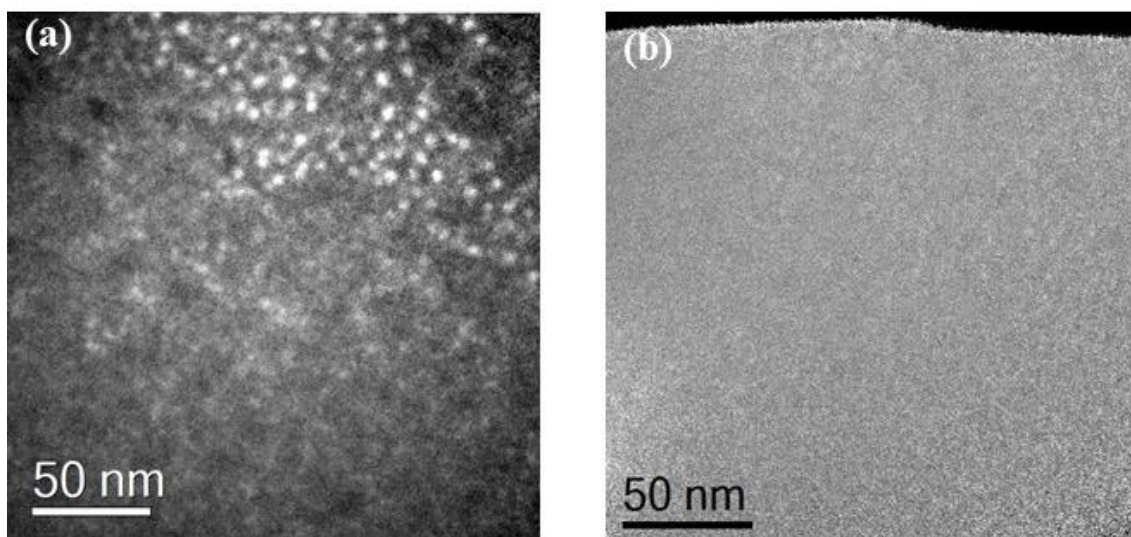


Figure 93 : Cartes élémentaires du chrome obtenues par EFTEM (a) à la surface du MA957 irradié aux ions Fe de 12,5 MeV et (b) au pic de dommages du MA957 irradié aux ions Fe de 5 MeV. Dans les deux cas, la dose locale est d'environ 5 dpa, et le taux de dommages autour de 8×10^{-5} dpa/s.

Pour la zone à la surface, où les ions implantés sont absents, nous observons la phase α' sous forme de précipités sphériques clairs bien définis alors que pour la zone au niveau du pic de dommages où le taux d'interstitiels injectés est important, nous observons une carte qui semble inhomogène en Cr mais pas de précipitation. Il y a donc un effet important des interstitiels injectés sur la précipitation de la phase α' , ce qui explique la difficulté d'observation de cette phase en profondeur. Ceci s'explique par la recombinaison accrue des défauts ponctuels créés par l'irradiation, ainsi que la probable formation de boucles de dislocations, puits pour les défauts ponctuels. Ces deux phénomènes agissent en limitant le nombre de lacunes nécessaires à la diffusion du Cr, ce qui, par conséquent, ralentit la précipitation. Harrison *et al.* [161] fournissent une autre explication possible, liée à une plus forte probabilité de recouvrement temporel et spatial des cascades de collisions en fin de parcours des ions où le ralentissement nucléaire est plus important, conduisant à la redissolution des précipités (voir aussi section III.4.C). Cet effet limitant sur la précipitation de la phase α' des interstitiels injectés a déjà été observé dans du Fe-14at%Cr après irradiation aux ions Fe de 2 MeV à 300°C [154] mais ne semble pas systématique puisqu'une étude réalisée par irradiation à 300°C aux ions Fe de 70 MeV et 5 MeV dans du Fe-18at%Cr ne montre pas d'effet significatif [122]. Son importance dépend donc probablement également de la composition du matériau irradié ainsi que des autres paramètres de l'irradiation.

Dans le cadre de notre étude, l'effet important des interstitiels injectés sur la précipitation de la phase α' empêche de mettre en évidence l'influence d'une forte variation du taux de dommages. Toutefois, certaines observations peuvent être faites à partir de ces expériences. De manière générale, sur tous les échantillons étudiés pour une énergie des ions Fe de 12,5 MeV, il n'y a pas de différence notable observée sur la précipitation entre la surface de l'échantillon et une profondeur de 1,7 μm . Cela montre qu'il n'y a pas d'effet significatif de la surface sur la précipitation. Pour plus de simplicité de mise en œuvre dans notre étude, nous avons donc essentiellement considéré les zones de surface et proches de la surface pour pouvoir comparer les résultats obtenus dans des conditions différentes (irradiations, matériaux). On peut par ailleurs remarquer qu'entre la surface et une profondeur de 1,7 μm , la dose et le taux de dommages sont multipliés par un facteur 4, approximativement : la variation de ces paramètres sur l'intervalle considéré ne semble donc pas influencer de manière significative sur la précipitation.

III.4.A.ii. Comparaison d'irradiations réalisées à différents taux de dommages

Pour pouvoir étudier l'impact du taux de dommages sur la précipitation de la phase α' , nous avons comparé les zones de surface d'échantillons de MA957 irradiés dans les deux conditions suivantes :

- Le premier échantillon est irradié aux ions Fe de 5 MeV à 400°C à une dose de 1,3 dpa et un taux de dommages de $2,5 \times 10^{-5}$ dpa/s (irradiation réalisée à JANNuS-Orsay),
- Le second est irradié aux ions Ni de 6 MeV à 400°C à une dose de 1,4 dpa et un taux de dommages de $1,1 \times 10^{-4}$ dpa/s (irradiation réalisée à JANNuS-Saclay).

Dans les deux cas, la dose d'irradiation est donc équivalente, mais le taux de dommages diffère d'un facteur compris entre 4 et 5.

Les résultats obtenus par EFTEM sont reportés en Figure 94.

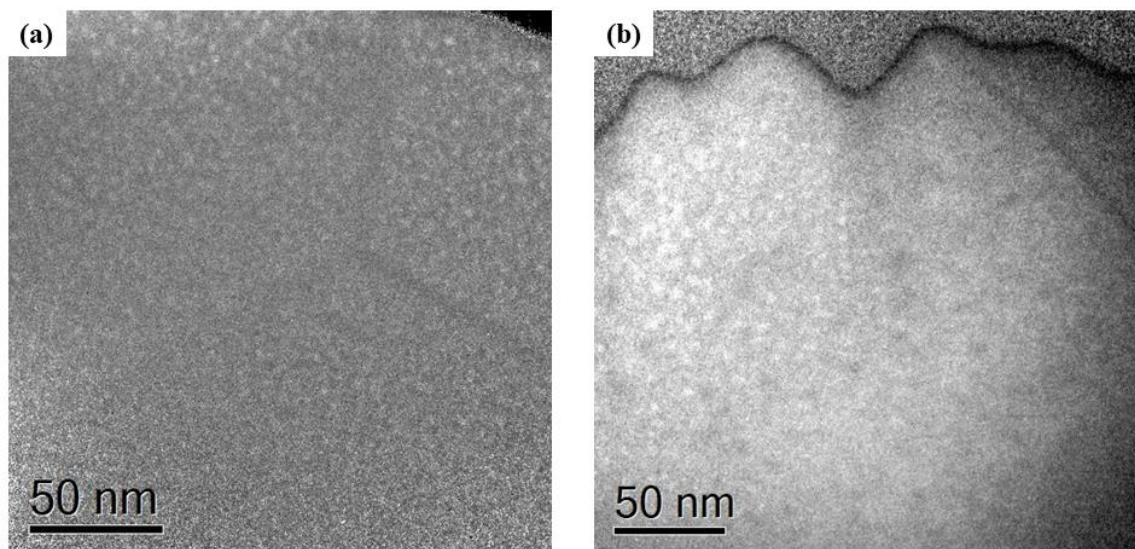


Figure 94 : Cartes élémentaires obtenues par EFTEM du chrome dans du MA957 irradié à 400°C (a) aux ions Fe de 5 MeV à 1,3 dpa et à taux de dommages de $2,5 \times 10^{-5}$ dpa/s, et (b) aux ions Ni de 6 MeV à 1,4 dpa et à un taux de dommages de $1,1 \times 10^{-4}$ dpa/s.

D'après ces résultats, il n'y a pas de différence évidente dans la précipitation pour ces deux taux de dommages : on observe dans les deux cas une forte densité de précipités de relativement petite taille, de 3 à 4 nm de diamètre en moyenne. Il n'y a donc pas d'effet significatif du taux de dommages sur la précipitation dans l'intervalle considéré. Ceci est cohérent avec l'observation faite dans la section précédente qu'il n'y a pas non plus de différence visible dans la précipitation entre la surface des échantillons irradiés aux ions Fe de 12,5 MeV et une profondeur de 1,7 μm , où la dose et le taux de dommages varient d'un facteur 4 environ. Par

ailleurs, si on suppose que l'état stationnaire observé dans les cas des irradiations aux ions Fe entre 4,5 et 8 dpa se poursuit jusqu'à 30 dpa, dose atteinte à 1,7 μm de profondeur dans l'échantillon le plus fortement implanté, on peut aussi estimer qu'une variation du taux de dommages entre $2,5 \times 10^{-5}$ dpa/s et $\sim 4 \times 10^{-4}$ dpa/s n'influe pas significativement sur la précipitation dans nos conditions d'irradiation. Cette hypothèse nécessite bien sûr d'être vérifiée par des expériences à plus fortes doses.

Plusieurs études ayant pour objet la précipitation de la phase α' dans les alliages Fe-Cr se sont en particulier intéressées à l'effet du taux de dommages sur la précipitation. La plupart de ces études s'accorde à dire qu'une augmentation du taux de dommages retarde la précipitation [162,163]. Une première explication donnée est que le taux de dommages influe sur l'accélération de la diffusion par son effet sur les interactions entre défauts ponctuels et donc sur leur concentration. Ainsi, une augmentation importante du taux de dommages pourrait entraîner une recombinaison accrue des défauts ponctuels ainsi que la formation de clusters, limitant la diffusion du chrome et la précipitation de la phase α' (dans un système dominé par la recombinaison, l'augmentation du taux de dommages entraîne l'augmentation des interactions entre défauts via une densité de défauts plus importante par unité de volume par unité de temps [164]). Inversement, les études indiquant une accélération de la précipitation avec l'augmentation du taux de dommages invoquent un taux de formation des défauts ponctuels plus importants avec l'augmentation du taux de dommages, accélérant la diffusion [161]. Notons toutefois que, dans ce cas, le terme accélération désigne plutôt l'accession à un état similaire, à même dose, en un temps plus court.

Mais Ke *et al.* [125], ainsi que Reese *et al.* [122] fournissent une autre hypothèse plus complexe, dans le cas des irradiations aux ions et aux neutrons, liée à la compétition entre mélange balistique et cinétique de précipitation. Ainsi, selon Reese *et al.* [122], l'effet observé du taux de dommages est lié à la variation du rapport entre taux de mélange balistique induit par les cascades de déplacements, qui tend à déstabiliser les précipités α' par la remise en solution des atomes de Cr, et du taux d'auto-guérison des précipités α' qui tend, par la diffusion du chrome, à mener les précipités vers leur composition d'équilibre. Ils expliquent ainsi qu'à fort taux de dommages, il n'y a pas assez de temps pour une guérison complète, alors qu'à faible taux de dommages, l'auto-guérison est dominante. Cela explique le retard de précipitation α' avec l'augmentation du taux de dommages qui prédomine dans la littérature. Ce mécanisme explique également un régime stationnaire avec des α' de plus grande taille aux neutrons qu'aux ions.

Dans ces études, expérimentales et théoriques, montrant l'importance des effets de flux sur la précipitation, les taux de dommages varient d'un facteur 10 à plus. Dans notre étude, nous avons utilisé au maximum les capacités d'irradiation des plateformes JANNuS-Saclay et JANNuS-Orsay. L'irradiation ionique à des taux de dommages plus faibles n'était pas possible en raison d'un temps d'irradiation déraisonnable : à titre d'exemple, l'irradiation aux ions Fe de 5 MeV a été réalisée à JANNuS-Orsay sur 2 jours. De plus, un taux de dommages plus important aurait entraîné un échauffement important des échantillons, faussant les résultats sur la précipitation (voir section suivante). Pour toutes ces raisons, et pour bien maîtriser tous les paramètres de l'irradiation, nous n'avons pas pu vérifier l'effet d'une variation importante, i. e., supérieure à un facteur 4, du taux de dommages sur la précipitation.

III.4.B. Effet de la température

Comme énoncé dans la partie précédente, la température peut impacter la précipitation de la phase α' . Or, la température est un paramètre difficilement maîtrisé lors de l'irradiation neutronique. Nous avons également expliqué précédemment qu'un taux de dommages élevé, obtenu par un flux élevé lors d'une irradiation aux ions, peut entraîner un échauffement non négligeable de l'échantillon. Il est donc important d'estimer et comprendre l'effet de la température, et notamment d'une faible variation de la température, sur la précipitation.

Nous avons donc comparé la précipitation dans deux échantillons de MA957 irradiés à la même dose, 1,3 dpa :

- Le premier a été irradié avec des ions Fe de 5 MeV à un taux de dommages de $2,5 \times 10^{-5}$ dpa/s à 400°C,
- Le second a été irradié avec des ions Fe de 15 MeV à un taux de dommages de 7×10^{-5} dpa/s à 420°C.

Les résultats obtenus par SAT et EFTEM sont reportés en Figure 95. Dans l'échantillon irradié à 400°C, une forte densité de précipités α' est visible par ces deux techniques, tandis qu'aucun précipité n'est détecté dans l'échantillon irradié à 420°C. Ces deux échantillons ont été irradiés à des taux de dommages différents, mais nous avons vu précédemment que la variation du taux de dommages dans cette gamme ne semble pas influencer significativement sur la précipitation. L'absence de précipitation dans le deuxième cas est donc a priori uniquement liée à l'augmentation de la température d'irradiation : une augmentation de 20°C seulement induit donc une modification drastique sur la précipitation.

Ceci provient très certainement de l'augmentation de la solubilité du Cr avec l'augmentation de la température prédite par le diagramme de phase. Un tel phénomène a déjà été observé dans du MA957 irradié aux ions Cr de 1,8 MeV entre 400 et 500°C à des doses de 100 et 500 dpa (taux de dommages de 10^{-2} dpa/s) : la densité des précipités α' diminue entre 400 et 450 °C puis la précipitation n'est plus observée à 500°C [2]. Notons également que la taille des précipités obtenus dans l'étude de Wang *et al.* sur MA957, à des doses d'irradiation très élevées, est très inférieure à ce que nous mesurons dans notre état stationnaire (~3 nm de diamètre dans leur cas, ~5 nm dans notre cas), possiblement car leur taux de dommages particulièrement élevé induit une efficacité très importante du mélange balistique induit par les cascades. On peut également souligner que la température d'irradiation influe sur la mobilité des espèces et donc sur leurs possibles interactions. La température, comme le taux de dommages, affecte les proportions relatives des différents types d'interaction possibles entre défauts ponctuels que sont la recombinaison, l'annihilation aux puits ainsi que la formation et croissance de défauts étendus (boucles de dislocation) [164,165] et agit donc de ce fait indirectement sur la précipitation.

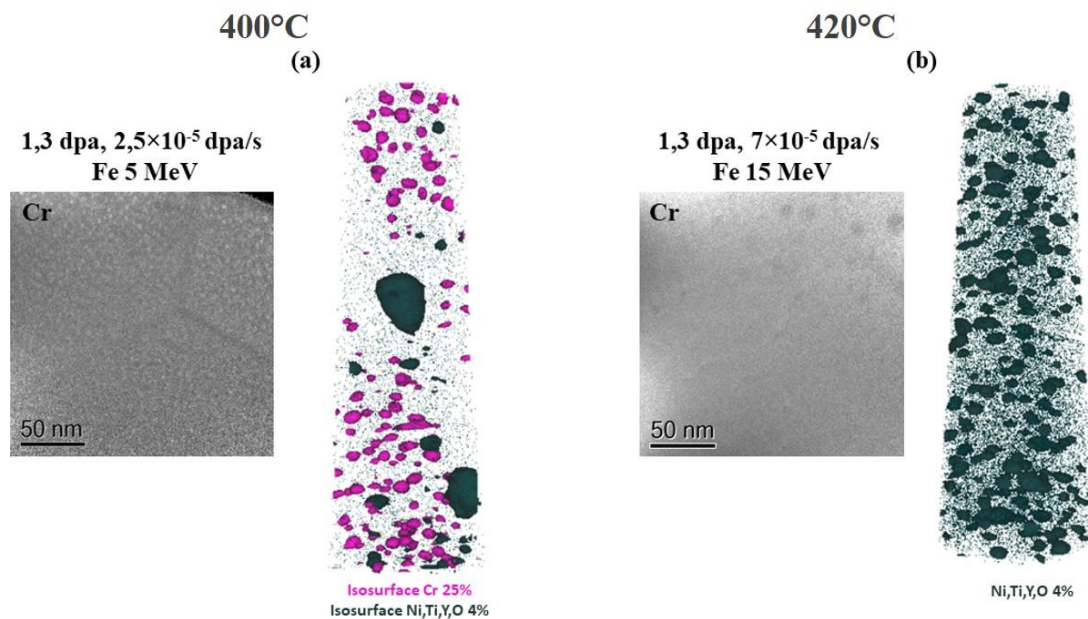


Figure 95 : Cartes élémentaires obtenues par EFTEM du Cr et reconstructions 3D de volumes SAT de MA957 irradiés à 1,3 dpa (a) aux ions Fe de 5 MeV à 400°C, et (b) aux ions Fe de 15 MeV à 420°C.

