

THESE

Présentée pour obtenir le grade de DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1, Sciences
et Technologies

Ecole Doctorale : Science de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Spécialité : Science des Matériaux

Par **Marie-Laure LESCOAT**

Etude du comportement des nano-renforts des matériaux ODS (Oxide Dispersion Strengthened) sous irradiation : Approche analytique par des irradiations aux ions

Soutenue publiquement le 4 décembre 2012 devant le jury composé de :

| | | |
|-----------------|---|------------|
| A. T. MOTTA | The Pennsylvania State University, USA | Rapporteur |
| L. THOMÉ | CSNSM, CNRS/IN2P3, Université Paris-Sud | Rapporteur |
| P. BELLON | University of Illinois, USA | Examineur |
| G. RIZZA | LSI, CEA/DRECAM-Ecole polytechnique-CNRS UMR 7642 | Examineur |
| F. DELABROUILLE | MMC, EDF R&D Les renardières | Examineur |
| A. LEGRIS | UMET, CNRS UMR 8207, Université de Lille 1 | Directeur |
| J. RIBIS | CEA Saclay, DEN/DANS/DMN/SRMA/LA2M | Encadrant |

Remerciements

Ce manuscrit représente l'aboutissement de trois années de travail au sein du Service de Recherches Métallurgiques Appliquées (SRMA) du Département des Matériaux du Nucléaire (DMN) du Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Renouvelables (CEA). Ainsi je remercie Monsieur Pascal Yvon, chef du département ainsi que mes chefs de service, Messieurs Luc Paradis et Philippe Chapelot, de m'avoir accueillie et de m'avoir donné les moyens de réaliser ces travaux de recherche dans de très bonnes conditions. Je tiens également à remercier Monsieur Jean-Luc Béchade, chef du Laboratoire d'Analyse Microstructurale des Matériaux (LA2M), pour l'intérêt général qu'il a montré pour ces travaux, et plus particulièrement pour son enthousiasme et son implication dans les études en diffraction et absorption des rayons X.

Je tiens à remercier Monsieur Pascal Bellon, professeur de l'université d'Illinois Urbana-Champaign (USA), de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider mon jury de thèse. Je remercie vivement Messieurs Lionel Thomé, directeur de recherche au CSNSM/CNRS-IN2P3 (université Paris-Sud) et Arthur Motta, professeur de l'université de Pennsylvania State (USA), d'avoir accepté la charge d'être les rapporteurs de ce manuscrit. Je suis reconnaissante de l'intérêt qu'ils y ont porté et les remercie pour leurs critiques et remarques constructives. J'adresse également mes remerciements à Messieurs Giancarlo Rizza, ingénieur de recherche au Laboratoire des Solides Irradiés (Ecole Polytechnique) et Frédéric Delabrouille, ingénieur de recherche à EDF R&D d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur Alexandre Legris, professeur de l'université de Lille 1 pour avoir accepté de diriger cette thèse. Je le remercie sincèrement pour ses conseils avisés, sa bienveillance et pour sa disponibilité tout au long de ces trois années, et jusqu'aux moments de la rédaction finale. Les échanges et discussions scientifiques que nous avons eus ont été décisifs, stimulants et très riches, permettant ainsi de guider ces travaux et de faire fructifier les résultats.

Je remercie également Monsieur Joël Ribis, ingénieur de recherche au CEA/DMN/SRMA/LA2M pour m'avoir proposé ce sujet de thèse et encadré durant cette période. Je suis reconnaissante de la confiance qu'il m'a accordée. J'ai beaucoup apprécié ses méthodes (notamment face aux microscopes...). Il a su m'orienter vers des sujets ambitieux qui se sont très souvent avérés fructueux ! J'estime ainsi le scientifique enthousiaste et volontaire qu'il est ; caractère qui m'a notamment permis de tirer le meilleur parti de chaque expérience.

Ces travaux de recherche sont le fruit de nombreuses collaborations. Je tiens ainsi à remercier les différentes équipes qui y ont contribué, pour leurs compétences et pour leur accueil :

- le CSNSM-JANNuS Orsay où ont été réalisées les irradiations *in-situ* et *ex-situ*, et plus particulièrement Aurélie Gentils et Odile Kaïtasov avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler,
- le SRMP-JANNuS Saclay, pour les irradiations *ex-situ* et notamment Lucile Beck, Patrick Trocellier et Yves Serruys,
- le GANIL de Caen et Isabelle Monnet, pour les irradiations *ex-situ* réalisées sur la ligne IRSSUD,
- l'IVEM de l'Argonne National Laboratory, dont Marquis A. Kirk et Peter T. Baldo pour le soutien lors des irradiations *in-situ* et Arthur T. Motta pour l'accès à l'installation
- Emmanuelle A. Marquis, membre de l'University of Oxford puis de l'University of Michigan, pour les analyses par sonde atomique tomographique. Merci également à Thomas Rousseau (stagiaire à Oxford) et Yimeng Chen (chercheur postdoctoral au Michigan) pour leur contribution.
- La ligne MARS du synchrotron SOLEIL et plus particulièrement Bruno Sitaud, Sandrine Schlutig et I. Llorens pour les expériences en diffraction et en absorption des rayons X. A cette occasion, je remercie également Denis Menut (CEA/DMN/SRMA) pour sa contribution significative, tant au moment des expériences sur la ligne que pour les dépouillements.
- Le CEA/DMN/SEMI/LCPMI dont Lionel Gosmain et Lionel Séjourné ainsi que Sandrine Miro (CEA/DMN/SRMP) et Jean-Marc Costantini (CEA/DMN/SRMA) pour les études par micro Raman.
- L'EDF R&D/MMC et plus particulièrement Frédérique Delabrouille pour les essais de préparation de lame MET par FIB.

Je désire également remercier chaleureusement tous les ingénieurs et techniciens du SRMA qui m'ont fait bénéficier de leurs compétences scientifiques et techniques durant cette étude, et plus particulièrement :

- Yann de Carlan pour ses conseils et pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude,
- Les microscopistes du LA2M dont Jean Henry, Alexandra Renauld, Joël Malaplate, Fabien Onimus et Sylvie Doriot pour leur aide. Un merci particulier à Thierry Van Den Berghe de nous faire partager son expérience et son savoir-faire dans les techniques de préparation d'échantillons (entre autre) et à Benoit Arnal pour son implication dans l'optimisation du traitement d'image par Visilog notamment.
- Thomas Guilbert pour les recuits thermiques
- Didier Hamon pour les caractérisations par Microsonde de Castaing
- Françoise Barcelo pour les examens MEB

- Le Laboratoire de Technologies des Matériaux EXtrêmes (LTMEX) pour l'élaboration de l'alliage modèle de cette étude,
...et tout ceux qui ont contribué de près ou de loin à ces travaux et que j'aurais maladroitement oubliés.

De façon plus personnelle, je tiens à remercier les membres permanents et non permanents du LA2M pour leur accueil, leur gentillesse et leur aide au quotidien. Ils ont largement contribué à rendre cette expérience agréable et enrichissante sur le plan scientifique et humain. Un clin d'œil plus particulier à Mathilde pour ces trois belles années de cohabitation pièce 21 !

Pour finir, je remercie très chaleureusement mes proches, ma famille et mes amis qui ont contribué à leur manière à ce travail ! Je dédie ce manuscrit à mes parents, en signe de ma profonde gratitude envers eux. Je les remercie de m'avoir offert, entre autre, la possibilité de réaliser ces (longues) études dans des conditions très confortables.

ETUDE DU COMPORTEMENT DES NANO-RENFORTS DES MATERIAUX ODS (OXIDE DISPERSION STRENGTHENED) SOUS IRRADIATION : APPROCHE ANALYTIQUE PAR DES IRRADIATIONS AUX IONS

Résumé : Les aciers ferritiques/martensitiques renforcés par dispersion d'oxydes (ODS) sont envisagés pour le gainage combustible des réacteurs à neutrons rapides à caloporteur sodium de quatrième génération. Les nano-oxydes étant à l'origine de la très bonne tenue en fluage à haute température de ces matériaux, il est nécessaire de s'assurer de leur stabilité pour les conditions extrêmes d'irradiation (jusqu'à 200 dpa) et de température (400-700°C) envisagées en service. Ainsi, l'objectif de ces travaux est d'étudier le comportement de ces nano-renforts sous irradiation. Une approche analytique par des irradiations aux ions *in-situ* et *ex-situ* est appliquée aux matériaux ODS Fe18Cr1W0,4Ti +0,3 Y₂O₃ et Fe18Cr1W0,4Ti + 0.3 MgO. Les résultats obtenus montrent notamment que les nano-renforts Y-Ti-O sont capables de résister à de très fortes doses d'irradiation (219 dpa, 500°C) et également que la cohérence des interfaces oxyde/matrice pourrait jouer un rôle important sur le comportement des renforts sous irradiation (stabilité et recombinaison des défauts ponctuels).

Mots clés : aciers ODS, nano-oxydes, irradiations aux ions, sonde atomique tomographique, microscopie électronique en transmission.

STUDY OF THE STABILITY OF THE NANOMETER-SIZED OXIDES DISPERSED IN ODS STEELS UNDER ION- IRRADIATIONS

Abstract : Oxide Dispersion Strengthened (ODS) Ferritic-Martensitic (FM) alloys are expected to play an important role as cladding materials in Generation IV sodium fast reactors operating in extreme temperature (400-500°C) and irradiation conditions (up to 200 dpa). Since nano-oxides give ODS steels their high-temperature strength, the stability of these particles is an important issue. The present study evaluates the radiation response of nano-oxides by the use of *in-situ* and *ex-situ* ion irradiations performed on both Fe18Cr1W0,4Ti +0,3 Y₂O₃ and Fe18Cr1W0,4Ti + 0.3 MgO ODS steels. In particular, the results showed that Y-Ti-O nano-oxides are quite stable under very high irradiation dose, namely 219 dpa at 500°C, and that the oxide interfacial structures are likely playing an important role on the behavior under irradiation (oxide stability and point defect recombination).

Keywords : ODS steels, nano-oxides, ion irradiations, atom probe tomography, transmission electron microscopy.

Sommaire

| | |
|---|----------|
| Introduction générale de la thèse..... | 3 |
|---|----------|

Chapitre 1. Les matériaux ODS : Nature des nano-renforts et stabilité sous irradiation 5

| | | |
|----------|---|----|
| 1.1. | Contexte de développement des matériaux ODS..... | 6 |
| 1.1.1. | Le contexte nucléaire..... | 6 |
| 1.1.2. | Le gainage combustible des RNR-Na à fort taux de combustion..... | 7 |
| 1.2. | Généralités sur les matériaux ODS..... | 9 |
| 1.2.1. | Le développement des aciers ODS..... | 9 |
| 1.2.2. | Compositions nominales des aciers ODS usuels..... | 10 |
| 1.2.3. | Microstructure des aciers ODS..... | 11 |
| 1.3. | Nature des nano-renforts des matériaux ODS..... | 12 |
| 1.3.1. | Composition et structure des renforts..... | 12 |
| 1.3.1.1. | Nano-oxydes de taille intermédiaire, $d \geq 5$ nm..... | 13 |
| 1.3.1.2. | Nano-oxydes de très petite taille, $d \leq 5$ nm..... | 15 |
| 1.3.2. | Structure des interfaces oxyde/matrice..... | 18 |
| 1.4. | Les effets de l'irradiation sur la dispersion de nano-renforts..... | 20 |
| 1.4.1. | Généralités sur l'irradiation : La production de défauts..... | 20 |
| 1.4.2. | Revue de la stabilité des nano-renforts des matériaux ODS sous irradiation..... | 22 |
| 1.4.2.1. | Comportement sous irradiation neutronique..... | 23 |
| 1.4.2.2. | Comportement sous irradiation aux ions..... | 28 |
| 1.5. | Synthèse de l'étude bibliographique & objectifs de la thèse..... | 29 |

Chapitre 2. Démarche de la thèse et moyens mis en œuvre 31

| | | |
|----------|--|----|
| 2.1. | Démarche de la thèse..... | 32 |
| 2.2. | Moyens mis en œuvre..... | 33 |
| 2.2.1. | Techniques d'irradiation..... | 33 |
| 2.2.1.1. | Accélérateurs expérimentaux <i>in-situ</i> | 33 |
| 2.2.1.2. | Accélérateurs expérimentaux <i>ex-situ</i> | 34 |
| 2.2.1.3. | Simulation des irradiations par le code SRIM..... | 35 |
| 2.2.2. | Techniques de caractérisation..... | 36 |
| 2.2.2.1. | Diffraction des Rayons X au rayonnement synchrotron..... | 36 |
| 2.2.2.2. | Microscopie Electronique en Transmission..... | 36 |
| 2.2.2.3. | Sonde Atomique Tomographique..... | 39 |

Chapitre 3. Stabilité des nano-renforts Y-Ti-O sous irradiation aux ions à 500°C..... 43

| | | |
|----------|--|----|
| 3.1. | Introduction du chapitre..... | 44 |
| 3.2. | Le matériau ODS de référence Fe ₁₈ Cr-Y ₂ O ₃ à l'état non irradié..... | 44 |
| 3.2.1. | Méthode d'élaboration..... | 44 |
| 3.2.2. | Microstructure générale..... | 45 |
| 3.2.3. | Etude de la population de nano-renforts..... | 49 |
| 3.2.3.1. | Présentation générale de la dispersion..... | 49 |
| 3.2.3.2. | Etude de la composition chimique des nano-renforts..... | 52 |
| 3.2.3.3. | Structure cristallographique des nano-renforts et structure des interfaces oxydes/matrice..... | 56 |
| 3.3. | Comportement des nano-oxydes sous irradiation aux ions à 500°C..... | 66 |
| 3.3.1. | Etude <i>in-situ</i> à 500°C..... | 66 |
| 3.3.1.1. | Conditions d'irradiation..... | 66 |
| 3.3.1.2. | Résultats expérimentaux..... | 68 |
| 3.3.2. | Etude <i>ex-situ</i> à 500°C..... | 72 |
| 3.3.2.1. | Conditions d'irradiations..... | 72 |
| 3.3.2.2. | Résultats expérimentaux..... | 73 |
| 3.3.3. | Caractérisation fine de la dispersion de nano-oxydes à 219 dpa..... | 79 |
| 3.3.3.1. | Etude générale de la distribution de nano-renforts..... | 79 |

| | | |
|---|---|------------|
| 3.3.3.2. | Etude de la composition chimique des nano-renforts..... | 81 |
| 3.3.3.3. | Structure cristallographique des nano-oxydes et structure des interfaces oxydes/matrice..... | 84 |
| 3.4. | Interprétation des modifications observées sous irradiation à 500°C..... | 88 |
| 3.4.1. | Modification de la distribution en taille..... | 89 |
| 3.4.2. | Modification de la composition chimique des nano-renforts | 90 |
| 3.4.3. | Evolution de la morphologie, des interfaces et de la structure cristalline des nano-renforts | 91 |
| 3.4.4. | Comparaison des effets de l'irradiation et d'un recuit thermique à très haute température..... | 93 |
| 3.5. | Application du modèle de Heinig-Strobel à l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ sous irradiation | 95 |
| 3.5.1. | Le mûrissement d'Ostwald hors irradiation..... | 96 |
| 3.5.2. | Présentation du modèle de Heinig-Strobel | 97 |
| 3.5.3. | Application du modèle de Heinig-Strobel au système Fe18Cr-Y ₂ O ₃ | 99 |
| 3.5.3.1. | Détermination des paramètres du modèle | 99 |
| 3.5.3.2. | Comportement des nano-renforts sous irradiation à 500°C..... | 104 |
| 3.6. | Conclusions du chapitre | 107 |
| | | |
| Chapitre 4. | Interactions entre les défauts ponctuels et les interfaces précipité/matrice | 111 |
| 4.1. | Introduction du chapitre | 112 |
| 4.2. | Caractérisation du matériau ODS modèle Fe18Cr-MgO..... | 112 |
| 4.2.1. | Méthode d'élaboration | 112 |
| 4.2.2. | Microstructure générale..... | 113 |
| 4.2.3. | Etude de la population de carbo-nitrides de titane..... | 116 |
| 4.2.4. | Etude de la population de renforts..... | 117 |
| 4.2.4.1. | Présentation générale de la dispersion | 117 |
| 4.2.4.2. | Composition des renforts | 118 |
| 4.2.4.3. | Structure des renforts | 122 |
| 4.2.4.4. | Structure des interfaces oxyde/matrice | 124 |
| 4.3. | Suivi du comportement des défauts ponctuels au voisinage des interfaces précipité/matrice... 133 | 133 |
| 4.3.1. | Conditions d'irradiation | 133 |
| 4.3.2. | Résultats des irradiations à température ambiante..... | 134 |
| 4.3.3. | Résultats des irradiations à haute température (500°C) | 139 |
| 4.4. | Discussion des résultats..... | 142 |
| 4.5. | Conclusions du chapitre | 144 |
| | | |
| Conclusions générales de la thèse & perspectives | | 147 |
| Annexes | | 151 |
| Références | | 169 |

Liste des abréviations

CC : structure Cubique Centrée (*Body-Centered cubic*)

CFC : structure Cubique à Faces Centrées (*Face-Centered Cubic*)

DNPA : Diffusion des Neutrons aux Petits Angles (*Small Angle X-ray Scattering*)

DRX : Diffraction des Rayons-X (*X-Ray Diffraction*)

DP: Défaut Ponctuel

dpa : déplacement par atome

EDS : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (Spectroscopie de rayons X à dispersion en énergie)

EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy (Spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons transmis)

EFTEM : Energy Filtered Transmission Electron Microscopy (Microscopie électronique en transmission filtrée en énergie)

F/M : Ferritique/Martensitique

HAADF : High Annular Angle Dark Field (imagerie par diffusion incohérente)

HRSTEM: High Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy (imagerie haute résolution en microscopie électronique en Transmission en mode balayage)

HRTEM : High Resolution Transmission Electron Microscopy (imagerie haute résolution en microscopie électronique en Transmission)

MET: Microscopie Electronique en Transmission (*Transmission Electron Microscopy*)

ODS : Oxide Dispersion Strengthened (renforcé par une dispersion d'oxydes)

PKA : Primary Knock-on Atom

RNR-Na : Réacteurs à Neutrons Rapides refroidis au Sodium (*Sodium Fast Reactors*)

SAT : Sonde Atomique Tomographique (*Atom Probe Tomography*)

STEM : Scanning Transmission Electron Microscopy (microscopie électronique en transmission en mode balayage)

Introduction générale de la thèse

Selon l'Agence internationale de l'énergie, les capacités de production d'électricité nucléaire pourraient être de 1500 GW dans le monde en 2050, soit une puissance quatre fois supérieure à celle d'aujourd'hui. Cependant, dans le contexte énergétique actuel, les systèmes nucléaires du futur (Génération IV) devront s'inscrire dans une logique de développement durable, c'est-à-dire faire progresser leur sûreté et leur compétitivité, économiser les ressources en uranium et minimiser la masse et la toxicité des déchets, conformément aux objectifs définis par le Forum International Génération IV [1]. La France a décidé de s'engager notamment sur les réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-Na) car ils présentent la plus grande maturité technologique pour être déployés dans les délais souhaités (*i.e.* à l'horizon 2040). Les contraintes sur cette filière imposent cependant de développer de nouveaux matériaux de gainage du combustible. Ceux-ci devront être capables de supporter des températures de fonctionnement élevées (400-700°C) et des très fortes doses d'irradiation (jusqu'à 200 déplacements par atomes pour les forts taux de combustion) sans gonfler, ni fluer, ni subir de dégradation de leurs propriétés mécaniques [2].

Actuellement, la solution de référence pour le gainage des RNR-Na à fort taux de combustion est celle des aciers ferritiques/martensitiques ODS (pour *Oxide Dispersion Strengthened* en anglais), renforcés par une nano-dispersion d'oxydes Y-Ti-O très stables en température. Ces matériaux permettent d'allier à la forte résistance au gonflement de la matrice F/M [3] une bonne résistance à la déformation par fluage à chaud [4,5] obtenue par ancrage des dislocations sur les renforts d'oxydes nanométriques dispersés en forte densité. Les nano-renforts étant à l'origine des propriétés mécaniques supérieures de ces matériaux, il est nécessaire de s'assurer de leur intégrité dans les conditions sévères d'irradiation et de température envisagées en service.

La stabilité de ces nano-oxydes sous irradiation neutronique a été étudiée par de nombreuses équipes. Les résultats sont néanmoins très variables selon les conditions d'irradiation et le matériau considéré. Alors que Monnet [6] et Dubuisson [7] montrent que les oxydes de l'acier ODS DY se dissolvent à 55 dpa et 435°C, les nano-oxydes de l'ODS MA957 seraient toujours présents en forte densité après irradiation à 75 dpa et 430°C [8] et 78 dpa et 325°C [9]. Ainsi, les données de la littérature ne permettent pas de mettre en évidence une tendance claire et la stabilité à très forte dose des nano-renforts reste à démontrer.

Face à ce constat, l'objectif général de ces travaux de thèse est d'étudier le comportement des nano-renforts des matériaux ODS sous irradiation. Par une approche analytique aux particules

chargées on cherchera notamment à (i) évaluer la stabilité des nano-renforts Y-Ti-O à très forte dose (> 150 dpa) et haute température dans le cas d'un ODS $\text{Fe}_{18}\text{Cr}_{1}\text{W}_{0,3}\text{Ti} + 0,6\text{Y}_2\text{O}_3$ et (ii) investiguer l'effet de la nature des interfaces sur la recombinaison des défauts ponctuels créés sous irradiation par une étude plus amont sur le matériau ODS modèle $\text{Fe}_{18}\text{Cr}_{1}\text{W}_{0,8}\text{Ti} + 0,3\text{MgO}$.

Afin de replacer ces travaux dans leur contexte, une première partie du mémoire (**Chapitre 1**) dresse un bilan des données de la littérature sur la nature des nano-renforts et sur leur comportement sous irradiation (neutrons et ions).

Après une description succincte de la démarche de l'étude et des techniques de caractérisations mises en œuvre (**Chapitre 2**), les résultats sont exposés dans deux parties distinctes et indépendantes.

Le **Chapitre 3** traite de la stabilité des nano-oxydes Y-Ti-O sous irradiation aux ions à très forte dose et haute température (500°C). Après une caractérisation détaillée des nano-renforts de l'ODS $\text{Fe}_{18}\text{Cr}-\text{Y}_2\text{O}_3$, les résultats des irradiations *in-situ* et *ex-situ* réalisées sur la plateforme JANNuS sont présentés puis discutés.

Le **Chapitre 4** est basé sur l'étude du matériau ODS modèle $\text{Fe}_{18}\text{Cr}-\text{MgO}$. Il expose les premiers résultats obtenus par irradiations *in-situ* à l'IVEM et traite notamment de l'effet de la nature des interfaces précipité/matrice sur le comportement des défauts ponctuels à leur voisinage.

Chapitre 1. Les matériaux ODS : Nature des nano-renforts et stabilité sous irradiation

| | | |
|----------|---|----|
| 1.1. | Contexte de développement des matériaux ODS..... | 6 |
| 1.1.1. | Le contexte nucléaire..... | 6 |
| 1.1.2. | Le gainage combustible des RNR-Na à fort taux de combustion..... | 7 |
| 1.2. | Généralités sur les matériaux ODS..... | 9 |
| 1.2.1. | Le développement des aciers ODS..... | 9 |
| 1.2.2. | Compositions nominales des aciers ODS usuels..... | 10 |
| 1.2.3. | Microstructure des aciers ODS..... | 11 |
| 1.3. | Nature des nano-renforts des matériaux ODS..... | 12 |
| 1.3.1. | Composition et structure des renforts..... | 12 |
| 1.3.1.1. | Nano-oxydes de taille intermédiaire, $d \geq 5$ nm..... | 13 |
| 1.3.1.2. | Nano-oxydes de très petite taille, $d \leq 5$ nm..... | 15 |
| 1.3.2. | Structure des interfaces oxyde/matrice..... | 18 |
| 1.4. | Les effets de l'irradiation sur la dispersion de nano-renforts..... | 20 |
| 1.4.1. | Généralités sur l'irradiation : La production de défauts..... | 20 |
| 1.4.2. | Revue de la stabilité des nano-renforts des matériaux ODS sous irradiation..... | 22 |
| 1.4.2.1. | Comportement sous irradiation neutronique..... | 23 |
| 1.4.2.2. | Comportement sous irradiation aux ions..... | 28 |
| 1.5. | Synthèse de l'étude bibliographique & objectifs de la thèse..... | 29 |

En introduction des travaux de thèse, cette synthèse bibliographique présente de façon générale le contexte (**partie 1.1**) ainsi que les matériaux ODS (**partie 1.2**). Les nano-renforts étant au cœur de cette étude, l'état des connaissances sur leur nature et leur comportement sous irradiation sera plus particulièrement détaillé dans les **parties 1.3** et **1.4**. Pour finir, en réponse aux questions soulevées par la littérature, les objectifs de la thèse sont listés (**partie 1.5**).

1.1. Contexte de développement des matériaux ODS

1.1.1. Le contexte nucléaire

Face aux enjeux d'une production durable d'énergie, la nécessité de préparer une quatrième génération de réacteurs nucléaires est apparue au plan international. Une coopération active dans le cadre du Forum international de Génération IV (GEN. IV) [1] a ainsi été engagée afin de sélectionner les technologies les plus prometteuses en matière de compétitivité économique, de sûreté, de réduction des déchets radioactifs à vie longue, d'économie des ressources en uranium ainsi que de résistance à la prolifération.

Parmi les six concepts de réacteurs à fission du futur retenus par le forum, la France a fait le choix de s'impliquer notamment sur les réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-Na, **Figure 1.1.a**), compte-tenu de l'expertise accumulée grâce au réacteur expérimental Rapsodie (1967-1983), au prototype Phénix (1973-2009) et à la centrale Superphénix (1983-1997). Dans ce concept évolutionniste de réacteur refroidi au sodium, l'utilisation de neutrons rapides avec un combustible en cycle fermé permettra le recyclage de l'ensemble des actinides (transmutation des déchets radioactifs à vie longue en isotopes à vie courte) et la régénération du plutonium, multipliant ainsi les ressources naturelles utilisables par 70 environ [10].

Dans ces réacteurs, l'assemblage combustible (**Figure 1.1.b**) est constitué d'un ensemble d'aiguilles (**Figure 1.1.c**) dans lesquelles sont empilées les pastilles de combustible. Ces gaines, introduites en cœur de réacteur, seront soumises à des conditions de température et d'irradiation sévères (jusqu'à 200 dpa pour les forts taux de combustion à 400-700°C). Ainsi, bien que ce concept d'assemblage combustible soit similaire à celui des Réacteurs à Eau Pressurisée actuellement déployés en France, les contraintes de température et d'irradiation de la filière RNR-Na se traduisent par la nécessité de développer des nouveaux matériaux de gainage combustible qui devront répondre à un cahier des charges précis [2] dont :

- **Une faible déformation en service, i.e. résistance au fluage thermique et d'irradiation et faible gonflement sous irradiation,**

- une bonne conductivité thermique afin d'assurer le transfert de chaleur entre le combustible et le caloporteur sodium,
- une faible fragilisation, *i.e.* des bonnes propriétés de ténacité et de résilience avant et après irradiation,
- une bonne résistance à la corrosion interne par le combustible et externe par le caloporteur sodium,
- une bonne retraitabilité du combustible (faible activation des gaines),
- et une bonne soudabilité (soudage des bouchons inférieurs et supérieurs).

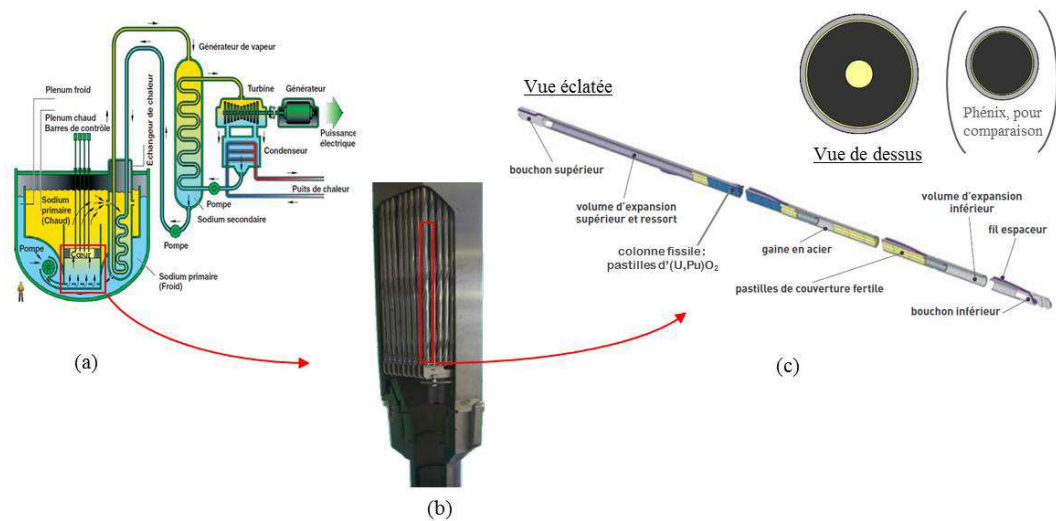


Figure 1.1 – Les aciers ODS pour le gainage combustible des RNR-Na (a) schéma d'un RNR-Na (b) assemblage combustible (tube hexagonal) (c) éclaté d'une aiguille combustible montrant ses principaux constituants

1.1.2. Le gainage combustible des RNR-Na à fort taux de combustion

Pour les réacteurs à neutrons rapides de première génération, les aciers austénitiques (type 316) avaient d'abord été envisagés, en raison notamment de leur bonne propriété de fluage à haute température et de leur résistance à la corrosion. Cependant, ces matériaux présentent au-delà de 50 dpa un gonflement excessif (**Figure 1.2**). Bien qu'améliorée par des ajustements de composition chimique et/ou des traitements thermo-mécaniques, la stabilité dimensionnelle des nuances austénitiques les plus prometteuses (*cf.* « Best lot of 15-15Ti ») reste limitée.

Les études se sont donc tournées vers les aciers ferritiques/martensitiques (F/M) qui présentent, par leur structure cubique-centrée, une très bonne résistance au gonflement pour des doses allant jusqu'à 150 dpa [11,12] (**Figure 1.2**). Bien que résistants à l'irradiation (stabilité dimensionnelle), les aciers F/M possèdent cependant des propriétés mécaniques à haute température nettement moins bonnes que celles des matériaux austénitiques.

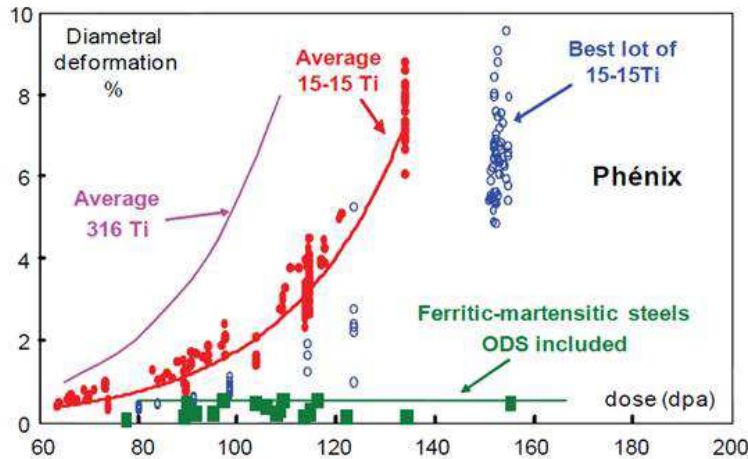


Figure 1.2 – Mise en évidence de la meilleure résistance au gonflement des aciers ferritiques/martensitiques par rapport aux aciers austénitiques (conventionnels et avancés) à très forte dose [13]

C'est dans ce contexte qu'ont été développés les aciers F/M¹ renforcés par une dispersion d'oxydes nanométriques, plus communément appelés aciers ODS pour *Oxide Dispersion Strengthened* en anglais. Ces nano-oxydes, particulièrement stables en température, serviraient d'obstacles au mouvement des dislocations, améliorant ainsi les propriétés mécaniques du matériau à chaud. Les essais mécaniques de traction et de fluage ont en effet confirmé le rôle des renforts et montrent que les aciers F/M ODS présentent alors une résistance à la déformation par fluage à haute température au moins équivalente à celle des aciers austénitiques avancés [5,14,15] (cf. le graphique de la **Figure 1.3**)

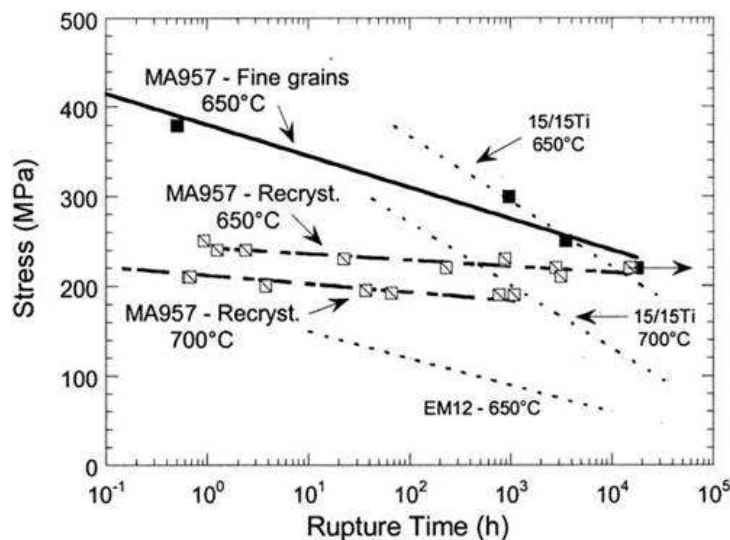


Figure 1.3 – Apport de la dispersion de nano-renforts sur le comportement en fluage : Les aciers ODS MA957 présentent une contrainte à rupture plus élevée que les aciers ferritiques-martensitiques conventionnels (EM12) et des contraintes au moins équivalentes aux aciers austénitiques avancés (15/15Ti) [4]

¹ Signalons que le choix d'une matrice ferritique (12-14%Cr) ou martensitique (9-12%Cr) n'a pas encore été fait en France. Un compromis entre la résistance à la corrosion, l'isotropie des propriétés mécaniques, le maintien des propriétés ductiles et la retraitabilité du combustible devra être trouvé.

Ce durcissement par les précipités dépend fortement des caractéristiques de la dispersion d'oxydes. Klueh *et al.* [5] montrent notamment que le comportement en fluage est meilleur lorsque les renforts sont de plus petite taille (*cf.* **Figure 1.4** : comparer l'ODS 12YWT renforcé par des oxydes Y-Ti-O de 3 à 5 nm à l'ODS 12Y1 renforcé par des oxydes Y-O de 10 à 40 nm).