III.4.C. Effet de la taille des cascades

En plus du taux de dommages et de la température d'irradiation, un autre paramètre de l'irradiation peut influencer fortement sur la précipitation de la phase α' : la taille de cascades. Dans la littérature, les résultats de la précipitation sous irradiation électronique, ionique et neutronique sont souvent comparés, induisant des discussions fondées à la fois sur le taux de

dommages et sur la taille des cascades (par exemple [125]). Mais très peu d'études de la littérature sont uniquement focalisées sur les effets de la taille des cascades sur la précipitation de la phase α' . Harrison *et al.* [161] ont réalisé récemment différentes expériences d'irradiations ioniques *in situ* avec des ions de masses différentes sur du Fe-14Cr (a priori % massique). Ils observent en STEM-EDX que la densité des précipités α' diminue quand la taille des cascades, i.e., l'énergie moyenne des PKA (cf. section I.1.A.ii), augmente à dose et taux de dommages constants. Curieusement, la taille des précipités ne semble pas évoluer. Cette étude constitue, à notre connaissance, l'unique étude directe concernant l'effet de la taille des cascades sur la précipitation de la phase α' .

Dans l'objectif d'étudier l'effet de la taille des cascades sur la précipitation, nous avons choisi d'irradier des échantillons de MA957 avec des ions Au d'énergie 12 MeV à des doses et taux de dommages comparables à ceux utilisés pour les irradiations aux ions Fe de 12,5 MeV et complétées par les irradiations aux ions Ni de 6 MeV. L'Au est beaucoup plus lourd que le Fe ou le Ni, et induit par conséquent des cascades de déplacements plus denses en moyenne. En effet, l'énergie moyenne des PKA induits par l'irradiation aux ions Au est de 8,2 keV, donc trois fois plus élevée que celle des PKA induits par les ions Fe et Ni qui est de 2,6 keV. Notons toutefois que le Fe et le Ni peuvent transmettre potentiellement toute leur énergie à un atome de la matrice constituée essentiellement de Fe, donc respectivement 12,5 MeV et 6 MeV, tandis que l'Au ne peut en transmettre qu'une partie, au maximum 8,3 MeV. Néanmoins, cette différence, qui peut agir dans le détail de la création des sous-cascades, ne semble pas influencer significativement sur la précipitation sous irradiation aux ions Fe et Ni (voir section III.3.A.iii). On peut donc faire l'approximation que l'énergie moyenne des PKA est le paramètre pertinent dans notre gamme d'étude.

Dans un premier temps, nous avons comparé deux échantillons de MA957 irradiés aux ions Fe pour l'un, Au pour l'autre, à une même température de 400°C et une même dose de 4,5 dpa en surface. Les cartes du Cr obtenues par EFTEM sont reportées en Figure 96 pour les deux échantillons : elles montrent une différence claire de la précipitation de la phase α' .

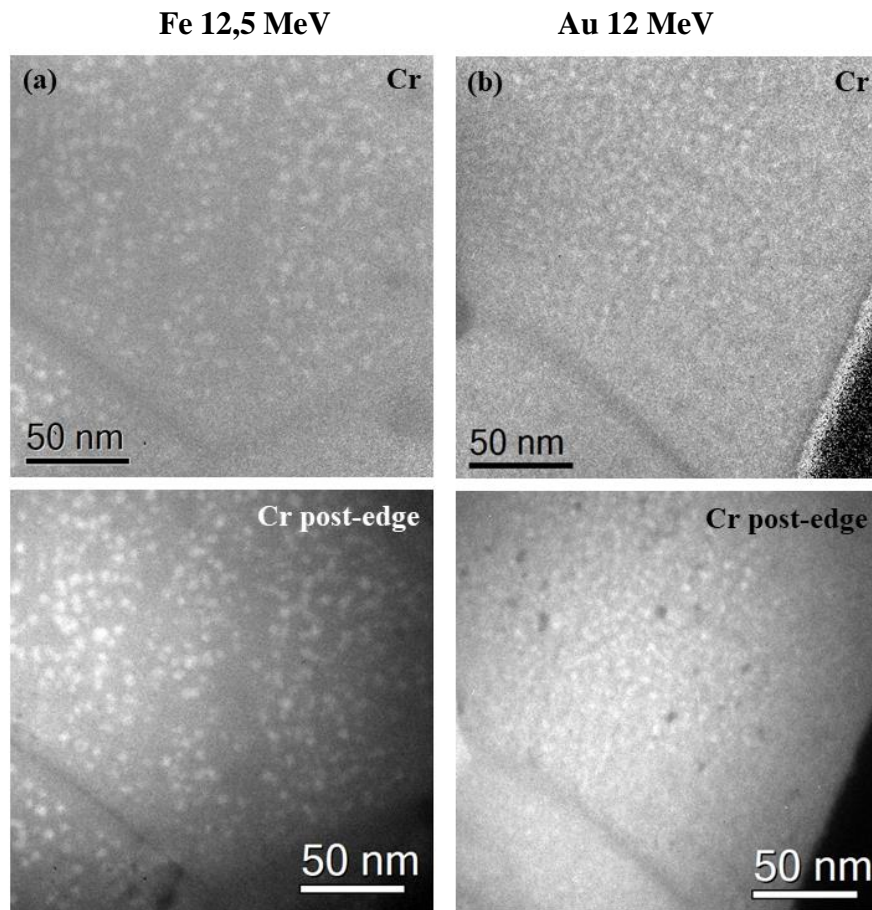


Figure 96 : Cartes élémentaires du Cr et images post-edge correspondantes obtenues par EFTEM (a) à la surface du MA957 irradié à 400°C aux ions Fe de 12,5 MeV et (b) à la surface du MA957 irradié à 400°C aux ions Au de 12 MeV. Dans les deux cas, la dose d'irradiation est de 4,5 dpa, et les taux de dommages sont pratiquement équivalents ($8,8 \times 10^{-5}$ dpa/s dans le cas du Fe, $1,2 \times 10^{-4}$ dpa/s dans le cas de l'Au).

La taille des précipités α' est quant à elle bien plus petite dans le cas des irradiations aux ions Au. Des mesures précises de taille de précipités ont été réalisées sur ces images. Les résultats sont reportés en Figure 97. La taille moyenne des précipités α' est de 5 nm pour le MA957 irradié aux ions Fe, alors que pour le MA957 irradié aux ions Au, elle est de 3 nm. Par conséquent, en augmentant l'énergie moyenne des PKA, la taille des précipités diminue.

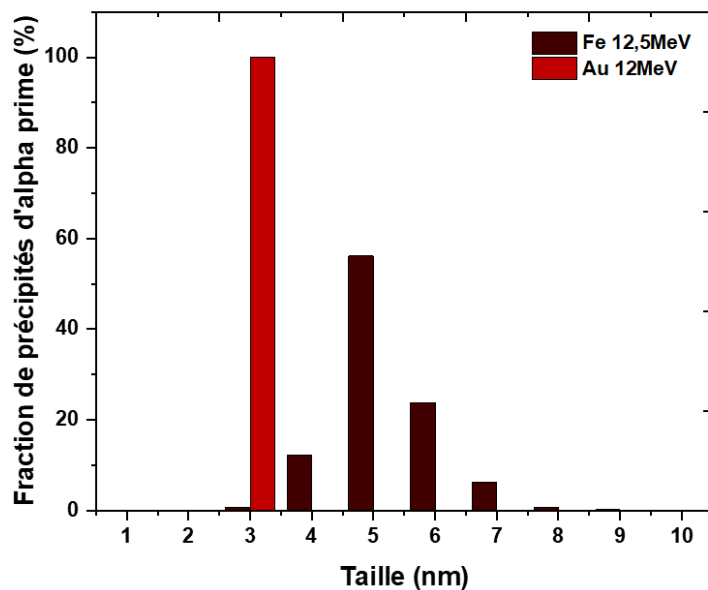


Figure 97 : Distribution en taille des précipités α' pour des échantillons de MA957 irradiés aux ions Au de 12 MeV et Fe de 12,5 MeV à la même dose, 4,5 dpa, et à des taux de dommages similaires, de l'ordre de 1×10^{-4} dpa/s.

Nos résultats diffèrent donc des résultats de Harrison *et al.* [161] qui n'observent pas de variation de la taille des précipités avec l'augmentation de la taille des cascades.

Cette différence peut provenir de la faible sensibilité du STEM-EDX à détecter de petits précipités α' , induisant ainsi des erreurs sur la taille et la densité des précipités estimés dans leur cas (à noter que l'image fournie pour les cascades les plus denses par Harrison *et al.* [161] est de relativement faible qualité). Une autre explication possible serait un ralentissement de la cinétique de précipitation de la phase α' : le régime stationnaire pourrait ne pas encore être atteint après une irradiation aux ions Au à 4,5 dpa. Nous serions alors toujours dans une phase de croissance des précipités, alors que les précipités semblent être déjà arrivés à maturité dans le cas de l'irradiation aux ions Fe. Ainsi, la distribution en taille plus étroite dans le cas de l'irradiation aux ions Au telle que montrée en Figure 97 peut indiquer l'absence de coalescence des précipités dans une phase proche de la nucléation, tandis que la coalescence des précipités, généralement ultérieure, a été constatée dans le cas de l'irradiation aux ions Fe à 4,5 dpa (cf. Figure 66).

Afin de vérifier cette possibilité, et plus largement pour étudier la cinétique de nucléation et croissance dans le cas de l'irradiation aux ions Au, l'irradiation à 4,5 dpa aux ions Au dans le MA957 a été complétée avec des doses d'irradiation inférieures. Malheureusement, des irradiations à des doses plus élevées n'ont pas pu être réalisées dans le temps de la thèse, le flux

souhaité impliquant des temps d'irradiation très longs. Les résultats obtenus par EFTEM et SAT pour la plus faible dose, 1,5 dpa, sont reportés en Figure 98. Les cartes élémentaires du chrome obtenues par EFTEM pour les doses suivantes sont reportées en Figure 99. La taille moyenne des précipités α' obtenue par l'analyse des cartographies EFTEM est tracée en fonction de la dose dans la Figure 100 et comparée aux résultats précédemment détaillés de l'irradiation aux ions Fe et Ni.

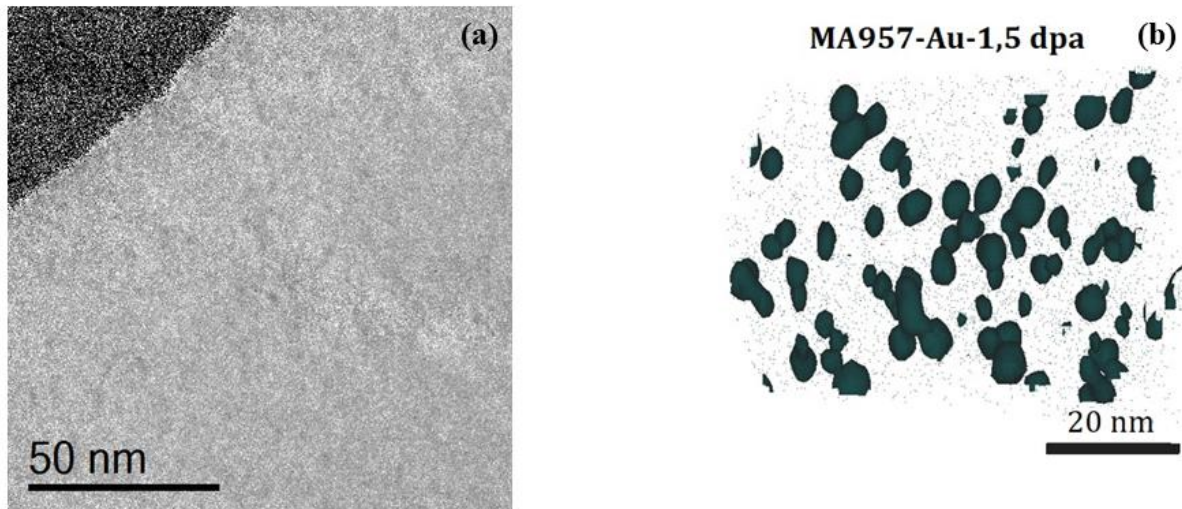


Figure 98 : (a) Carte élémentaire obtenue par EFTEM du Cr et (b) reconstruction d'un volume SAT du MA957 irradié à 400°C aux ions Au de 12 MeV à une dose de 1,5 dpa.

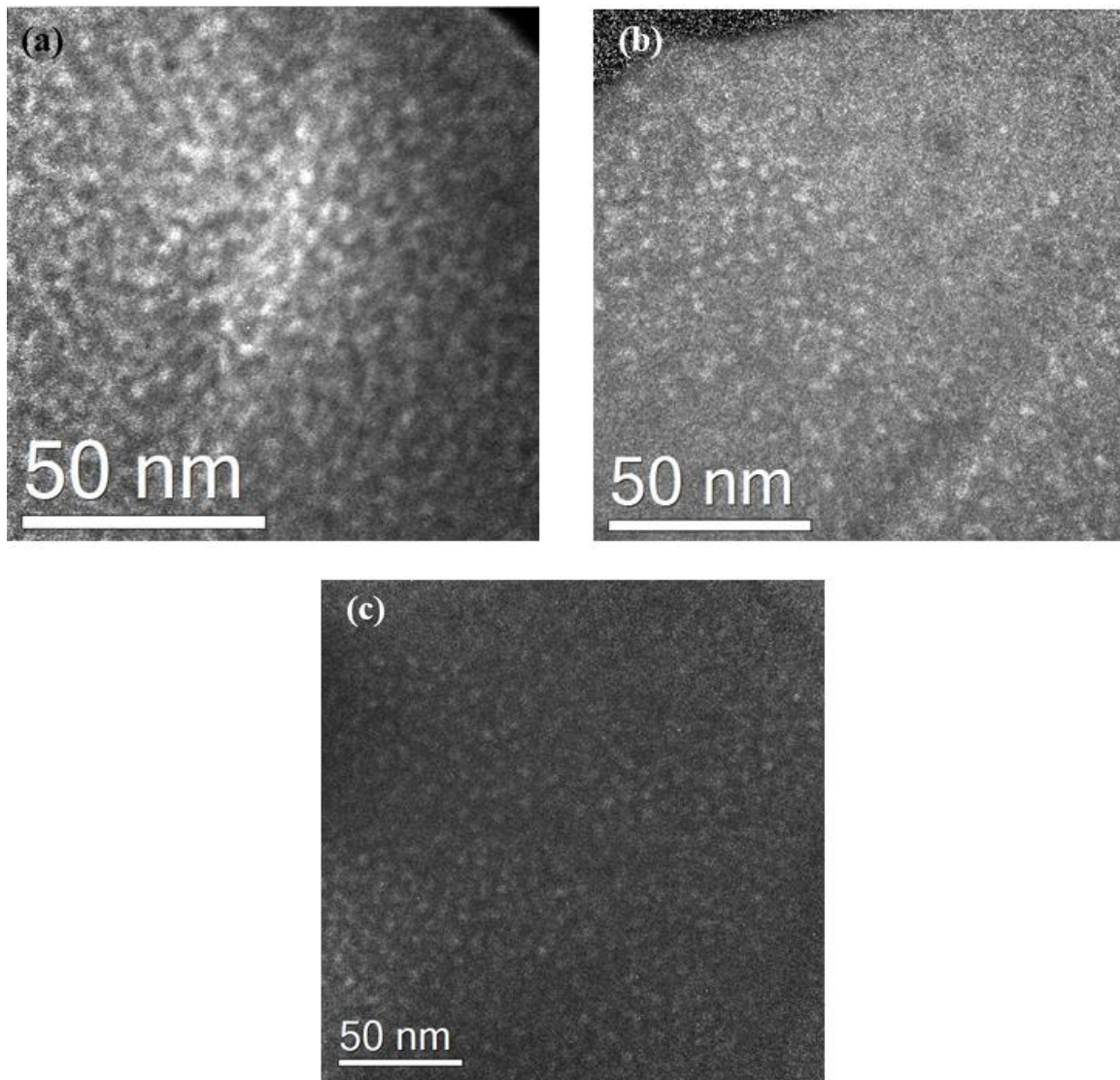


Figure 99 : Cartes élémentaires obtenues par EFTEM du chrome dans le MA957 irradié aux ions Au de 12 MeV à des doses de (a) 2,5 dpa (b) 3,5 dpa et (c) 4,5 dpa. L'échelle est différente dans les trois cas.