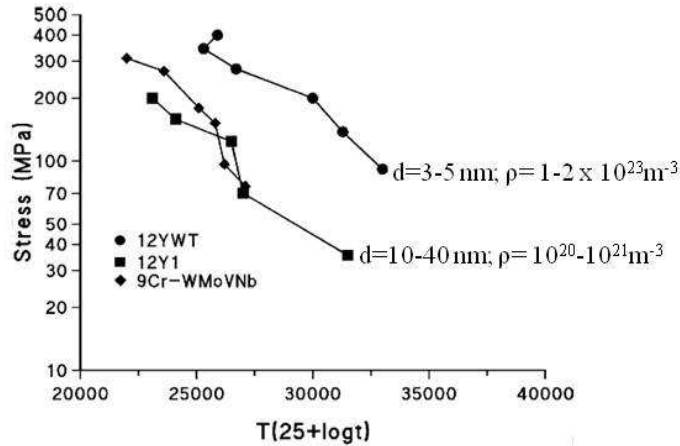


Figure 1.4 – Comparaison de la résistance à la déformation par fluage de deux aciers ODS, le 12 YWT et le 12 Y1, et d'un acier F/M conventionnel (9Cr-WMoVNb). La contrainte à la rupture est représentée en fonction des paramètres de Larson-Miller [5]

En admettant que les interactions des dislocations avec les nano-oxydes suivent un mécanisme de contournement type Orowan, le durcissement varie en effet avec l'inverse de la distance interparticules [16]. Ainsi, pour une même fraction volumique de renforts, des particules de plus petite taille auront un rôle durcissant plus important.

Signalons par ailleurs que certains auteurs indiquent que les nano-oxydes confèreraient également au matériau une meilleure résistance à l'irradiation en limitant les excès de lacunes et interstitiels créés sous irradiation par recombinaison aux interfaces oxyde/matrice [17,18] (grande densité de puits). Pour ces raisons, les aciers F/M ODS représentent actuellement la solution de référence pour le gainage combustible des RNR-Na à fort taux de combustion.

1.2. Généralités sur les matériaux ODS

1.2.1. Le développement des aciers ODS

Les premières élaborations de matériaux ODS (superalliages de base nickel) ont été réalisées par J.S. Benjamin au début des années 1970 [19] par mécanosynthèse. Cette méthode d'élaboration reste encore actuellement la plus adaptée pour obtenir une dispersion homogène et fine d'oxydes réfractaires dans une matrice métallique. Lors du cobroyage de la poudre métallique et de la poudre d'oxyde en attriteur ou broyeur à boulets, les chocs très énergétiques avec les billes/boulets vont

successivement déformer, fracturer et ressouder les grains de poudres, aboutissant après un temps suffisant de broyage à un matériau homogène. Les oxydes initiaux sont alors complètement dissous en solution-solide dans la matrice [20] et re-précipitent lors des étapes ultérieures de densification par compression isostatique ou filage à chaud [21,22]. Remarquons que, d'après certains auteurs, la précipitation pourrait avoir lieu dès le broyage [23]. Les premiers aciers ODS pour application nucléaire, les ODS DY et DT, ont été développés par le CEN-SCK Mol et fabriqués par Dour Metal en Belgique. A la même période, les aciers ODS MA956 et MA957 ont été mis au point par Inco Alloy en Angleterre, puis la société Plansee a développé et commercialisé l'alliage PM 2000, dont la production a cessé en 2007. Ces alliages constituent ce qu'on appelle la « première génération » d'aciers ODS. Depuis le début des années 1990, les laboratoires de recherche japonais, américains et européens réalisent leurs productions expérimentales d'ODS dits de « deuxième génération ».

1.2.2. Compositions nominales des aciers ODS usuels

La composition chimique des principaux alliages ODS de la littérature est présentée dans le **Tableau 1.1** ci-dessous.

Tableau 1.1 – Composition nominale (% massique, balance fer) des principaux alliages ODS de la littérature

| Matériau ODS | Y ₂ O ₃ | Cr | Ti | W | Autre |
|--|-------------------------------|------|------|-----|--------------------------|
| DY [6] | 0,5 | 13 | 2,2 | - | 1,5 Mo |
| MA956 [24] | 0,5 | 20 | 0,5 | - | 5 Al |
| MA 957 [25] | 0,25 | 14 | 0,9 | - | 0,1 Al + 0,3 Mo |
| EM10 ODS [26] | 0,15 | 9 | 0,2 | - | 1 Mo |
| PM 2000 [27] | 0,5 | 20 | 0,5 | - | 5,5 Al |
| 12YWT [28] | 0,25 | 12 | 0,4 | 3 | - |
| 14YWT [29] | 0,25 | 14 | 0,4 | 3 | - |
| K1 [30] | 0,37 | 18 | 0,3 | 0,3 | - |
| K4 [31] | 0,37 | 19 | 0,3 | 1,8 | 4,6 Al |
| K3 [32] | 0,3 | 16 | 0,3 | 2 | 4 Al |
| K6[96] | 0,37 | 19 | 0,3 | 1,9 | 4,7 Al |
| F94 [33] | 0,24 | 12 | 0,3 | 2 | 0,06C |
| SOC-9 [34] | 0,35 | 15,5 | 0,1 | 2 | 4 Al |
| SOC-1 [35] | 0,35 | 16 | 0,1 | - | 4 Al |
| SOC-5 [35] | 0,35 | 16 | 0,1 | - | |
| SOCP-1 [35] | 0,35 | 15,5 | - | 2 | 4 Al + 0,6 Zr |
| SOCP-3 [35] | 0,35 | 15,5 | 0,15 | 2 | |
| F95 [36] | 0,25 | 12 | 0,3 | 2 | 0,06C |
| M93 [36] | 0,35 | 9 | 0,2 | 2 | 0,12C |
| 1DS [37] | 0,63 | 11 | 0,4 | 2,7 | 0,09C |
| 1DK [37] | 0,34 | 13 | 0,6 | 2,8 | 0,05C |
| ODS Eurofer 97 [38] | 0,3 | 9 | - | 1,1 | 0,5 Mn + 0,2 V + 0,11 C |
| Fe-14Cr-Y ₂ O ₃ CEA (J05 CEA) [39] | 0,3 | 14 | 0,3 | 1,1 | 0,3 Mn + 0,3 Si + 0,15Ni |

Les renforts les plus largement utilisés pour les matériaux ODS sont les oxydes d'yttrium Y₂O₃, en raison notamment de leur très forte stabilité thermodynamique [40]. On remarque par ailleurs que

la majorité des alliages ODS contiennent du titane. Ukai [41] et Okuda [20] ont en effet montré que l'ajout de titane permet de former une dispersion d'oxydes mixtes Y-Ti-O plus fine et plus homogène que dans le cas d'oxydes Y-O, ce qui est donc favorable pour les propriétés mécaniques. En outre, un certain nombre d'éléments d'addition tels que le tungstène ou le molybdène peuvent être introduits dans la matrice. Ceux-ci jouent un rôle durcissant par solution solide de substitution dans la matrice [42,43].

1.2.3. Microstructure des aciers ODS

Bien que la microstructure des aciers ODS soit très dépendante de la composition et des conditions d'élaboration, quelques généralités peuvent être énoncées. Pour illustration, la microstructure typique de l'ODS 14YWT est présentée **Figure 1.5** à différents grossissements [44].

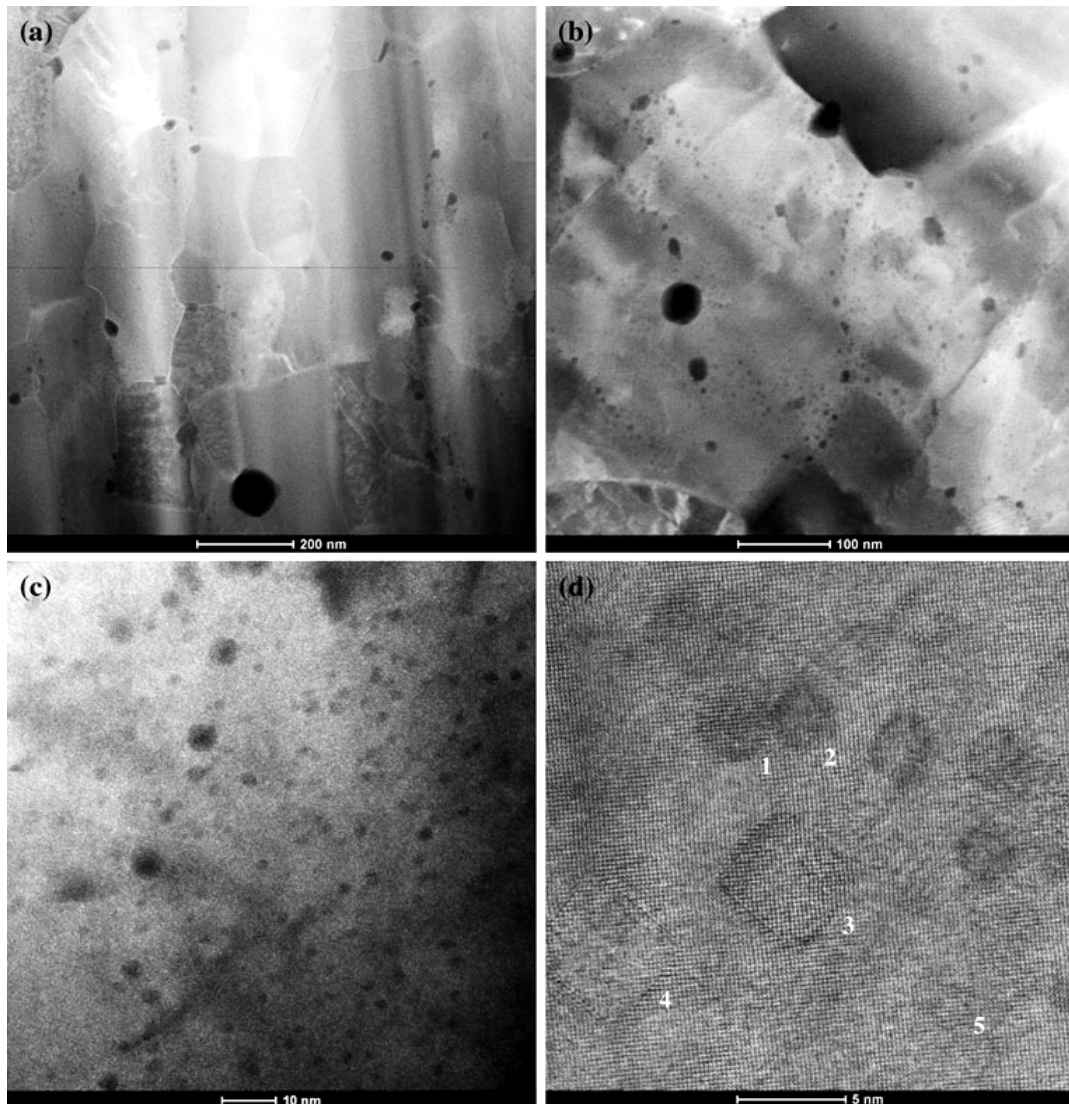


Figure 1.5 – Microstructure de l'ODS 14YWT (a) et (b) mise en évidence de la structure granulaire fine de la matrice et de précipités « grossiers » intra et intergranulaires (c) et (d) dispersion dense de nano-renforts de 2-4 nm [44]

De façon générale, les aciers ODS sont constitués d'une structure granulaire fine de la matrice avec des grains submicroniques (**Figure 1.5.a**) favorables aux propriétés mécaniques par effet Hall-Petch [45,46]. Par ailleurs, une précipitation intra et intergranulaire (**Figure 1.5.b**) grossière est usuellement présente. Ces phases secondaires sont dispersées en faible densité et peuvent être de différents types : carbure, nitrure, oxyde... Ces précipités de taille importante coexistent avec la population de nano-renforts Y-Ti-O d'intérêt, visible à plus fort grossissement (**Figure 1.5.c** et **Figure 1.5.d**). La taille de ces renforts s'étend généralement de 1-2 nm à 50 nm environ. Ils sont dispersés de façon relativement homogène et en très forte densité (de l'ordre de 10^{21} à 10^{24} m⁻³). La nature de ces nano-renforts est détaillée dans la partie suivante.

1.3. Nature des nano-renforts des matériaux ODS

Les nano-renforts étant la spécificité des matériaux ODS, de nombreuses équipes se sont attachées à les caractériser. Pour ce faire et compte-tenu de la petite taille des précipités (de 1-2 nm à 50 nm), des techniques avancées de caractérisation sont mises en œuvre. La majorité des travaux de la littérature reposent sur des analyses par microscopie électronique en transmission (MET) et sonde atomique tomographique (SAT). Ces techniques seront présentées **partie 2.2.2**. En quelques mots, le MET permet d'accéder à la taille, morphologie, structure (MET Haute Résolution) et éventuellement composition (EDS et EELS) des nano-renforts. La SAT permet de déterminer la composition, à l'échelle atomique, des nano-oxydes. Signalons en outre que des examens de diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA) peuvent être réalisés (taille, fraction volumique et éventuellement composition des renforts).

1.3.1. Composition et structure des renforts

La littérature sur les nano-renforts des matériaux ODS est relativement étendue et indique que leur nature (composition et structure) est très dépendante des conditions d'élaboration et de la composition des alliages [47]. Dans cette revue, les tendances générales et les résultats marquants de la littérature sont présentés, essentiellement dans le cas des nano-renforts de type Y-Ti-O (les plus répandus pour les ODS de deuxième génération). La nature des renforts étant fonction de leur taille, nous choisissons de présenter d'abord le cas des oxydes de taille « intermédiaire » ($d \geq 5$ nm) pour finir par celui des oxydes de très petite taille ($d \leq 5$ nm). Bien que certains auteurs distinguent les nano-oxydes ($d \geq 5$ nm) des « nano-cluster » ou « amas » ($d = 1-2$ nm), nous ne ferons pas cette distinction dans la suite du document et les précipités seront référés comme « nano-oxydes » ou « nano-renforts » quelle que soit leur taille.

1.3.1.1. Nano-oxydes de taille intermédiaire, $d \geq 5$ nm

Structure cristallographique

Klimiankou [48] et Yamashita [49] ont étudié les structures cristallines des nano-oxydes des ODS $\text{Fe}_9\text{Cr}_2\text{W}_0,2\text{Ti} + 0,5\text{Y}_2\text{O}_3$ (**Figure 1.6**) et $\text{Fe}_{12}\text{Cr}_{1,9}\text{W}_0,3\text{Ti} + 0,24\text{Y}_2\text{O}_3$ (**Figure 1.7**) par MET-HR. Ils montrent que celles-ci sont compatibles avec une structure de type pyrochlore $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

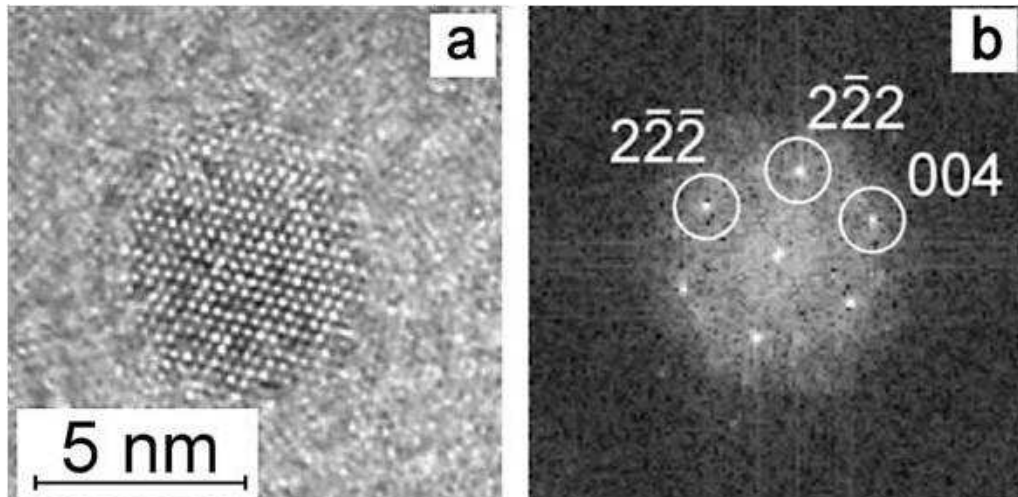


Figure 1.6 – Etude de la structure des nano-renforts de l'ODS $\text{Fe}_9\text{Cr}_2\text{W}_0,2\text{Ti} + 0,5\text{Y}_2\text{O}_3$ (a) Image MET haute résolution et (b) transformée de Fourier associée [48]

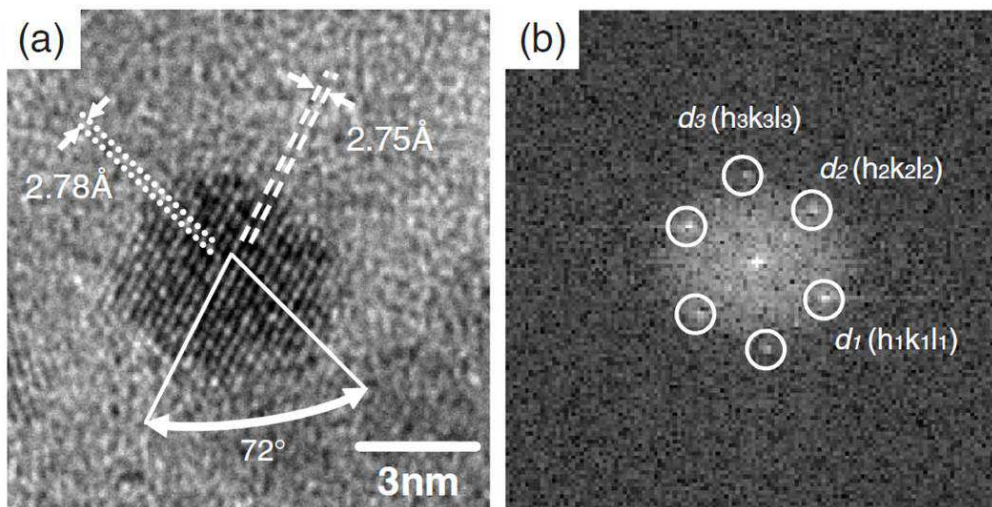


Figure 1.7 – Etude de la structure des nano-renforts de l'ODS $\text{Fe}_{12}\text{Cr}_{1,9}\text{W}_0,3\text{Ti} + 0,24\text{Y}_2\text{O}_3$ (a) Image MET haute résolution et (b) transformée de Fourier associée [49]

Ce résultat a été confirmé pour un grand nombre d'oxydes ($d \geq 5$ nm) et plus largement par des techniques de diffraction des rayons X sur les résidus d'extractions de l'ODS K1 (Kasada *et al.* [50]) et par diffraction électronique sur des agrégats de précipités de 5-6 nm (réplique extractive de l'ODS MA957, Wu *et al.* [51]). De façon anecdotique, signalons cependant que certains auteurs identifient plutôt des structures orthorhombiques de type Y_2TiO_5 [47,51,49] ou encore des

structures « dérivées » des phases Y_2TiO_5 ou $Y_2Ti_2O_7$ ne correspondant à aucun oxyde connu [52,53].

Composition chimique

Bien que la majorité des études s'accordent sur une structure $Y_2Ti_2O_7$ pour ces renforts, les compositions chimiques varient selon la taille des particules considérées. Dans le cas de l'ODS MA957, Sakasegawa [54] montre par EDS que les compositions sont en accord avec la stœchiométrie $Y_2Ti_2O_7$ ($Y/Ti = 1$) pour les oxydes de taille supérieure à une dizaine de nanomètres, alors que pour les tailles inférieures, les oxydes seraient non stœchiométriques $Y_xTi_yO_z$ (**Figure 1.8**).

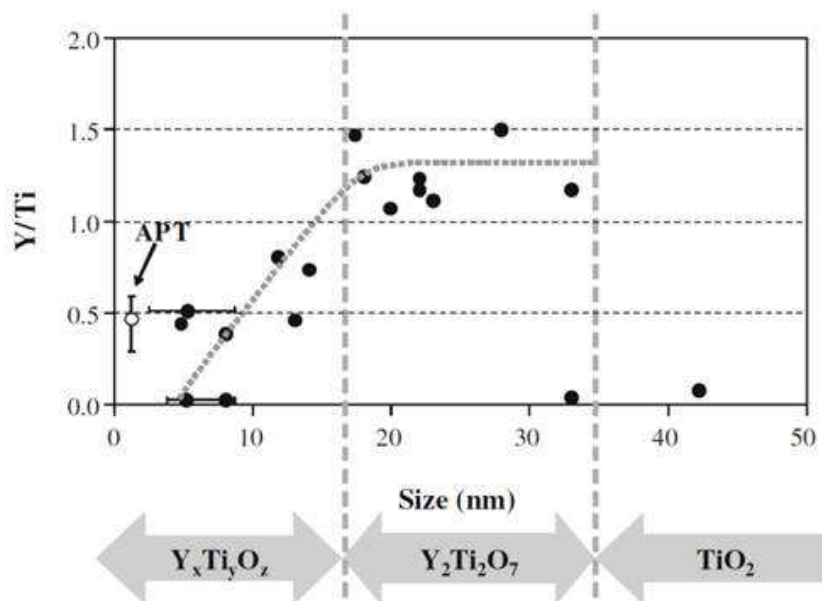


Figure 1.8 – Evolution de la composition des oxydes en fonction de leur taille dans l'acier ODS MA 957, d'après des analyses par DRX et MET-EDS [54]

Cette tendance a été confirmée par de nombreux auteurs. En effet, pour les oxydes de taille intermédiaire des ODS $Fe_9Cr_{1,9}W_{0,2}Ti + 0,5Y_2O_3$ et $Fe_{12}Cr_{2}W_{0,5}Ti + 0,35Y_2O_3$ les compositions déterminées par EELS respectent $Y/Ti \approx 1$ avec $0,28Y:0,28Ti:1O$ et sont donc en accord avec la stœchiométrie de $Y_2Ti_2O_7$ (Klimiankou [55] et Xing [56]). En revanche, pour les plus petites tailles de renforts ($d \approx 5$ nm), Yamashita [49] et Wu [51] montrent, par EDS, que la stœchiométrie n'est plus respectée ($Y/Ti < 1$) (ODS $Fe_{12}Cr_{1,9}W_{0,3}Ti + 0,24Y_2O_3$ et MA957).

Par ailleurs, certains nano-oxydes semblent présenter une morphologie particulière de type cœur-coquille. Les profils SAT de composition obtenus par Marquis [57] dans le cas des ODS MA 947, $Fe_{12}Cr + 0,25Y_2O_3$ et de l'ODS Eurofer (*cf.* **Figure 1.9**), montrent que les renforts seraient constitués d'un cœur enrichi en yttrium et oxygène, entouré d'une coquille riche en chrome (et Mn, V pour l'Eurofer). Cette structure cœur/coquille a été confirmée par MET-EELS dans le cas de

l'ODS Fe12Cr + 0,25Y₂O₃ [58] et de l'ODS Eurofer [59]. D'après ces auteurs, la coquille riche en chrome pourrait alors favoriser la germination des nano-renforts en diminuant l'énergie d'interface [57] et également leur apporter une stabilité en limitant la diffusion d'oxygène [59].

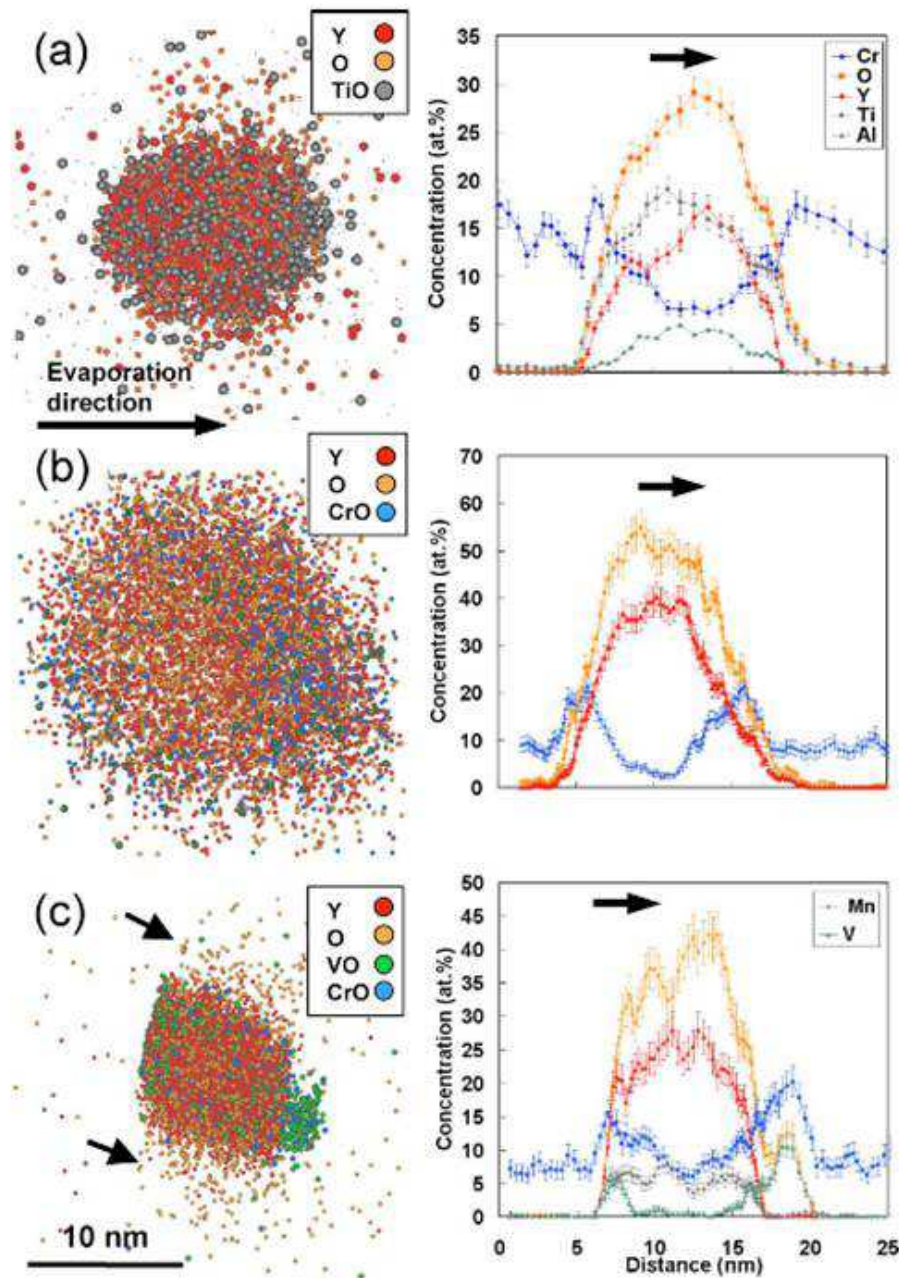


Figure 1.9 – Reconstructions SAT 3D (à gauche) et profils de concentration (à droite) d'oxydes dans (a) l'acier ODS MA 957, (b) un ODS modèle Fe12Cr + 0,25Y₂O₃ et (c) l'ODS Eurofer [57]

1.3.1.2. Nano-oxydes de très petite taille, $d \leq 5$ nm

Au-delà des particules identifiées par MET précédemment, la présence de renforts « ultrafins » de taille $d = 2 - 4$ nm a été établie pour la première fois par sonde atomique tomographique dans l'ODS 12YWT [60] puis confirmée pour d'autres nuances. Pour illustration, la **Figure 1.10**

présente un exemple de reconstruction atomique 3D (SAT) de l'acier MA957 où des nano-renforts Y-Ti-O de quelques nanomètres sont clairement visibles.

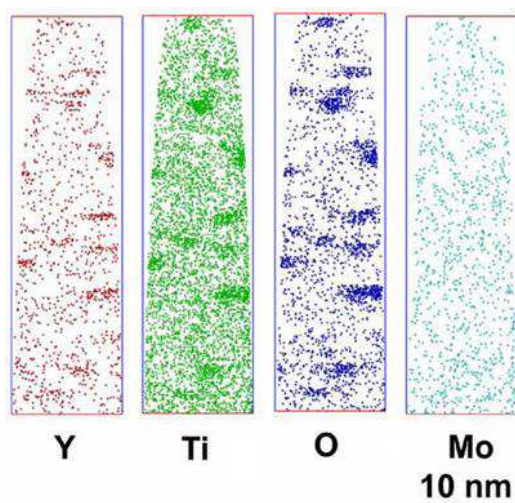


Figure 1.10 – Reconstructions atomiques (SAT) en Y, Ti, O et Mo de l'ODS MA957 [25]

Composition chimique

Pour ces tailles de particules (1-2 nm), la SAT reste à l'heure actuelle la technique la plus adaptée pour déterminer de façon quantitative la composition. Les compositions atomiques moyennes des nano-renforts des ODS MA957 [25], 14YWT [29] et 12YWT [28,61,62] obtenues par SAT sont regroupées dans le **Tableau 1.2**.

Tableau 1.2 – Compositions atomiques moyennes (SAT) des nano-oxydes (2-4 nm) de plusieurs aciers ODS de la littérature

| | | Fe | Cr | Y | Ti | O | W | Y/Ti | (Y+Ti)/O |
|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|----------|
| MA 957 | [25] | 10,1 | 1,7 | 15,4 | 32,9 | 39,9 | - | 0,5 | 1,2 |
| 14YWT | [29] | 5,5 | 1,2 | 7,5 | 42,2 | 43,5 | - | 0,2 | 1,1 |
| | [28] | 78,1 | 13,7 | 0,86 | 3,03 | 2,89 | 0,78 | 0,3 | 1,3 |
| 12YWT | [61] | 40,1 | 7,0 | 9,22 | 19,9 | 23,6 | 0,21 | 0,5 | 1,2 |
| | [62] | 4,1 | 0,8 | 8,1 | 42,1 | 44,4 | 0,13 | 0,2 | 1,1 |

La composition des nano-renforts varie d'un matériau à l'autre (différences de composition nominale et de conditions d'élaboration) mais également d'une étude à l'autre pour un même matériau (effet possible des hétérogénéités de matériau ou des algorithmes utilisés). Dans chaque cas, les analyses indiquent que les nano-renforts sont enrichis en titane et non stœchiométriques. En effet, les rapports atomiques Y/Ti et (Y+Ti)/O obtenus sont tous inférieurs, respectivement supérieurs à 1 (*cf.* **Tableau 1.2**) et ne coïncident donc avec aucun des oxydes d'équilibre connus ($Y_2Ti_2O_7$, Y_2TiO_5 , $YTiO_3$ ou YTi_2O_6). Ces nano-renforts de 2-4 nm pourraient ainsi être des phases de « transition » enrichies en titane et hors équilibre. Soulignons par ailleurs que du chrome, mais surtout du fer peuvent être détectés en quantité importante (plusieurs dizaines de pourcent). Bien que ces teneurs élevées en fer seraient en majeure partie liées à un artefact de la sonde [57,63], des

analyses couplées par SAXS et DNPA sur différents ODS [64] ainsi que des calculs *ab initio* [65] indiquent qu'un peu de fer pourrait effectivement être contenu dans ces nano-oxydes.

Structure cristallographique

En raison notamment des limites de résolution, aucune donnée MET (structure ou composition) n'était disponible pour ces nano-renforts de 2-4 nm jusqu'à très récemment. Bénéficiant des progrès de la technique, cinq études MET ont cependant été publiées cette année (2012) par Ciston [66], Bhattacharyya [67], Brandes [44] et Hirata [68,69]. En plus du fait qu'ils confirment la non stœchiométrie des nano-renforts de 2-4 nm [44], ces travaux informent surtout sur la structure de ces précipités. Les études par MET-HR de Ciston (MA957 soudé par friction) et Bhattacharyya (14YWT HIPé à 850°C) montrent que ces oxydes de 2-4 nm conserveraient leur structure cristalline pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$ même à très petite taille. Les résultats de Brandes [44] sont cependant contradictoires et indiqueraient que ces nano-oxydes n'ont pas de structure cristallographique identifiable et sont fortement désordonnés, voire amorphes (examens de nano-diffraction en série focale sur l'ODS 14YWT extrudé à 850°C).

Dans cette démarche de caractériser les nano-oxydes de plus petite taille, les travaux d'Hirata *et al.* [68,69] se démarquent fortement de la littérature. Ils sont en effet à ce jour les seuls à proposer une description détaillée (par MET) des nano-oxydes de 1-2 nm (ODS 14YWT). D'une part, ils confirment par EELS que ces nano-oxydes sont non-stœchiométriques ($Y/Ti = 0,1 ; 0,6$) mais mettent également en évidence une structure cœur-coquille pour ces renforts de très petite taille. D'autre part, la comparaison des micrographies HAADF-STEM haute résolution obtenues expérimentalement à des simulations d'image (**Figure 1.11**) indique que ces nano-oxydes de 1-2 nm seraient de structure NaCl (cette structure n'a jamais été identifiée auparavant pour les nano-oxydes Y-Ti-O). En outre, les simulations de dynamique moléculaire (cas d'un oxyde sphérique $Ti(Y,Fr,Cr)O$ de 3 nm dans une matrice de fer) indiqueraient, par comparaison aux micrographies expérimentales, que ces nano-oxydes contiennent un taux important de lacunes (10 at.% environ). La présence de lacunes dans les nano-oxydes des matériaux ODS a par ailleurs été confirmée par spectroscopie d'annihilation de positron pour plusieurs ODS [70] et également par calculs DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) [65]. D'après ces auteurs, la forte concentration de lacunes, et notamment les interactions solutés-lacunes, permettrait de stabiliser et d'abaisser l'énergie de formation de ces nano-oxydes « métastables » en dessous de celle des oxydes d'équilibre.

Pour finir, soulignons qu'à cette échelle proche de la limite de résolution des techniques de caractérisation, les travaux de simulation peuvent apporter des informations notables sur la structure et la composition de ces nano-oxydes de très petite taille [71] [72].

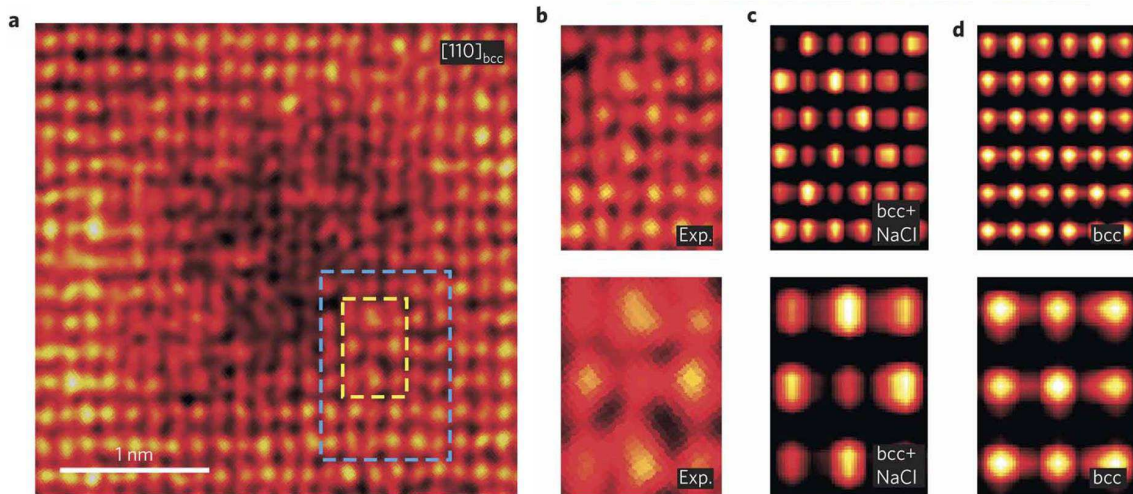


Figure 1.11 – Etude de la structure des nano-oxydes de 1-2 nm de l'ODS 14YWT (a) image STEM-HAADF-HR expérimentale (b) zooms sur la structure d'interface (c) images simulées pour un nano-oxyde de type NaCl (d) images simulées pour la matrice seule (haut et bas : zooms respectifs sur la zone bleue et jaune de l'image (a)) [68]

1.3.2. Structure des interfaces oxyde/matrice

La structure des interfaces oxyde/matrice est un paramètre déterminant des propriétés et du comportement des matériaux ODS [73]. En effet, les interactions avec les dislocations et la stabilité thermique des nano-renforts seraient directement liées aux relations d'orientation et au degré de cohérence de ces interfaces.