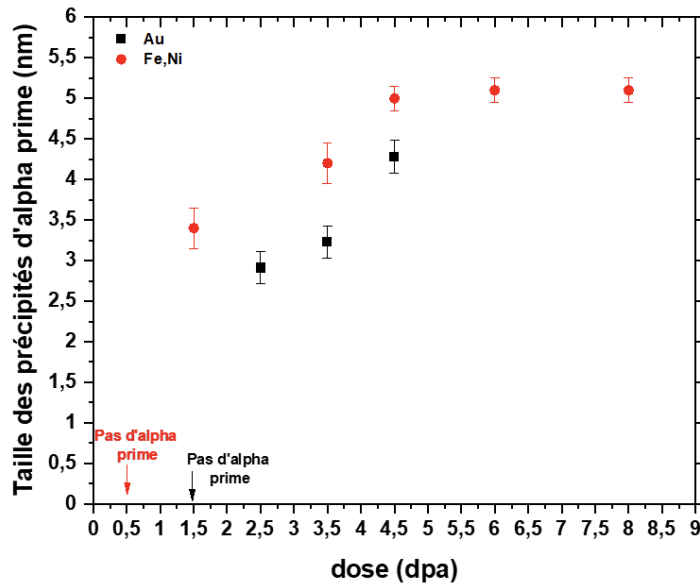


Figure 100 : Taille moyenne des précipités α' dans le MA957 en fonction de la dose d'irradiation aux ions Au de 12 MeV à 400°C pour un taux de dommages de $1,2 \times 10^{-4}$ dpa/s, comparée aux résultats des irradiations aux ions Fe et Ni.

Les analyses EFTEM et SAT ne mettent pas en évidence la précipitation d'une phase α' après une irradiation aux ions Au pour 1,5 dpa (cf. Figure 98). Pour la dose d'irradiation de 2,5 dpa, les précipités α' sont déjà bien visibles mais uniquement dans une zone où les nano-renforts semblent totalement absents (cf. Figure 99). Nous pouvons donc déduire que la phase α' commence à se former entre 1,5 et 2,5 dpa. La Figure 100 montre qu'à partir de 2,5 et jusqu'à 4,5 dpa, la taille des précipités α' augmente de manière significative avec la dose, ce qui vérifie l'hypothèse que la croissance est toujours en cours avant 4,5 dpa. Potentiellement, les précipités peuvent donc encore évoluer en taille pour des doses d'irradiation supérieures avant d'atteindre un état stationnaire. Une comparaison à plus haute dose des deux types d'irradiations, aux ions Au et aux ions Fe, serait donc intéressante pour pouvoir comparer la taille des précipités dans l'état stationnaire dans les deux cas. Néanmoins, en dehors de cet état stationnaire, la comparaison des courbes d'évolution de la taille moyenne des précipités en fonction de la dose dans le cas des irradiations aux ions Au et dans le cas des irradiations aux ions Fe et Ni montre une cinétique de croissance des précipités assez similaire, avec un retard d'apparition en dose dans le cas de l'Au : la nucléation commence entre 0,5 et 1,5 dpa dans le MA957 irradié aux ions Fe de 12,5 MeV alors que dans le cas des ions Au de 12 MeV, la nucléation commence entre 1,5 dpa et 2,5 dpa. Tout comme dans le cas d'une augmentation du taux de dommages, ce retard peut être vu comme étant lié à une densité plus faible de défauts ponctuels disponibles pour la diffusion, due à une interaction plus importante entre défauts lorsque la densité des cascades augmente. Des cascades de déplacements plus importantes peuvent induire des taux de recombinaisons plus forts ainsi que la formation de clusters de défauts ponctuels en plus forte densité [166]. Ainsi l'augmentation de la taille des cascades limite la densité de défauts

ponctuels libres et augmente possiblement la densité de puits pour les défauts. Dans les cas extrêmes, tous les défauts sont créés sous forme de défauts ponctuels isolés dans le cas de l'irradiation électronique, avec une faible probabilité de recombinaison, tandis que l'efficacité des neutrons pour produire des défauts ponctuels libres isolés est bien moindre, uniquement de quelques pourcents [152]. Une autre explication au retard de la cinétique de croissance pourrait être avancée : l'efficacité accrue du mélange balistique dans le cas des cascades les plus denses [161]. Un mélange balistique accru, qui tend à dissoudre les précipités en cours de formation, retarderait la formation de la phase α' et induirait une taille réduite des précipités. Pour évaluer le poids de chacun des mécanismes, une irradiation en Au à plus forte dose (8 dpa) devrait être menée.

III.4.D. Irradiations aux neutrons

Afin d'étudier le comportement des aciers ODS en réacteurs à neutrons rapides, des aciers ODS, notamment du MA957, ont été irradiés dans le réacteur expérimental Phénix dans les années 2000. Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi de réobserver une lame mince d'acier ODS MA957 irradiée avec des neutrons (flux de 10^{-7} dpa/s) à une dose de 50 dpa et à une température de 412°C [90,120]. Nous souhaitons plus particulièrement évaluer l'homogénéité intra-granulaire de la phase α' avec les mêmes paramètres d'observations EFTEM que ceux utilisés pour nos aciers MA957 irradiés aux ions (cf. section II.3.A.v, chapitre 2). Il nous sera ainsi possible de comparer les caractéristiques des précipités α' après irradiations aux ions et aux neutrons sans un biais lié à différents observateurs. Précisons que contrairement aux lames FIB des aciers ODS, qui sont prélevées dans la direction longitudinale (allongement des grains), la lame mince irradiée aux neutrons est une section transverse (perpendiculaire à l'élongation cristalline).

Conformément aux précédentes études réalisées pour cet acier par Ribis et al. [90,120], une phase α' riche en chrome a été observée dans l'acier MA957 irradié aux neutrons. Cette phase a été mise en évidence en EFTEM par un enrichissement en Cr et une déplétion en Fe (points blancs et noirs, respectivement, sur les cartographies (a) et (b) de la Figure 101).

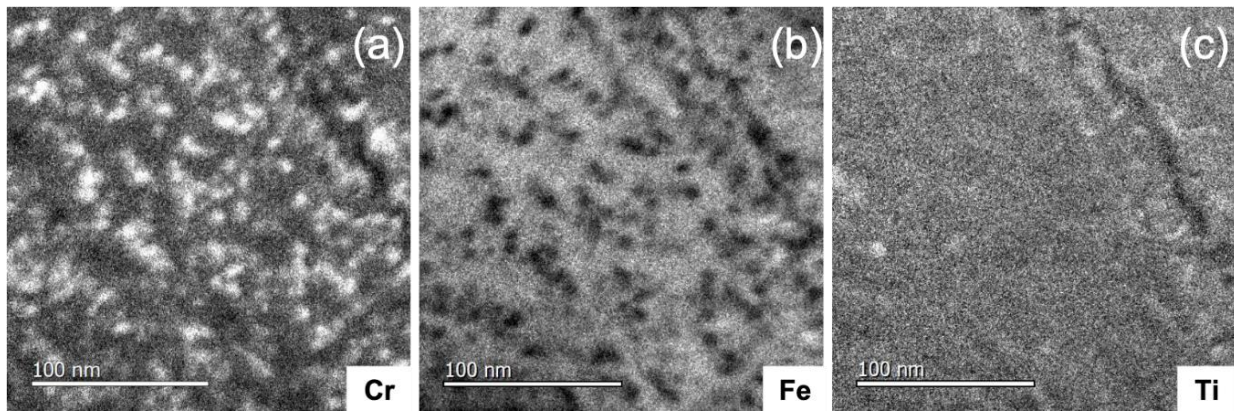


Figure 101 : Cartographies EFTEM de l'acier ODS MA957 irradié avec des neutrons à une dose de 50 dpa et une température de 412°C enregistrées (a) au seuil du chrome, (b) du fer, (c) du titane

Les précipités α' ont une taille comprise entre 4 et 8 nm pour les zones étudiées. Cette intervalle de taille est relativement similaire à celle donnée par Ribis [90] qui est de 1 à 9 nm. Comme le montre l'histogramme dans la Figure 102, la taille moyenne de ces précipités est d'environ de 6 nm. Ce résultat est similaire à celui d'Aydogan [167] qui montre que la taille des précipités α' dans le 14CrWT irradié aux neutrons à 6 dpa à 385-430°C est comprise entre 1 et 9 nm avec une moyenne de 6 nm également.

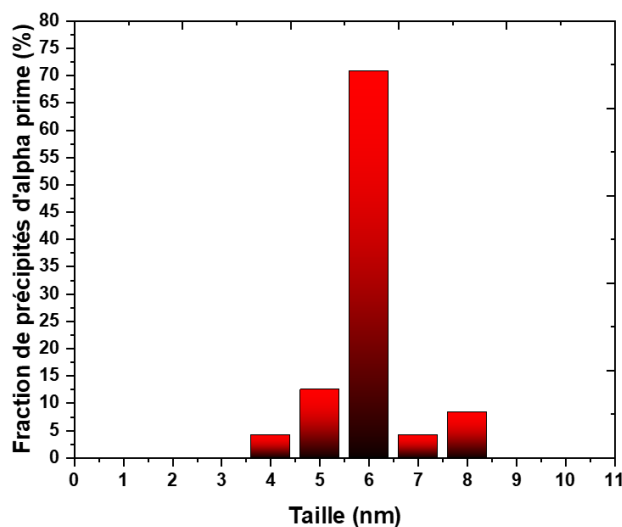


Figure 102 : Histogramme de la distribution en taille des précipités α' pour le MA957 irradié aux neutrons à 412°C et 50 dpa

En étudiant en détail cette précipitation, nous remarquons une anti-corrélation entre les précipités α' et les nano-renforts. En effet, comme le montre la Figure 103, la phase α' précipite relativement loin des nano-renforts. Cette anti-corrélation a été observée également dans les études réalisées par Ribis et al. en EFTEM [90] et Bailey et al. par SAT sur un MA957 irradié aux neutrons à 109 dpa à 412°C [157].

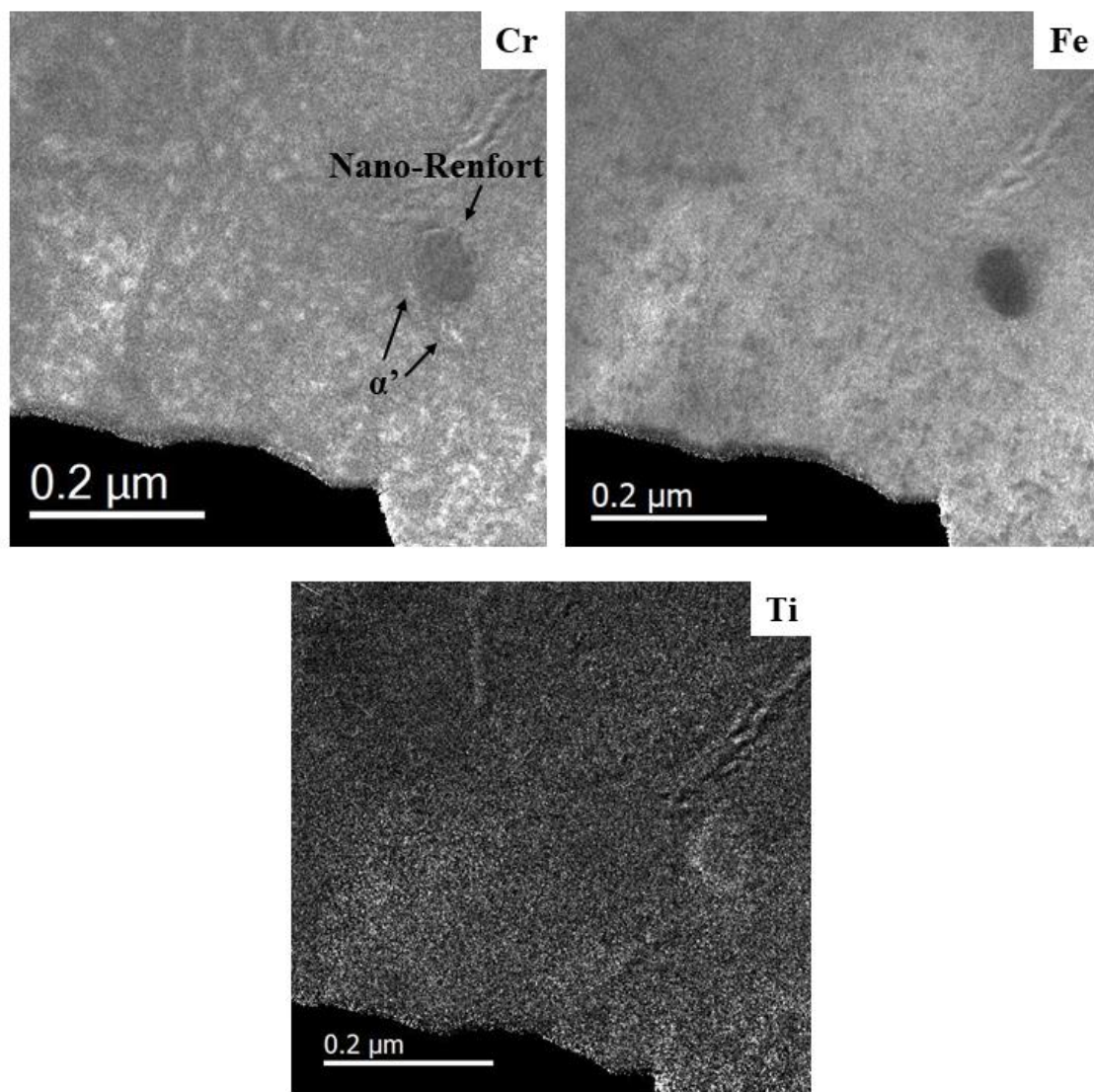


Figure 103 : Cartes élémentaires obtenues par EFTEM du chrome, fer et titane du MA957 irradié aux neutrons à 412°C et 50 dpa

Les joints de grains de l'acier ODS MA957 irradié aux neutrons présentent des caractéristiques différentes en fonction du joint étudié : certains sont enrichis en chrome et d'autres sont déplétés. La taille de la déplétion observée en EFTEM diffère également d'un joint à un autre. La Figure 104 montre deux joints de grains dans le MA957 irradié aux neutrons : un enrichi en chrome et l'autre est déplété en chrome. Ce comportement est similaire à celui présenté par Aydogan et al. [167]. Selon lui, l'observation d'une déplétion ou d'un enrichissement dépend fortement de la nature des joints de grains et donc seuls les joints fortement désorientés sont déplétés en chrome.

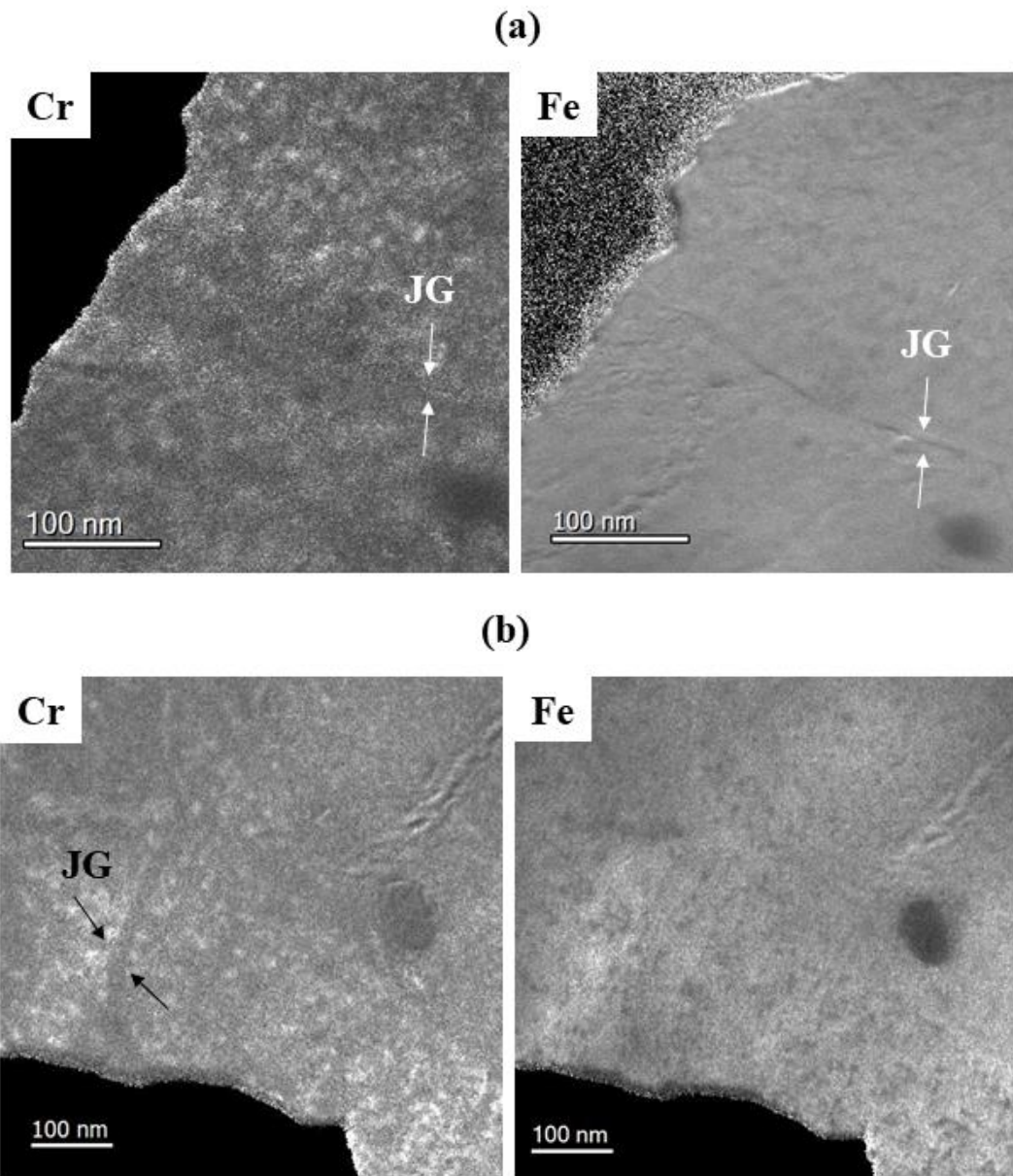


Figure 104 : Cartes élémentaires obtenues par EFTEM du chrome et du fer pour le MA957 irradié aux neutrons à 412°C et 50 dpa (a) avec un joint de grain enrichi en chrome et (b) avec un joint de grain déplété en chrome

L'homogénéité intra-granulaire de la phase α' a également été étudiée. La Figure 105 illustre la répartition de la phase α' au sein des différents grains étudiés. Aucune hétérogénéité intra-granulaire n'a été mise en évidence sur les zones étudiées mais la taille des précipités α' diffère entre les grains considérés comme le montre la Figure 105.

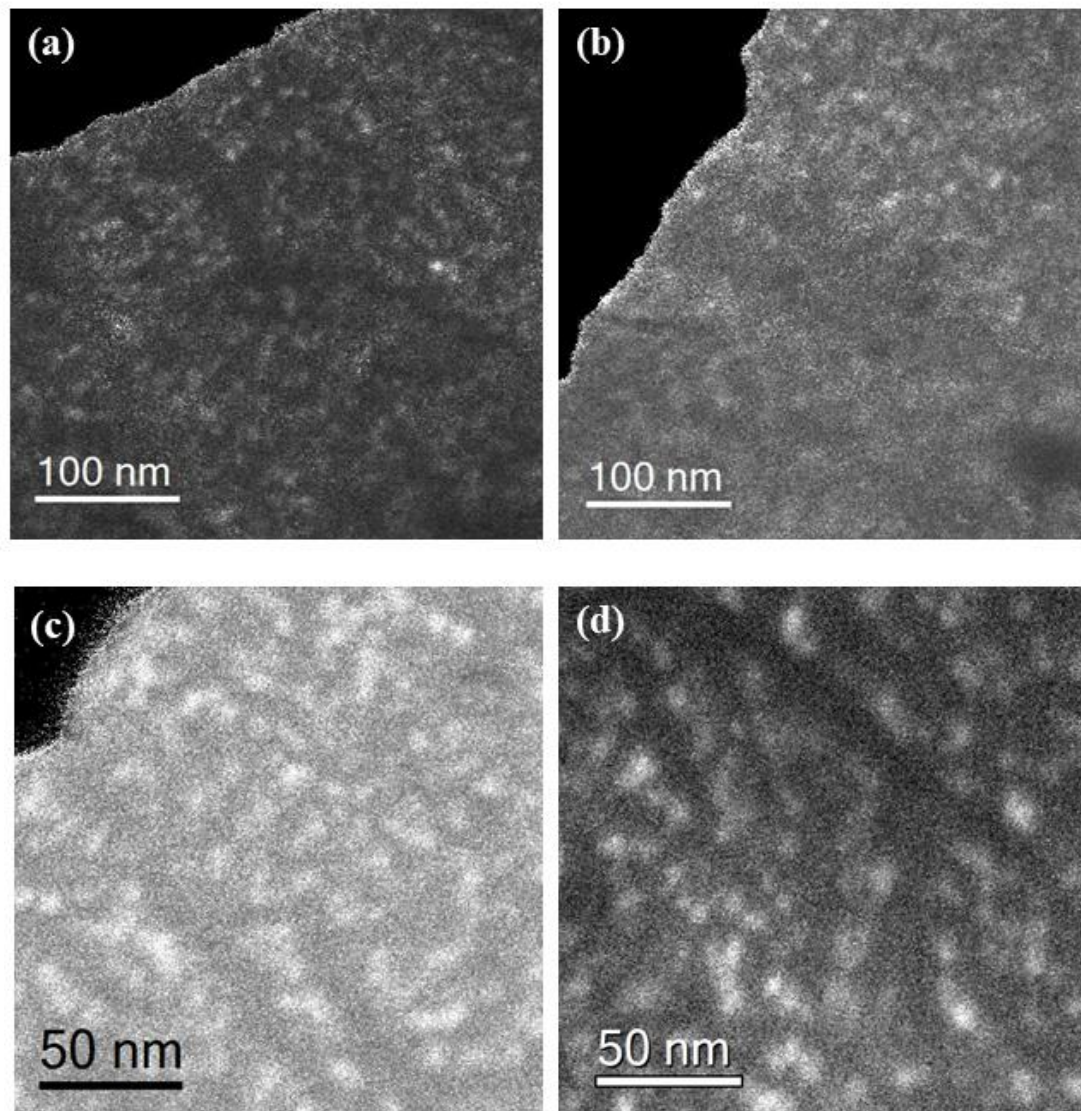


Figure 105 : Cartes élémentaires obtenues par EFTEM en chrome de trois zones différentes du MA957 irradié aux neutrons à 412°C à 50 dpa

Ayant présenté les différentes caractéristiques de la phase α' sous irradiation aux neutrons, il est intéressant de comparer ces caractéristiques en fonction du type de particules irradiantes (neutrons vs ions).

Pour rappel, après irradiations aux ions Fe et Ni à 400°C pour un flux de l'ordre de 10^{-4} dpa/s, la précipitation d'une phase α' a été mise en évidence dans l'acier MA957 et se caractérise par:

- Une cinétique de précipitation en 3 régimes : nucléation (entre 0,5 et 1,5 dpa), croissance et stationnarité (à partir de 4,5 dpa) ;
- Une taille moyenne des précipités α' de 5 nm dans le régime stationnaire ;
- Une dépendance de la fraction atomique de phase α' précipitée à la densité locale des nano-renforts ;

- Une précipitation inhomogène au sein du même grain lié à une inhomogénéité locale de densité de nano-renforts ;
- Une anti-corrélation entre les précipités α' et les nano-renforts (les α' précipitent loin des nano-renforts). La distance entre nano-renforts et précipités α' est autour de 10 nm;
- Une déplétion systématique en chrome et en phase alpha' autour des joints de grains (observation faite sans étude de la nature des joints de grain). La distance moyenne observée entre les précipités α' et les joints de grains est de 10 nm.

La comparaison entre les irradiations aux ions et aux neutrons est basée sur quatre points : la taille des précipités α' , la distribution intra-granulaire de la phase alpha', l'anti-corrélation présente dans les deux irradiations et le comportement des joints de grains.

Dans un premier temps, nous avons souhaité évaluer si la taille des précipités α' évoluaient continument avec la dose d'irradiation aux neutrons ou s'il existait, comme pour les irradiations aux ions, un régime stationnaire. Peu de données sont disponibles dans la littérature pour évaluer cette cinétique. Ribis et al. [90] montre que la taille des précipités α' est comprise entre 1 et 9 nm dans deux aciers MA957 irradiés aux neutrons à 412°C, 50 dpa et à 430°C, 75 dpa. Aydogan et al. [167] a également montré que les α' dans l'ODS 14YWT irradiés à une dose de 6 dpa entre 385 et 430°C mesurent entre 1 et 9 nm avec une taille moyenne de 6 nm. La taille apparente en EFTEM des précipités α' dans les aciers ODS irradiés aux neutrons dans une gamme de 412-430°C ne semble que peu, voire pas, varier entre 6 et 75 dpa. Nous pouvons donc supposer que comme pour les ions, la phase α' atteint un régime stationnaire dès 6 dpa avec une taille moyenne de 6 nm pour les précipités.

Par suite, les deux échantillons irradiés (aux ions et aux neutrons) étant dans un régime stationnaire, nous pouvons comparer la précipitation de la phase α' . La Figure 106 montre la distribution en taille des précipités α' formés sous irradiation aux ions et aux neutrons.

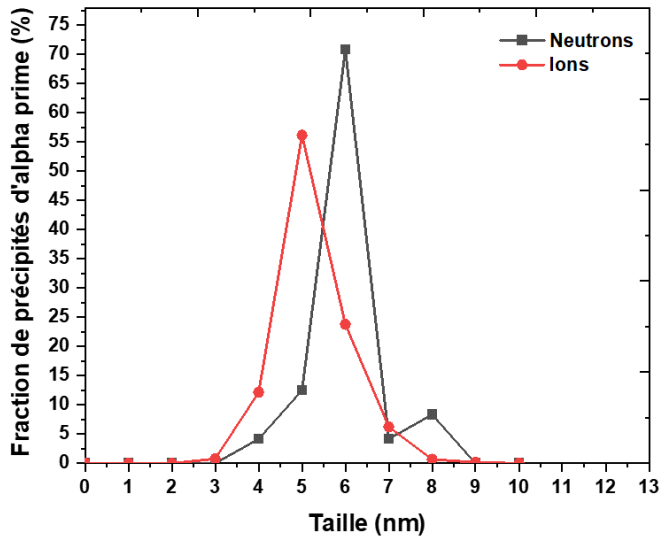


Figure 106 : Distribution en taille des précipités α' formés sous irradiation aux ions (en rouge) et aux neutrons (en noir)

En comparant la taille des précipités α' sous les deux types d'irradiations, une légère différence de taille est observée. La taille des précipités formés sous irradiation aux ions est inférieure à celle sous irradiations aux neutrons. La première question qui peut se poser est la remise en cause du régime stationnaire aux ions. En effet, les doses étudiées après irradiations aux ions sont très faibles (4-8 dpa en surface) comparativement aux irradiations neutroniques (50 dpa). Ainsi, une cinétique de croissance très lente de la phase α' pourrait avoir lieu pour les plus fortes doses. Un élément de réponse a déjà été fourni en III.3. En effet, l'étude de la taille de la phase alpha' en fonction de la profondeur d'irradiation semble mettre en évidence une stationnarité de la taille des précipités α' jusqu'à au moins 30 dpa. La différence de taille de la phase alpha' après irradiations aux ions et aux neutrons semble donc réelle. Cette différence pourrait être expliquée par la compétition entre le mélange balistique et la cinétique de précipitation induite par les défauts ponctuels. Les cascades de déplacements, lorsqu'elles englobent les précipités α' , peuvent conduire à éjecter des atomes d'un précipité α' loin de l'interface α/α' [122]. La précipitation de la phase α' , accélérée par l'irradiation, tendra à ramener les atomes éjectés dans le précipité. Il y aura donc une taille d'équilibre où le flux d'atomes vers les précipités α' induit par l'irradiation sera compensé par le flux d'atomes éjectés des précipités α' par les cascades de déplacements. Assez intuitivement, la dissolution balistique augmente avec le taux de dommages qui induit des cascades de déplacements plus fréquentes. Le même effet est a priori aussi vrai dans le cas de cascades de déplacements plus denses qui induisent une fréquence de collisions plus importante. Les neutrons sont connus pour engendrer des cascades de collisions particulièrement denses : l'énergie moyenne des PKA est de 40 keV à quelques centaines de keV selon les neutrons [168]. Elle est uniquement de 2,6 keV et 8,2 keV dans le cas des irradiations aux ions Fe et aux ions Au, respectivement. Mais

l'étude par modélisation de Ke *et al.*[125] montre que pour l'irradiation aux neutrons ou aux ions lourds à 300°C, à des taux de dommages typiques de l'irradiation neutronique (10^{-8} à 10^{-6} dpa/s), les variations observées sur la précipitation résultent principalement des effets du taux de dommages sur la diffusion effective, tandis qu'à des taux de dommages beaucoup plus élevés (10^{-5} à 10^{-3} dpa/s), les effets du mélange balistique dominant. A une température d'irradiation supérieure, et notamment à la température d'irradiation aux neutrons de 412°C utilisée dans notre étude, nous pouvons imaginer que les effets sur la diffusion soient amplifiés, tandis que les effets balistiques doivent être les mêmes. Ainsi le poids du régime balistique est probablement plus important pour les irradiations ioniques réalisées à fort taux de dommages, et il semble par conséquent logique que la taille d'équilibre de la phase alpha' soit réduite pour les irradiations ioniques. Notons que la différence de taille entre les deux types d'irradiation reste modérée et proche des limites de caractérisation de l'EFTEM.

L'effet de la dissolution balistique semble toutefois visible pour les irradiations neutroniques. En comparant les images SAT obtenues après vieillissements thermiques de 10 000h-450°C sur des aciers ODS à 14% Cr [80] et celles du MA957 irradié aux neutrons [157], il apparaît que la taille des précipités α' est réduite pour les irradiations neutroniques.

En dehors de la taille des précipités, une autre différence notable entre les caractéristiques de la phase α' après irradiations aux ions et aux neutrons est sa répartition intra-granulaire. Après irradiations ioniques, la distribution intra-granulaire des précipités α' est hétérogène alors qu'elle semble homogène pour les irradiations neutroniques (cf. Figure 107). Cette différence s'explique par un biais d'observations lié au type de prélèvement des lames minces. Les lames minces (et analyses SAT) sont effectuées dans la direction longitudinale (élongation des grains) pour les irradiés aux ions alors que la lame irradiée aux neutrons est observée en coupe transverse. Les grains observés pour la lame irradiée neutrons sont donc isotropes et de faible taille (autour de 250 nm) alors que les grains pour les lames irradiées aux ions sont anisotropes et peuvent faire jusqu'à 2 μ m de longueur. Les hétérogénéités de répartition de la phase alpha' ont été vues à l'échelle du micron sur les échantillons irradiés aux ions, cette observation étant possible grâce à la large taille de grains. En réduisant la taille des grains observables, la probabilité de détecter l'hétérogénéité intra-granulaire réduit drastiquement (comme illustré en Figure 108). Le fait que la distribution de la phase alpha' après irradiations neutroniques varie fortement d'un grain à l'autre semble indiquer que, comme pour les matériaux irradiés aux ions, la phase alpha' après irradiations neutroniques dépend de la densité locale de nano-renforts. Ainsi il est probable que l'observation d'une coupe longitudinale de l'acier ODS irradié aux neutrons révèle l'hétérogénéité intra-granulaire de la phase alpha'.