Hsiung [74,75] et Dou [34] proposent deux études remarquables de la structure interfaciale des nano-renforts des matériaux ODS K3 et SOC-9. Pour ces alliages enrichis en aluminium (4 wt.%, cf. **Tableau 1.1**), les nano-renforts sont plutôt de type Y-Al-O et peuvent présenter différentes structures (HAY, YAM, YAP). Hsiung et Dou montrent, par MET-HR et analyse du contraste de diffraction (frange de Moiré et contraste Ashby-Brown), que la cohérence des particules dépend de leur taille [34]. Les plus gros précipités ($d > 20$ nm) sont sphériques et incohérentes, alors que les plus petits ($d < 10$ nm) sont facettés et semi-cohérents ou cohérents avec la matrice ferritique (**Figure 1.12**) [74]. Signalons en outre que Hsiung [75] semble mettre en évidence des comportements différents vis-à-vis de la formation de cavités sous irradiation double faisceau Fe/He selon la taille de la particule, et donc vraisemblablement, selon le degré de cohérence avec la matrice.

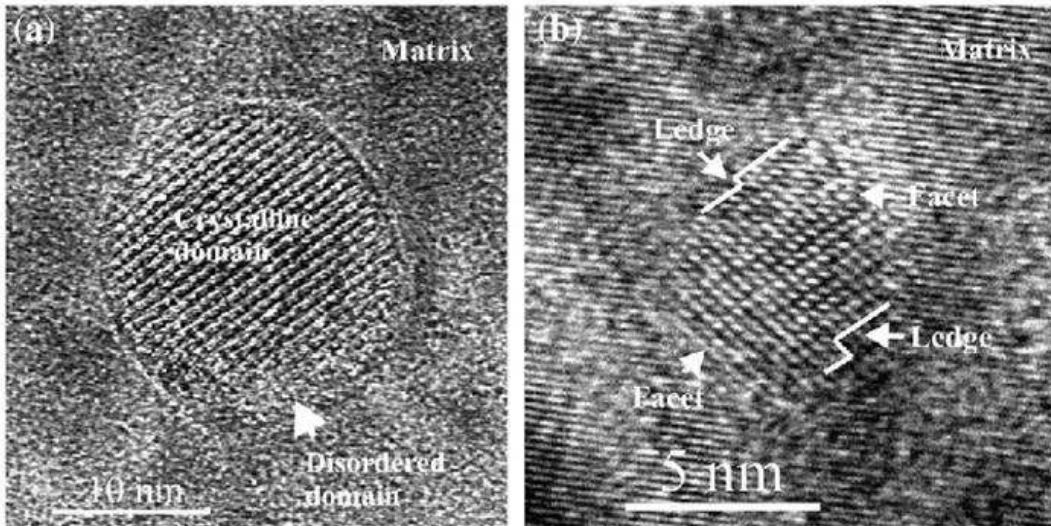


Figure 1.12 - Etude par MET-HR de la structure d'interface des nano-renforts $Y_4Al_2O_9$ de l'ODS K3 (a) gros précipité incohérent (b) petit précipité facetté semi-cohérent [74]

Très peu d'études détaillées sont en revanche disponibles dans le cas des nano-oxydes de type Y-Ti-O. A notre connaissance, seulement trois études font cas des relations d'orientation et/ou des structures d'interface pour ce type de renforts. D'après l'évolution observée sous recuit thermique, Ribis [76] semble indiquer que les nano-oxydes de plus petite taille (≈ 2 nm) de l'ODS J05 CEA sont cohérents avec misfit avec la matrice ferritique. Ce résultat est par ailleurs confirmé par Hirata [68] et Ciston [66] qui montrent par MET-HR que les nano-oxydes de 2-4 nm des ODS 14YWT et MA957 sont cohérents avec la matrice (**Figure 1.13**). Cependant, les trois relations d'orientation oxyde/matrice identifiées par ces auteurs diffèrent. Elles sont définies par :

$$(100)_M // (100)_P \text{ et } [100]_M // [100]_P \quad [76]$$

$$(100)_M // (100)_P \text{ et } [001]_M // [1-10]_P \quad [66]$$

$$(-110)_M // (002)_P \text{ et } [110]_M // [110]_P \quad [68]$$

avec M et P les plans et directions de la matrice et du précipité respectivement.

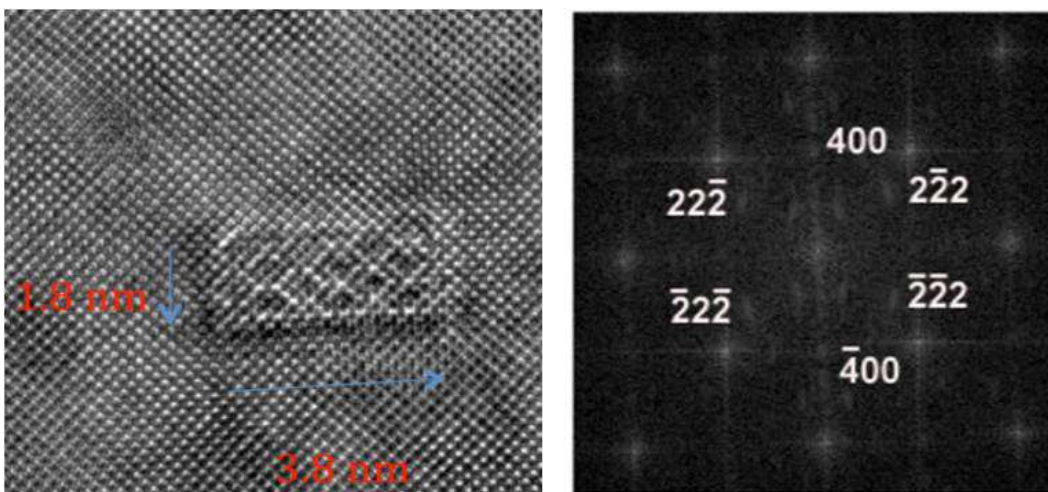


Figure 1.13 – Mise en évidence par MET-HR de la cohérence des nano-oxydes de type $Y_2Ti_2O_7$ dans l'ODS MA957 (image MET et FFT associée) [66]

1.4. Les effets de l'irradiation sur la dispersion de nano-renforts

1.4.1. Généralités sur l'irradiation : La production de défauts

Pour une application de gainage du combustible nucléaire, les matériaux ODS introduits en cœur de réacteur seront soumis au flux des neutrons créés par la fission de l'uranium. Ces neutrons produits (d'énergie cinétique $E_n \approx 1$ MeV) vont notamment induire des interactions nucléaires par collisions élastiques avec les noyaux des atomes de la « cible » (*i.e.* la gaine). Lors de ces chocs élastiques, les neutrons communiquent aux noyaux une énergie de recul T . Les énergies maximales (T_{\max}) et moyennes (T_{moy}) transmises sont alors de :

$$T_{\max} = \frac{4.m_n.m_c}{(m_n + m_c)^2} . E_n = \Lambda . E_n \quad \text{et} \quad T_{\text{moy}} = \frac{T_{\max}}{2} \quad (1.1)$$

avec m_n la masse du neutron et m_c la masse du noyau de la cible.

Si l'énergie transférée est supérieure à l'énergie seuil de déplacement E_d (énergie nécessaire pour briser les liaisons chimiques, déplacer l'atome en interstitiel et relaxer le réseau autour du site laissé vacant ; 25 eV environ pour les métaux), l'atome est éjecté de son site cristallin et laisse derrière lui un site vacant appelé lacune. Le noyau éjecté va alors se déplacer dans le milieu jusqu'à épuisement de l'énergie acquise et finir sa trajectoire en position interstitielle ; une paire de Frenkel constituée d'une lacune et d'un interstitiel est créée (**Figure 1.14.a**).

Notons que l'atome de la cible déplacé par le neutron porte le nom d'atome primaire ou PKA (Primary Knock-on Atom).

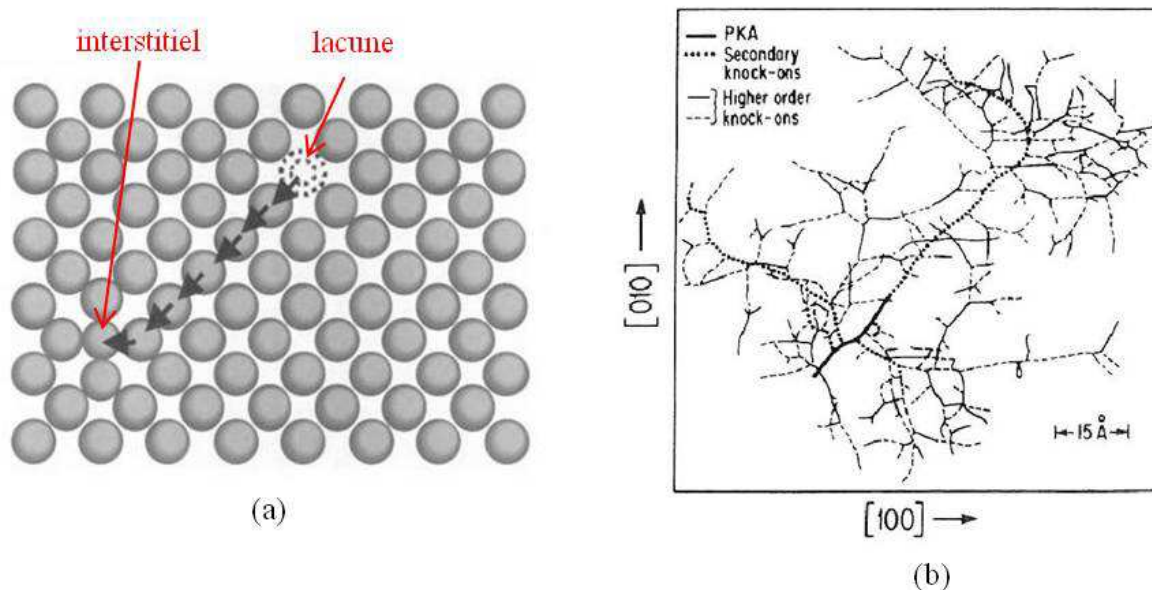


Figure 1.14 – Interactions neutron-matière (a) formation d'une paire de Frenkel (lacune-interstitiel) [77] (b) structure d'une cascade de déplacement créée par un PKA de 5keV dans le fer [78]

Kinchin *et al.* [79] ont modélisé le nombre moyen d'atomes déplacés par un primaire d'énergie T , $v(T)$. Ils distinguent ainsi quatre cas :

- Pour $T < E_d$, $v(T) = 0$. L'atome cible est mis en mouvement mais reste sur son site cristallin (vibration de réseau).
- Pour $E_d < T < 2 E_d$, $v(T) = 1$. L'atome cible peut quitter son site cristallin en créant une lacune. L'atome éjecté de son site se place en interstitiel ou se recombine avec le site vacant d'un autre atome manquant.
- Pour $2 E_d < T < E_c$, $v(T) = \frac{T}{2.E_d}$, avec E_c , l'énergie seuil au-delà de laquelle les pertes d'énergie se font par interactions électroniques. Si le primaire a une énergie très importante devant l'énergie seuil, les noyaux éjectés se comportent à leur tour comme projectile et peuvent déplacer d'autres noyaux dans le réseau. Il se produit finalement une série d'éjections en cascade (**Figure 1.14.b**) qui ne s'arrêtent que lorsque l'énergie des derniers noyaux éjectés devient inférieure à l'énergie seuil. En moyenne, chaque atome transfère la moitié de son énergie à chaque choc et on a donc $v(T) = \frac{T}{2.E_d}$.
- Pour $T > E_c$, $v(T) = \frac{E_c}{2.E_d}$. Les pertes d'énergie se font par interactions électroniques (pas de déplacements atomiques).

Le nombre d'atomes déplacés dans la cascade est en réalité légèrement inférieur. Un facteur correctif est donc ajouté et celui-ci devient, d'après le modèle Norgett-Robinson-Torrens (NRT) [80] :

$$v_{NRT}(T) = \frac{0,8.T}{2.E_d} \quad (1.2)$$

Le dommage créé par l'irradiation est communément évalué par le nombre de dpa (déplacement par atomes), c'est-à-dire le nombre de fois qu'un atome de la cible s'est déplacé de sa position d'équilibre au cours de l'irradiation. Cette valeur est calculée suivant :

$$dpa = \int_{E_n}^{E_{max}} \int_{E_d}^{AE} \Phi(E) v_{NRT}(T) \sigma(E, T) dE dT \quad (1.3)$$

avec $\sigma(E, T)$ la section efficace de déplacement différentielle des atomes de la cible, *i.e.* la probabilité qu'un neutron d'énergie E génère un primaire d'énergie T ($\sigma \approx 10^{-24}$ cm² pour les neutrons rapides), $\Phi(E)$ le flux de neutrons d'énergie E et $v_{NRT}(T)$ le nombre d'atomes déplacés dans la cascade créée par un primaire d'énergie T . Dans un réacteur à neutrons rapides, on retiendra que le matériau de gainage est soumis à un flux de neutrons de $4-7.10^{11}$ n.m⁻².s⁻¹, soit un taux de dommage de l'ordre de 5.10^{-7} dpa.s⁻¹ pour un acier [81,77]. Aux températures de réacteur

(supérieures à 0,3 fois la température de fusion du matériau), on estime que les deux tiers des lacunes-interstitiels créés dans la cascade se recombinaient spontanément après quelques picosecondes [82,83,84]. Les défauts isolés et amas subsistants peuvent alors migrer et se recombinaient (cas des défauts ponctuels « opposés »), s'annihiler sur les défauts cristallins (dislocations, interfaces des précipités, joints de grain et surfaces des cavités) ou s'agglomérer par formation d'amas bidimensionnels (boucles interstitielles et lacunaires) ou tridimensionnels (cavités). Ces évolutions induisent un certain nombre de modifications microstructurales dans le matériau, non traitées dans ce document (seule la stabilité des nano-oxydes sous irradiation est considérée). Pour plus de détails le lecteur pourra donc se référer aux revues de la littérature sur les aciers ferritiques/martensitiques [85] et les aciers ODS [86,17] irradiés.

Sous irradiation, les paires de Frenkel et les cascades de déplacement peuvent déstabiliser les précipités dispersés dans le matériau par différents mécanismes. Tout d'abord, l'irradiation peut jouer un rôle sur la dissolution des précipités par augmentation de la limite de solubilité des espèces dans la matrice. De plus, les chocs balistiques peuvent éjecter des atomes du précipité vers la matrice et vice versa, contribuant ainsi à leur déstabilisation. En outre, l'irradiation peut désordonner des structures ordonnées, notamment par mélange chimique en déplaçant les atomes de leur site d'équilibre et en créant des défauts anti-sites.

L'intégrité des nano-renforts étant un critère déterminant du choix des matériaux ODS pour le gainage combustible, de nombreuses études se sont intéressées à cette problématique. Une revue des résultats de la littérature est proposée ci-dessous.

1.4.2. Revue de la stabilité des nano-renforts des matériaux ODS sous irradiation

Les études de la littérature sont basées soit directement sur des irradiations neutroniques réalisées en réacteurs expérimentaux ou de démonstration soit sur des irradiations aux particules chargées (seul le cas des ions est considéré ici). De la même façon que les neutrons, les ions lourds de basse énergie (quelques centaines de keV), vont induire des cascades de déplacements par interactions balistiques. Ces irradiations présentent alors un certain nombre d'avantages par rapport aux irradiations neutroniques, difficiles d'accès. D'une part, elles permettent de contrôler dans une large gamme les paramètres de l'irradiation (température, dose...) et d'autre part, elles n'activent pas les échantillons, facilitant ainsi grandement leur manipulation et caractérisation. Comme l'illustre la **Figure 1.15**, il faut cependant noter que les irradiations aux ions et aux neutrons se distinguent par un certain nombre de points dont la profondeur de pénétration, le profil de

dommage et le taux de dommage. Pour illustration, celui-ci est de 10^{-3} dpa.s⁻¹ pour les ions, contre 10^{-6} dpa.s⁻¹ pour les neutrons [87].

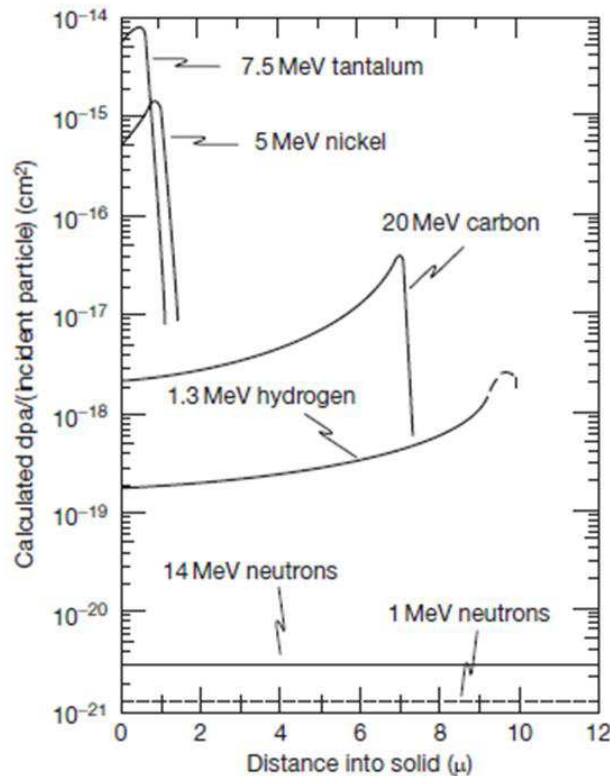


Figure 1.15 – Profils de dommages dans le nickel obtenus pour différents types de particules incidentes [88]

Les résultats des irradiations aux neutrons et aux ions sont regroupés dans le **Tableau 1.3** et le **Tableau 1.4** respectivement. Dans chaque cas, les effets de l’irradiation sur la dispersion de nano-oxydes sont décrits (évolution de la taille, de la densité et éventuellement de la chimie des renforts), de même que la technique de caractérisation employée. Les résultats sont répertoriés par matériaux et dose croissante. Des comportements très distincts sont observés sous irradiation (neutrons et ions) selon le type de matériau et les conditions d’irradiation investiguées. Certains résultats de la littérature sont détaillés ci-dessous, dans le cas des neutrons d’abord, puis pour les ions.

1.4.2.1. Comportement sous irradiation neutronique

D’après Monnet [6] et Dubuisson [7] des modifications drastiques de la dispersion de l’ODS DY seraient induites par irradiation. En effet, ils observent une dissolution complète des oxydes de taille $d \leq 20$ nm au delà de 55 dpa à 435°C (cf. **Figure 1.16**). On note également la dissolution partielle des oxydes de titane grossiers ($d \geq 50$ nm), avec formation d’un halo de « re-précipités ». Au contraire, les observations MET de Henry [9] et Ribis [8] montrent que les nano-oxydes Y-Ti-O ($d \approx 2$ nm) de l’ODS MA957 sont toujours dispersés en forte densité après irradiation à 78 dpa, 325°C et 75 dpa, 430°C respectivement (cf. **Figure 1.17**). Cette tendance semble être en accord

avec la majorité des résultats de la littérature (*cf.* **Tableau 1.3**). En effet, les travaux de Monnet et Dubuisson sur le DY sont, à notre connaissance, les seuls à faire cas d'une dissolution complète des oxydes.

Bien que les nano-oxydes ne soient pas totalement dissous, certaines études semblent cependant mettre en évidence des modifications de la dispersion sous irradiation. Yamashita *et al.* [93] indiquent notamment une augmentation de la taille moyenne des nano-oxydes associée à une diminution de leur densité après irradiation à 100 dpa aux températures de 500 et 700°C (ODS MA957). Les évolutions les plus importantes sont observées à 500°C. La taille et densité des renforts passent alors respectivement de 2,2 à 9,5 nm et de 2,8 à $1,2 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$. Au-delà de cette dose de 100 dpa, la stabilité des nano-renforts n'a pas été étudiée aux neutrons. En effet, les taux de dommage étant relativement faibles (de l'ordre de $10^{-6} \text{ dpa} \cdot \text{s}^{-1}$), il faudrait des durées de séjour en réacteurs excessives pour investiguer des doses supérieures, et notamment les 200 dpa visés. Dans ce contexte, les irradiations aux particules chargées présentent un avantage certain, les forts taux de dommages (de l'ordre de $1 \cdot 10^{-3} \text{ dpa} \cdot \text{s}^{-1}$) permettant d'atteindre des doses très élevées en quelques dizaines d'heures.

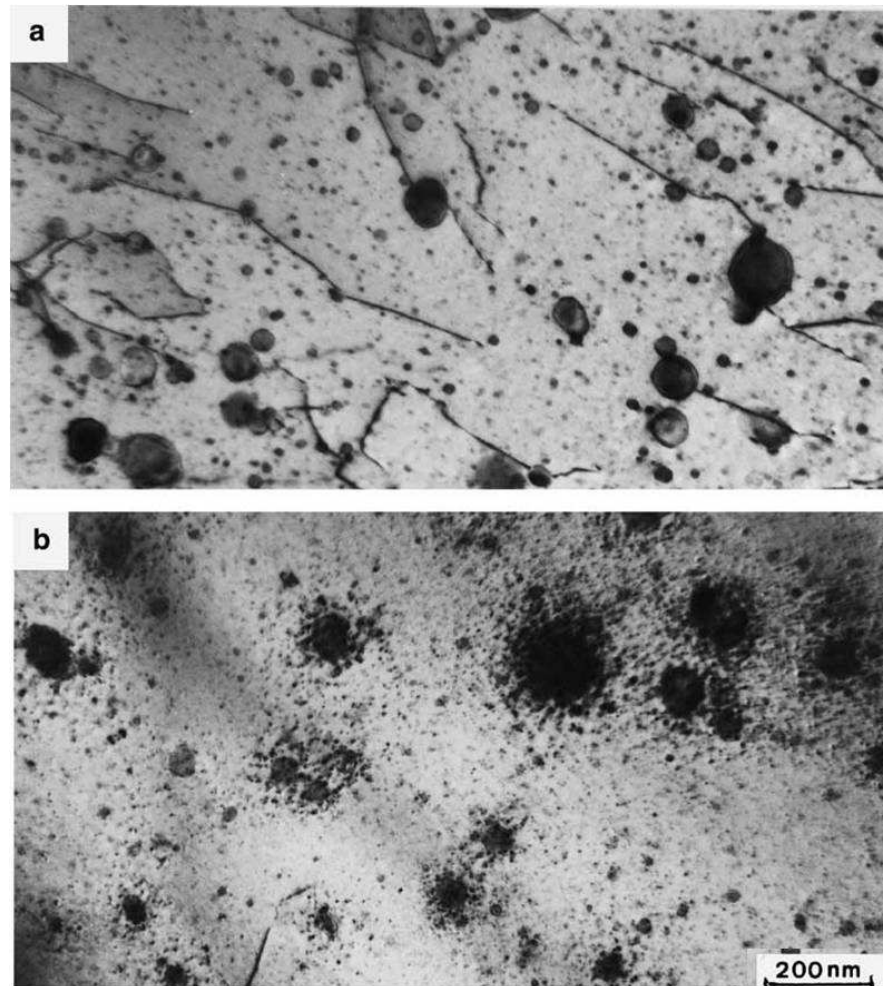


Figure 1.16 – Comportement des renforts de l’ODS DY sous irradiation neutronique (a) dispersion avant irradiation (b) dispersion après irradiation à 78.8 dpa et 532°C [7]

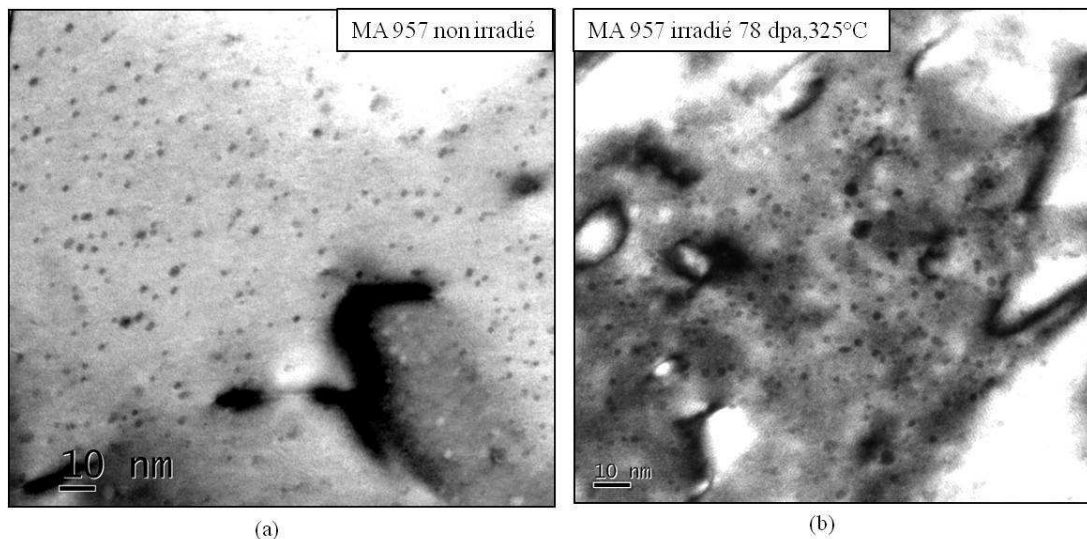


Figure 1.17 – Comportement des nano-renforts de l’ODS MA957 sous irradiation neutronique (a) dispersion avant irradiation suivant l’axe de zone $\langle 111 \rangle$ (b) dispersion après irradiation à 78 dpa et 325°C suivant l’axe de zone $\langle 100 \rangle$ [9]

Tableau 1.3 – Bilan des données de la littérature sur la stabilité des nano-oxydes des matériaux ODS sous irradiation neutronique

| Matériau | Conditions | Caract. | Effets de l'irradiation sur la dispersion de nano-renforts | Réf. |
|--------------------------|---|-------------|---|---------|
| F95 | 2,5 dpa, 397°C 7 dpa, 530°C 12,5 dpa, 515°C 14 dpa, 454°C | MET-EDS | Légères modifications de la dispersion : augmentation de la taille moyenne et diminution de la densité à 12.5 dpa (de 4,1 à 4,2 nm et de 2,4 à 1,9.10 ²² m ⁻³) et 14 dpa (5,3 nm et 1,2.10 ²² m ⁻³). Modifications plus importantes à plus haute température. Pas de modification significative du rapport Y/Ti. | [36] |
| F94 M93 | 2,5 dpa, 397°C 7 dpa, 530°C 12,5 dpa, 515°C 14 dpa, 454°C | MET-EDS | Pas de modification de la dispersion, ni du rapport Y/Ti. | [36,89] |
| 1DS | 17 dpa, 542°C 18 dpa, 450°C | MET | Modification de la dispersion : resserrement de la distribution à taille moyenne constante (7nm) et diminution de la densité (de 3 à 2.10 ²¹ m ⁻³). | [37] |
| 1 DK | 10,5 dpa, 561°C 21 dpa, 542°C | MET | Modification de la dispersion : resserrement de la distribution, augmentation de la taille moyenne (de 6 à 9 nm) et diminution de la densité (de 1,8 à 1,3.10 ²¹ m ⁻³). | [37] |
| ODS Eurofer | 32dpa, 330°C (1,8.10 ¹⁵ n/cm ² .s) | SAT | Modification de la dispersion : Légère augmentation de la densité (de 2 à 4.10 ²⁴ m ⁻³) à taille moyenne constante (3 nm). Modification de la composition chimique des nanoclusters (perte de V, N et enrichissement en Y, Cr, Mn). | [90] |
| DY | 30,5 dpa, 580°C 54,8 dpa, 435°C 75,6 dpa, 484°C 79,3 dpa, 508°C 78,8 dpa, 532°C | MET | Modification de la dispersion au-delà de 30,5 dpa : dissolution complète des petits oxydes (< 20nm) à 55 dpa et dissolution partielle des gros oxydes avec formation d'une couronne de « re-précipités ». Modification de la composition chimique : perte préférentielle en Al et en Ti mais moindre. | [3,6] |
| | (2, 5,5 dpa), 325°C (2.10 ¹⁴ n/cm ² .s) | SANS MET | Pas de modification de la dispersion (rayons moyens et fractions volumiques comparables). | [4,91] |
| | 3 dpa, 600°C (2-5.10 ¹⁴ n/cm ² .s) | SAT | Pas de modification de la dispersion (taille, densité et composition des nano-oxydes). | [92] |
| MA957 | 50dpa, 412°C 75,1dpa, 430°C | MET | Pas de modification significative (d ≈ 2 nm). | [8] |
| | 78 dpa 325°C | MET | Pas de modification significative (d ≈ 2 nm). | [9] |
| | 101 dpa, 502°C 101 dpa, 709°C | MET | Modification de la dispersion : Augmentation de la taille moyenne (de 5 à 9 nm), resserrement de la distribution en taille, diminution de la densité (de 2,8 à 1,3.10 ²³ m ⁻³) aux deux températures. Les effets sont plus visibles à 502°C. | [93] |
| | 200 dpa, 420°C | MET | Dispersion d'yttria <i>a priori</i> stable sous irradiation (pas de caractérisation détaillée de la dispersion en taille ni de la densité des nano-renforts avant et après irradiation). | [94] |

Tableau 1.4 – Bilan des données de la littérature sur la stabilité des nano-oxydes des matériaux ODS sous irradiation aux ions

| Matériau | Ions & énergie | Conditions | Caract. | Effets de l'irradiation sur la dispersion de nano-renforts | Réf. |
|---|---|---|----------------------|--|---------|
| K3 | 6,4 MeV Fe ³⁺ (1.10 ⁻³ dpa/s) | (1, 5, 10 dpa) à 500°C | MET | Pas de modification rapportée | [95] |
| K6 | (5,5.10 ⁻³ dpa/s) | 20 dpa à (300, 500, 700°C) | - | Pas de modification rapportée | [96] |
| 316-ODS | 10,5 MeV Fe ³⁺ (1,1.10 ⁻³ dpa/s) | 20 dpa, 380°C | MET | Modification de la dispersion : diminution de la taille moyenne (de 8,7 à 7,1 nm) et de la densité (2,7 à 1,0.10 ²¹ m ⁻³). | [97] |
| F82H-ODS | 10,5 MeV Fe ³⁺ (1,1.10 ⁻³ dpa/s) | 20 dpa, 380°C | MET | Modification de la dispersion : diminution de la taille moyenne (de 5,8 à 5,0 nm) et de la densité (2,0 à 1,9.10 ²² m ⁻³). | [97] |
| DY | 52 MeV Cr ⁶⁺ /4 MeV He (3.10 ⁻⁴ dpa/s) | 50 dpa, 475°C | MET | Pas de modification de la dispersion (Y ₂ O ₃ de 2 à 30-50 nm) | [98,99] |
| SOC-1 SOC-5 SOCP-1 SOCP-3 | 6,4 MeV Fe ³⁺ (5.10 ⁻⁴ dpa/s) | 60 dpa, 650°C | MET | Légère modification de la taille des oxydes pour SOC-1 (6,8 à 7,5 nm), SOC-5 (6,5 à 6,8 nm), SOCP-1 (8,8 à 9,0 nm). Pas de modification pour SOCP-3 (4,7 nm) | [35] |
| 16Cr-ODS Fe16Cr0,1Ti + 0,35 Y₂O₃ | 6,4 MeV Fe (3.10 ⁻³ dpa/s) | 60 dpa, 650°C | MET- HR/EDS | Pas de modification de la dispersion (taille d ≤ 10 nm, densité), ni de la forme, ni du rapport Y/Ti. | [100] |
| Fe + Y₂O₃ | 5 MeV Fe /1,5 MeV He | 25 dpa/40 ppm He, 600°C 80 dpa/360 ppm He, 600°C | MET DNPA | Pas de modification à 25 dpa (Y ₂ O ₃ , 3,2 nm). Modification importante à 80 dpa : augmentation de la taille moyenne (de 3,2 à 9,7 nm) et diminution de la densité. | [101] |
| K4 | 6,4 MeV Fe ³⁺ (1.10 ⁻³ dpa/s) | 20 dpa, (500°C, 700°C) 150 dpa, 670°C | MET | Pas de modification de la dispersion d'oxyde (≈ 7 nm) (légère augmentation de taille non significative) | [31] |
| K1 | 6,4 MeV Fe ³⁺ (1.10 ⁻³ dpa/s) | 150 dpa, 670°C | MET | Pas de modification de la dispersion d'oxyde (3-4 nm) (légère diminution de taille non significative) | [31] |
| 14YWT | 5 MeV Ni ²⁺ (1.10 ⁻³ dpa/s) | 100 dpa à (-75, 100, 300, 450, 600°C) | MET- EFTEM SAT | Modifications de la dispersion (2 nm ; 7.10 ²² m ⁻³) : Dissolution des nanoclusters à -75°C. Pour T > 100°C : légère modification de la distribution en taille à densité constante (resserrement et décalage suspecté vers les tailles supérieures par augmentation de T _{irr}). | [102] |
| MA957 | 200 keV C ⁺ /42 keV He à 25°C (1,4.10 ⁻² dpa/s) | 50 dpa, 575°C 100 dpa, 575°C 150 dpa à (475, 525, 575, 625°C) 200 dpa, 575°C | MET | Pas de modification de la dispersion (20-40 nm Y-Ti-O) | [103] |
| | 3 MeV Ni ⁺ /220 keV He à 25°C (3.10 ⁻³ dpa/s) | 150 dpa, (475°C, 525°C) | MET | Pas de modification de la dispersion (20-40 nm Y-Ti-O) | [103] |
| 9Cr-ODS Fe9Cr2W0,2 Ti + 0,3 Y₂O₃ | 5 MeV Ni (1,4 x 10 ⁻³ dpa/s) | (5, 50, 150) dpa à 500°C | MET | Modification de la dispersion : affinement de la distribution, diminution de la taille moyenne (de 11,7 à 9,3 nm), augmentation de la densité (de 3,4 à 5,5.10 ²¹ m ⁻³) et diminution de la fraction volumique de nano-oxydes. | [104] |
| | 5 MeV Ni (1,4.10 ⁻³ dpa/s) | (5, 50,150 dpa) à 500°C (5, 50 dpa) à 600°C (5, 50,150 dpa) à 700°C | MET | Même tendance qu'à 500°C mais d'autant plus marquée que la température est haute (à 700°C : la taille diminue de 11,7 à 5,0 nm et la densité augmente de 3,4.10 ²¹ à 1,6.10 ²² m ⁻³). La diminution de taille sature dès 50 dpa à 600°C et 700°C. | [105] |

1.4.2.2. Comportement sous irradiation aux ions

De la même façon, des résultats variés sont mis en évidence dans la littérature, notamment pour les très fortes doses d'irradiation. Alors que Kishimoto [31] et Hide [103] indiquent que la population de nano-renforts des ODS K1, K4 et MA957 n'évolue pas de façon significative après irradiation à 150 dpa ($T = 475\text{-}670^\circ\text{C}$), Allen *et al.* [104,105] mettent en évidence une diminution de la taille des nano-oxydes, associée à une augmentation de leur densité après irradiation à 150 dpa à 500, 600 et 700°C (ODS $\text{Fe}_9\text{Cr}_2\text{W}_0,2\text{Ti} + 0,3 \text{Y}_2\text{O}_3$) (voir **Figure 1.18** et **Figure 1.19**).

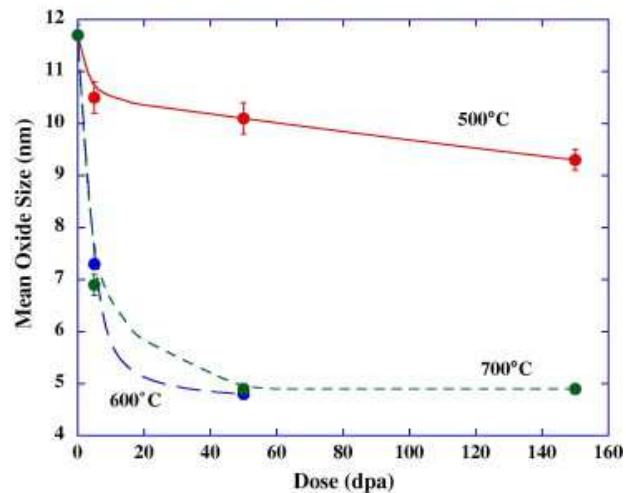


Figure 1.18 – Evolution du diamètre moyen des nano-oxydes du 9Cr-ODS après irradiation à 500, 600 et 700°C jusqu'à 150 dpa [105]

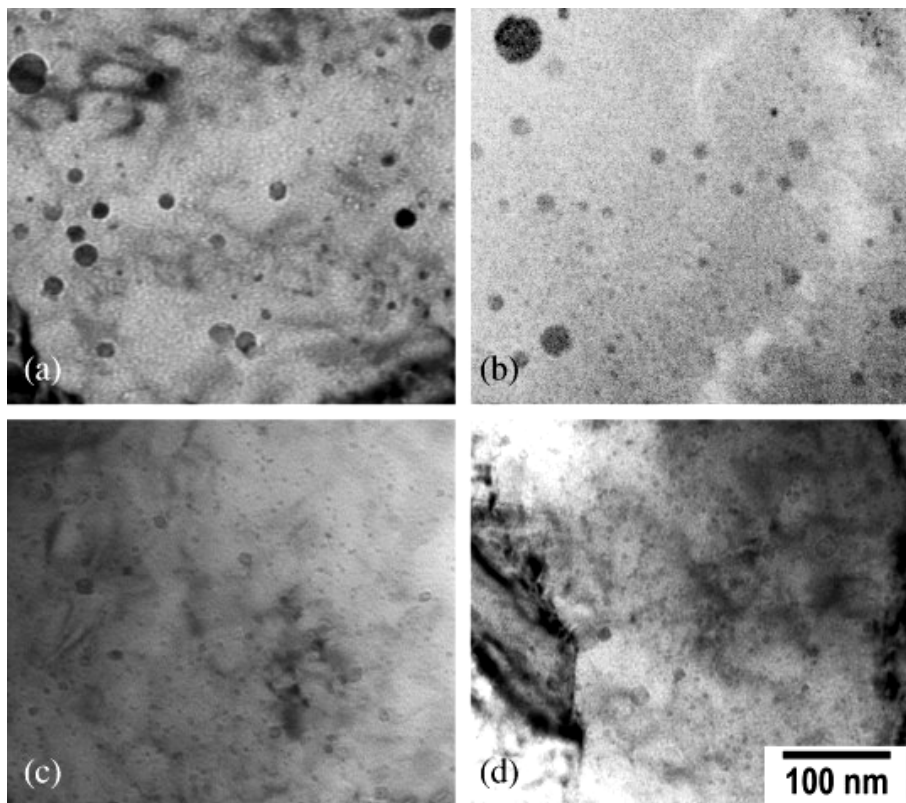


Figure 1.19 – Micrographies MET de la dispersion de nano-oxydes Y-Ti-O du 9cr-ODS après irradiation à 500°C (a) 0 dpa (b) 5 dpa (c) 50 dpa (d) 150 dpa [104]

Ainsi, malgré la littérature étendue sur le sujet, aucune tendance claire ne semble se dégager quant à la stabilité des nano-oxydes sous irradiation (neutrons et ions). Selon le matériau considéré, certains indiquent une stabilité des nano-oxydes, alors qu'au contraire, d'autres mettent en évidence des modifications de la dispersion avec soit une dissolution des oxydes ou bien une augmentation de la taille moyenne associée à une diminution de la densité ou encore une diminution de la taille et une augmentation de la densité. Bien que la nature des renforts [6,36] et la température d'irradiation [102,105] semblent jouer un rôle important sur les comportements observés, aucun mécanisme clair n'est proposé dans la littérature afin d'expliquer ces évolutions. Par ailleurs, la plupart des travaux présentés ici ne regardent les effets de l'irradiation que sur les densités et tailles moyennes de renforts. Aucune information n'est disponible sur la structure des nano-oxydes après irradiation et peu sur leur chimie. Bien que Monnet [6] et Rogozhkin [90] semblent mettre en évidence des pertes préférentielles pour les oxydes de l'ODS DY irradié à 78 dpa, 532°C et de l'ODS Eurofer irradié à 32dpa et 330°C, aucune investigation de la chimie des renforts n'a été menée à plus forte dose.

1.5. Synthèse de l'étude bibliographique & objectifs de la thèse

En raison de leur résistance à la déformation par fluage à chaud et au gonflement sous irradiation, les aciers F/M ODS sont des candidats prometteurs pour le gainage combustible des RNR-Na à forts taux de combustion. Ces matériaux sont renforcés par une dispersion dense d'oxydes nanométriques Y-Ti-O très stables en température.

La nature de ces nano-renforts est encore mal-définie, notamment pour les plus petites tailles (1-2 nm). D'après les travaux de la littérature, ces nano-oxydes de 1-2 nm seraient des agrégats de solutés lacunaires, riches en titane mais non stœchiométriques. Malgré tout, ils présenteraient une structure cristallographique définie (de type NaCl), en relation de cohérence avec la matrice. Dès 3-4 nm, ces phases de transition semble évoluer vers une structure de type pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$ cohérente mais non stœchiométrique. Au-delà de 5 nm, ces renforts de structure pyrochlore retrouveraient alors leur composition d'équilibre. En outre, la littérature a récemment soulevé l'importance des structures d'interface de ces nano-renforts. En effet, selon leur degré de cohérence, des différences de comportement pourraient être induites en termes (i) d'interactions avec les dislocations (ii) de stabilité thermique (iii) de résistance à l'irradiation (effet sur la force de puits pour la recombinaison des défauts ponctuels). Cependant ces structures d'interfaces restent insuffisamment qualifiées dans le cas des nano-renforts Y-Ti-O. En service, ces matériaux F/M ODS seront soumis à des conditions d'irradiation sévères (jusqu'à 200 dpa) à haute température. Les nano-renforts étant indispensables au maintien des bonnes propriétés mécaniques, il est nécessaire de s'assurer de leur stabilité dans ces conditions. Malgré les nombreuses études sur le

sujet, aucune tendance claire ne se dégage de la littérature et la stabilité des nano-renforts Y-Ti-O à très forte dose reste à démontrer. Des comportements très distincts sont en effet mis en évidence selon les conditions d'irradiation et le matériau investigué. De plus, la population de nano-renforts variant fortement d'un matériau à l'autre (taille, chimie, structure) mais également au sein d'un même matériau (selon les techniques utilisées, les auteurs ne s'intéressent pas aux mêmes type/tailles de renforts), il est très difficile de confronter ces différents résultats. Par ailleurs, dans la majorité des cas, seules les tailles et densités de renforts sont investiguées après irradiation. Les effets de l'irradiation sur la chimie et la structure des nano-oxydes restent ainsi à déterminer.

Face à ces constats, les objectifs de la thèse sont donc :

- (i) de préciser la nature et notamment les structures d'interface des nano-renforts,
- (ii) d'évaluer la stabilité des nano-renforts Y-Ti-O à très forte dose et de caractériser, non seulement la taille et la densité, mais également la composition, la structure cristalline et la structure des interfaces des nano-renforts après irradiation (**Chapitre 3**),
- (iii) d'évaluer l'impact de la nature des interfaces des nano-oxydes sur le comportement sous irradiation et notamment sur la recombinaison des défauts ponctuels (**Chapitre 4**).

Chapitre 2. Démarche de la thèse et moyens mis en œuvre

| | | |
|----------|--|----|
| 2.1. | Démarche de la thèse..... | 32 |
| 2.2. | Moyens mis en œuvre | 33 |
| 2.2.1. | Techniques d'irradiation..... | 33 |
| 2.2.1.1. | Accélérateurs expérimentaux <i>in-situ</i> | 33 |
| 2.2.1.2. | Accélérateurs expérimentaux <i>ex-situ</i> | 34 |
| 2.2.1.3. | Simulation des irradiations par le code SRIM..... | 35 |
| 2.2.2. | Techniques de caractérisation | 36 |
| 2.2.2.1. | Diffraction des Rayons X au rayonnement synchrotron..... | 36 |
| 2.2.2.2. | Microscopie Electronique en Transmission | 36 |
| 2.2.2.3. | Sonde Atomique Tomographique | 39 |

2.1. Démarche de la thèse

Cette étude repose sur deux matériaux ODS ferritiques de composition $\text{Fe}_{18}\text{Cr}_{1\text{W}0,3\text{Ti}} + 0,6\text{Y}_2\text{O}_3$ et $\text{Fe}_{18}\text{Cr}_{1\text{W}0,8\text{Ti}} + 0,3 \text{MgO}$ ci-après dénommés par « $\text{Fe}_{18}\text{Cr-Y}_2\text{O}_3$ » et « $\text{Fe}_{18}\text{Cr-MgO}$ » respectivement.

La bonne compréhension des phénomènes induits sous irradiation nécessitant une connaissance approfondie du matériau à l'état de réception, les nano-renforts sont dans un premier temps caractérisés en détail à l'état non irradié. Compte-tenu de la finesse des particules, des techniques de caractérisation avancées et à l'échelle de la problématique sont mises en œuvre : la sonde atomique tomographique et la microscopie électronique en transmission. En réponse aux questions soulevées par la littérature (**partie 1.5**), nous nous attacherons à étudier non seulement la composition et la structure cristalline des nano-renforts, mais aussi la structure des interfaces oxyde/matrice.

Le comportement des nano-renforts sous irradiation est par la suite étudié par une approche analytique par des irradiations aux ions.

- La stabilité des nano-renforts Y-Ti-O à très forte dose est étudiée pour l'ODS $\text{Fe}_{18}\text{Cr-Y}_2\text{O}_3$ de référence, proche des matériaux industriels par sa composition et par la nature de ses renforts (**Chapitre 3**). Les irradiations sont réalisées à la température de 500°C , représentative des conditions de service (les tubes de gainage seront soumis à des températures allant de 400 à 620°C en conditions nominales). Comme l'attestent les différents auteurs, ces études ne sont pas sans difficultés en raison d'une part de la très petite taille des renforts et, d'autre part, des défauts d'irradiation créés en forte densité dans le matériau. Afin de contourner ces difficultés, nous proposons dans un premier temps de suivre les nano-renforts *in-situ* sous irradiation (CSNSM-JANNuS Orsay). Par la suite, des irradiations *ex-situ* à très forte dose sont réalisées (SRMP-JANNuS Saclay). Les effets de l'irradiation sur la dispersion, la composition, la structure et les structures d'interface des nano-renforts Y-Ti-O sont alors analysés en détails à la dose de 219 dpa.
- L'effet de la structure des interfaces précipité/matrice sur le comportement des défauts ponctuels est investigué par une étude plus « amont » sur l'ODS modèle $\text{Fe}_{18}\text{Cr-MgO}$ dans lequel coexistent des précipités incohérents, semi-cohérents et cohérents (**Chapitre 4**). Le comportement des défauts ponctuels est suivi *in-situ* par des irradiations aux ions Kr^{2+} (IVEM-ANL) et révélé par la formation de cavités stabilisées par les atomes de gaz.

2.2. Moyens mis en œuvre

Cette partie propose une brève présentation des accélérateurs expérimentaux *in-situ* et *ex-situ* ainsi que des techniques de caractérisation utilisées dans cette étude. Les conditions d'irradiation (énergie des ions, flux...) seront détaillées dans les **chapitres 3 et 4**.

2.2.1. Techniques d'irradiation

Des irradiations aux ions *in-situ* et *ex-situ* sont réalisées. Le suivi *in-situ* consiste à observer l'évolution des dommages dus à l'irradiation en temps réel par microscopie électronique en transmission. Pour les méthodes *ex-situ*, les échantillons, placés dans une chambre où règne un vide poussé, sont irradiés par un faisceau d'ions puis le dommage est caractérisé *post-mortem* en laboratoire.

Dans les deux cas, les échantillons sont irradiés directement sous forme de lame mince de microscopie. Cela permet notamment de contrôler l'état des lames avant irradiation. Bien que les surfaces libres puissent jouer un rôle sur l'élimination des défauts ponctuels, l'effet sera ici négligé (on considère que seule l'extrême surface est affectée).

2.2.1.1. Accélérateurs expérimentaux *in-situ*

Les irradiations *in-situ* sont réalisées sur l'installation JANNuS (Joint Accelerators for Nanosciences and Nuclear Simulation) du site du CSNSM d'Orsay et sur l'Intermediate Voltage Electron Microscope de l'Argonne National Laboratory (IL, USA).

L'installation CSNSM-JANNuS Orsay [106] présentée **Figure 2.a** comprend deux accélérateurs électrostatiques, ARAMIS 2 MV (accélérateur de type Tandem/Van de Graaf) et IRMA 190 kV (source de type Bernas-Nier) couplés à un MET FEI TECNAI G² Twin LaB₆ d'une tension d'accélération de 200 kV. Les faisceaux des accélérateurs arrivent dans le microscope (vide de $\approx 5 \cdot 10^{-8}$ mbar) avec un angle d'incidence de 22° avec le plan de l'échantillon. Le faisceau IRMA utilisé pour cette étude est situé dans le plan normal à l'axe de basculement principal du microscope.

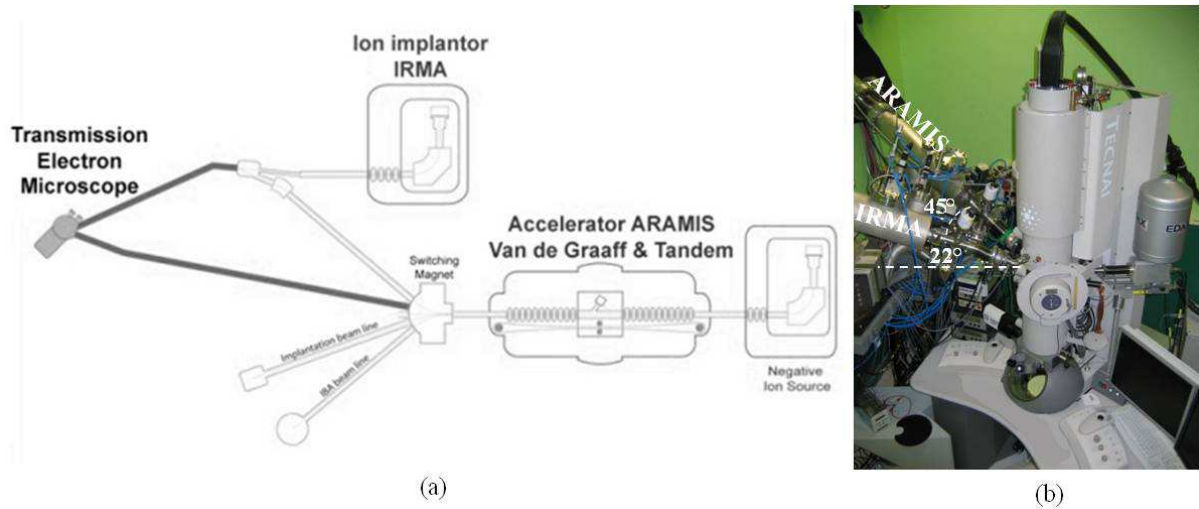


Figure 2.1 – (a) Représentation schématique de l’installation du CSNSM-JANNuS Orsay (b) raccordement des deux faisceaux au microscope électronique en transmission [107]

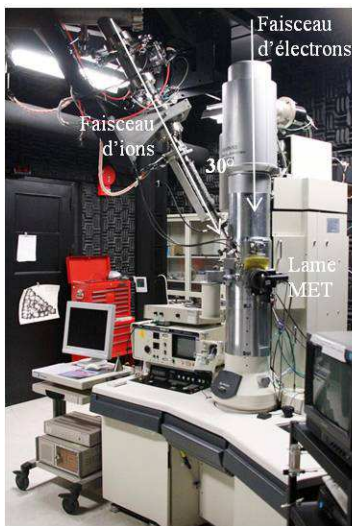


Figure 2.2 – MET *in-situ* de l’IVEM

L’Intermediate Voltage Electron Microscope (Argonne National Laboratory) est constitué d’un microscope électronique en transmission Hitachi H-9000 NAR (filament LaB₆, tension d’accélération comprise entre 100 et 300 kV ; on utilisera ici 200kV) couplé à un accélérateur d’ions [108] (**Figure 2.2**).

Selon leur énergie, les ions sont délivrés par un implanteur NEC 650 kV ou par un Tandem Van de Graaf 2 MV. Le faisceau arrive avec une incidence de 30° dans la colonne du microscope où règne un vide inférieur à $5,3 \cdot 10^{-7}$ mbar.

Pour ces deux installations, la température d’irradiation de 500°C est maintenue si besoin par un porte échantillon double tilt chauffant équipé d’un thermocouple (s’ils sont précisés, les angles α et β représentent alors l’angle de tilt principal et secondaire du porte-objet).

2.2.1.2. Accélérateurs expérimentaux *ex-situ*

Les irradiations *ex-situ* sont réalisées sur l’installation du SRMP-JANNuS Saclay [106] dont une représentation schématique est donnée **Figure 2.3.a**. L’installation comporte trois accélérateurs et permet de réaliser des irradiations simultanées « triple faisceaux ». Dans cette étude, seul l’accélérateur Epiméthée est utilisé. Il s’agit d’un Pelletron NEC d’une tension de 3 MV, avec une source à Résonance Cyclotron Electronique de Pantechnick.

Le porte échantillon (**Figure 2.4.b**) est placé dans la chambre triple-faisceau où règne un vide de 10^{-8} mbar environ, le faisceau arrivant avec un angle d’incidence de 15° par rapport à la normale au

support. Les échantillons sont maintenus à la température de 500°C grâce à un four plaqué en face arrière, asservi par un thermocouple. Des vis insérées par l'arrière permettent d'obtenir un bon contact thermique avec chaque lame mince.

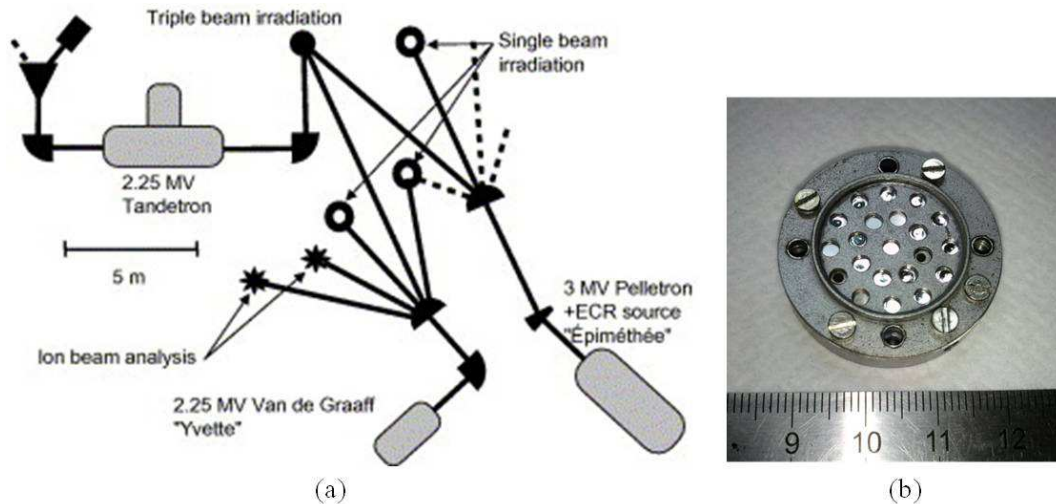


Figure 2.3 – (a) Représentation schématique de l'installation du SRMP-JANNuS Saclay, d'après [106] (b) porte-échantillon 21 emplacements utilisé pour les irradiations *ex-situ*

2.2.1.3. Simulation des irradiations par le code SRIM

Les doses reçues par les échantillons (dpa) sont calculées par le programme *Transport and Range of Ions in Matter* du logiciel *SRIM* [109]. Ce code est basé sur une approche statistique de type Monte-Carlo et permet notamment de déterminer les trajectoires du projectile et de tous les atomes de la cible déplacés ainsi que les déplacements induits dans les cascades. Le nombre de dpa reçu est déterminé à partir du nombre de lacunes créées par Angström et par ion incident suivant la relation:

$$\text{dpa} = \frac{\Phi \cdot t \cdot n(p) \cdot 1.10^8}{\rho} \quad (2.1)$$

avec $n(p)$ le nombre de lacunes créées à la profondeur de pénétration p de l'échantillon ($\text{\AA}^{-1} \cdot \text{ion}^{-1}$), Φ le flux d'ions (cm^{-2}), t la durée de l'irradiation (s) et ρ la densité atomique ($\text{at} \cdot \text{cm}^{-3}$).

Pour nos irradiations, les dpa sont évalués dans le fer pur (densité atomique $8,5 \cdot 10^{22} \text{ atomes} \cdot \text{cm}^{-3}$), pour 5000 itérations. L'énergie seuil de déplacement du fer est prise égale à 40 eV [110]. Suivant le profil de dommage, la dose représente soit la valeur moyenne sur les 100 premiers nanomètres (cas d'un dommage relativement homogène) soit la valeur maximale (si le maximum de dommage se situe dans l'épaisseur de la lame mince). Signalons cependant que l'endommagement dans les oxydes est bien plus faible que dans le fer, en raison des différences de densité et d'énergie seuil de déplacement (il est jusqu'à 6 fois plus faible pour l'oxyde iono-covalent MgO par exemple, avec $E_d^{\text{Mg}} = 40 \text{ eV}$ et $E_d^{\text{O}} = 60 \text{ eV}$). Notons par ailleurs que le code ne considère pas les recombinaisons (athermiques ou thermiquement activées) et donne donc une surestimation de la concentration de

défauts. De plus, les cibles sont considérées comme amorphes. Les propriétés directionnelles des cristaux sont donc ignorées.

2.2.2. Techniques de caractérisation

Trois techniques de caractérisation ont principalement été utilisées :

- la diffraction des rayons X issus du rayonnement synchrotron,
- la microscopie électronique en transmission,
- la sonde atomique tomographique.

2.2.2.1. Diffraction des Rayons X au rayonnement synchrotron

La diffraction des rayons X (DRX) est utilisée afin d'identifier la nature et la structure des différentes phases secondaires présentes dans les matériaux ODS Fe18Cr-Y₂O₃ et Fe18Cr-MgO à l'état non-irradié. Les analyses sont réalisées sur la ligne MARS (Multi-Analyses on Radioactive Samples)² du synchrotron SOLEIL [111]. Les acquisitions sont faites en mode transmission à une énergie de 17,038 keV (soit une longueur d'onde de 0,728 Å). Les diffractogrammes sont obtenus par intégration des anneaux de diffraction à partir du logiciel *Fit 2D* et en accumulant 10 acquisitions de 240 secondes chacune. Les affinements des spectres bruts ont été réalisés par D. Menut (SRMA/LA2M) par la méthode Rietveld [112] du logiciel *Fullprof*. Les affinements sont qualifiés par les facteurs de qualité obtenus par mesure de résidus [113]. Les paramètres Bragg-RF et RF sont définis pour chaque phase alors que χ^2 et GoF estiment la qualité de l'affinement pour l'ensemble du spectre (plus ces facteurs sont petits, plus l'affinement est bon).

2.2.2.2. Microscopie Electronique en Transmission

La microscopie électronique en transmission est la technique centrale de cette étude. Les observations par microscopie électronique en transmission sont réalisées au SRMA/LA2M sur deux microscopes d'une tension d'accélération de 200kV :

- Un JEOL 2010F équipé d'un canon à émission de champ et d'un dispositif de microanalyse X à diode silicium-lithium (détecteur INCA). Ce microscope est utilisé pour l'imagerie conventionnelle, l'imagerie haute résolution (MET-HR) et les analyses chimiques par spectroscopie d'émission X (EDS).

² Le recours à la ligne MARS, dédiée à l'analyse des échantillons radioactifs, est justifié par l'analyse des ODS Fe18Cr-Y₂O₃ et Fe18Cr-MgO irradiés aux ions (résultats non présentés dans le manuscrit), et des analyses sur matériaux ODS irradiés aux neutrons prévues prochainement (courant 2013).

- Un JEOL 2100 à source thermique LaB_6 équipé d'un filtre en énergie GATAN en bas de colonne. Ce microscope est utilisé pour l'imagerie conventionnelle ainsi que pour les analyses chimiques par pertes d'énergie des électrons (EELS et EFTEM).

Les lames minces de microscopie sont obtenues par polissage électrolytique au *Tenupol* (solution de 90/10 éthanol absolu/acide perchlorique refroidie à -10°C) d'un disque de 3 mm préalablement aminci mécaniquement jusqu'à une épaisseur de 60-80 microns. Afin de faciliter certaines observations (élimination de la contribution de la matrice et du magnétisme), des répliques extractives sont également réalisées à partir des deux matériaux ODS non irradiés. Les précipités sont déposés sur un film de carbone après dissolution sélective de la matrice par une solution composée de 10 g de tétraméthylamonium, 100 mL d'acétylène acétone et 900 mL de méthanol.

Les méthodes spécifiques utilisées dans ces travaux sont présentées brièvement ci-dessous. Le détail sur les principes de ces techniques sont disponibles dans des ouvrages spécifiques (*cf.* [114]).

Etude de la population de nano-renforts

De façon générale, les dispersions de nano-renforts sont définies par plusieurs critères : la morphologie des renforts, l'histogramme de distribution en taille, la taille moyenne d_{eq} , la déviation standard associée σ (description de la dispersion en taille) et la densité ρ (nombre de particules par unité de volume). Ces données sont obtenues par mesures sur un nombre suffisant de particules de différents grains par le logiciel *Visilog*. Afin de s'affranchir des effets de morphologie, les tailles de renfort sont définies par un diamètre équivalent, d_{eq} . Les surfaces des précipités mesurées sur les clichés MET, S , sont ramenées à la surface d'un disque de diamètre d_{eq} , quelle que soit leur forme, avec :

$$d_{\text{eq}} = 2 \cdot \sqrt{\frac{S}{\pi}} \quad (2.2)$$

On estime que les tailles sont mesurées avec une incertitude de 0,5 nm. Les zones typiques observées par MET ont une épaisseur de 100 ± 30 nm. En supposant que 95% des précipités nanométriques soient détectés, l'erreur sur les mesures de densité est de $\Delta\rho = 0,3$.

La structure cristalline des renforts est étudiée par contraste de phase en MET haute résolution (MET-HR). L'image de structure formée est alors liée à l'interférence entre le faisceau transmis et un ensemble de faisceaux diffractés. La relation entre la structure atomique de l'échantillon et son image MET-HR est complexe et nécessite souvent la simulation des figures d'interférence. Cependant, les images MET-HR sont ici simplement analysées via le logiciel *Digital Micrograph* par leur transformée de Fourier (FFT), s'apparentant à un cliché de diffraction. Les figures

obtenues (fréquences et angles) sont alors comparées aux structures cristallographiques possibles pour ces nano-renforts.

La structure des interfaces précipité/matrice est accessible à partir des relations d'orientation déterminées par MET-HR ou par des techniques de contraste de diffraction (franges de Moiré et contraste Ashby-Brown) détaillées dans les **parties 3.2.3.3** et **4.2.4.4**. En revanche, en dessous d'une taille de précipité de 3-4 nm environ, les images obtenues sont altérées par les défauts du microscope (aberrations et mise au point) et ne sont plus exploitables.

Etude de la chimie du matériau

Les spectroscopies d'émission X (EDS) et par perte d'énergie des électrons (EELS) permettent d'accéder à la chimie du matériau par interactions inélastiques entre le faisceau d'électrons et la matière.

- L'EDS est basée sur l'analyse des photons X émis par ionisation-déexcitation de la cible (raies caractéristiques sur le spectre). Les acquisitions sont effectuées par pointés en mode STEM sur les objets d'intérêt (sonde 1-4 nm).
- L'EELS tire partie des pertes d'énergie des électrons incidents par diffusion inélastique. La technique de filtrage des images est également utilisée. Cela permet d'obtenir des cartes de distribution élémentaires à partir d'un seuil d'ionisation donné. Les méthodes des trois fenêtres (« elemental map ») et des deux fenêtres (« jump ratio image ») sont utilisées (estimations du bruit de fond différentes) [115]. Si possible, les conditions d'analyse préconisées par A. Certain [116] seront préférées. Dans certain cas, les teneurs relatives sont également déterminées (**chapitre 4**). Le rapport des concentrations de deux éléments A et B est alors donné par :

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A(\alpha, \Delta E)\sigma_B(\alpha, \Delta E)}{I_B(\alpha, \Delta E)\sigma_A(\alpha, \Delta E)} \quad (2.3)$$

avec N_i la concentration de l'élément i dans la surface analysée, $I_i(\alpha, \Delta E)$ l'intensité du seuil caractéristique, σ_i la section efficace inélastique de l'élément i , α l'angle de collection et ΔE la fenêtre d'intégration. Par ailleurs, le rapport des intensités des pertes plasmon I_p (excitations du gaz d'électrons) et du pic élastique I_e (électrons qui n'ont pas perdu d'énergie) fournit une mesure de l'épaisseur, t , de la lame par :

$$\frac{t}{\lambda_p} = \ln\left(\frac{I_p}{I_e}\right) \quad (2.4)$$

avec λ_p le libre parcours moyen d'excitation du plasmon.

2.2.2.3. Sonde Atomique Tomographique

Des caractérisations par sonde atomique tomographique ont été réalisées par E. Marquis afin de déterminer la composition chimique des nano-renforts. L'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ a été analysé avant et après irradiation sur une sonde CAMECA LEAP 4000Hr (université du Michigan) et l'ODS Fe18Cr-MgO non irradié sur une sonde CAMECA LEAP 3000HR (université d'Oxford). Une rapide description des principes de l'analyse SAT, des techniques de préparation des échantillons ainsi que des méthodes de traitement des données est proposée ici. Si besoin, plus de détails sont disponibles dans les références [117,118].

Principes

L'analyse SAT repose sur l'évaporation des atomes par effet de champ (**Figure 2.4**). Un potentiel électrique continu est appliqué à la surface de la pointe de SAT refroidie à une température de quelques dizaines de degrés Kelvin. Le très faible rayon de courbure (≤ 50 nm) et le fort potentiel électrique (5-20 kV) induisent un champ électrique intense à la surface de la pointe. Par impulsions laser de très courtes durées (ps), le champ électrique devient juste supérieur au champ d'évaporation et les atomes positionnés à l'extrême surface de la pointe s'évaporent. Sous l'effet du champ électrique dans la chambre, les ions atomiques/moléculaires sont alors projetés vers un détecteur sensible à la position et au temps (**Figure 2.4**).

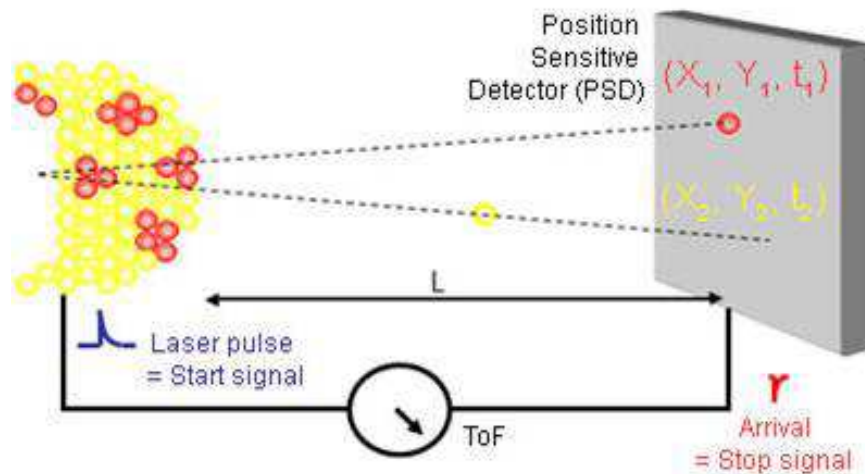


Figure 2.4 – Schéma de principe de la sonde atomique tomographique (image : Cameca)

Deux mesures sont alors obtenues :

- La mesure du temps de vol, t_v (temps écoulé entre l'application de l'impulsion et l'arrivée de l'ion sur le détecteur). Par spectrométrie de masse à temps de vol, celle-ci permet d'accéder au rapport masse sur charge (m/n) et donc à la nature chimique de l'ion évaporé suivant :

$$\frac{m}{n} = 2.eV \cdot \frac{t_v^2}{L_v^2} \quad (2.5)$$

avec L_v la longueur de vol (distance échantillon-détecteur).

- La position de l'impact sur le détecteur, qui permet de déterminer, par projection inverse, la position qu'occupaient les atomes à la surface de la pointe.

Ainsi, par accumulation de couches successives (analyse en profondeur de l'échantillon), il est possible de reconstruire en 3D le volume analysé.

Les sondes CAMECA LEAP sont ici utilisées en mode laser avec une fréquence de répétition de 250-200 kHz. Les pointes sont maintenues à une température de 35-45K et des impulsions laser d'énergie 50-80 pJ sont envoyées pour une évaporation de 0,005 ion/impulsion.

Préparation des échantillons

Les pointes sont préparées par faisceau d'ions focalisé, au moyen d'un FIB FEI Nova selon la méthode de Lift-out [119]. Des échantillons sont prélevés dans l'épaisseur des lames MET puis déposés sur une pré-pointe à l'aide d'un micromanipulateur. Les pointes sont ensuite mises sous forme conique (rayon de courbure ≤ 50 nm) par usinage annulaire aux ions gallium. Dans le cas de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ irradié (**Figure 2.5**), les pointes sont prélevées de la même façon à partir de la face irradiée préalablement repérée et protégée de platine (en jaune **Figure 2.5.a**). Cette méthode permet ainsi d'observer les 100-150 premiers nanomètres de matière irradiée (**Figure 2.5.b**).