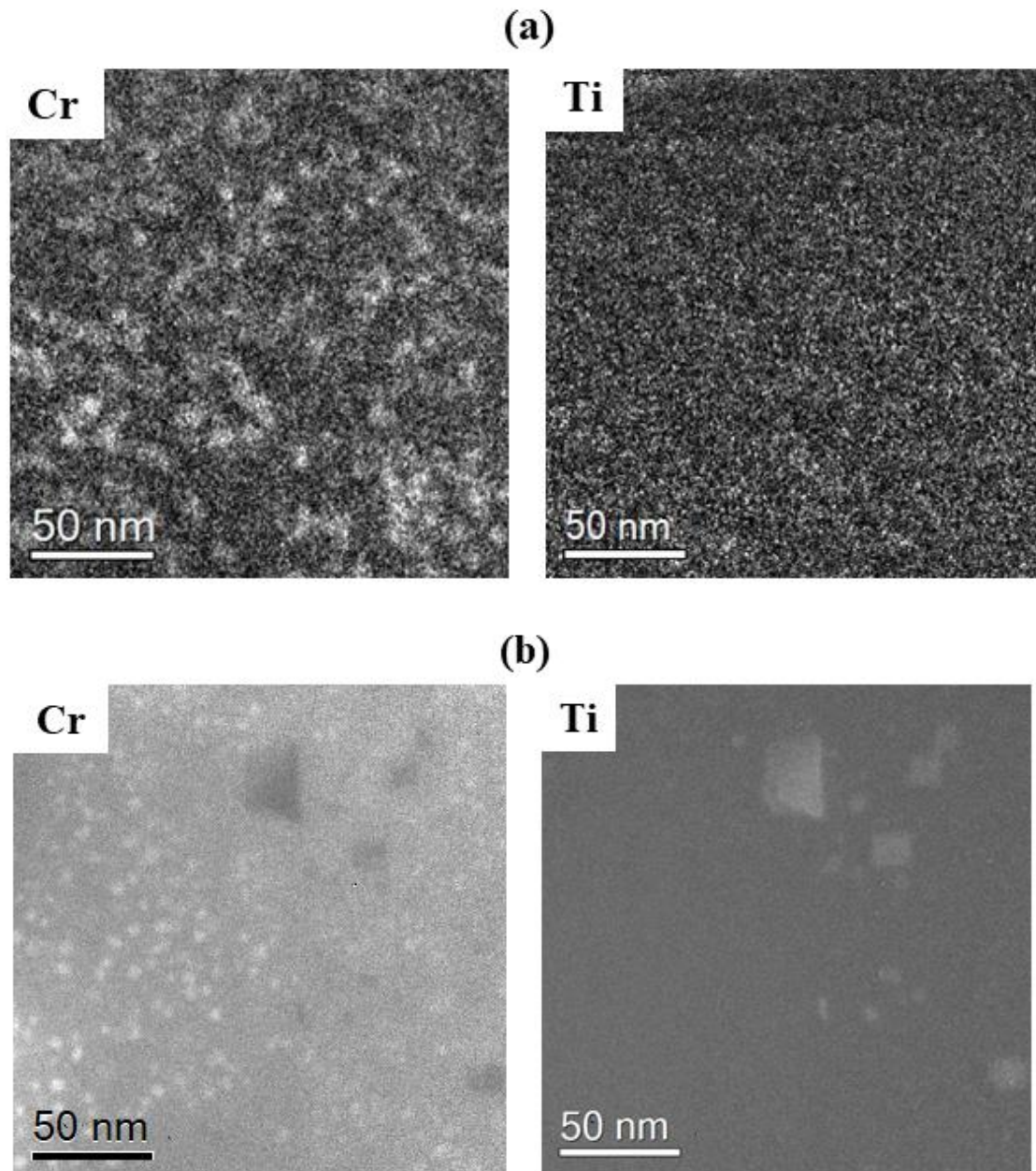


Figure 107 : Cartes élémentaires obtenues en EFTEM du chrome et fer du MA957 irradié (a) aux neutrons et (b) aux ions

Après avoir étudié en détails les distributions de la phase α' après les irradiations aux ions et aux neutrons, nous souhaitons nous intéresser aux phénomènes d'anti-corrélation entre les nano-renforts et les précipités α' . Cette anti-corrélation est commune aux 2 types d'irradiation contrairement au phénomène de précipitation hétérogène observée en thermique (précipitation des α' sur les nano-renforts). La différence entre la précipitation thermique et la précipitation sous irradiation de la phase α' ayant déjà été discutée en section III.2.B nous ne faisons pas de commentaires supplémentaires sur ce point ici. Bien que l'anti-corrélation précipités-nanorenforts soit effectivement commune aux deux irradiations, elle est plus marquée dans le

cas des irradiations aux ions (cf. Figure 108) avec des zones déplétées en phase α' plus importantes aux ions qu'aux neutrons. Comme expliqué dans la partie comparaison thermique vs irradiation, l'irradiation crée un gradient de défauts ponctuels autour des puits dont les nano-renforts. Ce gradient est comblé par un flux de défauts et plus précisément un flux de lacunes entraînant ainsi une migration des éléments. Par conséquent, l'élément qui diffuse le plus lentement – le Fe dans notre système ($D_{Fe-Fe}=10^{-23}$ m²/s et $D_{Cr-Fe}=5\times 10^{-22}$ m²/s à 490°C [149]) – ségrége autour des puits. Comme les irradiations aux ions produisent un taux de dommages plus important que celui des irradiations aux neutrons, le gradient de défauts ponctuels induit par l'irradiation ionique est possiblement plus important, avec une diffusion plus importante loin des nano-renforts [167]. Par suite, la concentration en défauts ponctuels est donc a priori plus élevée loin des nano-renforts aux irradiations aux ions comparativement aux irradiations aux neutrons. Ceci entraîne une anti-corrélation plus visible en EFTEM pour les irradiations aux ions.

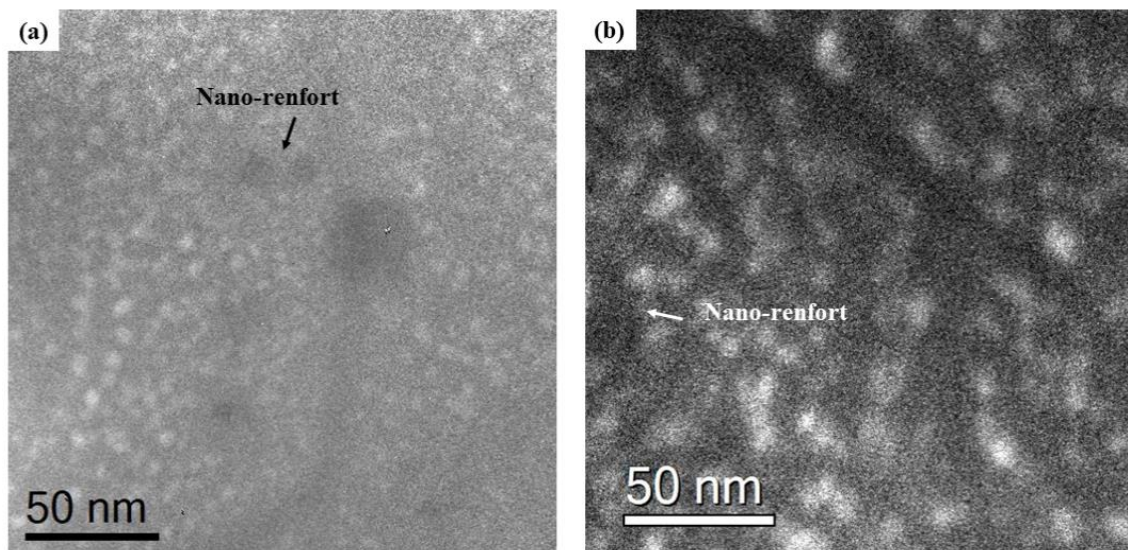


Figure 108 : Cartes élémentaires en EFTEM du chrome pour le MA957 (a) irradié aux ions à 400°C et (b) irradié aux neutrons à 412°C

Dans les échantillons irradiés aux ions Fe de 12,5 MeV, une déplétion systématique en chrome a été mise en évidence au niveau de l'ensemble des joints de grains étudié Figure 109 (b). Sous irradiations neutroniques, le comportement des joints de grains diffère d'un joint à l'autre. Nous avons en effet observé une déplétion en chrome pour certains joints alors que pour d'autres un enrichissement en chrome est observé Figure 109 (a). Ce résultat est identique à ceux de la littérature mais différent de celui des irradiations aux ions. En effet, selon Aydogan [167], la déplétion et l'enrichissement en chrome des joints de grains dépendent fortement de leur nature. Au cours des irradiations aux ions, comme indiqué dans la section III.2.B du chapitre 3,

l'appauvrissement systématique des joints de grains vient d'un fort flux de défauts ponctuels vers les joints de grains lié à un fort taux de dommages. Ce flux de défauts ponctuels induit une ségrégation en Fe au niveau des puits puisqu'il diffuse plus lentement que le chrome, et une déplétion en chrome. Même si une déplétion en chrome est systématiquement observée après irradiations aux ions, le niveau de ségrégation en fer et donc de déplétion en chrome au niveau du joint de grains est susceptible de varier. Comme les taux de dommages sous irradiations aux neutrons sont plus faibles, la compétition entre l'enrichissement aux puits induits par le régime thermique et la déplétion induit par l'irradiation est plus forte que pour les irradiations ioniques. Le taux de ségrégation en chrome est donc fortement dépendant de la force de puits et donc de la nature du joint de grains.

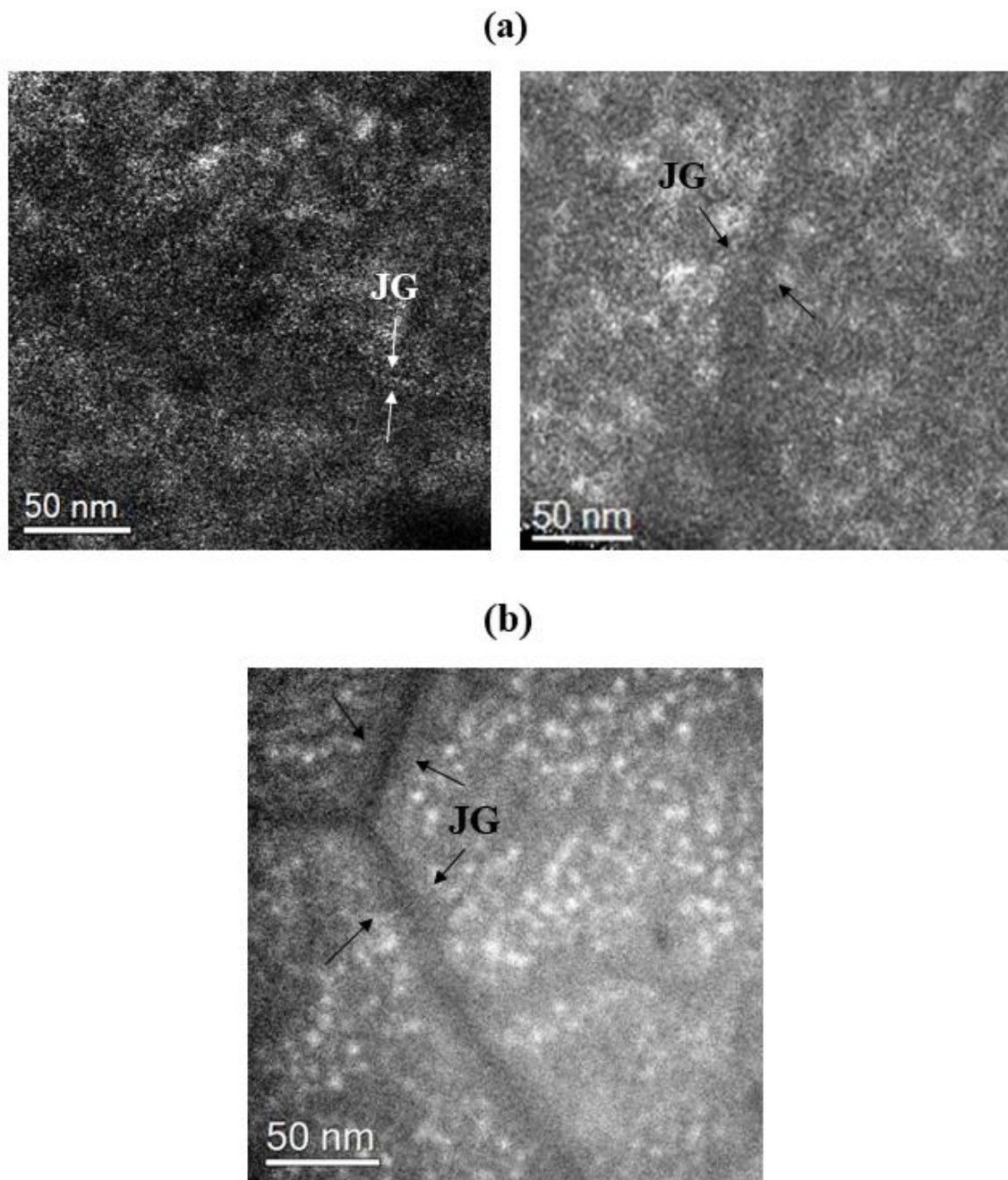


Figure 109 : Cartes élémentaires en EFTEM du chrome pour le MA957 (a) irradié aux neutrons à 412°C et (b) irradié aux ions à 400°C

Même si de légères différences sont observées entre l'acier MA957 irradié aux ions et aux neutrons, aucune différence drastique n'a été observée entre les deux types d'irradiations. Dans les 2 cas, la phase α' semble atteindre un régime stationnaire et ne précipite jamais sur les nano-renforts. Ainsi, nous pouvons dire que les irradiations aux ions sont capables de reproduire la précipitation de la phase α' sous irradiation aux neutrons d'une façon qualitative.

Conclusion

Les aciers ODS étudiés dans ce travail sont constitués d'une matrice ferritique-martensitique renforcée par une dispersion d'oxydes d'Y-Ti et d'Y₂O₃. Ils sont résistants au gonflement sous irradiation à des températures très élevées grâce à leur structure. Ils sont donc considérés comme des candidats prometteurs pour les réacteurs nucléaires du futur (fission et fusion), en particulier en tant que matériaux de gainage du combustible au sein de réacteurs nucléaires de quatrième génération (Gen IV), qui sont soumis en réacteur à des irradiations neutroniques et à des contraintes chimiques et thermomécaniques. Pour étudier le comportement de ces aciers ODS ainsi que celui de tous les candidats potentiels, la littérature se base sur les irradiations aux ions pour plusieurs raisons : elles sont de coût et durée restreints et n'activent pas les échantillons. Ce type d'irradiation est aussi utilisé puisqu'il permet d'atteindre des doses d'irradiation très élevées et de contrôler les paramètres d'irradiation comme le flux, la fluence et la température

En 1953, Fisher a observé la formation d'une phase fragilisant les aciers à une température de 475°C après vieillissement thermique, nommée phase α' . Cette phase a été observée également par Grobner [49] qui montre une démixtion de deux phases $\alpha - \alpha'$ où α est la phase riche en fer et α' la phase riche en chrome dans les alliages FeCr après vieillissement thermique. Cette démixtion lente qui entraîne la séparation de ces deux phases et par suite une précipitation de la phase α' est accélérée par les irradiations. D'autres observations ont été réalisées dans les aciers ODS, en particulier dans notre matériau d'étude le MA957, qui montrent la présence de la phase riche en chrome après irradiation aux neutrons. Avant cette thèse, la phase α' n'avait jamais été observée après irradiation ionique dans des aciers ODS. L'unique article de la littérature montrant la précipitation de la phase α' dans du MA957 irradié aux ions date de 2021 [2].

Par conséquent, les deux objectifs principaux de ma thèse étaient d'étudier en détails la formation de cette phase riche en chrome sous irradiation aux ions dans les aciers ODS et de comparer la précipitation sous irradiations aux ions et aux neutrons. En d'autres termes, le premier objectif était d'étudier les caractéristiques, la nucléation et la croissance de la phase α' sous irradiation aux ions, l'impact des conditions d'irradiation (taux de dommages, taille des cascades ...) ainsi que le rôle des nano-renforts dans cette précipitation dans les aciers ODS. Le deuxième objectif était de comparer ces caractéristiques avec celles de la précipitation sous irradiations aux neutrons.

Les principaux résultats obtenus au cours de cette thèse sont résumés ci-dessous :

- Pour pouvoir étudier les caractéristiques de la précipitation de la phase α' sous irradiation ionique, l'acier ODS MA957 a été irradié aux ions Fe d'énergie 12,5 MeV à une température de 400°C. Après la caractérisation par EFTEM et par SAT, nous avons observé une précipitation de la phase α' dès la surface des échantillons étudiés. La distribution des précipités α' est hétérogène d'un grain à l'autre, mais également au sein d'un même grain. Une déplétion systématique en chrome de tous les joints de grains observés a également été détectée, sans étude de la nature des joints de grains. En dehors de cette déplétion, les précipités de cette phase se forment toujours loin des nano-renforts qui sont entourés d'une déplétion en chrome. Ce phénomène d'anti-corrélation entre précipités α' et nano-renforts provient vraisemblablement du fait que la concentration des défauts ponctuels, nécessaires à la diffusion du chrome et à la précipitation, est bien plus importante loin des nano-renforts. Il résulte de cette anti-corrélation que la fraction de la phase α' , déduite par les analyses SAT, dépend de la densité locale de nano-renforts, expliquant les hétérogénéités de précipitation observées.
- Afin de pouvoir comparer les caractéristiques de la précipitation sous irradiation ionique à celles de la précipitation induite par vieillissement thermique, deux échantillons de MA957 ont été recuits à 420°C, l'un pendant 80 jours et l'autre pendant 35 jours. Dans les deux aciers recuits, la phase α' est observée dans des états d'avancement très différents, démontrant la cinétique très lente de précipitation. Les caractéristiques de la précipitation sous vieillissement thermique sont par ailleurs très différentes de celles sous irradiation : la phase α' semble précipiter en premier lieu sur les joints de grains, et montre une affinité importante avec les nano-renforts, en particulier ceux situés sur les joints de grains.
- La nucléation de la phase α' sous irradiation aux ions Fe et Ni à 400°C et pour un taux de dommages de l'ordre de 1×10^{-4} dpa/s est observée, dans MA957, à une dose comprise entre 0,5 et 1,5 dpa par EFTEM et SAT. Les précipités formés à 1,5 dpa ont déjà une taille conséquente, 3 nm de diamètre en moyenne, ce qui suggère une phase de croissance rapide entre la nucléation et 1,5 dpa. Une phase de croissance plus lente des précipités formés est ensuite observée jusqu'à 4,5 dpa avant d'atteindre un état stationnaire entre 4,5 et 8 dpa où la taille des précipités ainsi que leur teneur en Cr sont invariantes : la taille atteinte des précipités est de 5 nm en moyenne, et la concentration en chrome à cœur des précipités

apparaît supérieure à 70%. Par ailleurs, dans cet état stationnaire, la fraction de la phase α' suit la même relation linéaire décroissante en fonction de la densité des nano-renforts.