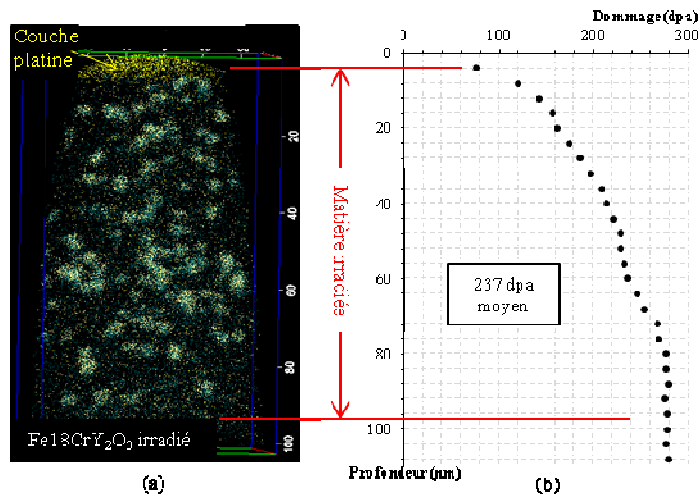


Figure 2.5 – Exemple d'une pointe SAT prélevée dans la lame mince d'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ irradiée à 219 dpa (a) reconstruction 3D (b) profil de dommage associé à la zone analysée

Traitement des données

Les amas de solutés (*i.e.* les renforts) sont identifiés par le logiciel IVAS de Cameca suivant la méthode « Maximum Separation of solute Atoms » [120], illustrée en partie **Figure 2.6**. Cette méthode est basée sur le fait que les atomes de solutés sont en moyenne plus proches les uns des

autres au sein d'un amas que dans la matrice et donc sur la définition du d_{\max} (distance maximum qui sépare deux atomes de soluté dans un amas). Pour les solutés dont la distribution varie par rapport à une distribution théorique purement aléatoire, l'algorithme identifie alors les atomes de solutés contenus dans un rayon d_{\max} (**Figure 2.6** : les solutés bleu et rouge « pleins » appartiennent à un amas, contrairement aux solutés bleu et rouges « vides »). Afin d'exclure les amas aléatoires, seul les ensembles contenant un nombre de solutés supérieur à N_{\min} sont retenus. Un algorithme d'érosion est enfin introduit afin de supprimer les couches atomiques en périphérie de l'amas (*i.e* à une distance d_{er} de la surface) correspondant à la matrice.

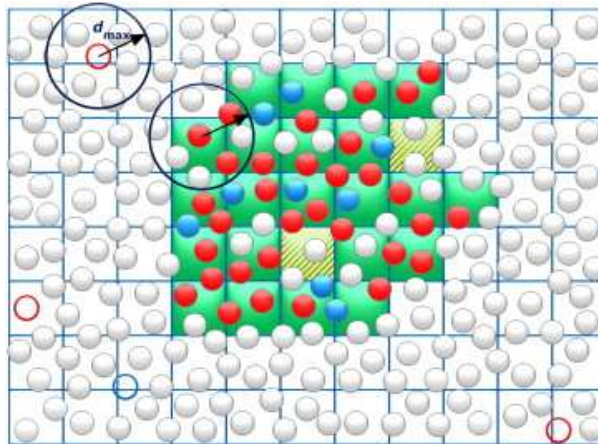


Figure 2.6 – Schéma de principe de la détection d'amas de solutés par la méthode MSA, d'après [121]

Les paramètres d_{\max} , N_{\min} et d_{er} sont définis selon la méthode décrite dans [120], par comparaison avec des distributions théoriques purement aléatoires (détermination des atomes de solutés et de N_{\min}) et grâce aux fonctions de distribution de paires (d_{\max} et d_{er}). Signifions que les ions (Y, YO, TiO et CrO) sont utilisés pour l'analyse de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃, avec $d_{\max} = 0,75\text{-}0,80$ nm, $N_{\min} = 10\text{-}15$ at. et $d_{\text{er}} = 0,40\text{-}0,45$ nm selon les conditions d'analyse et la forme de la pointe. Une fois les amas identifiés, la composition est mesurée dans un volume placé au cœur et n'incluant pas les interfaces, puis moyennée sur l'ensemble des amas. L'erreur sur la composition est prise comme la déviation standard des mesures (variation de précipité à précipité). La composition de la matrice est également déterminée. Celle-ci est obtenue en excluant les amas identifiés (les volumes éliminés sont volontairement surévalués afin de limiter la contribution des interfaces).

Il faut cependant noter que certains artefacts pourraient être induits lors de l'analyse des oxydes de très petite taille. Les champs d'évaporation des oxydes étant inférieurs à ceux de la matrice, il existe notamment un effet de loupe inhérent à la physique de l'évaporation par effet de champ [57,122] (voir **Figure 2.7**). Le rayon de courbure plus élevé au niveau de l'oxyde peut induire une convergence des trajectoires ioniques, et par conséquent, une diminution des dimensions apparentes de la particule dans le plan perpendiculaire à la direction d'analyse. De plus, lorsque les

aberrations de trajectoire sont importantes, les trajectoires des ions peuvent se recouvrir et les atomes issus de la matrice à proximité de la particule peuvent se retrouver dans cette particule sur la reconstruction, introduisant ainsi un biais dans la mesure de la composition chimique des petits précipités.

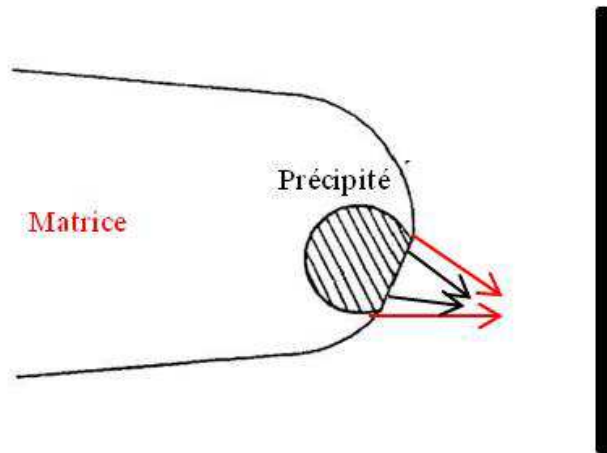


Figure 2.7 – Schéma de principe des possibles aberrations de trajectoire si le champ d'évaporation de l'oxyde est inférieur à celui de la matrice

Chapitre 3. Stabilité des nano-renforts Y-Ti-O sous irradiation aux ions à 500°C

| | | |
|----------|---|-----|
| 3.1. | Introduction du chapitre..... | 44 |
| 3.2. | Le matériau ODS de référence Fe18Cr-Y ₂ O ₃ à l'état non irradié..... | 44 |
| 3.2.1. | Méthode d'élaboration | 44 |
| 3.2.2. | Microstructure générale..... | 45 |
| 3.2.3. | Etude de la population de nano-renforts | 49 |
| 3.2.3.1. | Présentation générale de la dispersion | 49 |
| 3.2.3.2. | Etude de la composition chimique des nano-renforts..... | 52 |
| 3.2.3.3. | Structure cristallographique des nano-renforts et structure des interfaces oxydes/matrice..... | 56 |
| 3.3. | Comportement des nano-oxydes sous irradiation aux ions à 500°C | 66 |
| 3.3.1. | Etude <i>in-situ</i> à 500°C..... | 66 |
| 3.3.1.1. | Conditions d'irradiation..... | 66 |
| 3.3.1.2. | Résultats expérimentaux | 68 |
| 3.3.2. | Etude <i>ex-situ</i> à 500°C | 72 |
| 3.3.2.1. | Conditions d'irradiations | 72 |
| 3.3.2.2. | Résultats expérimentaux | 73 |
| 3.3.3. | Caractérisation fine de la dispersion de nano-oxydes à 219 dpa | 79 |
| 3.3.3.1. | Etude générale de la distribution de nano-renforts | 79 |
| 3.3.3.2. | Etude de la composition chimique des nano-renforts..... | 81 |
| 3.3.3.3. | Structure cristallographique des nano-oxydes et structure des interfaces oxydes/matrice..... | 84 |
| 3.4. | Interprétation des modifications observées sous irradiation à 500°C | 88 |
| 3.4.1. | Modification de la distribution en taille..... | 89 |
| 3.4.2. | Modification de la composition chimique des nano-renforts | 90 |
| 3.4.3. | Evolution de la morphologie, des interfaces et de la structure cristalline des nano-renforts | 91 |
| 3.4.4. | Comparaison des effets de l'irradiation et d'un recuit thermique à très haute température..... | 93 |
| 3.5. | Application du modèle de Heinig-Strobel à l'ODS Fe18Cr-Y ₂ O ₃ sous irradiation | 95 |
| 3.5.1. | Le mûrissement d'Ostwald hors irradiation..... | 96 |
| 3.5.2. | Présentation du modèle de Heinig-Strobel | 97 |
| 3.5.3. | Application du modèle de Heinig-Strobel au système Fe18Cr-Y ₂ O ₃ | 99 |
| 3.5.3.1. | Détermination des paramètres du modèle | 99 |
| 3.5.3.2. | Comportement des nano-renforts sous irradiation à 500°C..... | 104 |
| 3.6. | Conclusions du chapitre..... | 107 |

3.1. Introduction du chapitre

L'objectif est d'étudier le comportement des nano-renforts Y-Ti-O sous irradiation aux ions à très forte dose et à la température de référence de 500°C. Afin d'identifier et comprendre les modifications induites par l'irradiation, il est nécessaire de bien connaître le matériau à l'état non irradié. Une fois la dispersion de nano-renforts finement caractérisée par MET et par SAT (**partie 3.2**), le matériau est irradié suivant les méthodes *in-situ* et *ex-situ*. Les résultats de ces irradiations sont présentés **partie 3.3** puis discutés (**partie 3.4**) et enfin confrontés aux prédictions du modèle de Heinig-Strobel (**partie 3.5**).

3.2. Le matériau ODS de référence Fe18Cr-Y₂O₃ à l'état non irradié

Cette partie présente d'abord le matériau d'étude de façon générale (méthode d'élaboration, composition et microstructure). Les nano-renforts étant la spécificité de ces matériaux et la population d'intérêt pour cette étude, ils sont par la suite caractérisés en détail en termes de composition, de structure cristallographique et de structure d'interface.

3.2.1. Méthode d'élaboration

Le matériau de référence, renforcé par des oxydes Y-Ti-O, (code matière SRMA F20) a été élaboré à partir de poudres pré-alliées préparées par atomisation par la société Aubert et Duval. Cette poudre ferritique à 18% de chrome a été cobroyée par Plansee dans un attriteur en acier doux pendant environ 10 heures, avec 0,5% en masse d'oxyde d'yttrium Y₂O₃ (oxydes cubiques à maille centrée cI). La composition massique de la poudre obtenue après cobroyage est donnée dans le **Tableau 3.1** [123].

Tableau 3.1 - Composition massique de la poudre après cobroyage mécanique (déterminée par Plansee)

| Fe | Cr | W | Ti | Mn | Si | Ni | C | N | O | Y ₂ O ₃ |
|------|-------|------|------|------|-----|------|-------|------|------|-------------------------------|
| Bal. | 18,05 | 0,95 | 0,26 | 0,31 | 0,3 | 0,19 | 0,027 | 0,02 | 0,11 | 0,56 |

La poudre cobroyée a été consolidée au LTMEx (CEA/DEN/SRMA) par filage à chaud à 1100°C puis laminée à chaud à 650°C jusqu'à une déformation de 20%, pour finir par un recuit à 1050°C pendant une heure. A l'état consolidé, le matériau se présente sous forme de larget. L'analyse chimique du matériau à l'état consolidé a été effectuée au SCCME/LECNA. Les compositions massiques en éléments principaux et en impuretés sont respectivement fournies dans le **Tableau 3.2** et le **Tableau 3.3** (d'après [124]).

Tableau 3.2 - Composition massique en éléments principaux du matériau consolidé

| Fe | Cr | W | Ti | Mn | Si | Ni | Y |
|------|-------|------|------|------|------|------|------|
| 78,3 | 17,45 | 0,95 | 0,31 | 0,27 | 0,27 | 0,18 | 0,42 |

Tableau 3.3 - Composition massique (en microgrammes par gramme) des impuretés pour le matériau consolidé

| Mo | V | Co | Cu | P | C | N | O |
|----|----|----|----|----|-----|----|------|
| 25 | 95 | 15 | 75 | 42 | 450 | 28 | 1250 |

Les teneurs en éléments principaux (Cr, W, Ti, Mn, Si et Ni) déterminées après consolidation sont globalement en accord avec celles obtenues sur les poudres après cobroyage, de même pour C, N et O. La teneur en yttrium obtenue après consolidation est de 0,42%, soit une teneur équivalente en Y_2O_3 de 0,53%, en accord avec les mélanges de poudre initiaux et avec la composition de la poudre cobroyée.

3.2.2. Microstructure générale

Dans ses travaux de thèse, Ratti [124] a montré que ce matériau présente une anisotropie morphologique avec des grains allongés selon la direction de filage (sens longitudinal) mais d'aspect équiaxe dans le sens transverse (*i.e.* selon la section du larget). Les analyses par diffraction des Rayons X mettent également en évidence une texture cristallographique prononcée dans la direction longitudinale. Ces textures morphologique et cristallographique sont liées à la consolidation par filage à chaud du matériau.

Pour des raisons pratiques de préparation de lames minces, les échantillons de cette étude sont prélevés dans le plan du larget qui coïncide avec le plan de laminage. La micrographie de la **Figure 3.1.a** présente la microstructure générale de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃. En accord avec les précédentes observations [123,124], on remarque que la morphologie des grains n'est pas équiaxe. Les grains semblent en effet allongés selon une direction, vraisemblablement celle du laminage, indiquée par une flèche sur la **Figure 3.1.a**. La comparaison des images obtenues à trois angles de tilt principal différents ($\alpha = 0 ; 3,1$ et $6,3^\circ$, angle de tilt secondaire β nul à chaque fois) indique cependant que d'autres joints de grains, non visibles sur cette image, existent. L'image de la **Figure 3.1.b** obtenue par le logiciel *Visilog* montre les grains identifiés par les trois angles de tilt. L'anisotropie de morphologie semble en réalité moins prononcée qu'il n'y paraît. La taille moyenne des grains est déterminée d'après les micrographies MET. Elle est exprimée en d_{eq} , avec d_{eq} le diamètre du disque de même surface que le grain considéré. D'après les mesures sur une centaine de grains, on trouve $d_{eq} = 515 \pm 5$ nm. La longueur moyenne des grains, suivant la direction de laminage, est de 795 ± 5 nm pour une largeur de 440 ± 5 nm.

La micrographie MET de la **Figure 3.2**, obtenue à plus fort grandissement montre que des dislocations sont présentes dans le matériau. D'après les clichés de microscopie, on estime que la densité de dislocation est comprise entre 10^{14} et 10^{15} m^{-2} . Cette densité importante est liée aux déformations plastiques imposées lors de la consolidation, qui ne sont pas complètement restaurées lors du traitement thermique à 1050°C .

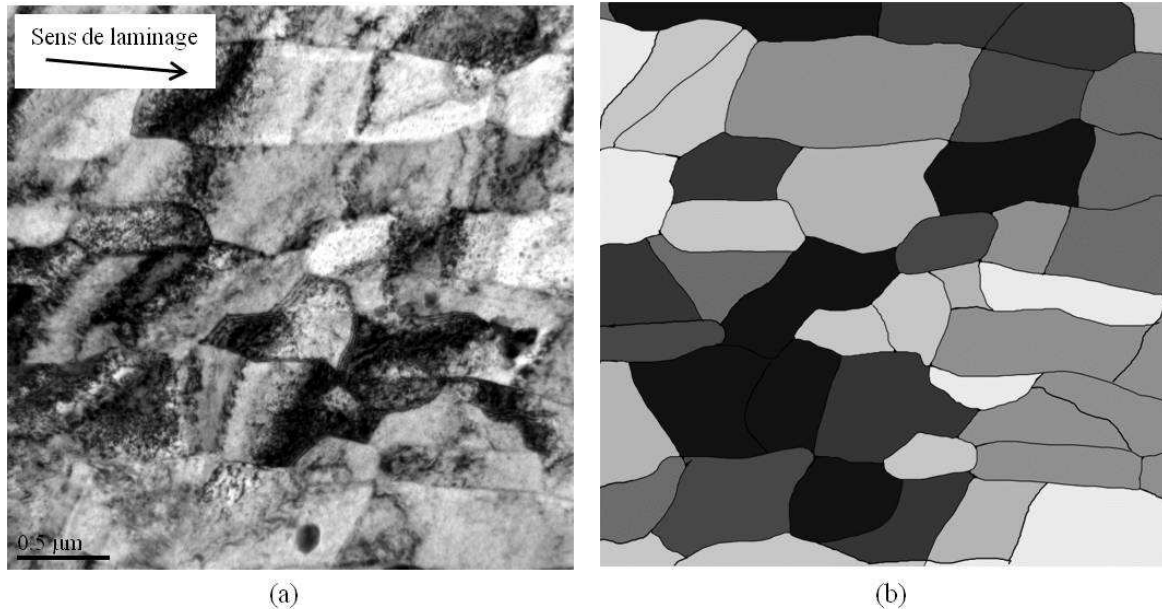


Figure 3.1 – Microstructure générale de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ (a) micrographie MET à faible grandissement avec $\alpha = 6,3^\circ$ et $\beta = 0^\circ$ (b) identification et mesure des tailles de grains d'après (a)

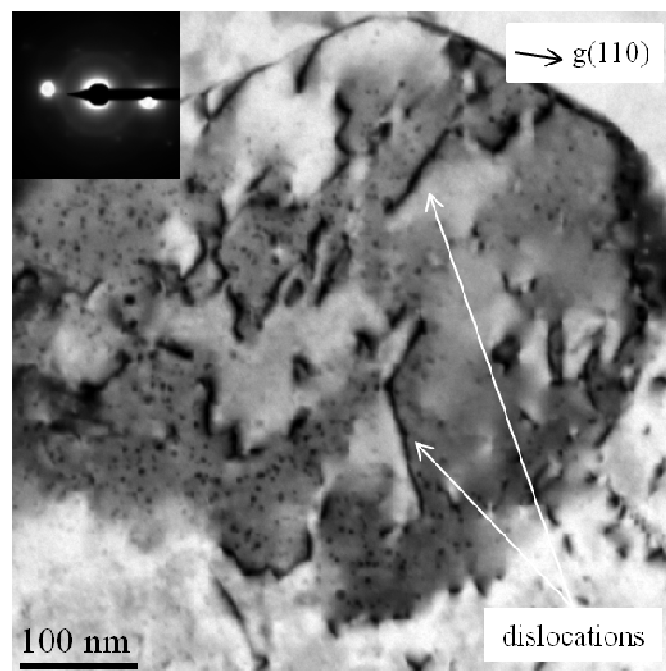


Figure 3.2 – Mise en évidence des dislocations présentes dans le matériau Fe18Cr-Y₂O₃

Des analyses par diffraction des rayons X (synchrotron Soleil) sont réalisées afin d'identifier l'ensemble des phases secondaires dispersées dans le matériau [125]. Le diffractogramme brut obtenu sur le domaine angulaire $2\theta \approx [3^\circ; 33^\circ]$ est donné **Figure 3.3**. Les raies (110) et (200) associées à la matrice ferritique α -Fe de structure cubique centrée sont clairement identifiables aux angles de Bragg respectifs $2\theta = 20,7^\circ$ et $29,5^\circ$. Bien que la matrice contribue largement au signal, des raies de diffraction de plus faible intensité sont également détectées (*cf.* les encadrés rouges de la **Figure 3.3.a**). Les spectres des **Figure 3.3.b** et **Figure 3.3.c** détaillent respectivement les domaines angulaires $2\theta = [12,7^\circ; 20,7^\circ]$ et $2\theta = [21,8^\circ; 26,8^\circ]$. Les indexations montrent que plusieurs familles de précipités coexistent dans le matériau : des carbures de type $M_{23}C_6$ ($M=Cr, Fe, W$), des oxydes de titane TiO_2 (structure Brookite orthorhombique) et des oxydes d'yttrium Y_2O_3 . Pour ces oxydes d'yttrium, les structures cF (cubique à faces centrées de paramètre de maille $a_{cF}^{Y_2O_3} = 5,30 \text{ \AA}$) et cI (groupe d'espace cubique centré, $a_{cI}^{Y_2O_3} = 10,63 \text{ \AA}$) seraient identifiées. Il est cependant difficile de confirmer la présence d' Y_2O_3 -cF à cause de la convolution forte avec les raies associées au carbure $M_{23}C_6$ ³. En revanche, les raies de diffraction aux angles de Bragg $2\theta = 20,2^\circ$ et $25,7^\circ$ confirment bien la présence de la phase Y_2O_3 -cI. Par ailleurs, une raie étalée et de très faible intensité est également détectée à $14,4^\circ$. Elle pourrait être associée à la famille de plans (222) de la structure $Y_2Ti_2O_7$ (groupe d'espace Fd-3m avec $a_{Y_2Ti_2O_7} = 10,1 \text{ \AA}$). L'identification de certaines raies de diffraction (notées d'un point d'interrogation sur la **Figure 3.3.b**) est incertaine et nécessite des affinements supplémentaires. Le diffractogramme expérimental est simulé par la méthode « Full Pattern Matching » (programme *Fullprof*). Les paramètres de maille obtenus ainsi que les facteurs de qualités de l'affinement (Bragg-RF, RF, χ^2 et GoF) sont donnés dans le **Tableau 3.4**. Les facteurs obtenus indiquent que l'affinement est de bonne qualité. L'incertitude sur le paramètre de maille de la phase $Y_2Ti_2O_7$ semble élevée, comparée aux autres données. Cela s'explique par le fait qu'une seule raie de diffraction de faible intensité est disponible pour procéder à l'affinement.

La présence de $(Cr,W)_{23}C_6$, TiO_2 et Y_2O_3 (cI, cF) a été confirmée par microsonde de Castaing [124], microspectrométrie Raman ou microscopie électronique en transmission et également mise en évidence dans la littérature dans le cas de matériaux ODS comparables [50,54,76,49,64]. En revanche, ces phases secondaires « facilement » détectables par DRX présentent des tailles importantes (de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres) et sont dispersés en faible densité dans le matériau. Ces précipités ne constituent pas la population de nano-renforts sur laquelle porte ce travail de thèse et présentent donc un faible intérêt dans le cadre de cette étude.

³ Notons par ailleurs que l'intensité et la largeur des raies indiqueraient plutôt qu'il s'agisse du carbure.

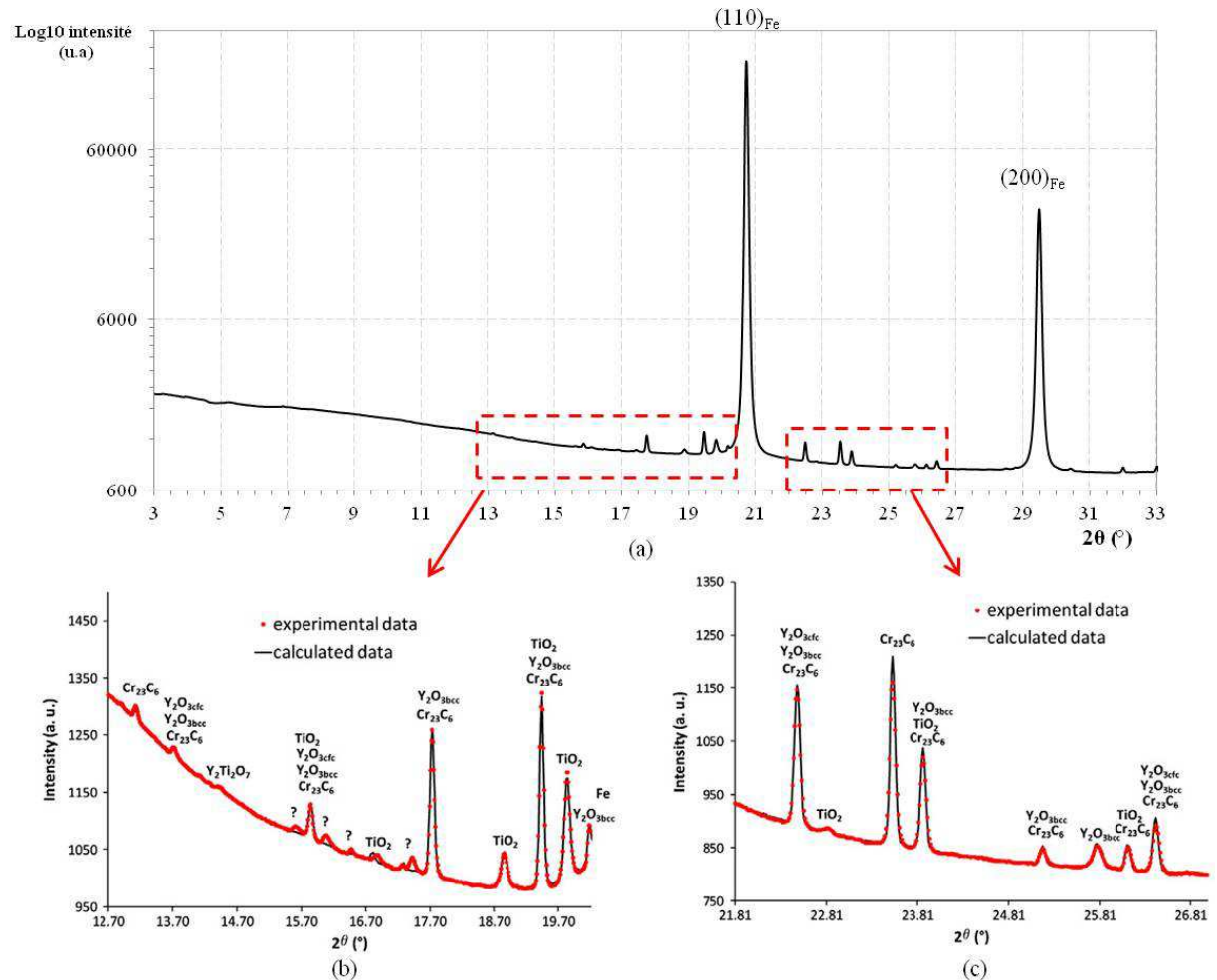


Figure 3.3 – diffractogrammes des rayons X obtenus sur le matériau Fe18Cr-Y₂O₃ (a) données brutes montrant les raies de diffraction associées à la matrice (b) et (c) raies de diffraction associées aux phases secondaires observées respectivement sur les domaines angulaires [12,7°; 20,7°] et [21,8°; 26,8°]

Tableau 3.4 - Paramètres d'affinement Rietveld obtenus par le logiciel Fullprof sur le diffractogramme de la Figure 3.3.a associé à l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃

| Phase | groupe d'espace | paramètre de maille (Å) | Bragg-RF | RF | χ^2 | GoF |
|---|-----------------|---|----------|--------|----------|------|
| Fe-Cr | Im3m | 2,88 (±0,02) | 0,0003 | 0,0001 | 21,20 | 4,60 |
| Cr ₂₃ C ₆ | Fm-3m | 10,6143 (±0,0006) | 0,2350 | 0,2230 | | |
| Y ₂ O ₃ cI | Ia-3 | 10,629 (±0,002) | 0,6030 | 0,5340 | | |
| Y ₂ O ₃ cF | Fm-3m | 5,298 (±0,004) | 1,67 | 0,255 | 0,02 | 0,12 |
| Y ₂ Ti ₂ O ₇ | Fd-3m | 10,1 (±0,1) | 0,1340 | 0,0302 | | |
| TiO ₂ | Pbnm | a = 4,903 (±0,004) b = 9,460 (±0,005) c = 2,962 (0,002) | 0,4350 | 0,4690 | | |

3.2.3. Etude de la population de nano-renforts

Dans ce document seront qualifiées de « nano-renforts » toutes les particules de taille inférieure à 15 nanomètres (critère arbitraire).

3.2.3.1. Présentation générale de la dispersion

Les micrographies MET de la **Figure 3.4.a** présentent une vue générale de la dispersion de nano-renforts dans le matériau ODS Fe18Cr-Y₂O₃. Les précipités sont dispersés en forte densité au sein du grain.

Les analyses MET à plus fort grandissement (**Figure 3.4.b** et **Figure 3.4.c**) montrent que la morphologie des précipités varie selon leur taille. Pour les plus petites tailles ($d = 1-2$ nm), la morphologie semble s'apparenter à une sphère (**Figure 3.4.b**). Il est cependant difficile de le déterminer avec précision compte tenu des très faibles tailles. Au-delà d'un rayon de l'ordre de 2-3 nm, le précipité adopte une morphologie cubique, tel qu'illustré **Figure 3.4.c**. La majorité des particules présentent par ailleurs une orientation similaire, avec les arêtes des cubes suivant les plans $\{100\}_{\text{Fe}}$.

On rappelle que les tailles sont exprimées en diamètre équivalent, d_{eq} (les surfaces mesurées sur les clichés MET sont ramenées à la surface d'un disque de diamètre d_{eq} , quelle que soit la forme des précipités). Les mesures sur 1400 nano-précipités donnent l'histogramme de distribution en taille présenté **Figure 3.4.d**. La taille des nano-précipités s'étend de quelques nanomètres à une dizaine de nanomètres pour une densité estimée à $(2,3 \pm 0,7) \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ et une taille moyenne de $3,0 \pm 0,5$ nm. La majorité des précipités ont une taille comprise entre 1,5 et 2,0 nm et une morphologie à priori sphérique.

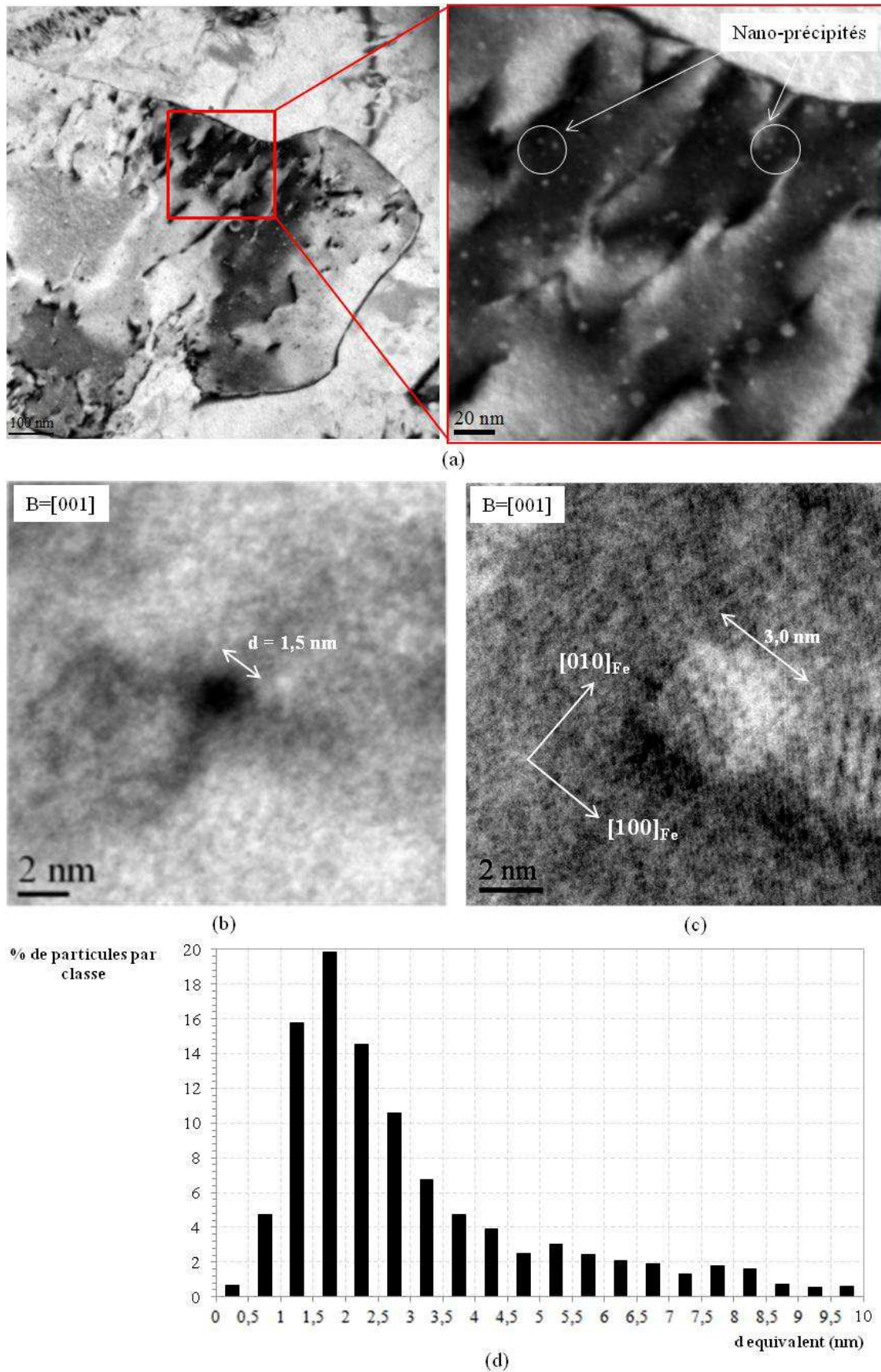


Figure 3.4 – Etude MET de la dispersion de nano-précipités (a) micrographies générales (b) précipité sphérique de 1,5 nm (c) précipité cubique de 3,0 nm (d) distribution en taille des nano-renforts

La distribution de nano-précipités n'est cependant pas homogène au sein du matériau (**Figure 3.5**). Pour illustration, les **Figure 3.5.a** et **Figure 3.5.b** montrent des images EFTEM obtenues au seuil $M_{2,3}$ du fer (54 eV) pour deux régions d'épaisseur comparable⁴. Dans le cas de la **Figure 3.5.a** sont surtout présents des nano-renforts de taille [6-15 nm] et très peu de taille inférieure à 6 nm, alors que sur la **Figure 3.5.b** ne sont observés que des nano-précipités de taille [2-4 nm]. De même, les **Figure 3.5.c** et **Figure 3.5.d** présentent les reconstructions SAT obtenues dans différentes zones du matériau. Les dispersions de nano-précipités sont très variables d'une pointe à l'autre. Alors que la pointe de la **Figure 3.5.c** est presque exempte de nano-renforts, celle de la **Figure 3.5.d** présente une très forte densité de précipités nanométriques (2-3 nm).