- Pour explorer l'évolution ultérieure des précipités α' ainsi que leur stabilité sous irradiation, un MA957 pré-irradié aux ions Fe à 8 dpa a été ré-irradié à 400°C aux ions Au d'énergie 12 MeV induisant des cascades de déplacements denses. Nous n'avons pas observé de modification des précipités α' après cette irradiation : les précipités restent inchangés en taille. Ceci suggère que l'état stationnaire observé entre 4,5 et 8 dpa se prolonge à des doses plus élevées, et montre l'absence de dissolution balistique significative sur des précipités matures dans les conditions étudiées. Par ailleurs, la disparition après irradiation *in situ* aux ions Au à température ambiante de précipités α' formés par irradiation aux ions Fe a été observée, montrant qu'à la température ambiante, la redissolution balistique induite par les cascades de déplacements domine largement sur la diffusion nécessaire à la formation et au maintien des précipités α' sous irradiation.
- Pour étudier convenablement l'effet des nano-renforts sur la précipitation, nous avons irradié deux nuances d'aciers, un acier ODS UP52, élaboré au CEA, et un acier UP50, de composition similaire et élaboré dans les mêmes conditions mais non renforcé par nano-oxydes. Nous avons irradié ces deux échantillons avec des ions Au d'énergie 12 MeV à 400°C, à une même dose et à un même taux de dommages. En caractérisant ces deux aciers irradiés par EFTEM, nous avons remarqué que la phase α' se trouve dans un état de précipitation plus avancé dans l'alliage UP50 sans nano-renforts que dans l'acier ODS UP52 : la taille des précipités dans la nuance non renforcée est en effet nettement supérieure à celle des précipités dans UP52. Cette observation est en accord avec l'observation d'une anti-corrélation entre précipités α' et nano-renforts dans les ODS. Par conséquent, la présence des nano-renforts dans les aciers ODS ne permet pas de supprimer totalement la précipitation de la phase α' , mais elle permet de retarder sa formation par le piégeage d'une quantité significative de défauts ponctuels.
- Avant de comparer l'effet des irradiations aux ions à celui des irradiations aux neutrons dans la précipitation de la phase α' , l'influence des paramètres de l'irradiation pertinents pour cette comparaison a été étudié. Dans un premier temps, l'effet du taux de dommages a été étudié au travers de l'analyse à différentes profondeurs d'un échantillon irradié aux ions Fe de 12,5 MeV. Lors de cette analyse, un effet important des interstitiels injectés sur la précipitation de la phase α' a été constaté, avec une phase α' plus difficile à détecter en profondeur de l'échantillon où les ions sont implantés. Cet effet s'explique a priori par la recombinaison accrue des défauts ponctuels créés, ainsi que la probable formation de puits

pour les défauts ponctuels (boucles de dislocation), ces deux phénomènes agissant en limitant le nombre de lacunes nécessaires à la diffusion du chrome, et ralentissant par conséquent la précipitation. Cette étude a par ailleurs montré qu'il n'y a pas d'effet significatif de la proximité de la surface sur la précipitation puisqu'il n'y a pas de différence visible entre la surface et une profondeur de 1,7 μm (profondeur en amont des interstitiels injectés), où la dose et le taux de dommages diffèrent d'un facteur 4 environ.

- Nous avons donc par la suite comparé les résultats de deux irradiations différentes pour pouvoir étudier l'effet du taux de dommages. De manière à pouvoir maîtriser les paramètres de l'irradiation, notamment la température, et à cause des limitations liées aux durées d'irradiations, nous n'avons pas pu étudier de variation plus importante qu'un facteur 4 sur le taux de dommages. Dans la gamme étudiée, nous n'avons pas constaté d'effet visible de la diminution du taux de dommages d'un facteur 4 sur la précipitation α' dans MA957. D'autres éléments suggèrent que l'effet d'une variation plus importante du taux de dommages reste limité, mais cela nécessite d'être vérifié.
- La température étant un paramètre difficile à maîtriser dans le cas des irradiations aux neutrons, l'effet de la température sur la précipitation a également été étudié au travers de la comparaison de deux échantillons de MA957 irradiés aux ions à la dose de 1,5 dpa, l'un à 400°C et l'autre à 420°C. Nous avons observé la phase α' uniquement dans le MA957 irradié à 400°C. Une augmentation de 20°C induit donc une modification drastique sur la précipitation qui résulte vraisemblablement de l'augmentation de la solubilité du chrome avec l'augmentation de la température.
- Le dernier paramètre de l'irradiation étudié est la taille des cascades de déplacements. Pour cela, nous avons comparé les résultats de précipitation obtenus dans des échantillons de MA957 irradiés aux ions Au à ceux obtenus dans des échantillons irradiés aux ions Fe et Ni. L'Au est en effet beaucoup plus lourd que le Fe ou le Ni, et induit par conséquent des cascades de déplacements plus denses en moyenne. Les résultats montrent qu'à dose similaire, les précipités α' sont de taille inférieure dans le cas des irradiations aux ions Au. De plus, la précipitation débute entre 1,5 et 2,5 dpa, soit à dose supérieure comparativement aux irradiations aux ions Fe et Ni. Globalement, la comparaison des courbes d'évolution de la taille des précipités en fonction de la dose dans les deux cas montre une cinétique de croissance assez similaire, avec un retard d'apparition dans le cas des cascades les plus denses. Malheureusement, des doses d'irradiation suffisamment élevées pour atteindre l'état stationnaire dans le cas de l'Au n'ont pas pu être réalisées dans le temps de la thèse.

Nous ne pouvons donc pas conclure sur l'effet de la taille des cascades sur l'état stationnaire.

- Les résultats détaillés ci-dessus sont comparés à ceux d'irradiations aux neutrons réalisées sur le même matériau, MA957, à 412°C et à la dose de 50 dpa. Les deux types d'irradiations ne montrent pas de différences véritablement drastiques dans la précipitation. La phase α' précipite à une taille légèrement inférieure pour les irradiations aux ions : les précipités mesurent en moyenne 5 nm dans l'état stationnaire dans le cas des ions, et 6 nm environ dans le cas des neutrons. Une anti-corrélation entre les nano-renforts et les précipités α' est présente dans les deux types d'irradiation. On observe également la déplétion en chrome à certains joints de grains. Néanmoins, ces caractéristiques paraissent moins évidentes dans le cas de l'irradiation aux neutrons et également moins systématiques : la zone déplétée autour des nano-renforts est plus faible dans le cas des neutrons et des enrichissements en chrome sont aussi observés à certains joints de grains. Malgré des taux de dommages qui diffèrent de plusieurs ordres de grandeur ainsi que des cascades de densité différentes, nous pouvons dire que les irradiations aux ions représentent plutôt bien les irradiations aux neutrons d'un point de vue qualitatif.

En perspective, plusieurs axes d'études pourraient être suivis à la suite de ce travail :

- Réaliser des irradiations avec des ions Au à 400°C pour des doses supérieures à notre étude dans le but d'atteindre l'état stationnaire et de comparer cet état avec celui atteint dans le cas des irradiations aux ions Fe. Cela permettrait de déterminer si la taille des cascades a un effet sur cet état stationnaire, ou bien si elle agit uniquement en retardant la nucléation des précipités α' ,
- Vérifier que l'état stationnaire dans le cas des irradiations aux ions Fe et Ni se prolonge au-delà d'une dose de 8 dpa au taux de dommages considéré, ce qui a priori nécessite des irradiations très longues,
- Compléter si possible les données sur les irradiations aux neutrons de manière à obtenir des informations sur les phases de nucléation et croissance des précipités et les comparer à celles obtenues dans le cas des ions,
- Compléter les données sur UP50 et UP52 pour comparer en détail la cinétique de nucléation et croissance des précipités, ainsi que l'état stationnaire, dans les deux matériaux, et ainsi préciser le rôle des nano-renforts sur la précipitation,

- Effectuer des irradiations ioniques à des températures différentes afin d'étudier en détail l'impact de ce paramètre important sur la précipitation de la phase α' ,
- Étudier l'évolution des interfaces sous irradiation.

Références

- [1] Abonneau E 2021 Les réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-NA) *Encycl. Lénergie*
- [2] Wang J, Toloczko M B, Voyevodin V N, Bryk V V, Borodin O V, Mel'nychenko V V, Kalchenko A S, Garner F A and Shao L 2021 Atom probe tomography characterization of high-dose ion irradiated MA957 *J. Nucl. Mater.* **545** 152528
- [3] Coulon R 2010 *Spectrométrie gamma haute résolution et hauts taux de comptage sur primaire de réacteur de type génération 4 au sodium liquide* phdthesis (Université de Caen)
- [4] Garti S 2020 *Spectrométrie gamma haute résolution et bas bruit Compton pour la détection des ruptures de gaine dans les réacteurs rapides refroidis au sodium* phdthesis (Université Grenoble Alpes [2020-....])
- [5] Goldston R, Abdou M, Baker C, Campbell M, Chan V, Dean S, Hubbard A, Iotti R, Jarboe T, Lindl J, Logan B G, McCarthy K, Najmabadi F, Olson C, Prager S, Sauthoff N, Sethian J, Sheffield J and Zinkle S 2002 A Plan for the Development of Fusion Energy *J. Fusion Energy* **21** 61–111
- [6] Kalokhtina O 2012 *Etude par Sonde Atomique Tomographique de la formation de nano-particules dans les aciers ODS et NDS* phdthesis (Université de Rouen)
- [7] Dubuisson P, Carlan Y de, Garat V and Blat M 2012 ODS Ferritic/martensitic alloys for Sodium Fast Reactor fuel pin cladding *J. Nucl. Mater.* **428** 6–12
- [8] Alamo A, Lambard V, Averty X and Mathon M H 2004 Assessment of ODS-14%Cr ferritic alloy for high temperature applications *J. Nucl. Mater.* **329–333** 333–7
- [9] Klueh R L, Shingledecker J P, Swindeman R W and Hoelzer D T 2005 Oxide dispersion-strengthened steels: A comparison of some commercial and experimental alloys *J. Nucl. Mater.* **341** 103–14
- [10] Fisher R M, Dulis E J and Carroll K G Identification of the precipitate accompanying 885 F embrittlement in chromium steels *Trans AIME* **197** 690
- [11] Cacuci D G 2010 *Handbook of Nuclear Engineering: Vol. 1: Nuclear Engineering Fundamentals; Vol. 2: Reactor Design; Vol. 3: Reactor Analysis; Vol. 4: Reactors of*

Generations III and IV; Vol. 5: Fuel Cycles, Decommissioning, Waste Disposal and Safeguards (Springer Science & Business Media)

- [12] Pellegrino S 2015 *Irradiation aux ions des carbures ZrC et TiC. Effets des pertes d'énergie électronique et nucléaire*. These de doctorat (Université Paris-Saclay (ComUE))
- [13] Kinchin G H and Pease R S 1955 The Displacement of Atoms in Solids by Radiation *Rep. Prog. Phys.* **18** 1–51
- [14] Simmons J H W and Perks A J 1965 Dimensional Changes and Radiation Creep in Graphite at Very High Neutron Doses *Nature* **206** 610–1
- [15] Norgett M J, Robinson M T and Torrens I M 1975 A proposed method of calculating displacement dose rates *Nucl Eng V 33 No 1 Pp 50-54*
- [16] Averback R S 1994 Atomic displacement processes in irradiated metals *J. Nucl. Mater.* **216** 49–62
- [17] Boutard J-L, Badjeck V, Barguet L, Barouh C, Bhattacharya A, Colignon Y, Hatzoglou C, Loyer-Prost M, Rouffié A L, Sallez N, Salmon-Legagneur H and Schuler T 2014 Oxide dispersion strengthened ferritic steels: a basic research joint program in France *J. Nucl. Mater.* **455** 605–11
- [18] DeCarlan Y 2010 Les matériaux au coeur du processus d'innovation *Clefs CEA* **59** 31–4
- [19] Oksiuta Z, Olier P, de Carlan Y and Baluc N 2009 Development and characterisation of a new ODS ferritic steel for fusion reactor application *J. Nucl. Mater.* **393** 114–9
- [20] Ukai S 2012 4.08 - Oxide Dispersion Strengthened Steels *Comprehensive Nuclear Materials* ed R J M Konings (Oxford: Elsevier) pp 241–71
- [21] Tavassoli A-A F, Diegele E, Lindau R, Luzginova N and Tanigawa H 2014 Current status and recent research achievements in ferritic/martensitic steels *J. Nucl. Mater.* **455** 269–76
- [22] Anon 2007 Nuclear systems of the future - generation 4. Proposals of strategic orientations for the nuclear systems of the future; Les systemes nucleaires du futur - generation 4. Propositions d'orientations strategiques pour les systemes nucleaires du futur

- [23] Hall E O 1951 The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results *Proc. Phys. Soc. Sect. B* **64** 747–53
- [24] PETCH N J 1953 The Cleavage Strength of Polycrystals *J. Iron Steel Inst.* **174** 25–8
- [25] Sakasegawa H, Chaffron L, Legendre F, Boulanger L, Cozzika T, Brocq M and de Carlan Y 2009 Correlation between chemical composition and size of very small oxide particles in the MA957 ODS ferritic alloy *J. Nucl. Mater.* **384** 115–8
- [26] Brandes M C, Kovarik L, Miller M K and Mills M J 2012 Morphology, structure, and chemistry of nanoclusters in a mechanically alloyed nanostructured ferritic steel *J. Mater. Sci.* **47** 3913–23
- [27] Monnet I, Dubuisson P, Serruys Y, Ruault M O, Kaiřtasov O and Jouffrey B 2004 Microstructural investigation of the stability under irradiation of oxide dispersion strengthened ferritic steels *J. Nucl. Mater.* **335** 311–21
- [28] Chao J 1998 On some scale-related aspects influencing the fracture behavior at room temperature of preoxidized MA956 alloy *Mater. Sci. Eng. A* **242** 248–58
- [29] Miller M K, Hoelzer D T, Kenik E A and Russell K F 2004 Nanometer scale precipitation in ferritic MA/ODS alloy MA957 *J. Nucl. Mater.* **329–333** 338–41
- [30] LAMBARD V 1998 *Developpement d’une nouvelle nuance martensitique ods pour utilisation sous rayonnement a haute temperature* These de doctorat (Paris 11)
- [31] Alinger M J 2004 *On the formation and stability of nanometer scale precipitates in ferritic alloys during processing and high temperature service*
- [32] LARSON D J, MAZIASZ P J, KIM I-S and MIYAHARA K 2001 Three-dimensional atom probe observation of nanoscale titanium-oxygen clustering in an oxide-dispersion-strengthened Fe-12Cr-3W-0.4Ti Y₂O₃ ferritic alloy *Three-Dimens. At. Probe Obs. Nanoscale Titan.-Oxyg. Clust. Oxide-Dispers.-Strengthened Fe-12Cr-3W-04Ti Y₂O₃ Ferritic Alloy* **44** 359–64
- [33] Miller M K, Russell K F and Hoelzer D T 2006 Characterization of precipitates in MA/ODS ferritic alloys *J. Nucl. Mater.* **351** 261–8