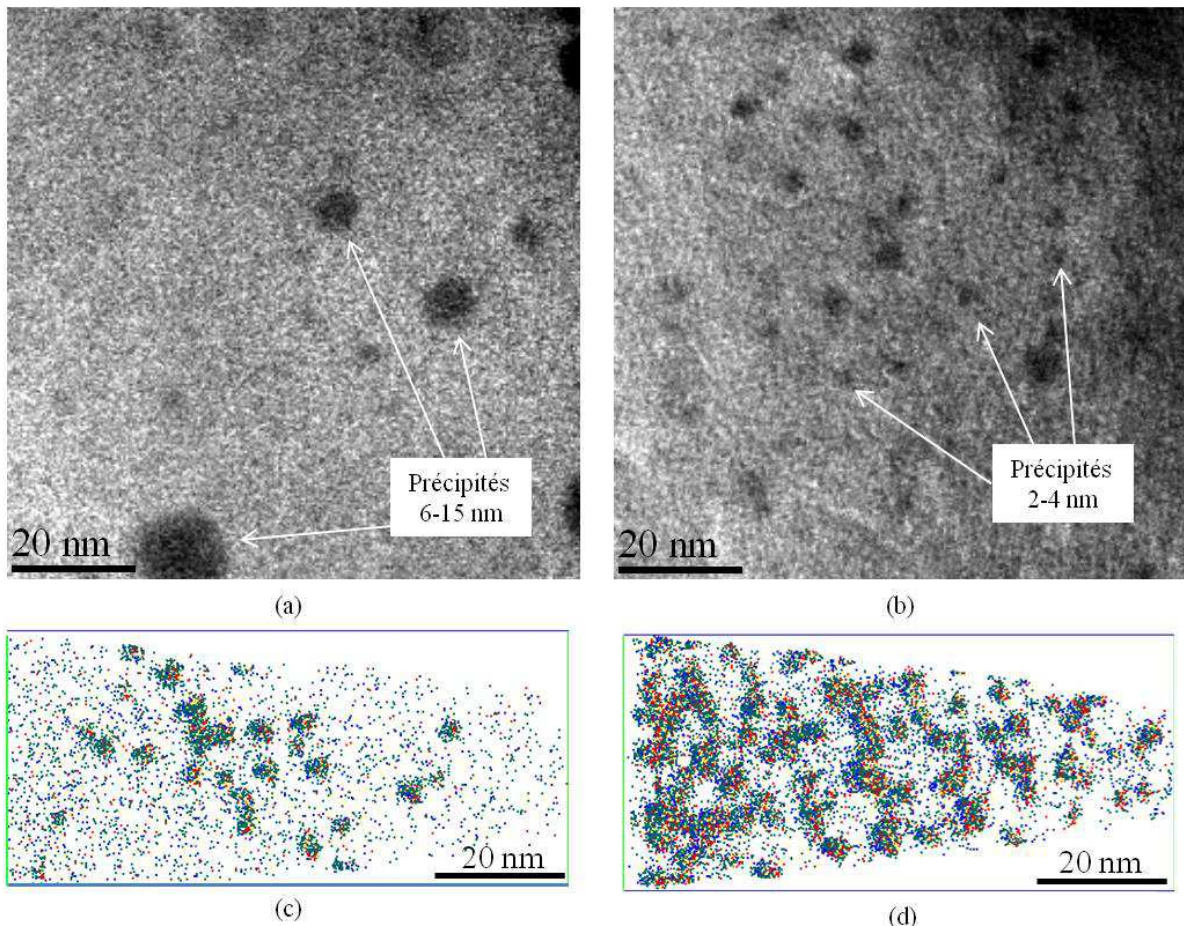


Figure 3.5 – Mise en évidence de l'hétérogénéité de la précipitation dans l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ (a) et (b) par EFTEM au seuil $M_{2,3}$ du fer (méthode des 2 fenêtres) (c) et (d) par SAT

⁴ On rappelle que le niveau de gris des images est associé à la teneur en fer, plus une région est claire, plus elle est riche en fer ; les précipités de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ apparaissent ainsi en noir sur les images (zones appauvries en fer)

3.2.3.2. Etude de la composition chimique des nano-renforts

Dans un premier temps, la composition des nano-renforts est étudiée qualitativement par MET sur répliques extractives.

La **Figure 3.6.a** présente les cartes EFTEM élémentaires obtenues aux seuils Ti-L_{2,3} et O-K. Les nano-précipités, identifiables sur l'image MET de gauche, coïncident avec des régions enrichies en titane et en oxygène (certaines particules sont cerclées pour illustration).

L'yttrium étant difficilement accessible par EFTEM, un spectre EELS est acquis sur cette zone. La **Figure 3.6.b** présente les spectres obtenus sur les gammes [275 ; 820 eV] et [1980 ; 2300 eV]. Ce signal confirme la présence d'oxygène et de titane. De plus, les fortes pertes d'énergie mettent en évidence les seuils d'ionisation à 2080 et 2155 eV associés respectivement aux transitions L₃ et L₂ de l'yttrium. Les particules nanométriques sont donc des oxydes mixtes d'yttrium et de titane. La présence de carbone, associé au film de la réplique, ainsi que celle du chrome et du fer est également révélée. Le signal en fer est cependant faible. Il est ainsi difficile de conclure quant à sa présence ou non dans les nano-particules (il pourrait s'agir de résidus de matrice liés à l'extraction). En revanche, le signal élevé en chrome semble indiquer que les nano-oxydes sont également enrichis en chrome ⁵.

Afin de confirmer ces données, des spectres EDS sont acquis sur une vingtaine de nano-précipités. La **Figure 3.6.c** illustre le spectre typique obtenu sur un nano-précipité de 6,0 nm. La présence des raies Ti-K_{α,β}, Y-K_{α,β} et Cr-K_{α,β} confirment qu'il s'agit de nano-particules d'Y-Ti-Cr-O. Le signal important en cuivre est associé aux grilles contenant les répliques et celui en silicium est sûrement lié à une contamination du film de carbone lors de la préparation.

⁵ La matrice contenant globalement 82% de fer et 18% de chrome, le signal en Cr serait 80% plus faible que celui en Fe s'il s'agissait exclusivement d'une contribution de la matrice

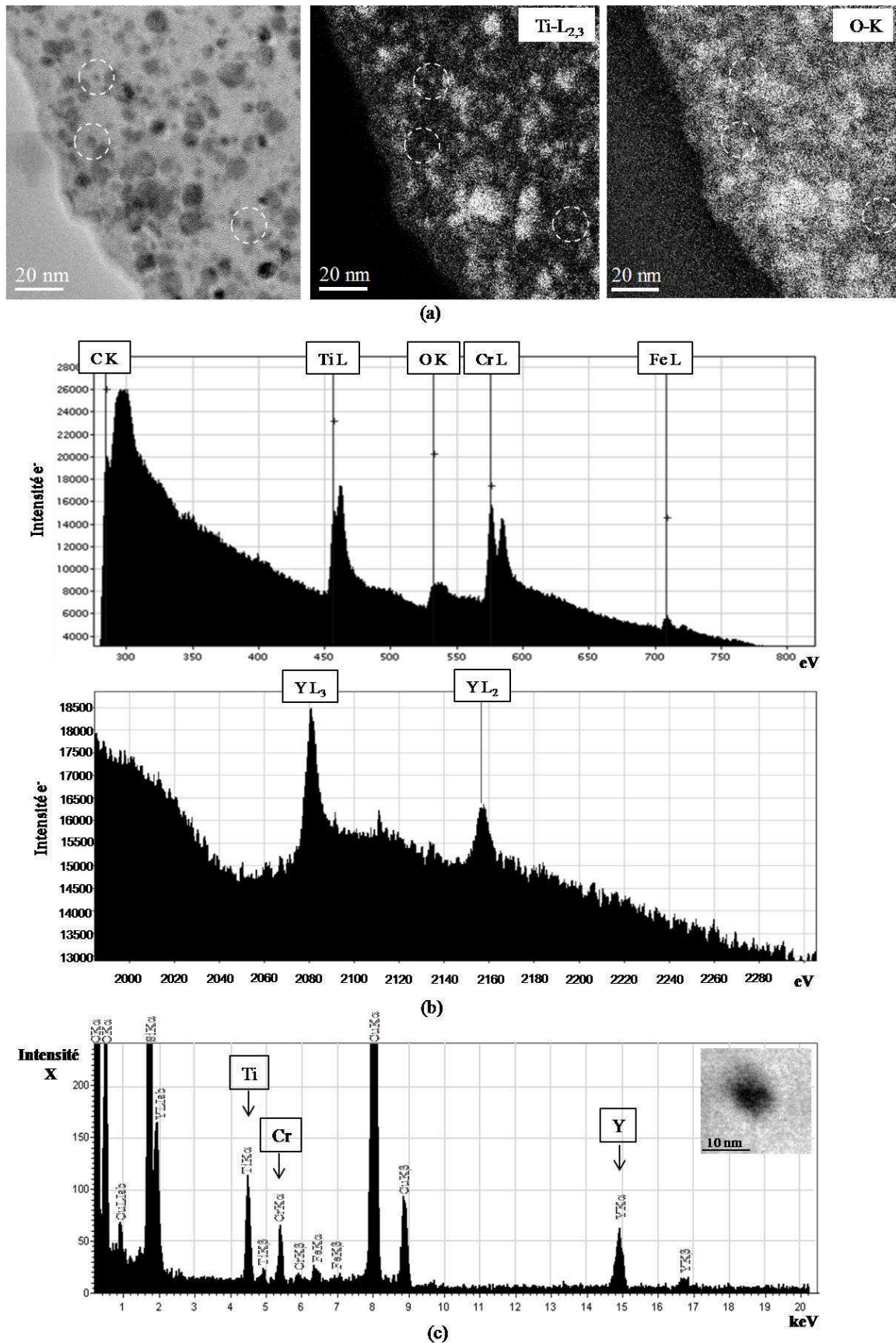


Figure 3.6 – Etude MET sur répliques extractives de la composition chimique des nano-précipités de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ (a) micrographie MET de la zone d'intérêt et cartes EFTEM en Ti et O associées (elemental maps) (b) spectre EELS sur la zone correspondantante (c) spectre EDS obtenu par pointé sur un nano-précipité de 6,0 nm

Compte-tenu de la faible taille des particules, les analyses EDS et EELS sont peu adaptées pour une étude quantitative. Des pointes de sonde atomique tomographique sont donc prélevées par MEB-FIB. Les reconstructions 3D en éléments majoritaires sont données **Figure 3.7**. Les images de la **Figure 3.7.a** montrent une distribution homogène en fer, chrome, tungstène, silicium et manganèse dans le matériau, alors que les reconstructions de la **Figure 3.7.b** mettent clairement en évidence la dispersion de nano-précipités. Conformément aux résultats MET, la SAT indique que ces nano-particules sont des oxydes d'yttrium, de titane et de chrome.

La composition atomique des précipités est déterminée pour 607 particules réparties dans cinq pointes SAT. La composition atomique moyenne obtenue est détaillée dans le **Tableau 3.5** (valeurs moyennes et déviations standards associés aux mesures). Outre le titane, l'yttrium, le chrome et l'oxygène, une teneur très élevée en fer est détectée (de l'ordre de 60%). Cette teneur anormalement élevée serait le signe d'un artefact de mesure par effet de focalisation (la matrice contribue alors très largement au signal, cf. **partie 2.2.2.3**).

Bien qu'il ne soit pas impossible que les clusters contiennent intrinsèquement un peu de fer, les données sont corrigées en considérant que la totalité du fer détecté provient de la matrice [57,63]. Les teneurs corrigées, x_i^{Corr} , sont alors obtenues d'après :

$$x_i^{\text{Corr}} = x_i - \left(\frac{x_{\text{Fe}} \cdot X_i'}{X_{\text{Fe}}'} \right) \quad (3.1)$$

avec x_i la teneur en élément i dans le nano-précipité et X_i' la teneur en élément i dans la matrice (cf. **Tableau 3.6**).

Les compositions obtenues après correction sont données dans le **Tableau 3.5.b**. Les rapports Y/Ti et (Y+Ti)/O sont respectivement de 0,6 et 5,5 et ne correspondent à aucun oxyde (Y,Ti,O) de stœchiométrie connue. De plus, des données SAT indiquent que le chrome contribue largement à la composition des oxydes (de l'ordre de 48%). Ces résultats sont globalement en accord avec les données de la littérature obtenues dans le cas d'autres nuances ODS (cf. **partie 1.3.1.2**)⁶.

D'après la composition de la matrice détaillée **Tableau 3.6**, la quantité d'yttrium et de titane détectée en solution solide dans la matrice est faible (respectivement 0,02 et 0,05 at.%) ; la majorité de l'yttrium et du titane introduit a précipité dans le matériau.

⁶ Signalons que les données de sonde sont très dépendantes des paramètres utilisés pour la détection des amas. Cet effet est détaillé dans l'**annexe A**. Les tendances restent cependant les mêmes. On note en revanche que la teneur en chrome est fortement diminuée en considérant une d_{max} inférieure, ce qui indiquerait une structure cœur-coquille de chrome pour ces nano-particules, conformément aux résultats de certains auteurs.

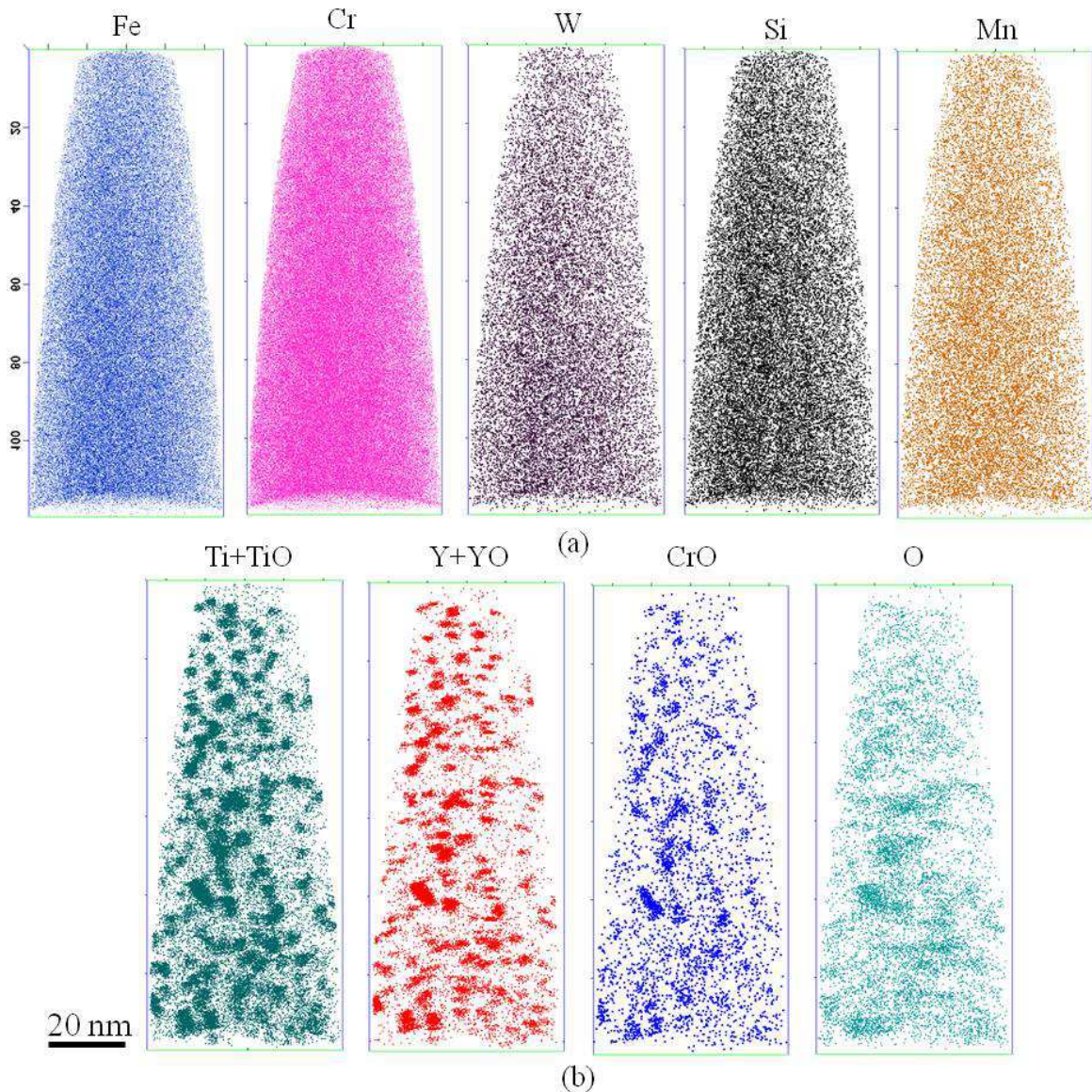


Figure 3.7 – Reconstruction SAT 3D en éléments majoritaires de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ (a) cartes en Fe, Cr, W, Si et Mn (b) mise en évidence des nano-précipités de Y-Ti-Cr-O

Tableau 3.5 - Composition atomique des nano-précipités déterminée par SAT sur 607 clusters

(a) données brutes

| Elément | Fe | Cr | Ti | Y | O | Si | W | Mn | C | Co | Al | Y/Ti | (Y+Ti)/O |
|----------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------------|-------------|
| %at. | 63,56 | 24,38 | 5,10 | 2,84 | 1,62 | 1,18 | 0,43 | 0,32 | 0,45 | 0,03 | 0,09 | 0,56 | 4,90 |
| σ | 4,28 | 3,06 | 1,31 | 0,93 | 0,75 | 0,40 | 0,25 | 0,20 | 0,35 | 0,07 | 0,11 | | |

(a) données corrigées

| Elément | Fe | Cr | Ti | Y | O | Si | W | Mn | C | Co | Al | Y/Ti | (Y+Ti)/O |
|----------|----|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|-------------|-------------|
| %at. | - | 47,95 | 24,73 | 13,86 | 7,03 | 2,65 | 1,15 | 0,47 | 1,64 | 0,06 | 0,41 | 0,56 | 5,49 |
| σ | - | 9,09 | 6,10 | 4,03 | 2,76 | 1,82 | 1,27 | 0,91 | 1,55 | 0,25 | 0,49 | | |

Tableau 3.6 – Composition atomique de la matrice déterminée par SAT sur 5 points

| Elément | Fe | Cr | Ti | Y | O | Si | W | Mn | C | Co | Al |
|----------|-------|-------|------|-------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| %at. | 80,33 | 17,93 | 0,05 | 0,022 | 0,17 | 0,80 | 0,23 | 0,29 | 0,14 | 0,014 | 0,001 |
| σ | 0,43 | 0,42 | 0,02 | 0,007 | 0,06 | 0,09 | 0,02 | 0,02 | 0,06 | 0,003 | 0,001 |

3.2.3.3. Structure cristallographique des nano-renforts et structure des interfaces oxydes/matrice

Structure des interfaces oxydes/matrice

La structure des nano-oxydes est étudiée par MET haute résolution sur répliques extractives. La technique étant difficilement applicable aux particules de très petite taille, seules les particules de taille supérieure à 4 nm sont analysées avec succès. La **Figure 3.8** illustre le cas d'un nano-oxyde de 4,5 nm de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ (**Figure 3.8.a**). La micrographie haute résolution et la transformée de Fourier associée sont présentées respectivement **Figure 3.8.b** et **Figure 3.8.c**. Les mesures des distances interreticulaires, d_i , et des angles entre les plans, α_{ii} , sont reportées dans le **Tableau 3.7**.

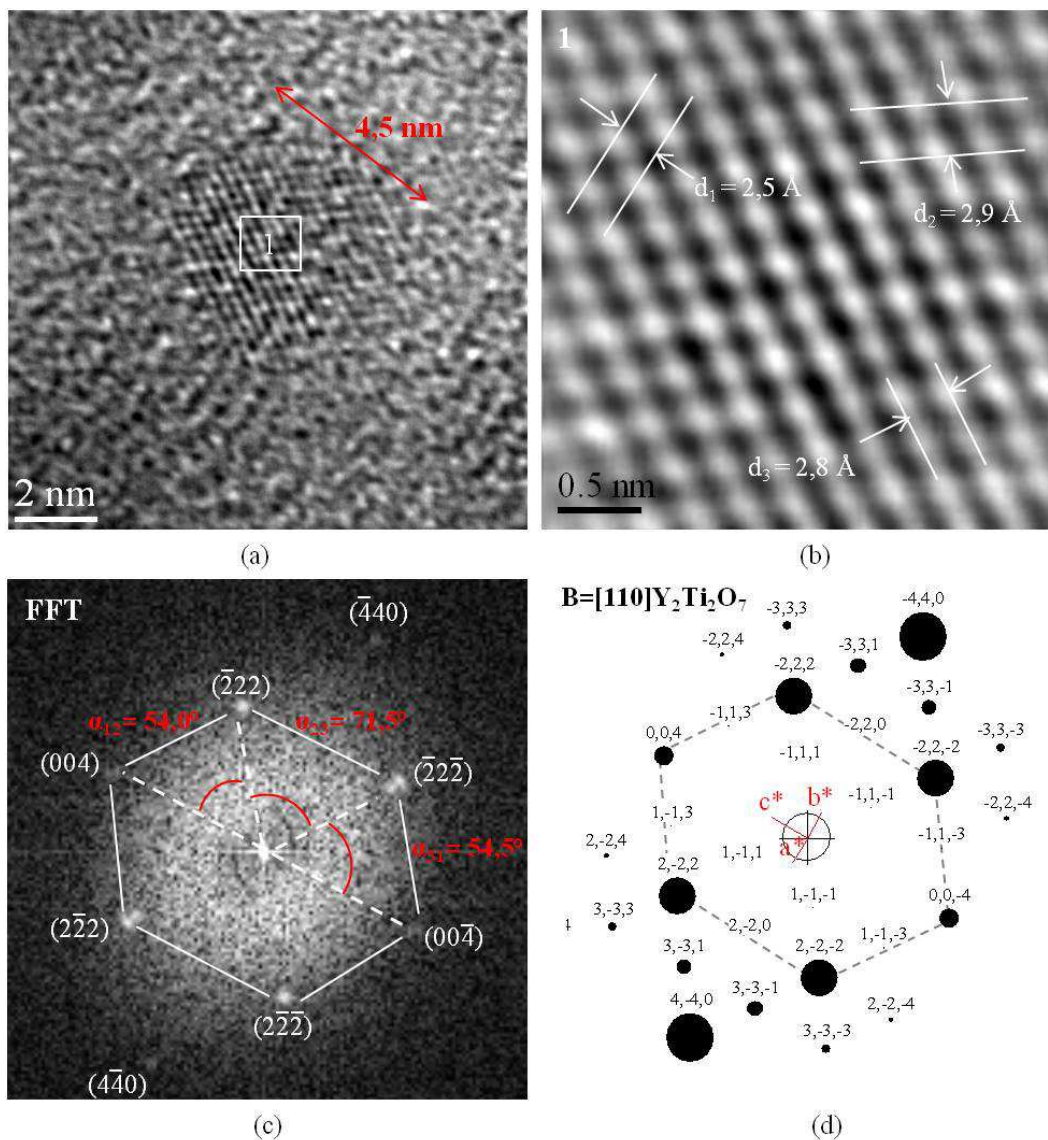
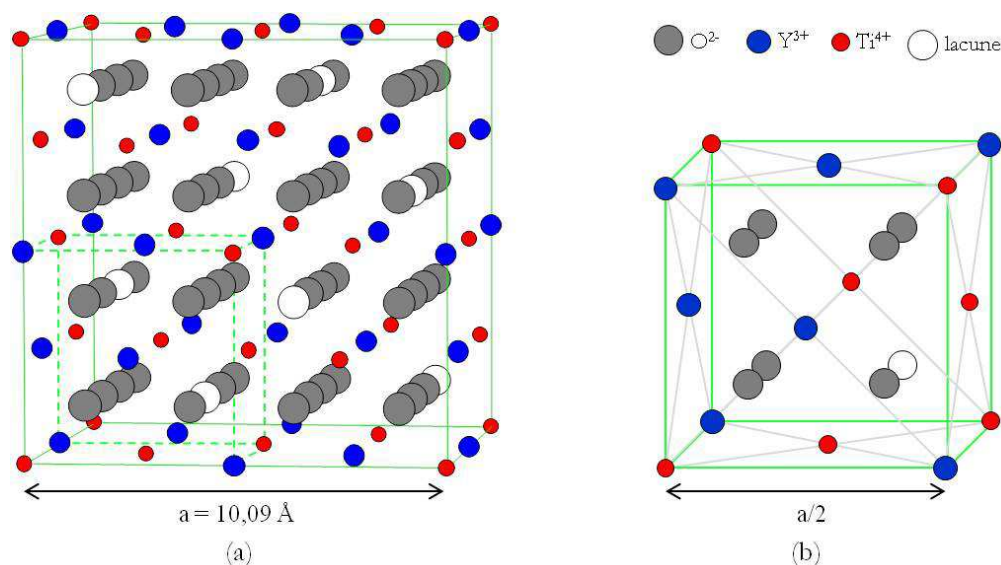


Figure 3.8 – Etude par METHR de la structure d'un nano-oxyde de 4,5 nm (a) vue générale (b) micrographie HR du nano-oxyde (c) FFT associée à l'image (d) cliché de diffraction simulé pour la structure Y₂Ti₂O₇ suivant B=[110] (CaRIne Crystallography)

Tableau 3.7 – Distances interréticulaires et angles entre les plans mesurés (FFT) et calculés pour une structure de type $Y_2Ti_2O_7$ suivant $[110]$. Les plans associés sont identifiés entre parenthèses

| $d(\text{Å})$ $\alpha(^{\circ})$ | d_1 | d_2 | d_3 | α_{12} | α_{23} | α_{31} |
|----------------------------------|------------|-------------|--------------|---------------|---------------|---------------|
| Mesures Figure 3.8 | 2,5 | 2,9 | 2,8 | 54,0 | 71,5 | 54,5 |
| Mesures Figure 3.10 | 2,4 | 2,8 | 2,8 | 55,5 | 69,1 | 55,4 |
| $Y_2Ti_2O_7$ | 2,52 (004) | 2,91 (-222) | 2,91 (-22-2) | 54,74 | 70,53 | 54,74 |

Les valeurs obtenues sont compatibles avec une structure de type pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$ observée suivant un axe de zone $[110]$. Pour comparaison, les valeurs théoriques sont données dans le **Tableau 3.7**. Afin de simuler la coupe de l'espace réciproque associée par *CaRIne Crystallography* (**Figure 3.8.d**) la structure $Y_2Ti_2O_7$ est générée. La structure pyrochlore $A_2B_2O_7$ est une structure cubique appartenant au groupe d'espace $Fd3m$ et de paramètre de maille $a = 10,09 \text{ \AA}$ (**Figure 3.9**). Elle dérive de la structure fluorine AX_2 par la présence de deux sites cationiques A et B et d'1/8 anion manquant. Les cations A (Y^{3+}) et B (Ti^{4+}) occupent respectivement les positions 16d (en notation de Wickoff) en $(1/2,1/2,1/2)$ et 16c en $(0,0,0)$. Les anions O^{2-} occupent les positions 48f en $(u,1/8,1/8)$ et 8b en $(3/8,3/8,3/8)$. Enfin, un troisième site est nécessaire dans le sous-réseau anionique afin de compléter l'arrangement. Ce site correspond à la lacune en position 8a en $(1/8,1/8,1/8)$ [126,127].

**Figure 3.9 – (a) Structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$ simulée par *CaRIne Crystallography*⁷ (b) 1/8 de la cellule unitaire**

Afin d'obtenir une statistique suffisante, une quinzaine de nano-oxydes de 4 à 15 nm de diamètre sont ainsi analysés par METHR. L'ensemble de ces nano-oxydes sont compatibles avec une structure de type pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$. Pour exemple, la **Figure 3.10** illustre le cas d'un oxyde d'une dizaine de nanomètres. De la même façon que précédemment, les mesures effectuées sur la

⁷ Afin de faciliter la représentation, on prend $u = 0,3750$. La structure correspond ainsi à une structure fluorine déficiente en O avec 1/8 anion manquant

FFT (**Figure 3.10.c**) associée à l'image HR (**Figure 3.10.b**) sont en accord avec une structure de type pyrochlore vue suivant $B = [110]$ (les mesures sont répertoriées dans le **Tableau 3.7**).

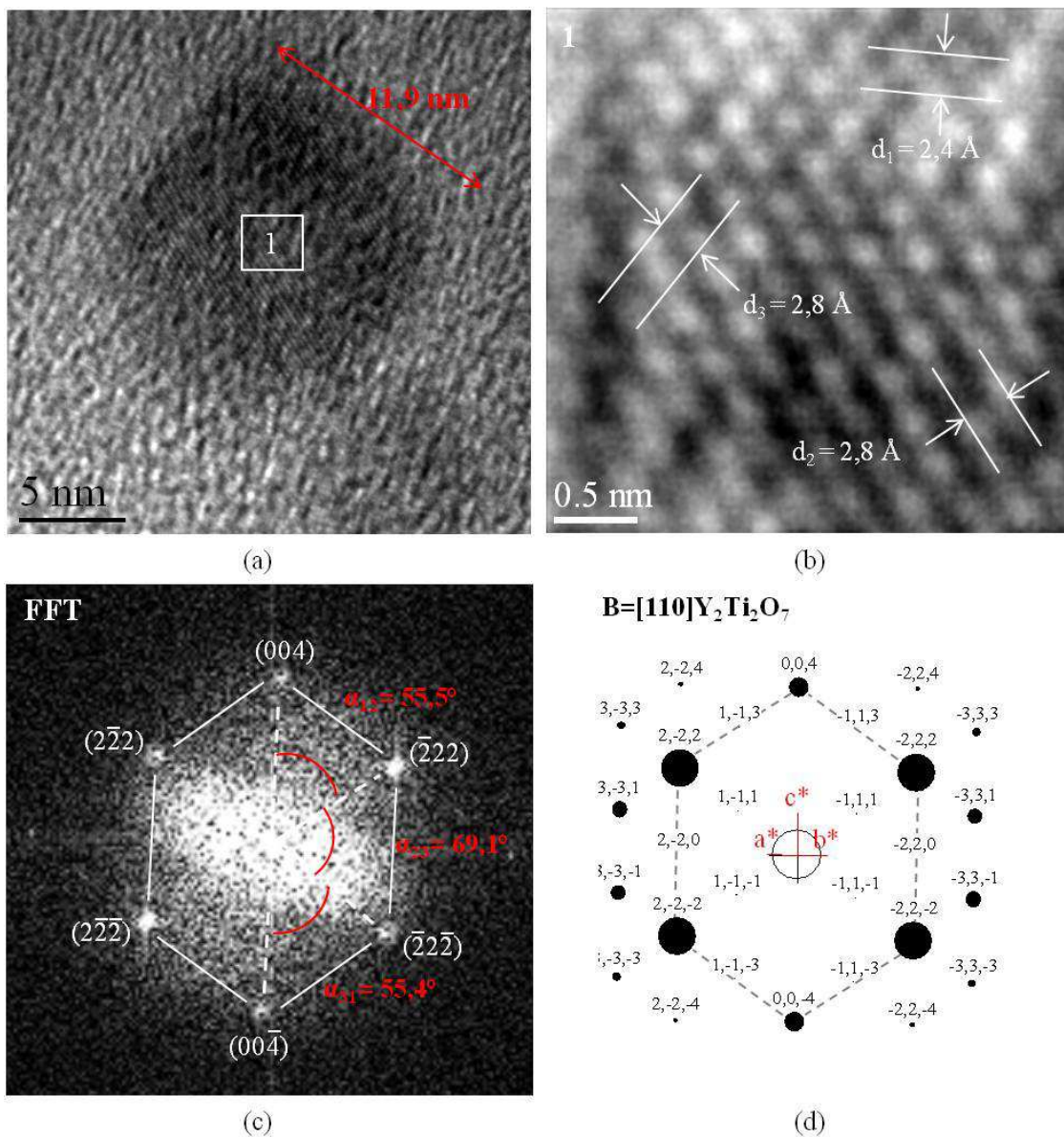


Figure 3.10 – Etude par METHR de la structure d'un nano-oxyde de 11,9 nm (a) vue générale (b) micrographie HR du nano-oxyde (c) FFT associée à l'image (d) cliché de diffraction simulé pour la structure $Y_2Ti_2O_7$ suivant $B = [110]$ (*CaRIne Crystallography*)

Les analyses par METHR confirment donc l'indexation précédente du diffractogramme des rayons X (**Figure 3.3**). La raie associée aux réflexions (222) de la structure pyrochlore a été identifiée à $2\theta = 14,4^\circ$. De plus, on montre par MET que ces oxydes $Y_2Ti_2O_7$ sont nanométriques. Il n'est ainsi pas surprenant d'observer un signal de diffraction peu intense et étalé.

Structure des interfaces oxydes/matrice

La structure des interfaces étant un élément déterminant des propriétés d'une particule (*e.g.* la stabilité thermique), il est important de s'y intéresser. Celle-ci peut notamment être déterminée à partir des relations d'orientation oxyde/matrice accessibles par MET-HR. Le MET-HR est cependant difficilement applicable aux inclusions de trop petites tailles, typiquement les nano-oxydes de 1 à 3 nm présents en forte densité dans ce matériau. Conformément aux récents travaux par HR-STEM d'Hirata *et al.* [68,69] sur les nano-renforts de l'ODS 14 YWT (1 à 2 nm), nous supposons ici que les plus petits nano-oxydes (1-3 nm) de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ sont parfaitement cohérents avec la matrice.

Pour les particules de taille supérieure ($d \geq 4$ nm), il est possible de déterminer les relations d'orientation et les structures d'interface oxyde/matrice par MET-HR lorsque l'oxyde et la matrice sont correctement orientés. Les relations d'orientation ont pu être déterminées pour six nano-oxydes de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃. Au moins deux relations d'épitaxie ont été identifiées. Pour la moitié des particules, les relations d'orientation de Baker-Nutting ont été observées (**Figure 3.11**). Celles-ci sont définies par :

$$(100)_M // (100)_P \text{ et } [011]_M // [0-10]_P \quad (\text{B.N.1})$$

avec M et P des indices représentant les plans ou directions de la matrice et du précipité respectivement. Ces relations d'orientation ont été représentées grâce au logiciel *CaRIne Crystallography*. Dans chaque cas sont ainsi données les dispositions cristallines des réseaux de l'oxyde et de la matrice en trois dimensions et en projection ainsi que les coupes planes superposées des espaces réciproques⁸. Les relations de Baker-Nutting imposent par ailleurs, pour un précipité entouré par la matrice, que

$$(010)_M // (0-11)_P \text{ et } [100]_M // [100]_P \quad (\text{B.N.2})$$

et que $(001)_M // (0-1-1)_P \text{ et } [100]_M // [100]_P \quad (\text{B.N.3})$

Les **Figure 3.11.a** et **Figure 3.11.b**, illustrent les relations de Baker-Nutting, vues selon deux axes de zone différents. On constate **Figure 3.11.a** que la relation est parfaitement respectée. Par contre, la **Figure 3.11.b** obtenue suivant un axe de zone $[100]_M$ et $[110]_P$ montre que des écarts sont possibles. En effet, d'après (B.N.2), $[001]_M$ et $[001]_P$ devraient coïncider, de même que $[0-10]_M$ et $[-110]_P$, ce qui n'est pas exactement vérifié, le précipité ayant tourné d'un faible angle ($\alpha \approx 4^\circ$) par rapport à l'axe de zone.

⁸ Afin de faciliter les représentations 3D des dispositions cristallines, la maille α -Fe est orientée par rapport à la maille fixe de l'oxyde ($B = [100]$). Les orientations d'orientation ainsi obtenues sont équivalentes à celle déterminées par MET-HR.

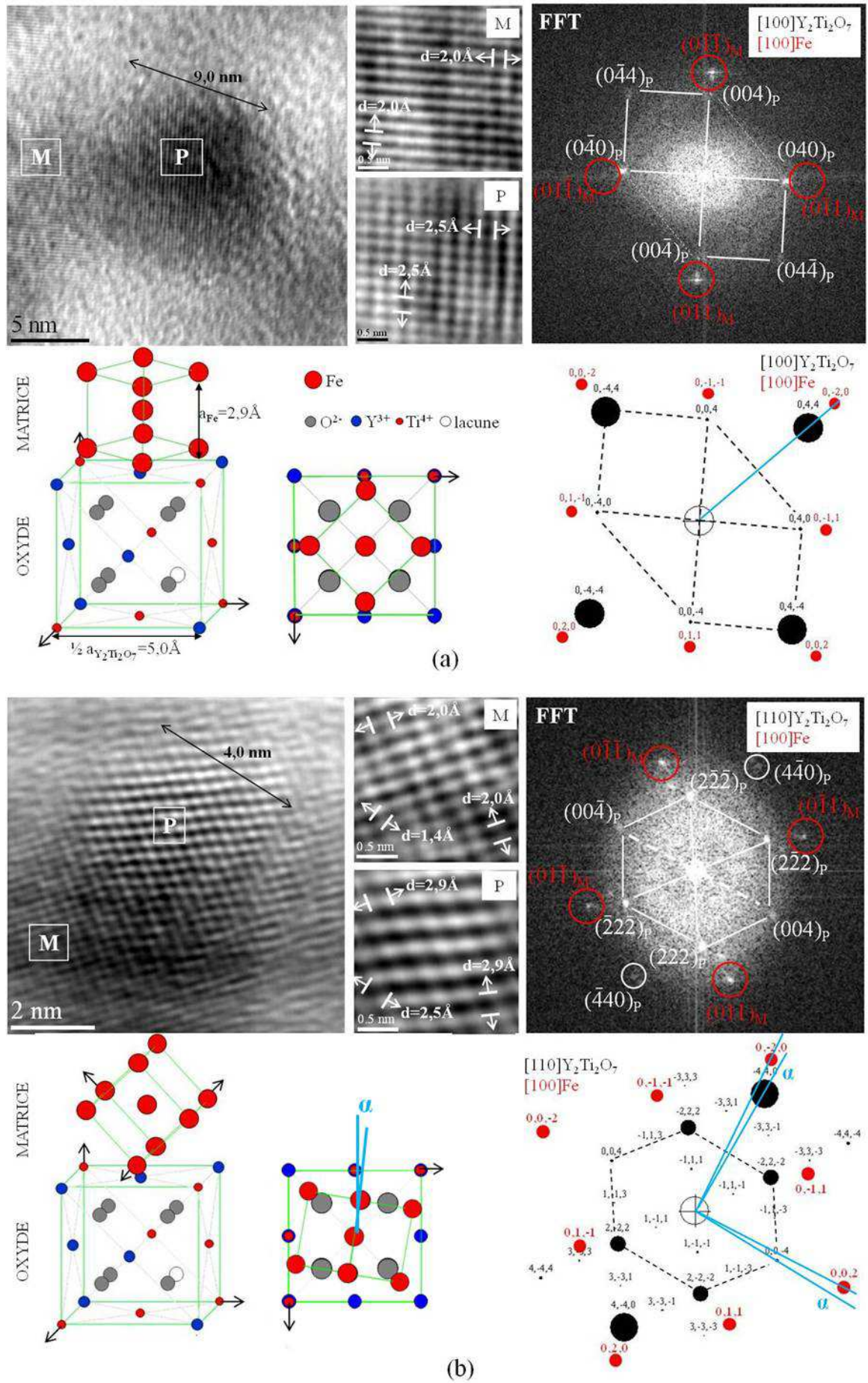


Figure 3.11 – Mise en évidence des relations d'orientation de type Baker-Nutting (a) parfaitement orientée (b) légèrement désorientée

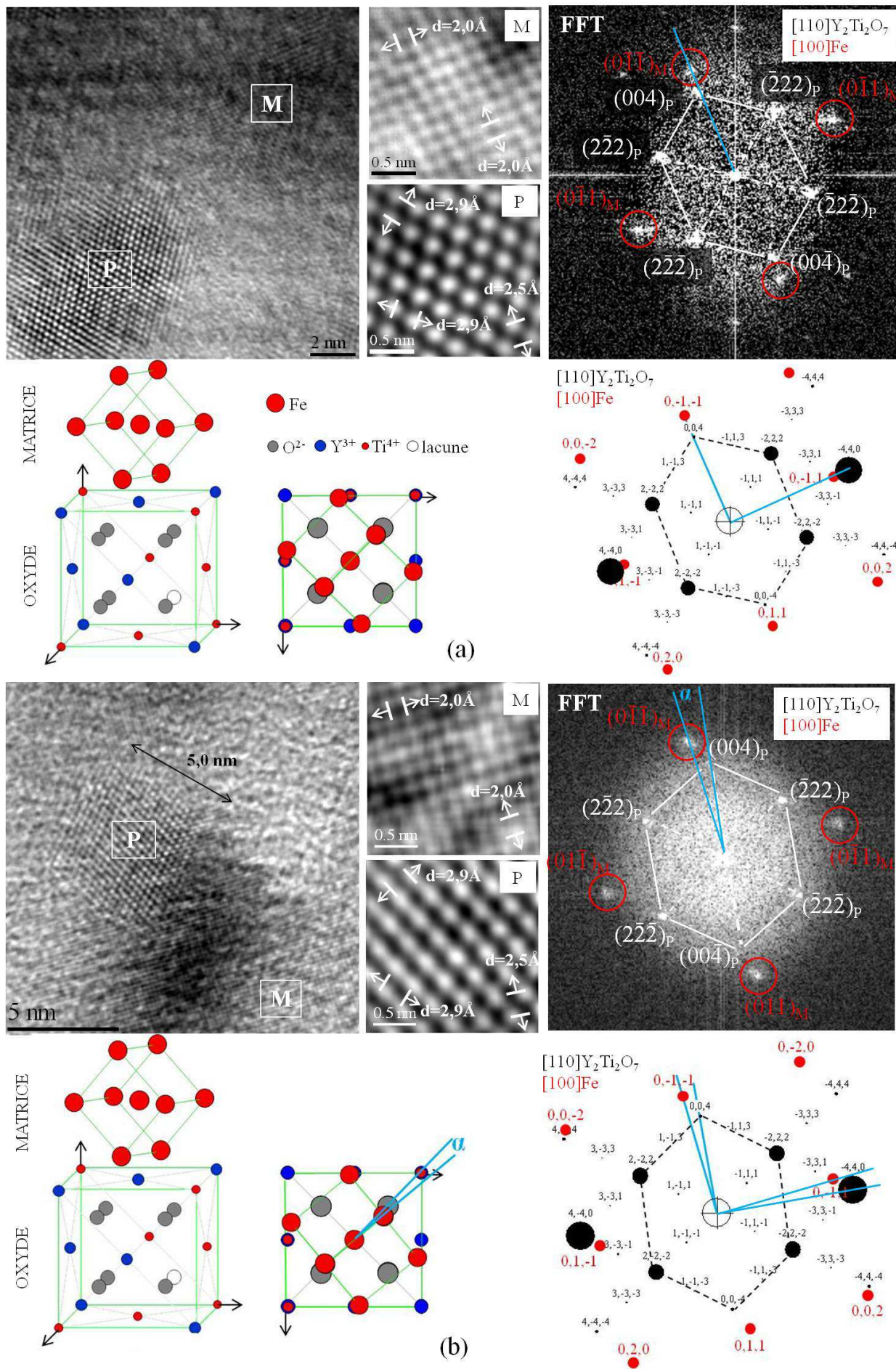


Figure 3.12 – Mise en évidence de la deuxième relation d'orientation (a) parfaitement orientée (b) légèrement désorientée

La seconde relation d'orientation oxyde/matrice identifiée est présentée **Figure 3.12**. Elle est définie par :

$$(100)_M // (110)_P \text{ et } [011]_M // [00-1]_P \quad (\text{O.R.1})$$

De la même façon, cette relation implique, pour un précipité entouré par la matrice que :

$$(010)_M // (-nnp)_P \text{ et } [100]_M // [110]_P \quad (\text{O.R.2})$$

et que : $(001)_M // (n-np)_P \text{ et } [110]_M // [110]_P \quad (\text{O.R.3})$

avec n et p des entiers tels que $n/p \approx \sqrt{2}$. Alors que les plans $(011)_M$ et $(00-1)_P$ sont en parfaite coïncidence dans le cas de la **Figure 3.12.a**, une légère variation (par rotation) peut être observée. Dans le cas de la **Figure 3.12.b**, une désorientation $((011)_M, (00-1)_P) \approx 6^\circ$ est visible, de la même façon que précédemment.

Quelles que soient les relations d'orientation considérées, la superposition des réseaux réciproques montre qu'il existe un certain degré de cohérence pour ces interfaces oxyde/matrice. Les micrographies de la **Figure 3.13** proposent un grandissement de quelques unes de ces structures d'interface pour la deuxième relation d'orientation identifiée (O.R), avec et sans écarts angulaires (**Figure 3.13.a** et **Figure 3.13.b** respectivement). Ces images mettent clairement en évidence les cohérences suivant les directions $\langle 011 \rangle_M$ de la matrice et plus particulièrement la cohérence entre $(0-1-1)_M$ et $(004)_P$, $(01-1)_M$ et $(4-40)_P$ (**Figure 3.13.a**) et $(1-10)_M$ et $(044)_P$ (**Figure 3.13.b**).

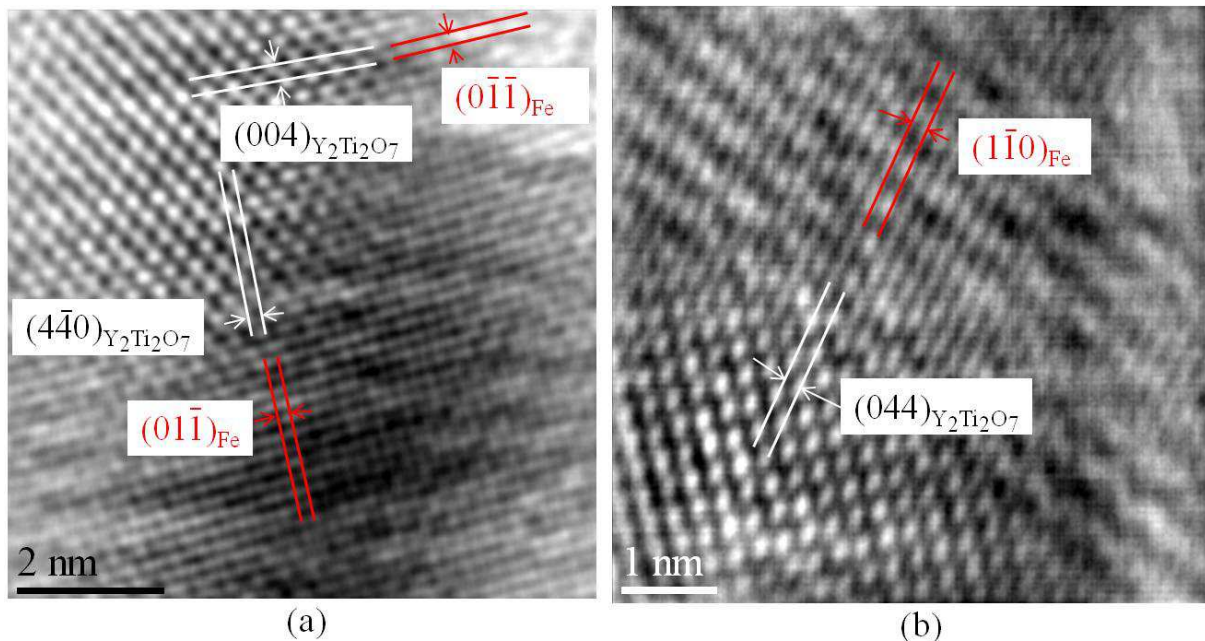


Figure 3.13 – Images haute résolution des interfaces oxyde/matrice dans le cas de la deuxième relation d'orientation (O.R) (a) légèrement désorientée (b) non désorientée

Etant donné la différence de distances interréticulaires entre la matrice et les précipités il existe, pour chacune de ces relations d'orientation, un misfit δ dépendant de la direction cristallographique. Les valeurs de δ peuvent être calculées selon :

$$\delta = \frac{2(d_p - d_M)}{d_p + d_M} \quad (3.2)$$

avec d_p et d_M , les distances interreticulaires de l'oxyde et de la matrice respectivement.

Les valeurs de δ sont calculées pour certaines directions de la matrice. D'après les relations d'orientation déterminées précédemment, on a :

$$(0-1-1)_M // (004)_P \text{ et } (002)_M // (04-4)_P \quad (\text{B.N})$$

et $(0-1-1)_M // \text{et } (004)_P \text{ et } (01-1)_M // (4-40)_P \quad (\text{O.R})$

Les valeurs de misfit obtenues sont présentées dans le **Tableau 3.8**.

Tableau 3.8 – Paramètres et calculs du misfit δ d'après l'équation (3.2)

| $d(\text{Å})$ $\alpha(^{\circ})$ | $d_M(\text{Å})$ | $d_P(\text{Å})$ | $\delta(\%)$ |
|-------------------------------------|-----------------|-----------------|--------------|
| B.N et O.R : $(0-1-1)_M // (004)_P$ | 2,03 | 2,52 | 21,5 |
| B.N' : $(002)_M // (04-4)_P$ | 1,44 | 1,78 | 21,5 |
| O.R' : $(01-1)_M // (4-40)_P$ | 2,03 | 1,78 | 13,0 |

Ces valeurs de misfit très élevées ($\delta = 21,5\%$ ou $\delta = 13,0\%$) indiquent que les interfaces sont certainement semi-cohérentes avec la matrice pour les tailles de particules considérées ($d \geq 4$ nm). Les interfaces oxydes/matrice doivent donc présenter des dislocations de misfit permettant de relaxer les contraintes de cohérence induites par le fort désaccord paramétrique.

L'oxyde présenté **Figure 3.14.a** montre des interférences de Moiré. Dans le cas d'interfaces semi-cohérentes, ces franges de Moiré peuvent être liées aux dislocations de misfit [128,129] et de fait, révéler leur présence ainsi que leur périodicité au sein de l'interface oxyde/matrice.

La mesure des interfranges de Moiré donne une périodicité de $D_{\text{Moiré}} = 10,4 \text{ Å}$. La transformée de Fourier **Figure 3.14.b** indique que ces franges sont produites par l'interférence entre les ondes diffractées par $(110)_M$ et $(400)_P$ de la matrice et de l'oxyde respectivement. La valeur de l'interfrange de Moiré peut ainsi être calculée suivant l'équation [130] :

$$D_{\text{Moiré}} = \frac{d_M d_P}{\sqrt{d_M^2 + d_P^2 - 2d_M d_P \cos\theta}} \quad (3.3)$$

avec d_M et d_P , la distance interreticulaire des plans réflecteurs de la matrice et du précipité contribuant aux franges de Moiré et θ l'angle entre ces plans.

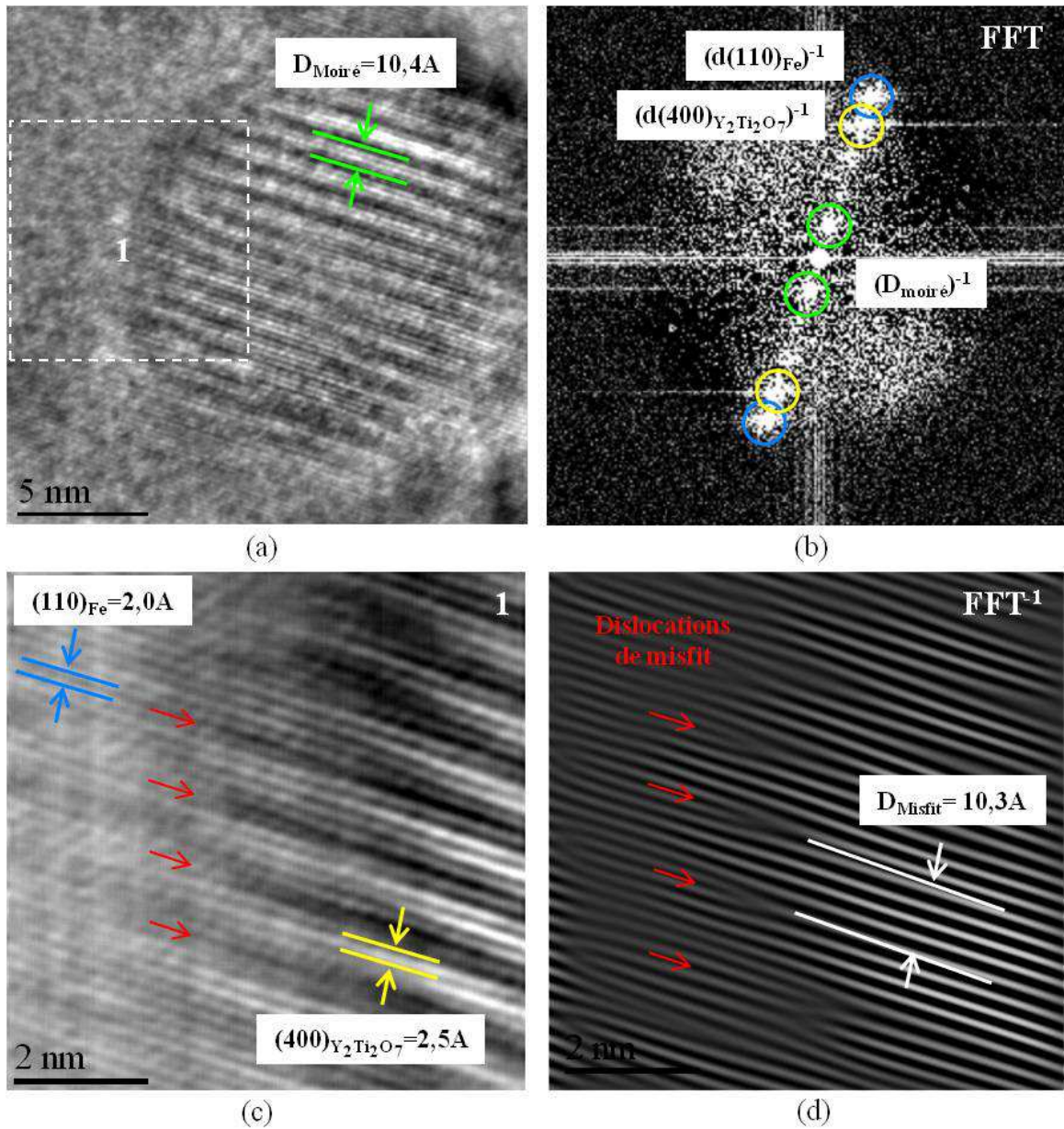


Figure 3.14 – Mise en évidence par MET-HR de la présence de dislocations d’interfaces (a) image HR de l’oxyde (b) transformée de Fourier associée à l’image (c) image HR de l’interface et (d) transformée de Fourier inverse associée

Pour $d_M = 2,03 \text{ \AA}$, $d_P = 2,52 \text{ \AA}$ et $\theta = 0^\circ$ (cas de franges de Moiré parallèles), on trouve $D_{\text{Moiré}} = 10,4 \text{ \AA}$. Ce calcul est en accord avec la mesure expérimentale et confirme que l’interférence est issue des ondes réfléchies par $(110)_M$ et $(400)_P$. La relation entre la périodicité des dislocations de misfit, D_{Misfit} , et celle des franges de Moiré, $D_{\text{Moiré}}$, est donnée par [131,132]:

$$D_{\text{Misfit}} = D_{\text{Moiré}} + \left(\frac{d_P - d_M}{4} \right) \approx D_{\text{Moiré}} \quad (3.4)$$

Le second terme de l’équation étant négligeable devant le premier, on s’attend à ce que les dislocations de misfit aient une périodicité de $D_{\text{Misfit}} = 10,4 \text{ \AA}$.

Par ailleurs, la théorie de l'élasticité [133] prévoit que la distance entre les éventuelles dislocations de misfit formées entre les plans d_M et d_P soit de :

$$D_{\text{Misfit}} = \frac{d_M + d_P}{2\delta} \quad (3.5)$$

avec δ le désaccord paramétrique tel que défini précédemment. Dans le cas de l'interface de la **Figure 3.14**, on trouve alors une périodicité de $D_{\text{Misfit}} = 10,6 \text{ \AA}$ avec $d_M = 2,03 \text{ \AA}$ (plan $(110)_M$), $d_P = 2,52 \text{ \AA}$ (plans $(400)_P$) et $\delta = 21,5\%$, en accord avec la période déduite des Moiré.

A plus fort grossissement, l'image HR de la structure de l'interface **Figure 3.14.c** révèle effectivement la présence de dislocations de misfit (flèches rouges). Ces dislocations sont clairement mises en évidence sur la transformée de Fourier filtrée donnée **Figure 3.14.d**. La mesure de la période des dislocations donne $D_{\text{Misfit}} \approx 10,3 \text{ \AA}$, ce qui est conforme aux prédictions par les franges de Moiré et la théorie de l'élasticité. Une dislocation de misfit est donc introduite tous les 4 plans $(400)_P$ du pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$ et tous les 5 plans $(110)_M$ de la matrice ferritique. De plus, la **Figure 3.14.c** montre que ces dislocations de misfit sont bien corrélées aux franges sombres de Moiré. A l'endroit où se trouve une dislocation de misfit l'interface est localement incohérente.

La présence de franges de Moiré, et donc très certainement des dislocations d'interface, est mise en évidence sur un plus grand nombre d'oxydes de l'ODS $Fe_{18}Cr-Y_2O_3$, comme l'illustrent les micrographies de la **Figure 3.15**. Notons que ces franges de Moiré sont détectées dès lors que les tailles des particules atteignent 2 nm.

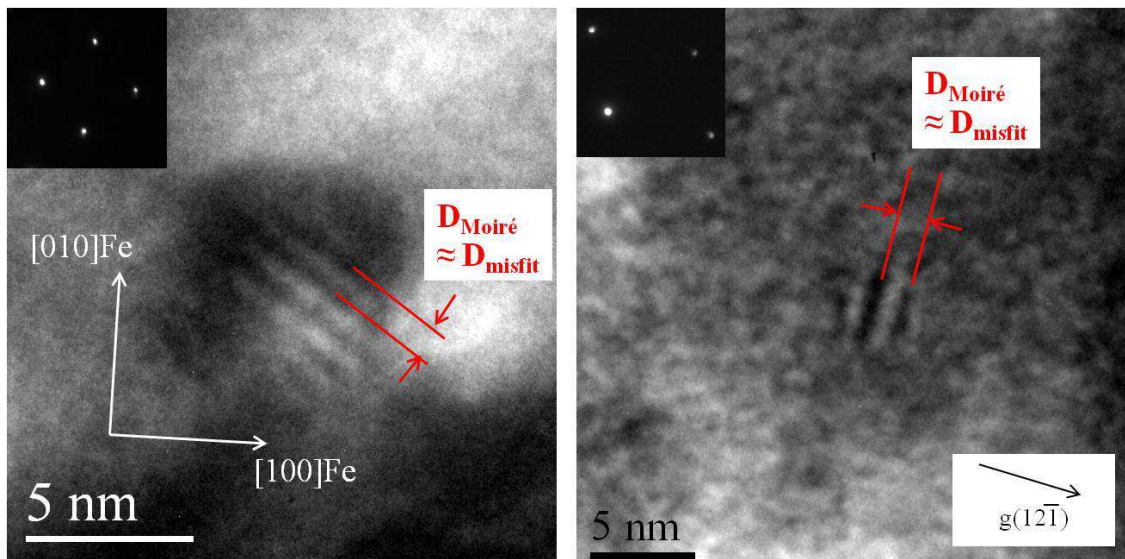


Figure 3.15 – Mise en évidence des dislocations de misfit à l'interface des nano-oxydes semi-cohérents avec la matrice de l'ODS $Fe_{18}Cr-Y_2O_3$

Pour résumer :

Plusieurs familles de précipités coexistent dans le matériau ODS Fe18Cr-Y₂O₃. Nous nous intéressons ici à la population spécifique de nano-renforts, présents en très forte densité dans le matériau (de l'ordre de $(2,3 \pm 0,1) \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$). Ces nano-précipités sont des oxydes mixtes d'yttrium, de titane et chrome. Les examens par METHR montrent que ces nano-oxydes sont compatibles avec une structure cristallographique de type pyrochlore Y₂Ti₂O₇. En revanche, la stœchiométrie des phases, déterminée par SAT, ne correspond à aucun oxyde connu (dont Y₂Ti₂O₇). Les écarts entre les données de stœchiométrie et de structure cristallographique ne sont pas clairement expliqués. D'une part, la structure pourrait contenir un taux de lacunes important [70,68], ce qui modifierait la composition par rapport à la stœchiométrie d'équilibre ; d'autre part, on pourrait imaginer que des éléments se placent en substitution (le chrome par exemple) dans la structure, sans que l'effet sur le paramètre de maille de la structure soit appréciable par METHR. Par ailleurs, différentes structures d'interface existent pour ces nano-oxydes. Alors que les plus petits oxydes (1-2 nm) sphériques sont très probablement parfaitement cohérents avec la matrice, les oxydes de taille supérieure ($\geq 4 \text{ nm}$) sont semi-cohérents avec la matrice (des dislocations de misfit sont présentes aux interfaces oxyde/matrice). Pour ces oxydes, plusieurs relations d'orientations ont été mises en évidence par METHR, dont la relation de Baker-Nutting.

3.3. Comportement des nano-oxydes sous irradiation aux ions à 500°C

L'objectif est de suivre le comportement de ces nano-oxydes Y-Ti-Cr-O sous irradiation aux ions à la température de 500°C. Les irradiations *in-situ* et *ex-situ* sont réalisées avec des ions Fe⁺ afin de limiter au maximum l'impact des modifications chimiques induites par implantation.

3.3.1. Etude *in-situ* à 500°C

L'objectif des irradiations *in-situ* est de suivre, grâce au couplage du MET avec l'implanteur d'ion, l'évolution d'une seule et même particule nanométrique sous irradiation.

3.3.1.1. Conditions d'irradiation

Les irradiations *in-situ* sont réalisées sur l'installation JANNuS du CSNSM-Orsay, suivant les conditions détaillées dans le **Tableau 3.9**. Afin d'obtenir des forts taux de dommage et donc d'atteindre des doses suffisantes dans un temps limité, des ions de 150 keV sont utilisés, au flux constant de $3,7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Les irradiations sont réalisées en mode séquencé (*i.e.* sans suivi camera lors de l'irradiation). Cela permet de limiter les phénomènes d'ombrage par le porte

échantillon chauffant double-tilt *Gatan*. La lame est donc normale à l’implanteur pendant l’irradiation ($\alpha=-68^\circ$) et normale au faisceau d’électrons pendant des observations ($\alpha=0^\circ$) (voir **Figure 3.16**). Les nano-oxydes d’intérêt doivent donc être repérés minutieusement avant irradiation, ce qui implique d’acquérir de nombreuses images à différents angles de tilt et grossissements. Le profil d’irradiation SRIM est donné **Figure 3.17**. En raison de la faible énergie des ions, le dommage créé à 150 keV n’est pas homogène dans l’épaisseur de la lame. La fluence totale atteinte est de $1,2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, soit 45,4 dpa au maximum de dommage. L’implantation totale en fer est estimée à 0,9%.

Tableau 3.9 - Conditions des irradiations aux ions *in-situ* (CSNSM-JANNuS Saclay)

| Incidence ($^\circ$) | Ions | E (keV) | T ($^\circ\text{C}$) | Flux ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) | Taux de dommages* ($\text{dpa} \cdot \text{s}^{-1}$) | Fluence totale (cm^2) | Dose totale* (dpa) | Implantation totale en fer (at.%) |
|------------------------|---------------|---------|------------------------|---|--|----------------------------------|--------------------|-----------------------------------|
| 0 | Fe^+ | 150 | 500 | $3,7 \cdot 10^{12}$ | $1,4 \cdot 10^{-2}$ | $1,2 \cdot 10^{16}$ | 45,4 | 0,9 |

* valeurs au maximum de dommage

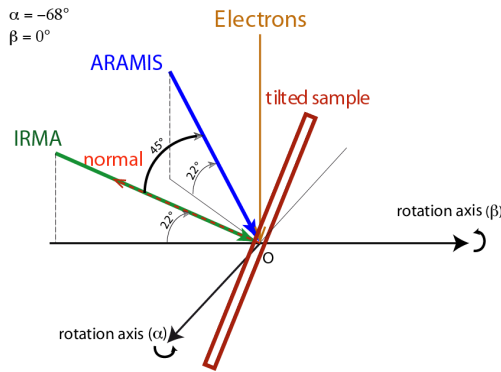


Figure 3.16 – Configuration des faisceaux d’ions et d’électrons au niveau de l’échantillon avec ($\alpha=-68^\circ$ et $\beta=0^\circ$). Image : E. Oliviero CSNSM Orsay

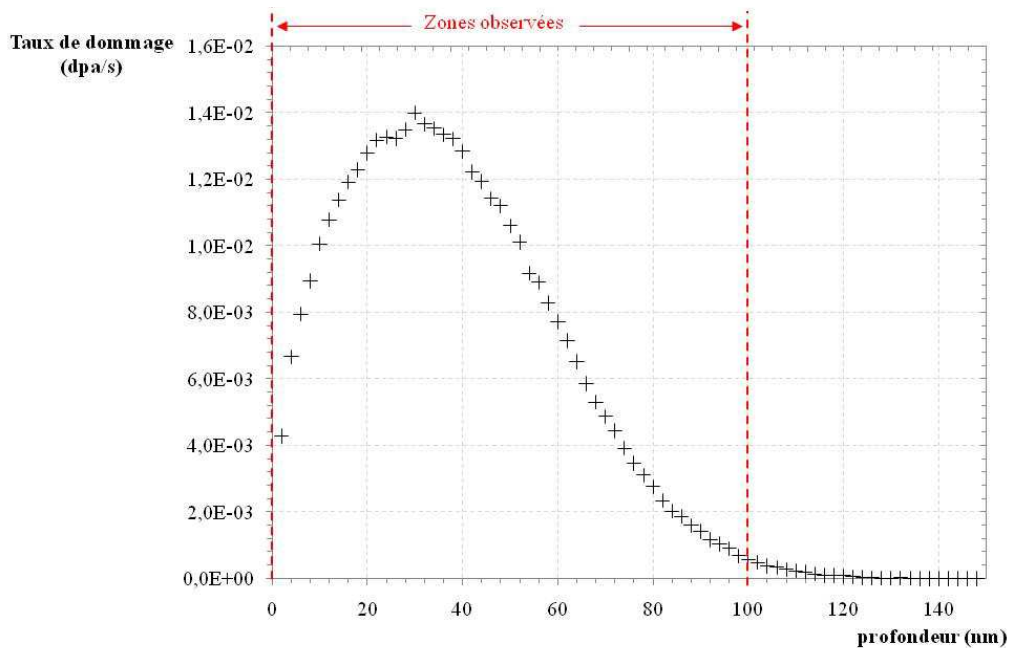


Figure 3.17 – Profil de dommage pour les irradiations *in-situ* à 500°C. Les conditions d’irradiation sont données dans le Tableau 3.9

3.3.1.2. Résultats expérimentaux

Les micrographies MET de la **Figure 3.18** présentent l'évolution de la microstructure de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ sous irradiation (la **Figure 3.18.a** et la **Figure 3.18.b** montrent la même zone avant et après irradiation). Ces images attestent de la complexité que représente le suivi *in-situ* des nano-oxydes sous irradiation. Alors que les nano-oxydes sont clairement identifiables avant irradiation (**Figure 3.18.a**), il est très compliqué de les retrouver après irradiation à 45 dpa (**Figure 3.18.b**), en raison notamment de la forte densité de défauts d'irradiation (boucles de dislocations et black dots). Quelles que soient les conditions de diffraction, il devient très difficile de distinguer les nano-oxydes « sous » le réseau dense de défauts.

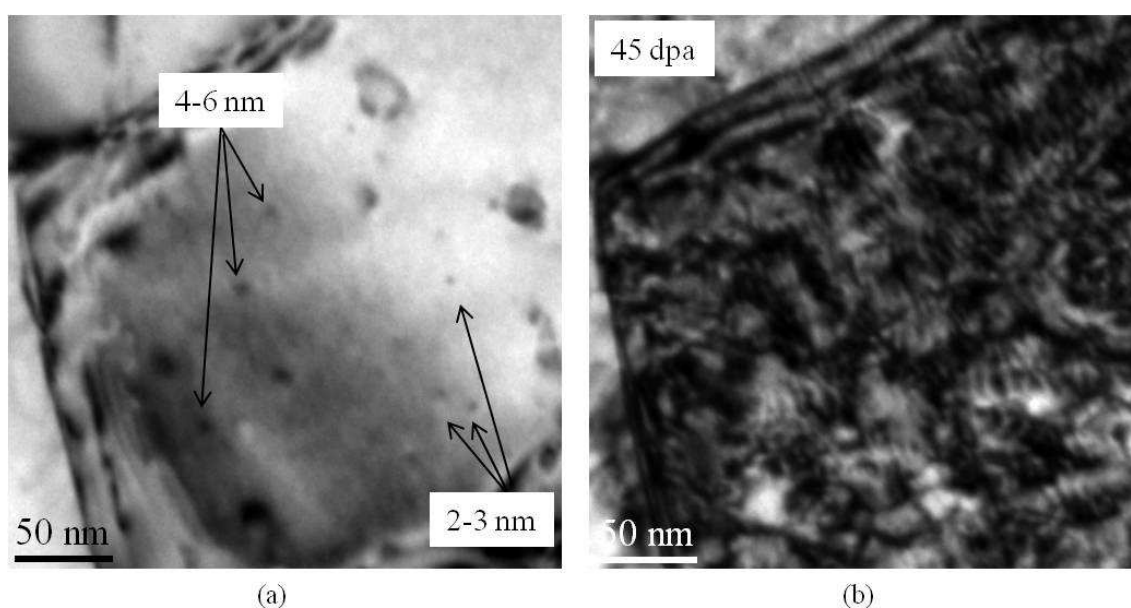


Figure 3.18 – Suivi MET *in-situ* de la microstructure de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ (a) avant irradiation – image en champ clair avec $\alpha=0,7^\circ$ (b) après irradiation à 23 dpa – image en champ clair avec $\alpha=0,7^\circ$

Afin de s'affranchir au maximum du contraste des boucles, la technique d'imagerie par champ sombre (DF) sur les nano-oxydes est donc utilisée. La **Figure 3.19** présente ainsi les images MET *in-situ* obtenues sous irradiation pour une autre zone de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃. Afin de faciliter la comparaison des images, des repères constitués par les précipités de taille importante sont annotés en rouge (il s'agit ici du précipité A). La **Figure 3.19.a** présente l'image en champ clair de la zone avant irradiation où sont repérés par un cercle les oxydes nanométriques d'intérêt. L'image MET en champ sombre obtenue après irradiation à 23 dpa est donnée **Figure 3.19.b**. On observe bien, par imagerie en champ sombre des nano-clusters en contraste, encerclés sur l'image et qui coïncident parfaitement avec les nano-oxydes repérés avant irradiation.