- [34] Kasada R, Toda N, Yutani K, Cho H S, Kishimoto H and Kimura A 2007 Pre- and post-deformation microstructures of oxide dispersion strengthened ferritic steels *J. Nucl. Mater.* **367–370** 222–8
- [35] KIMURA A, CHO H-S, TODA N, KASADA R, YUTANI K, KISHIMOTO H, IWATA N, UKAI S and FUJIWARA M 2007 High Burnup Fuel Cladding Materials R&D for Advanced Nuclear Systems *J. Nucl. Sci. Technol.* **44** 323–8
- [36] Ukai S, Mizuta S, Yoshitake T, Okuda T, Fujiwara M, Hagi S and Kobayashi T 2000 Tube manufacturing and characterization of oxide dispersion strengthened ferritic steels *J. Nucl. Mater.* **283–287** 702–6
- [37] Yamashita S, Akasaka N and Ohnuki S 2004 Nano-oxide particle stability of 9–12Cr grain morphology modified ODS steels under neutron irradiation *J. Nucl. Mater.* **329–333** 377–81
- [38] Leguey T, Baluc N, Schäublin R and Victoria M 2002 Structure–mechanics relationships in proton irradiated pure titanium *J. Nucl. Mater.* **307–311** 696–700
- [39] Steckmeyer A, Praud M, Fournier B, Malaplate J, Garnier J, Béchade J L, Tournié I, Tancray A, Bougault A and Bonnaillie P 2010 Tensile properties and deformation mechanisms of a 14Cr ODS ferritic steel *J. Nucl. Mater.* **405** 95–100
- [40] Li S, Zhou Z, Jang J, Wang M, Hu H, Sun H, Zou L, Zhang G and Zhang L 2014 The influence of Cr content on the mechanical properties of ODS ferritic steels *J. Nucl. Mater.* **455** 194–200
- [41] Kohyama A, Hishinuma A, Gelles D S, Klueh R L, Dietz W and Ehrlich K 1996 Low-activation ferritic and martensitic steels for fusion application *J. Nucl. Mater.* **233–237** 138–47
- [42] Lo K H, Shek C H and Lai J K L 2009 Recent developments in stainless steels *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **65** 39–104
- [43] Ukai S, Harada M, Okada H, Inoue M, Nomura S, Shikakura S, Asabe K, Nishida T and Fujiwara M 1993 Alloying design of oxide dispersion strengthened ferritic steel for long life FBRs core materials *J. Nucl. Mater.* **204** 65–73
- [44] Ukai S and Fujiwara M 2002 Perspective of ODS alloys application in nuclear environments *J. Nucl. Mater.* **307–311** 749–57

- [45] London A J, Santra S, Amirthapandian S, Panigrahi B K, Sarguna R M, Balaji S, Vijay R, Sundar C S, Lozano-Perez S and Grovenor C R M 2015 Effect of Ti and Cr on dispersion, structure and composition of oxide nano-particles in model ODS alloys *Acta Mater.* **97** 223–33
- [46] Li W, Hao T, Gao R, Wang X, Zhang T, Fang Q and Liu C 2017 The effect of Zr, Ti addition on the particle size and microstructure evolution of yttria nanoparticle in ODS steel *Powder Technol.* **319** 172–82
- [47] Williams C A, Smith G D W and Marquis E A 2012 The effect of Ti on the coarsening behavior of oxygen-rich nanoparticles in oxide-dispersion-strengthened steels after annealing at 1200°C *Scr. Mater.* **67** 108–11
- [48] Gale W F and Totemeier T C 2003 *Smithells Metals Reference Book* (Elsevier)
- [49] Grobner P J 1973 The 885° f (475° c) embrittlement of ferritic stainless steels *Metall. Trans.* **4** 251–60
- [50] Nichol T J, Datta A and Aggen G 1980 Embrittlement of ferritic stainless steels *Metall. Trans. A* **11** 573–85
- [51] Williams R O 1958 FURTHER STUDIES OF THE IRON-CHROMIUM SYSTEM *Trans Met Soc AIME* **Vol: 212**
- [52] Williams R O and Paxton H W 1957 The nature of aging of binary iron-chromium alloys around 500°C *J Iron Steel Inst* **185** 358
- [53] Chandra D and Schwartz L H 1971 Mössbauer effect study of the 475°C decomposition of Fe-Cr *Metall. Trans.* **2** 511–9
- [54] Gaye H and Lupis C H P 1970 Computer calculations of multicomponent phase diagrams *Scr. Metall.* **4** 685–91
- [55] Perrut M 2015 Thermodynamic modeling by the calphad method and its applications to innovative materials 12
- [56] ANDERSSON J-O, HELANDER T, HÖGLUND L, SHI P and SUNDMAN B 2002 THERMO-CALC & DICTRA, computational tools for materials science *THERMO-CALC DICTRA Comput. Tools Mater. Sci.* **26** 273–312
- [57] Anon 1998 Experimental Determination of Thermodynamic Quantities and Phase Diagrams *Pergamon Materials Series* vol 1 (Elsevier) pp 61–87

- [58] Xiong W, Hedström P, Selleby M, Odqvist J, Thuvander M and Chen Q 2011 An improved thermodynamic modeling of the Fe–Cr system down to zero kelvin coupled with key experiments *Calphad* **35** 355–66
- [59] Bonny G, Terentyev D and Malerba L 2010 New Contribution to the Thermodynamics of Fe-Cr Alloys as Base for Ferritic Steels *J. Phase Equilibria Diffus.* **31** 439–44
- [60] Olsson P, Domain C and Wallenius J 2007 Ab initio study of Cr interactions with point defects in bcc Fe *Phys. Rev. B* **75** 014110
- [61] Klaver T P C, Drautz R and Finnis M W 2006 Magnetism and thermodynamics of defect-free Fe-Cr alloys *Phys. Rev. B* **74** 094435
- [62] Mirebeau I, Hennion M and Parette G 1984 First Measurement of Short-Range-Order Inversion as a Function of Concentration in a Transition Alloy *Phys. Rev. Lett.* **53** 687–90
- [63] Hafner R, Spisák D, Lorenz R and Hafner J 2001 Does density-functional theory predict a spin-density-wave ground state for Cr? *J. Phys. Condens. Matter* **13** L239–47
- [64] Filippova N P, Shabashov V A and Nikolaev A L 2000 Moessbauer study of irradiation-accelerated short-range ordering in binary Fe-Cr alloys; Issledovanie radiatsionno-uskorenogo blizhnego uporyadocheniya v binarnykh splavakh Fe-Cr metodom YaGR *Fiz. Met. Metalloved.* **90**
- [65] Gonzalez R D. A. Porter, K. E. Easterling (auth.)-Phase Transformations in Metals and Alloys(www.iranidata.com).pdf
- [66] Volmer M and Weber A 1926 Keimbildung in übersättigten Gebilden *Z. Für Phys. Chem.* **119U** 277–301
- [67] Becker R and Döring W 1939 Die Begleiterscheinungen der Magnetisierung *Ferromagnetismus* ed R Becker and W Döring (Berlin, Heidelberg: Springer) pp 267–336
- [68] Wagner C 1961 Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung) *Z. Für Elektrochem. Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.* **65** 581–91
- [69] Zener C 1949 Theory of Growth of Spherical Precipitates from Solid Solution *J. Appl. Phys.* **20** 950–3
- [70] Cahn J W 1965 Phase Separation by Spinodal Decomposition in Isotropic Systems *J. Chem. Phys.* **42** 93–9

- [71] Cahn J W 1961 On spinodal decomposition *Acta Metall.* **9** 795–801
- [72] Cahn J W and Hilliard J E 1958 Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy *J. Chem. Phys.* **28** 258–67
- [73] Cahn J W and Hilliard J E 1959 Free Energy of a Nonuniform System. III. Nucleation in a Two-Component Incompressible Fluid *J. Chem. Phys.* **31** 688–99
- [74] Cook H E 1970 Brownian motion in spinodal decomposition *Acta Metall.* **18** 297–306
- [75] Langer J S, Bar-on M and Miller H D 1975 New computational method in the theory of spinodal decomposition *Phys. Rev. A* **11** 1417–29
- [76] Yang Z-G and Enomoto M 2002 Discrete lattice plane analysis of Baker–Nutting related B1 compound/ferrite interfacial energy *Mater. Sci. Eng. A* **332** 184–92
- [77] Capdevila C, Miller M K and Chao J 2012 Phase separation kinetics in a Fe–Cr–Al alloy *Acta Mater.* **60** 4673–84
- [78] Rouffié A-L 2014 *Compréhension et modélisation de la rupture fragile des aciers renforcés par nano-précipitation : effets de texture, de vieillissement et de composition* These de doctorat (Paris, ENMP)
- [79] Bonny G, Terentyev D and Malerba L 2008 On the α – α' miscibility gap of Fe–Cr alloys *Scr. Mater.* **59** 1193–6
- [80] Issaoui A 2020 *Comportement sous irradiation des aciers ODS (Oxide Dispersion Strengthened) pour le gainage combustible des réacteurs de 4ème génération* These de doctorat (Lille)
- [81] Fu C C and Willaime F 2008 First principles calculations in iron: structure and mobility of defect clusters and defect complexes for kinetic modelling *Comptes Rendus Phys.* **9** 335–42
- [82] Zinkle S J 2012 Radiation-Induced Effects on Microstructure**Prepared for the Oak Ridge National Laboratory under Contract No. DE-AC05-000R22725 *Comprehensive Nuclear Materials* (Elsevier) pp 65–98
- [83] WAS G S 2016 *Fundamentals of Radiation Materials Science: Metals and Alloys* (Springer)
- [84] Parish C M, Field K G, Certain A G and Wharry J P 2015 Application of STEM characterization for investigating radiation effects in BCC Fe-based alloys *J. Mater. Res.* **30**

- [85] Yao B, Edwards D J and Kurtz R J 2013 TEM characterization of dislocation loops in irradiated bcc Fe-based steels *J. Nucl. Mater.* **434** 402–10
- [86] Bhattacharya A, Henry J, Décamps B, Zinkle S J and Meslin E 2021 Helium causing disappearance of $a/2\langle 111 \rangle$ dislocation loops in binary Fe-Cr ferritic alloys *J. Nucl. Mater.* **556** 153213
- [87] Dérès J, Proville L and Marinica M-C 2015 Dislocation depinning from nano-sized irradiation defects in a bcc iron model *Acta Mater.* **99** 99–105
- [88] Xu S, Yao Z and Jenkins M L 2009 TEM characterisation of heavy-ion irradiation damage in FeCr alloys *J. Nucl. Mater.* **386–388** 161–4
- [89] Yamashita S, Akasaka N, Ukai S and Ohnuki S 2007 Microstructural development of a heavily neutron-irradiated ODS ferritic steel (MA957) at elevated temperature *J. Nucl. Mater.* **367–370** 202–7
- [90] Ribis J 2013 Structural and chemical matrix evolution following neutron irradiation in a MA957 oxide dispersion strengthened material *J. Nucl. Mater.* **434** 178–88
- [91] Henry J, Verhaeghe B, Averty X and Gavaille P 2011 Microstructure of 14%Cr MA957 ODS ferritic alloy irradiated to 78dpa at 325°C
- [92] Ribis J, Bordas E, Trocellier P, Serruys Y, Carlan Y de and Legris A 2015 Comparison of the neutron and ion irradiation response of nano-oxides in oxide dispersion strengthened materials *J. Mater. Res.* **30** 2210–21
- [93] Kishimoto H, Yutani K, Kasada R, Hashitomi O and Kimura A 2007 Heavy-ion irradiation effects on the morphology of complex oxide particles in oxide dispersion strengthened ferritic steels *J. Nucl. Mater.* **367–370** 179–84
- [94] Hide K, Sekimura N, Fukuya K, Kusanagi H, Taguchi M, Satake T, Arai Y, Imuna M, Takaku H and Ishino S 1990 Microstructural Change in Ferritic Steels Under Heavy Ion Irradiation *Eff. Radiat. Mater. 14th Int. Symp. Vol. I*
- [95] Allen T R, Gan J, Cole J I, Ukai S, Shutthanandan S and Thevuthasan S 2005 The Stability of 9Cr-ODS Oxide Particles Under Heavy-Ion Irradiation *Nucl. Sci. Eng.* **151** 305–12
- [96] Yutani K, Kasada R, Kishimoto H and Kimura A 2007 Irradiation Hardening and Microstructure Evolution of Ion-irradiated ODS Ferritic Steels *J. ASTM Int.* **4** 1–9

- [97] Liu C, Yu C, Hashimoto N, Ohnuki S, Ando M, Shiba K and Jitsukawa S 2011 Microstructure and micro-hardness of ODS steels after ion irradiation *J. Nucl. Mater.* **417** 270–3
- [98] Little E A and Stow D A 1979 Void-swelling in irons and ferritic steels: II. An experimental survey of materials irradiated in a fast reactor *J. Nucl. Mater.* **87** 25–39
- [99] Kishimoto H, Kasada R, Hashitomi O and Kimura A 2009 Stability of Y–Ti complex oxides in Fe–16Cr–0.1Ti ODS ferritic steel before and after heavy-ion irradiation *J. Nucl. Mater.* **386–388** 533–6
- [100] Certain A, Kuchibhatla S, Shutthanandan V, Hoelzer D T and Allen T R 2013 Radiation stability of nanoclusters in nano-structured oxide dispersion strengthened (ODS) steels *J. Nucl. Mater.* **434** 311–21
- [101] Allen T R, Gan J, Cole J I, Miller M K, Busby J T, Shutthanandan S and Thevuthasan S 2008 Radiation response of a 9 chromium oxide dispersion strengthened steel to heavy ion irradiation *J. Nucl. Mater.* **375** 26–37
- [102] Ribis J and de Carlan Y 2012 Interfacial strained structure and orientation relationships of the nanosized oxide particles deduced from elasticity-driven morphology in oxide dispersion strengthened materials *Acta Mater.* **60** 238–52
- [103] Chen T, Gigax J G, Price L, Chen D, Ukai S, Aydogan E, Maloy S A, Garner F A and Shao L 2016 Temperature dependent dispersoid stability in ion-irradiated ferritic-martensitic dual-phase oxide-dispersion-strengthened alloy: Coherent interfaces vs. incoherent interfaces *Acta Mater.* **116** 29–42
- [104] Rothman S J, Nowicki L J and Murch G E 1980 Self-diffusion in austenitic Fe–Cr–Ni alloys *J. Phys. F Met. Phys.* **10** 383–98
- [105] Wharry J P, Jiao Z and Was G S 2012 Application of the inverse Kirkendall model of radiation-induced segregation to ferritic–martensitic alloys *J. Nucl. Mater.* **425** 117–24
- [106] Toloczko M B, Certain A G, Hosemann P and Bailey N 2013 Update on Effect of Irradiation on Microstructure and Tensile Properties of MA957 *Fuel Cycle RD Initiat.*
- [107] Aydogan E, Martinez E, March K, El-Atwani O, Krumwiede D L, Hosemann P, Saleh T and Maloy S A 2019 α' formation kinetics and radiation induced segregation in neutron irradiated 14YWT nanostructured ferritic alloys *Sci. Rep.* **9** 1–12

- [108] Wharry J P and Was G S 2014 The mechanism of radiation-induced segregation in ferritic–martensitic alloys *Acta Mater.* **65** 42–55
- [109] Was G S, Wharry J P, Frisbie B, Wirth B D, Morgan D, Tucker J D and Allen T R 2011 Assessment of radiation-induced segregation mechanisms in austenitic and ferritic–martensitic alloys *J. Nucl. Mater.* **411** 41–50
- [110] Klueh R L and Nelson A T 2007 Ferritic/martensitic steels for next-generation reactors *J. Nucl. Mater.* **371** 37–52
- [111] Soisson F and Jourdan T 2016 Radiation-accelerated precipitation in Fe–Cr alloys *Acta Mater.* **103** 870–81
- [112] Bachhav M, Robert Odette G and Marquis E A 2014 α' precipitation in neutron-irradiated Fe–Cr alloys *Scr. Mater.* **74** 48–51
- [113] Matijasevic M, Van Renterghem W and Almazouzi A 2009 Characterization of irradiated single crystals of Fe and Fe–15Cr *Acta Mater.* **57** 1577–85
- [114] Mathon M H, de Carlan Y, Geoffroy G, Averty X, Alamo A and de Novion C H 2003 A SANS investigation of the irradiation-enhanced α – α' phases separation in 7–12 Cr martensitic steels *J. Nucl. Mater.* **312** 236–48
- [115] Mathon M H, Perrut M, Zhong S Y and de Carlan Y 2012 Small angle neutron scattering study of martensitic/ferritic ODS alloys *J. Nucl. Mater.* **428** 147–53
- [116] Field K G, Littrell K C and Briggs S A 2018 Precipitation of α' in neutron irradiated commercial FeCrAl alloys *Scr. Mater.* **142** 41–5
- [117] Briggs S A, Edmondson P D, Littrell K C, Yamamoto Y, Howard R H, Daily C R, Terrani K A, Sridharan K and Field K G 2017 A combined APT and SANS investigation of α' phase precipitation in neutron-irradiated model FeCrAl alloys *Acta Mater.* **129** 217–28
- [118] Edmondson P D, Briggs S A, Y.Yamamoto, Howard R H, Sridharan K, Terrani K A and Field K G 2016 Irradiation-enhanced α' precipitation in model FeCrAl alloys *Scr. Mater.* **116** 112–6
- [119] Anderoglu O, Van den Bosch J, Hosemann P, Stergar E, Sencer B H, Bhattacharyya D, Dickerson R, Dickerson P, Hartl M and Maloy S A 2012 Phase stability of an HT-9 duct irradiated in FFTF *J. Nucl. Mater.* **430** 194–204

- [120] Ribis J and Lozano-Perez S 2012 Orientation relationships and interface structure of α' -Cr nanoclusters embedded in α -Fe matrix after α - α' demixing in neutron irradiated Oxide Dispersion Strengthened material *Mater. Lett.* **74** 143–6
- [121] Pareige C, Kuksenko V and Pareige P 2015 Behaviour of P, Si, Ni impurities and Cr in self ion irradiated Fe–Cr alloys – Comparison to neutron irradiation *J. Nucl. Mater.* **456** 471–6
- [122] Reese E R, Almirall N, Yamamoto T, Tumey S, Robert Odette G and Marquis E A 2018 Dose rate dependence of Cr precipitation in an ion-irradiated Fe18Cr alloy *Scr. Mater.* **146** 213–7
- [123] Tissot O, Pareige C, Meslin E, Décamps B and Henry J 2017 Influence of injected interstitials on α' precipitation in Fe–Cr alloys under self-ion irradiation *Mater. Res. Lett.* **5** 117–23
- [124] Sizmann R 1978 The effect of radiation upon diffusion in metals *J. Nucl. Mater.* **69–70** 386–412
- [125] Ke J-H, Reese E R, Marquis E A, Odette G R and Morgan D 2019 Flux effects in precipitation under irradiation – Simulation of Fe-Cr alloys *Acta Mater.* **164** 586–601
- [126] Soisson F, Meslin E and Tissot O 2018 Atomistic modeling of α' precipitation in Fe-Cr alloys under charged particles and neutron irradiations: Effects of ballistic mixing and sink densities *J. Nucl. Mater.* **508** 583–94
- [127] Martin G and Bellon P 2008 Radiation effects in concentrated alloys and compounds: equilibrium and kinetics of driven systems *Comptes Rendus Phys.* **9** 323–34
- [128] Wilkes P 1979 Phase stability under irradiation — a review of theory and experiment *J. Nucl. Mater.* **83** 166–75
- [129] Camus E, Wanderka N, Welzel S, Materna-Morris E and Wollenberger H 1998 Chromium redistribution in thermally aged and irradiated ferritic–martensitic steels *Mater. Sci. Eng. A* **250** 37–42
- [130] Hamilton M L, Gelles D S, Lobsinger R J, Paxton M M and Brown W F 2000 *Fabrication technology for ODS Alloy MA957* (Pacific Northwest National Lab. (PNNL), Richland, WA (United States))

- [131] Praud M 2012 *Plasticité d'alliages renforcés par nano-précipitation* phd (Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier)
- [132] Loyer-Prost M 2014 *Influence des conditions de broyage et de la composition sur la microstructure et les propriétés mécaniques des aciers ODS* (INSA de Rennes)
- [133] Beck L, Serruys Y, Miro S, Trocellier P, Bordas E, Leprêtre F, Brimbal D, Loussouarn T, Martin H, Vaubailon S, Pellegrino S and Bachiller-Perea D 2015 Ion irradiation and radiation effect characterization at the JANNUS-Saclay triple beam facility *J. Mater. Res.* **30** 1183–94
- [134] Gentils A and Cabet C 2019 Investigating radiation damage in nuclear energy materials using JANNuS multiple ion beams *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **447** 107–12
- [135] Ziegler J F, Ziegler M D and Biersack J P 2010 SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010) *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **268** 1818–23
- [136] Crocombette J-P and Wambeke C 2019 Quick calculation of damage for ion irradiation: implementation in Iradina and comparisons to SRIM *EPJ N - Nucl. Sci. Technol.* **5** 7
- [137] Schiettekatte F 2008 Fast Monte Carlo for ion beam analysis simulations *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **266** 1880–5
- [138] Lindhard J and Scharff M 1953 *Energy loss in matter by fast particles of low charge*
- [139] Egerton R F 2005 *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM* (Springer US)
- [140] Anon 2019 Electron Microscopy- Electron Source *Accel. Microsc.*
- [141] Anon Transmission electron microscope | instrument *Encycl. Br.*
- [142] Williams D B and Carter C B 2009 *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science* (Springer US)
- [143] Anon Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Formation des images : Dossier complet | Techniques de l'Ingénieur
- [144] Anon 2015 EFTEM *EELS.info*

- [145] Colpan C O, Nalbant Y and Ercelik M 2018 4.28 Fundamentals of Fuel Cell Technologies *Comprehensive Energy Systems* ed I Dincer (Oxford: Elsevier) pp 1107–30
- [146] Gault B, Chiaramonti A, Cojocaru-Mirédin O, Stender P, Dubosq R, Freysoldt C, Makineni S K, Li T, Moody M and Cairney J M 2021 Atom probe tomography *Nat. Rev. Methods Primer* **1** 1–30
- [147] Sakasegawa H, Legendre F, Boulanger L, Brocq M, Chaffron L, Cozzika T, Malaplate J, Henry J and de Carlan Y 2011 Stability of non-stoichiometric clusters in the MA957 ODS ferritic alloy *J. Nucl. Mater.* **417** 229–32
- [148] Ribis J and Lozano-Perez S 2014 Nano-cluster stability following neutron irradiation in MA957 oxide dispersion strengthened material *J. Nucl. Mater.* **444** 314–22
- [149] Senninger O 2013 *Ségrégation et précipitation dans les alliages fer-chrome hors et sous irradiation* These de doctorat (Grenoble)
- [150] Priester L 2011 *Joints de grains et plasticité cristalline* (Lavoisier)
- [151] Lavrentiev M Yu, Nguyen-Manh D and Dudarev S L 2018 Chromium-vacancy clusters in dilute bcc Fe-Cr alloys: An ab initio study *J. Nucl. Mater.* **499** 613–21
- [152] Was G S and Bruemmer S M 1994 Effects of irradiation on intergranular stress corrosion cracking *J. Nucl. Mater.* **216** 326–47
- [153] Marquis E A 2008 Core/shell structures of oxygen-rich nanofeatures in oxide-dispersion strengthened Fe–Cr alloys *Appl. Phys. Lett.* **93** 181904
- [154] Owusu-Mensah M, Jublot-Leclerc S, Gentils A, Baumier C, Ribis J and Borodin V A 2019 In situ TEM thermal annealing of high purity Fe10wt%Cr alloy thin foils implanted with Ti and O ions *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **461** 219–25
- [155] Cieslak J, Dubiel S M and Sepiol B 2000 Mössbauer-effect study of the phase separation in the Fe-Cr system *J. Phys.: Condens. Matter* **12** 6709–17
- [156] Brenner S S, Miller M K and Soffa W A 1982 Spinodal decomposition of iron-32 at.% chromium at 470°C *Scr. Metall.* **16** 831–6
- [157] Bailey N A, Stergar E, Toloczko M and Hosemann P 2015 Atom probe tomography analysis of high dose MA957 at selected irradiation temperatures *J. Nucl. Mater.* **459** 225–34

- [158] Tissot O 2016 *Effets de l'irradiation sur la démixtion du Cr dans les alliages FeCr* These de doctorat (Rouen)
- [159] Vörtler K, Björkas C, Terentyev D, Malerba L and Nordlund K 2008 The effect of Cr concentration on radiation damage in Fe–Cr alloys *J. Nucl. Mater.* **382** 24–30
- [160] Tikhonchev M, Svetukhin V and Gaganidze E 2013 MD simulation of atomic displacement cascades near chromium-rich clusters in FeCr alloy *J. Nucl. Mater.* **442** S618–23
- [161] Harrison R W, Carruthers A W, Hinks J A, Burke M G and Donnelly S E 2019 Cascade size and dose rate effects on α' precipitation in ion-irradiated Fe14Cr alloy *Scr. Mater.* **172** 33–7
- [162] Odette G R and Nanstad R K 2009 Predictive reactor pressure vessel steel irradiation embrittlement models: Issues and opportunities *JOM* **61** 17–23
- [163] Ke H, Wells P, Edmondson P D, Almirall N, Barnard L, Odette G R and Morgan D 2017 Thermodynamic and kinetic modeling of Mn-Ni-Si precipitates in low-Cu reactor pressure vessel steels *Acta Mater.* **138** 10–26
- [164] Hardie C D, Williams C A, Xu S and Roberts S G 2013 Effects of irradiation temperature and dose rate on the mechanical properties of self-ion implanted Fe and Fe–Cr alloys *J. Nucl. Mater.* **439** 33–40
- [165] Muroga T, Watanabe H and Yoshida N 1990 Correlation of fast neutron, fusion neutron and electron irradiations based on the dislocation loop density *J. Nucl. Mater.* **174** 282–8
- [166] Nordlund K, Zinkle S J, Sand A E, Granberg F, Averbach R S, Stoller R E, Suzudo T, Malerba L, Banhart F, Weber W J, Willaime F, Dudarev S L and Simeone D 2018 Primary radiation damage: A review of current understanding and models *J. Nucl. Mater.* **512** 450–79
- [167] Aydogan E, Martinez E, March K, El-Atwani O, Krumwiede D L, Hosemann P, Saleh T and Maloy S A 2019 α' formation kinetics and radiation induced segregation in neutron irradiated 14YWT nanostructured ferritic alloys *Sci. Rep.* **9** 8345
- [168] ISHINO S 1989 Effect of Cascade as Fundamental Research on Radiation Damage of Core Component Materials *J. Nucl. Sci. Technol.* **26** 137–42

Titre : Formation de la phase alpha prime sous irradiation dans des aciers renforcés par dispersion d'oxydes

Mots clés : irradiation, ions, neutrons, aciers renforcés par dispersion d'oxydes (aciers ODS), phase alpha prime, microscopie électronique en transmission (TEM)

Résumé : L'un des problèmes rencontrés lors des réactions de fission et fusion en réacteur est l'irradiation des matériaux de structure par des neutrons rapides. Les matériaux nanostructurés tels que les aciers ferritiques-martensitiques renforcés par dispersion d'oxydes (aciers ODS) ont été spécialement développés pour résister à l'irradiation et aux températures élevées, avec des propriétés mécaniques améliorées en conditions extrêmes en réacteur. Ces aciers sont composés d'une matrice métallique cubique centrée (FeCrW ou FeCrMo) renforcée par des nano-oxydes de titane et d'yttrium. La matrice étant principalement un système Fe-Cr, une phase riche en chrome, nommée alpha', peut précipiter sous irradiation (telle qu'observée dans des aciers irradiés aux neutrons), et fragiliser le système. Le premier objectif de la thèse est d'étudier l'impact de la dispersion des nano-oxydes et des conditions d'irradiation sur la formation de la phase alpha' dans un acier ODS, le MA957. Le deuxième objectif est de s'intéresser à la question de la représentativité des irradiations aux ions par rapport aux irradiations neutroniques.

Pour cela l'approche expérimentale utilisée a consisté à utiliser des faisceaux d'ions délivrés par les accélérateurs des plateformes JANNuS-Saclay et JANNuS-Orsay pour irradier avec des ions lourds deux aciers ODS (MA957 et UP52, contenant 14% de Cr), ainsi qu'un acier sans nano-renfort (UP50), à différentes doses d'endommagement, à une température de 400°C. Ces aciers irradiés aux ions ont été comparés d'une part à l'acier ODS MA957 vieilli thermiquement et d'autre part au même acier irradié à 412°C avec des neutrons rapides à une dose de 50 dpa. Les échantillons à réception, après traitement thermique, et après irradiations aux ions et aux neutrons ont été caractérisés à l'échelle nanométrique en utilisant la microscopie électronique en transmission (MET) conventionnelle, la MET filtrée en énergie (EFTEM), et ponctuellement par sonde atomique tomographique (SAT).

Les caractéristiques des nano-oxydes (taille, densité) et de la phase alpha' (taille, teneur en Cr) ont notamment été obtenues pour chaque condition.

Les phases de nucléation et croissance de cette phase alpha' ont été investiguées tout d'abord par des irradiations ioniques *in situ* dans un MET puis par des irradiations *ex situ*. La phase alpha' est observée dès une dose de 1,5 dpa pour un taux d'endommagement d'environ 1×10^{-4} dpa/sec, à 400°C, ce qui n'avait pas été reporté dans un acier ODS dans la littérature avant ce travail de thèse.

L'évolution de cette phase alpha' a été étudiée pour des doses d'irradiation supérieures : un régime stationnaire a notamment été mis en évidence entre 4,5 et 8 dpa. La précipitation de cette phase alpha' sous irradiation présente des caractéristiques spécifiques, qui diffèrent de celles observées sous vieillissement thermique : il existe une déplétion en chrome systématique aux joints de grains après irradiation, ainsi qu'une anticorrélation entre les précipités d'alpha' et les nano-renforts. De manière logique, en étudiant deux aciers à la composition identique qui contiennent ou non des nanorenforts, il est également montré que la présence de ces nano-renforts retarde la précipitation de la phase alpha'.

L'impact, sur les caractéristiques de la précipitation, de différents paramètres d'irradiation pertinents pour la comparaison avec l'irradiation aux neutrons a été étudié, en particulier la taille des cascades : on montre que l'augmentation de l'énergie moyenne des PKA retarde la précipitation. Un effet des interstitiels injectés a également été observé : la présence de ces atomes limite drastiquement la précipitation de la phase alpha'.

Enfin, les résultats des irradiations ioniques ont été comparés aux résultats d'irradiations neutroniques effectuées sur l'acier ODS MA957.

Title: Alpha prime phase formation under irradiation in Oxide Dispersion Strengthened steels

Keywords: irradiation, ions, neutrons, oxide dispersion strengthened steels (ODS steels), alpha prime phase, transmission electron microscopy (TEM)

Abstract: One of the problems encountered in fission and fusion reactions in reactor is the irradiation of structural materials with fast neutrons. Nanostructured materials such as ferritic-martensitic steels reinforced by dispersion of oxides (ODS steels) have been specially developed to resist to irradiation and high temperatures, with improved mechanical properties under extreme conditions in reactor. These steels are composed of a centered cubic metal matrix (FeCrW or FeCrMo) reinforced by nano-oxides of titanium and yttrium. As the matrix is mainly a Fe-Cr system, a chromium-rich phase, called alpha', can precipitate under irradiation (as observed in steels irradiated with neutrons), and weaken the system.

The first objective of the thesis is to study the impact of the dispersion of nano-oxides and irradiation conditions on the formation of the alpha' phase in an ODS steel, MA957. The second objective is to focus on the question of the representativeness of ion irradiations compared to neutron irradiations.

The experimental approach used in this work consisted in using ion beams delivered by the accelerators of the JANNuS-Saclay and JANNuS-Orsay platforms to irradiate with heavy ions two ODS steels (MA957 and UP52, containing 14% Cr), as well as a steel without nano-oxide (UP50), at different damage doses, at a temperature of 400°C. These ion-irradiated ODS steels were compared to the MA957 ODS steel after thermal aging and to the same steel after neutron irradiation at 412°C at a dose of 50 dpa. The samples upon reception, after heat treatment, and after irradiation with ions and neutrons were characterized at the nanometric scale using conventional transmission electron microscopy (TEM), energy filtered TEM (EFTEM), and occasionally atom probe tomography (APT).

The characteristics of the nano-oxides (size, density) and of the alpha' phase (size, Cr content) were in particular obtained for each condition.

The nucleation and growth of this alpha' phase were investigated first by *in situ* ion irradiations in a TEM and then by *ex situ* ion irradiations. The alpha' phase is observed from a dose of 1.5 dpa for a damage rate of approximately 1×10^{-4} dpa/sec, at 400°C, which had not been reported in an ODS steel in the literature before this work. The evolution of this alpha' phase has been studied for higher irradiation doses: a steady state was demonstrated in particular between 4.5 and 8 dpa. The precipitation of this alpha' phase under ion irradiation has specific characteristics, which differ from those observed under thermal aging: there is a systematic chromium depletion at grain boundaries after irradiation, as well as an anticorrelation between the alpha' precipitates and nano-oxides. Logically, by studying two steels of identical composition which contain or not nano-oxides, it was also shown that the presence of these nano-oxides delays the precipitation of alpha'.

The impact on the characteristics of the alpha' phase precipitation of different irradiation parameters relevant for the comparison with the neutron irradiation was studied, in particular the size of the cascades: it was shown that the increase in the average energy of the PKA delays precipitation. An effect of the injected interstitials was also observed: the presence of these atoms drastically limits the precipitation of the alpha' phase.

Finally, the ion irradiation results were compared with the neutron irradiation results performed on ODS MA957 steel.