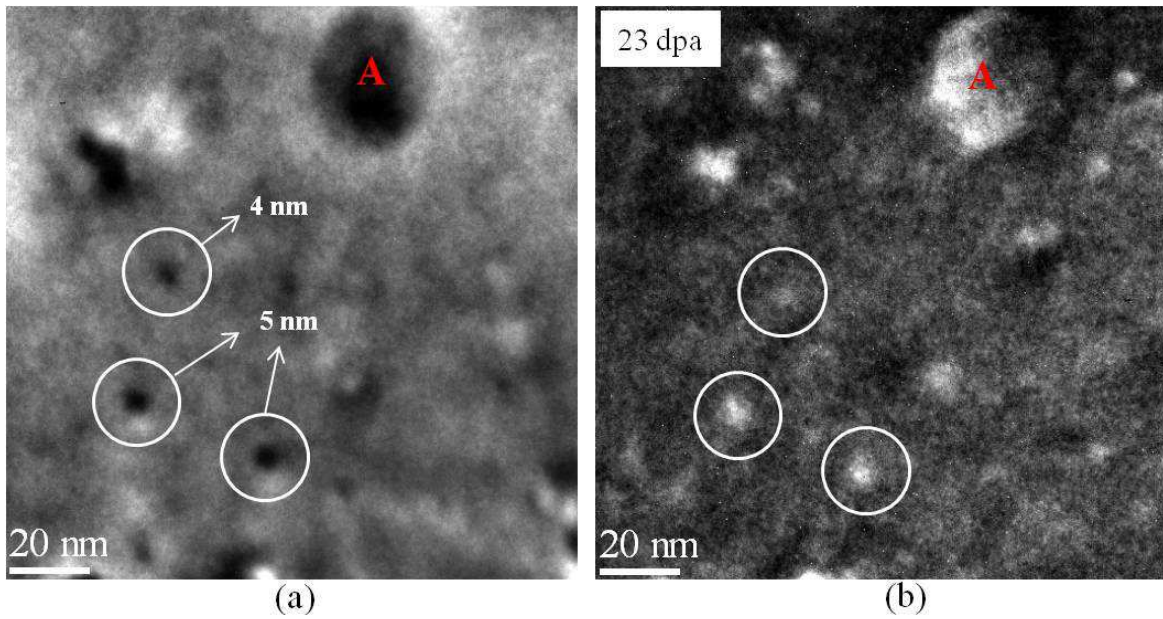


Figure 3.19 – Suivi *in-situ* de la stabilité des nano-oxydes de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ (a) avant irradiation - image en champ clair avec $\alpha=0,7^\circ$ (b) après irradiation à 23 dpa – image en champ sombre avec $\alpha=0,7^\circ$

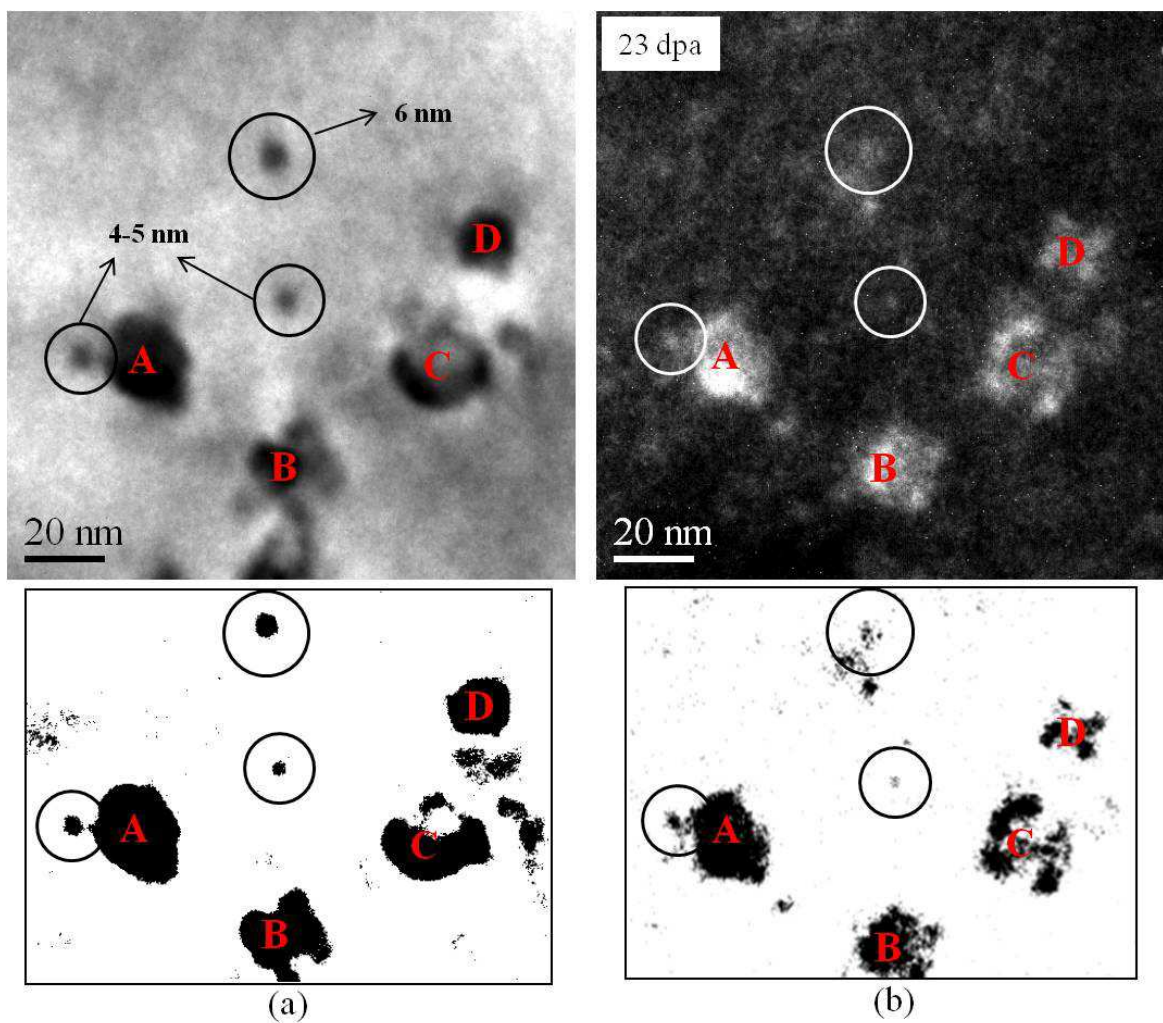


Figure 3.20 – Suivi *in-situ* de la stabilité des nano-oxydes de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ (a) avant irradiation - image en champ clair avec $\alpha=0,7^\circ$ - image brute et image traitée (b) après irradiation à 23 dpa – image en champ sombre avec $\alpha=0,7^\circ$ - image brute et image traitée

Ce résultat est confirmé pour d'autres nano-oxydes. La **Figure 3.20** illustre le cas d'une autre zone du matériau ODS. L'image avant irradiation (champ clair) et l'image associée à 23 dpa (champ sombre) sont données respectivement **Figure 3.20.a** et **Figure 3.20**Figure 3.21.b. Il est possible, pour accentuer les contrastes, de post-traiter ces images par binarisation et seuillage. Les images obtenues après traitement sont données en-dessous des images brutes (**Figure 3.20**). L'imagerie en champ sombre montre clairement que les nano-oxydes sont toujours présents après irradiation à 23 dpa. Les nano-oxydes Y-Ti-O de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ seraient donc « stables » sous irradiation à 500°C, jusqu'à la dose de 23 dpa. Par abus de langage, nous les qualifions de « stables », bien qu'ils aient pu être modifiés par l'irradiation (composition chimique, structure cristallographique...). Les images MET montrent uniquement que les nano-oxydes ne sont pas dissous sous irradiation.

Les résultats *in-situ* obtenus à la dose maximale de 45 dpa pour deux zones de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ sont illustrés par la **Figure 3.21** et le **Figure 3.22**. De la même façon que précédemment, les images en champ sombre obtenues après irradiation à 45 dpa mettent en évidence la présence de nano-clusters. La comparaison avec les images en champ clair du matériau non-irradié montre que ces objets coïncident avec les nano-oxydes d'intérêt. Les nano-oxydes de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ seraient donc « stables » sous irradiation à 500°C, à la dose de 45 dpa.

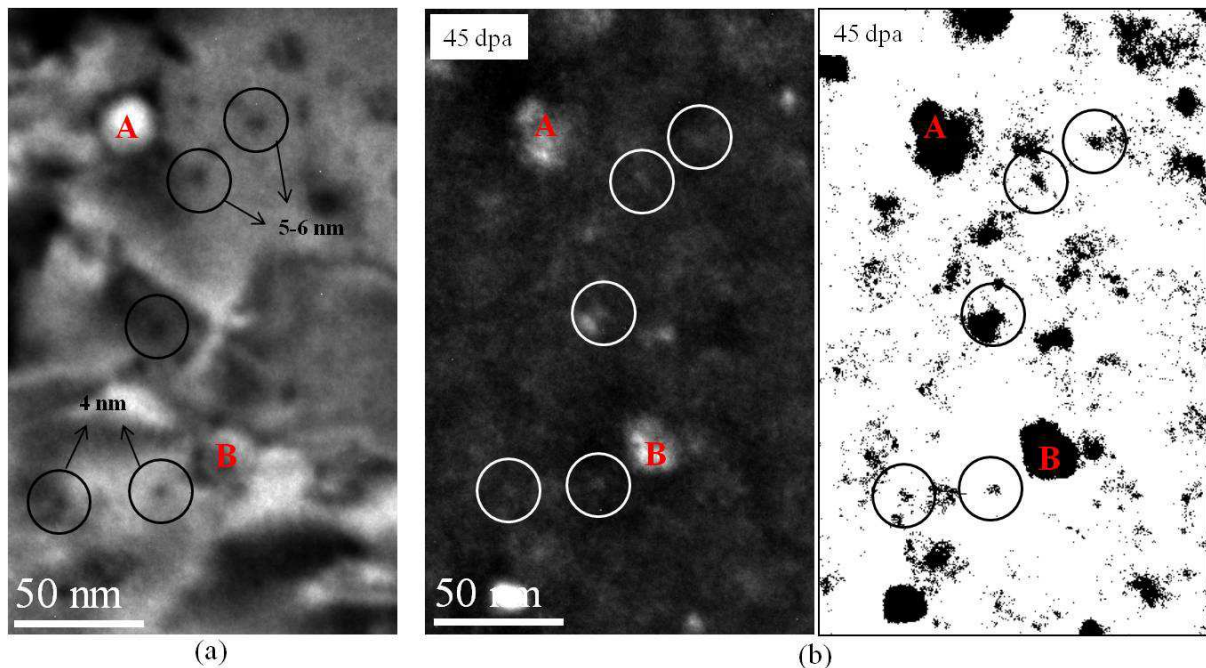


Figure 3.21 – Suivi *in-situ* de la stabilité des nano-oxydes de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ (a) avant irradiation - image en champ clair avec $\alpha=2,7^\circ$ (b) après irradiation à 45 dpa – image en champ sombre avec $\alpha=7,2^\circ$ - image brute et image traitée

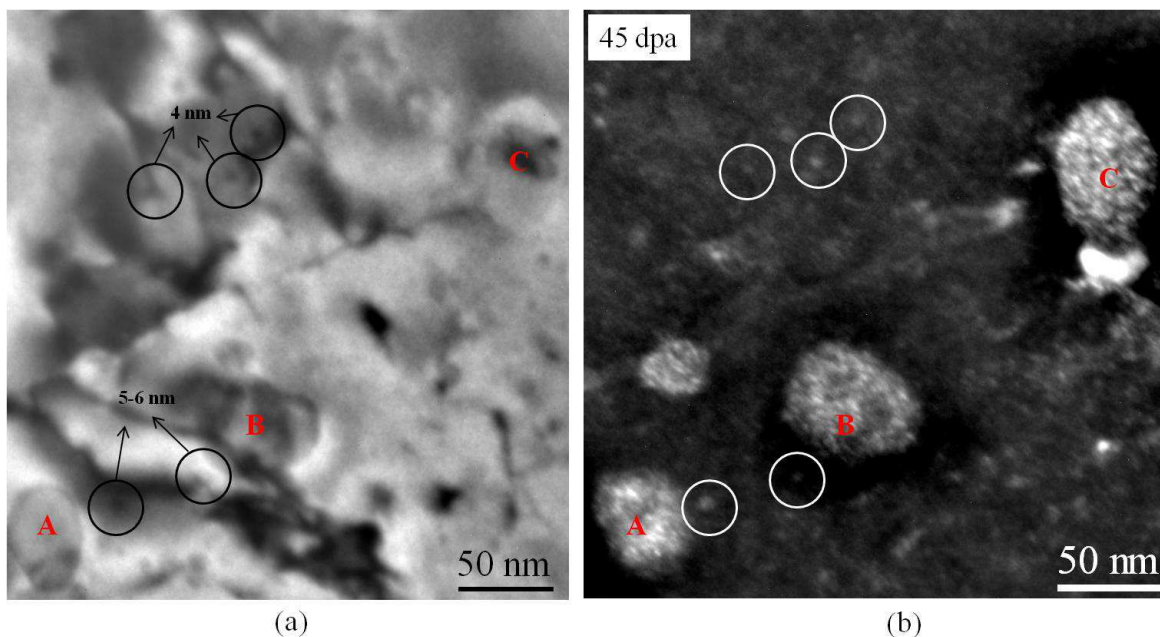


Figure 3.22 – Suivi *in-situ* de la stabilité des nano-oxydes de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ (a) avant irradiation - image en champ clair avec $\alpha=2,7^\circ$ (b) après irradiation à 45 dpa – image en champ sombre avec $\alpha=7,2^\circ$

La taille et la morphologie des nano-oxydes ne semblent pas avoir significativement évolué après irradiation à 23 et 45 dpa. Il est cependant difficile de comparer quantitativement ces données, les images avant et après irradiation ayant été acquises pour des conditions d'imagerie différentes (respectivement BF et DF).

Afin de compléter ces observations, des irradiations *ex-situ* sont réalisées au CSNSM dans les mêmes conditions (Fe⁺, 150 keV, implantateur IRMA). Les résultats sont détaillés dans la partie suivante.

Pour Résumer :

Les irradiations *in-situ* à 500°C permettent d'étudier le comportement de mêmes nano-oxydes de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ sous flux. Par la méthode d'imagerie en champ sombre, des oxydes de quelques nanomètres ont été suivis sous irradiation, jusqu'à la dose de 45 dpa. Les résultats indiquent que ces nano-oxydes sont *a priori* stables jusqu'à 45 dpa. En effet, les micrographies MET montrent qu'ils sont toujours présents dans le matériau, sans modification significative de taille ni de morphologie après irradiation.

3.3.2. Etude *ex-situ* à 500°C

Bien que les résultats *in-situ* semblent montrer que les nano-renforts ne se dissolvent pas sous irradiation, les cascades de déplacement peuvent induire des modifications dans la population de nano-oxydes. L'étude est donc approfondie par des irradiations *ex-situ*.

3.3.2.1. Conditions d'irradiations

En plus des irradiations réalisées au CSNSM, des irradiations *ex-situ* sont effectuées sur la ligne Epiméthée de JANNuS-Saclay. Des ions Fe^+ de 500 keV sont utilisés avec un flux de $2,8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Comme le montre le profil SRIM de la **Figure 3.23** (cercles rouges), le dommage créé par des ions de 500 keV est plus homogène dans l'épaisseur de la lame mince. Deux doses d'irradiation sont investiguées : 107 et 219 dpa. Ces doses constituent la valeur moyenne obtenue sur les 100 premiers nanomètres. La puissance injectée maximale (flux de chaleur transmis à l'échantillon par les ions incidents) est de l'ordre de 0,2 W.s pour des ions d'énergie 500 keV et une fluence de $2,8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. L'échauffement local induit par l'irradiation est donc négligeable [134]. Les conditions des irradiations *ex-situ* sont détaillées dans le **Tableau 3.10**.

Tableau 3.10 - Conditions des irradiations aux ions *ex-situ* (CSNSM-Orsay et SRMP-JANNuS Saclay)

| Incidence (°) | Ions | E (keV) | T (°C) | Flux ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) | Taux de dommages ($\text{dpa} \cdot \text{s}^{-1}$) | Fluence totale (cm^{-2}) | Dose totale (dpa) | Implantation moyenne en fer (atome %) |
|---------------|---------------|---------|--------|---|---|-------------------------------------|-------------------|---------------------------------------|
| 0 | Fe^+ | 150 | 500 | $2,9 \cdot 10^{12}$ | $1,1 \cdot 10^{-2}$ | $1,3 \cdot 10^{16}$ | 48,8* | 1,0 |
| 15 | Fe^+ | 500 | 500 | $2,8 \cdot 10^{12}$ | $6,8 \cdot 10^{-3}$ | $4,4 \cdot 10^{16}$ | 107,0** | 0,8 |
| 15 | Fe^+ | 500 | 500 | $2,6 \cdot 10^{12}$ | $6,4 \cdot 10^{-3}$ | $8,9 \cdot 10^{16}$ | 218,8** | 1,7 |

* valeur au maximum de dommage ** moyenne sur les 100 premiers nanomètres

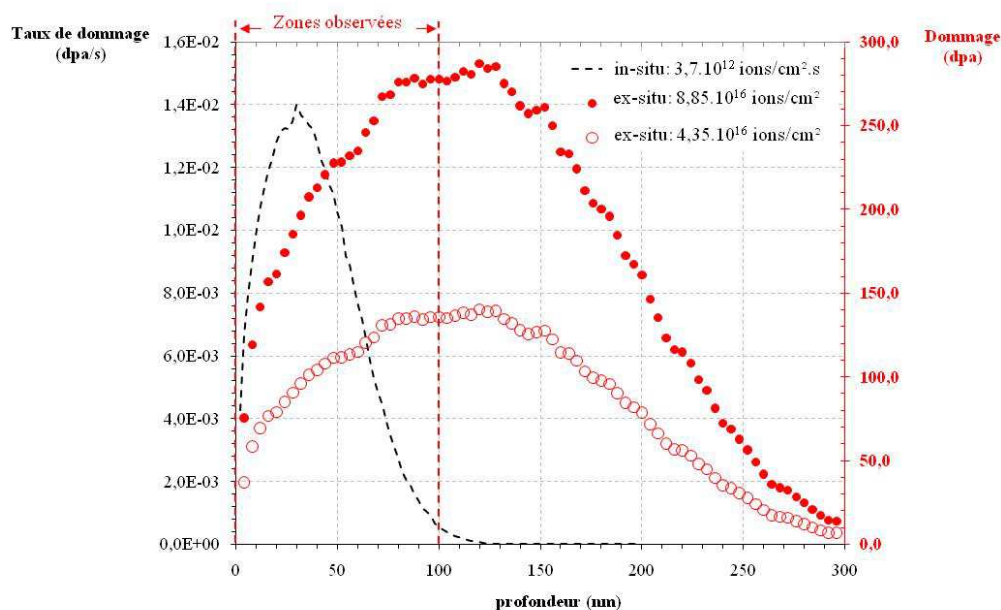


Figure 3.23 – Profil de dommage pour les irradiations aux ions *ex-situ* à 500°C (courbes rouges)

3.3.2.2. Résultats expérimentaux

Les clichés MET de la **Figure 3.24** présentent la microstructure générale de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ après irradiation à 49, 107 et 219 dpa. Pour comparaison, la micrographie de l'état non irradié est également donnée (**Figure 3.24.a**). Conformément aux observations *in-situ* précédentes, les grains sont saturés en boucles de dislocation dès la dose de 49 dpa (**Figure 3.24.b**) (pour illustration une boucle est présentée en encart dans la **Figure 3.24.b**). D'après les données de la littérature [135,136], les boucles seraient de nature interstitielle. Les mesures réalisées sur les clichés MET obtenus à 49 dpa ($B \approx [001]$) indiquent que ces boucles ont une taille moyenne de 6 nm environ pour une densité de l'ordre de 10^{21} - 10^{22} m⁻³. Signalons que cette valeur de densité est vraisemblablement sous-estimée en raison de la difficulté à les dissocier sur les images.

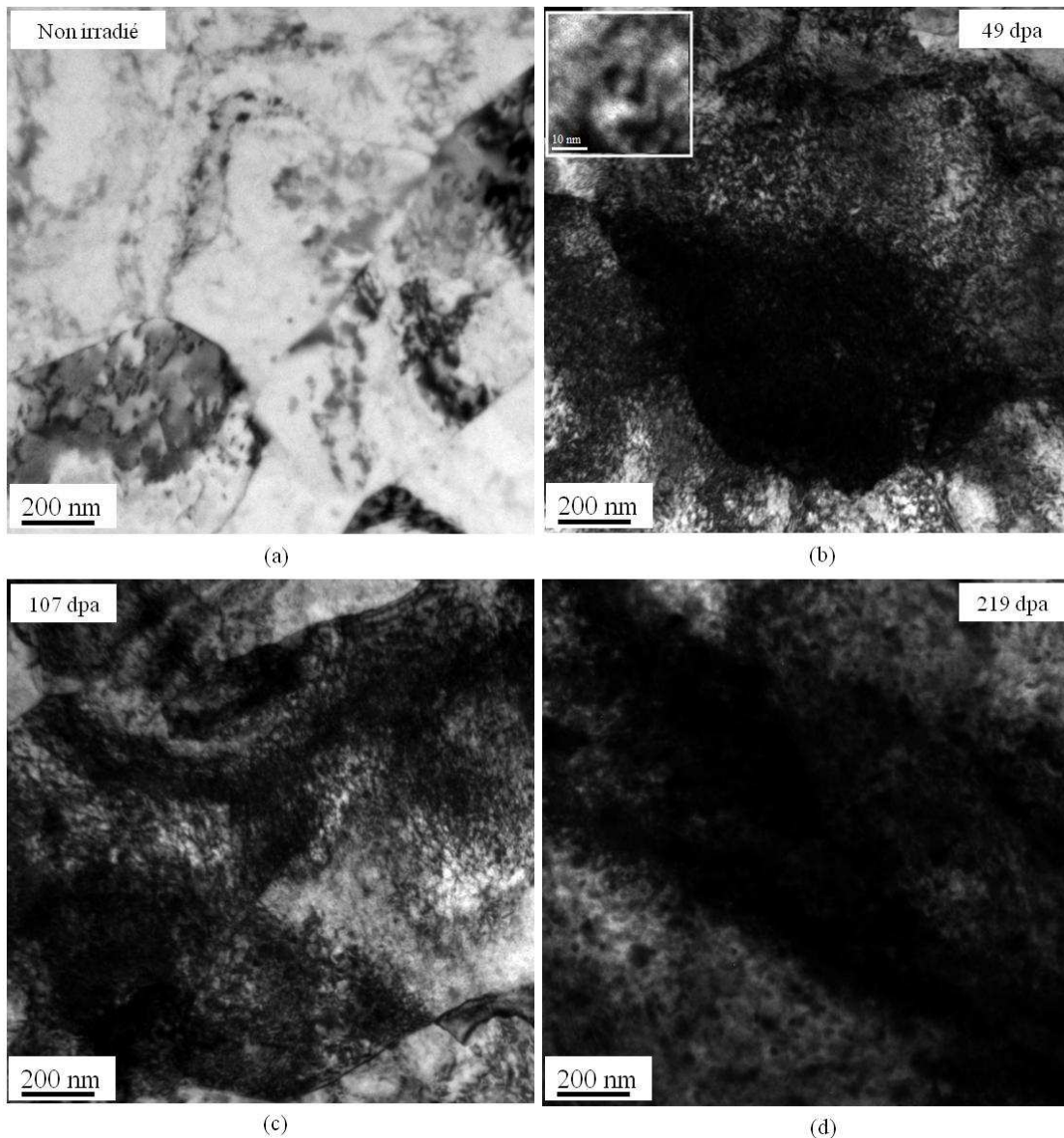
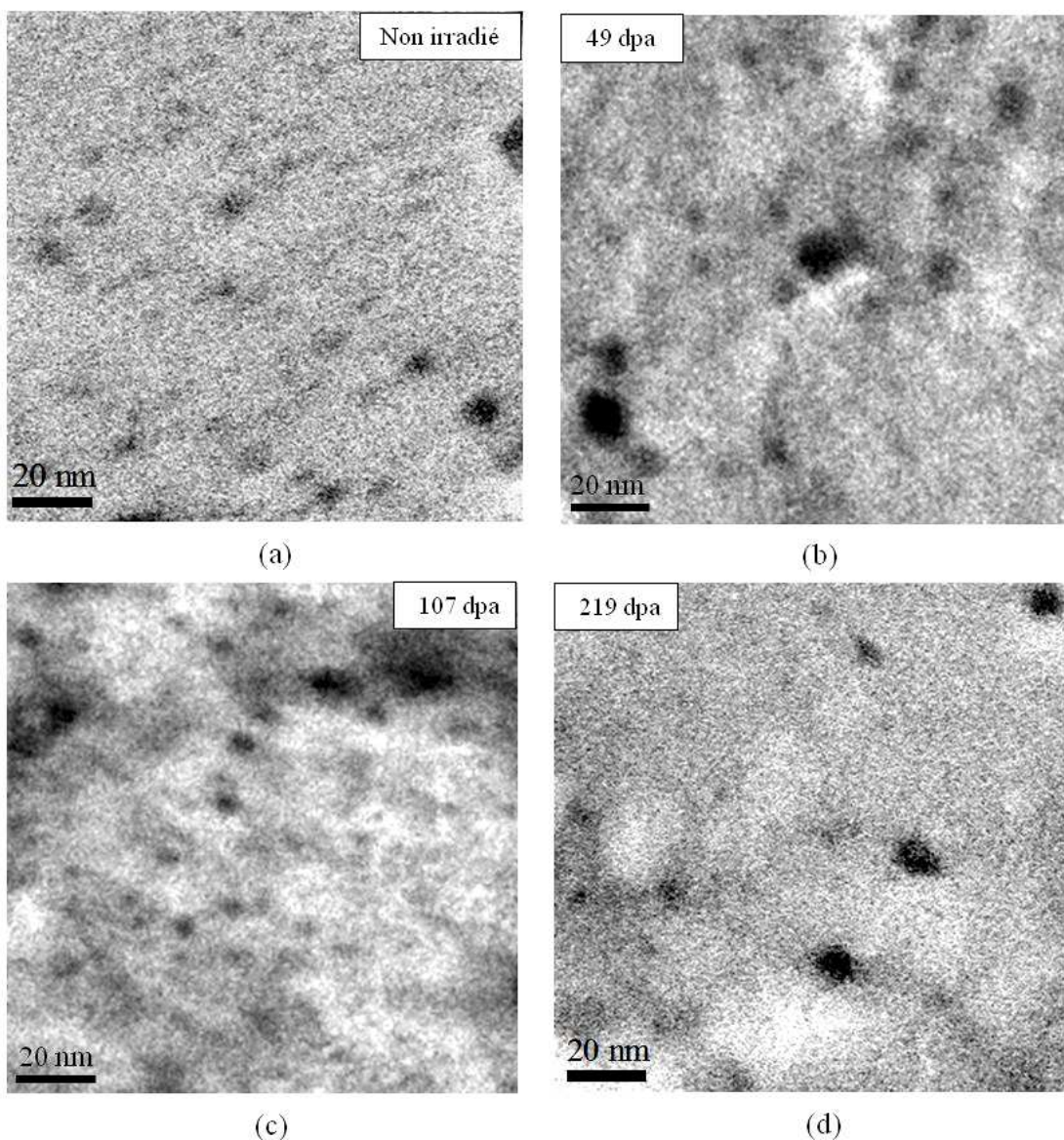


Figure 3.24 – Comparaison des microstructures générales de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ (a) avant irradiation (b) à 49 dpa (c) à 107 dpa (d) à 219 dpa à la température de 500°C

Dans ces conditions, l'étude MET des boucles n'a pas été menée pour les doses supérieures. En revanche, des études complémentaires par XRD et EXAFS indiqueraient que la densité de défauts augmente avec la dose, sans atteindre de saturation à 219 dpa (*cf.* **annexe B**). Ce résultat reste cependant à confirmer par des analyses supplémentaires.

Afin de caractériser la dispersion de nano-renforts, la technique d'imagerie filtrée est dans un premier temps mise en œuvre car celle-ci permet de s'affranchir en grande partie du contraste des défauts. Les cartes EFTEM obtenues au seuil M du fer avant et après irradiation sont présentées **Figure 3.25**. Pour chacune des doses (49, 107 et 219 dpa) des zones appauvries en fer associées aux précipités nanométriques sont clairement identifiables.



**Figure 3.25 – Cartes EFTEM obtenues au seuil Fe-M (méthode des 2 fenêtres)
 (a) avant irradiation (b) à 49 dpa (c) à 107 dpa (d) à 219 dpa**

Les renforts sont donc toujours présents en densité élevée après irradiation à très forte dose. Les cartes ainsi obtenues ne permettent cependant pas une étude détaillée et quantitative des dispersions avant et après irradiation. En effet, l'imagerie filtrée ne peut être réalisée que sur des zones spécifiques des échantillons (zones les plus minces), ce qui ne permet pas d'obtenir une statistique suffisante.

Les tailles et densités de nano-renforts sont ainsi évaluées directement à partir des images MET obtenues en imagerie conventionnelle (BF). Les images typiques obtenues à 49, 107 et 219 dpa sont présentées **Figure 3.26.b, 3.26.c et 3.26.d**. Pour ces trois doses d'irradiation, il est en effet possible de distinguer les nano-renforts « derrière » le réseau dense de boucles (certains sont cerclés pour indication). Les données associées au matériau non-irradié sont également rappelées **Figure 3.26.a** pour comparaison.

Afin de s'affranchir au maximum des effets d'hétérogénéités, les tailles (et densités) sont mesurées sur au moins trois zones différentes pour chaque condition d'irradiation. Les distributions en taille ainsi obtenues à 49, 107 et 219 dpa sont présentées **Figure 3.26**. Les courbes de fréquences cumulées correspondantes sont regroupées sur un même graphique **Figure 3.27** pour faciliter la comparaison. Les résultats indiquent que des modifications de taille sont induites par l'irradiation. Les nano-oxydes de taille inférieure ou égale à 1,5 nm ne sont plus clairement observés et les distributions sont déplacées vers les tailles supérieures après irradiation à 49, 107 et 219 dpa. Signalons cependant que ces modifications restent faibles malgré les très fortes doses mises en jeu (*cf.* les valeurs de taille moyenne données dans le **Tableau 3.11**). Bien qu'un léger étalement soit suspecté avec l'irradiation, l'évolution des formes des distributions de taille ne sont pas ici interprétées (on estime qu'elles ne sont pas suffisamment marquées pour apporter des informations significatives).

Les valeurs de densités obtenues après irradiation sont regroupées dans le **Tableau 3.11**. Celles-ci sont données à 30% près, en raison notamment des incertitudes sur les épaisseurs considérées. Celles-ci n'ayant malheureusement pas été mesurées de façon systématique, on estime qu'elles sont de 100 ± 30 nm. D'expérience, les zones sélectionnées de visu pour les analyses MET présentent généralement des épaisseurs comparables, comprises entre 70 et 130 nm d'après des pointés EELS réalisés par ailleurs. Les résultats semblent indiquer que les augmentations de taille sont accompagnées d'une diminution de la densité de nano-renforts avec l'irradiation. Notons par ailleurs que les valeurs de taille et de densité déterminées indépendamment sont compatibles (les fractions volumiques sont comparables avant et après irradiation).

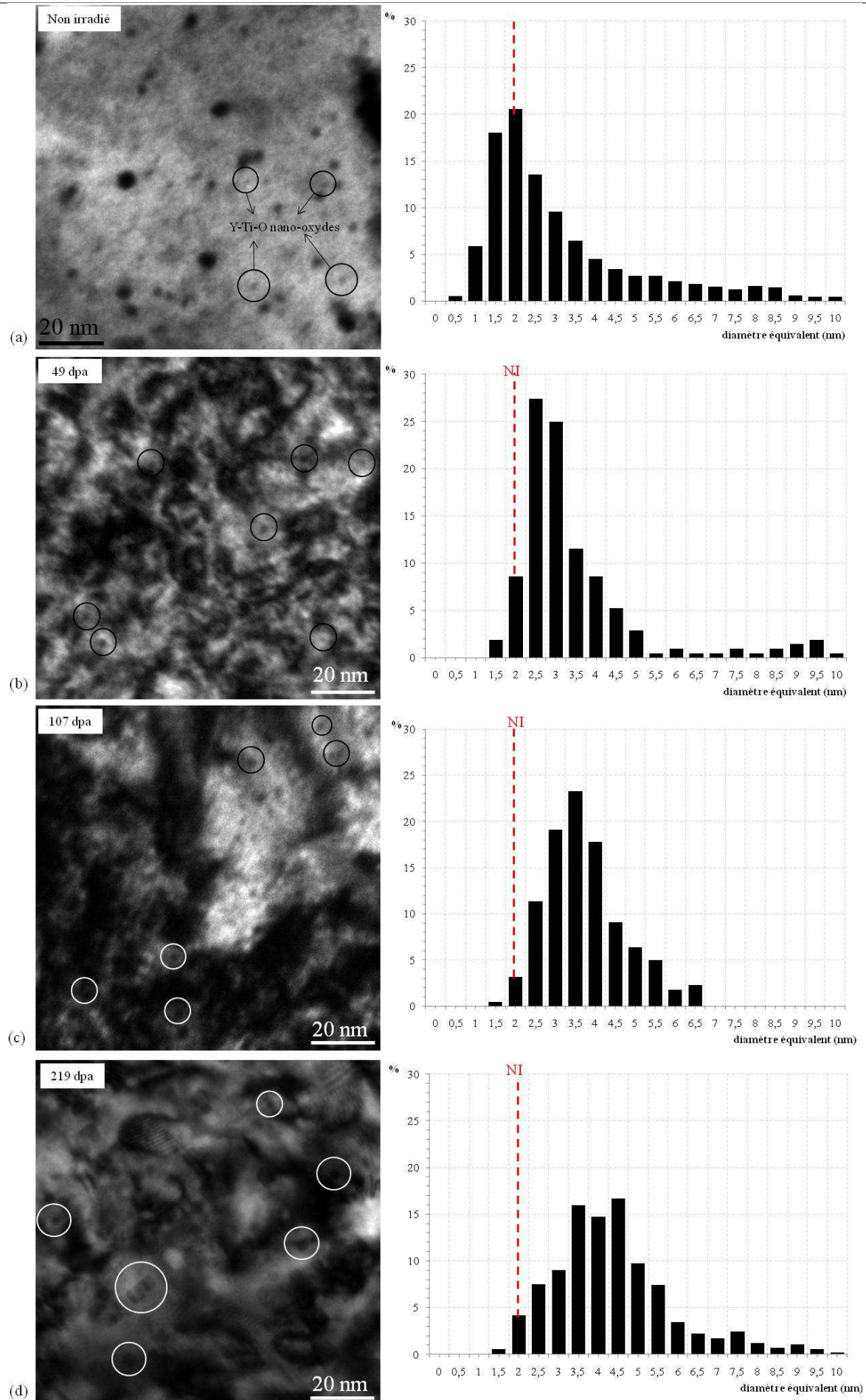


Figure 3.26 – Images MET de la dispersion de nano-oxides et histogrammes de taille (a) avant irradiation (b) à 49 dpa (c) à 107 dpa et (d) à 219 dpa

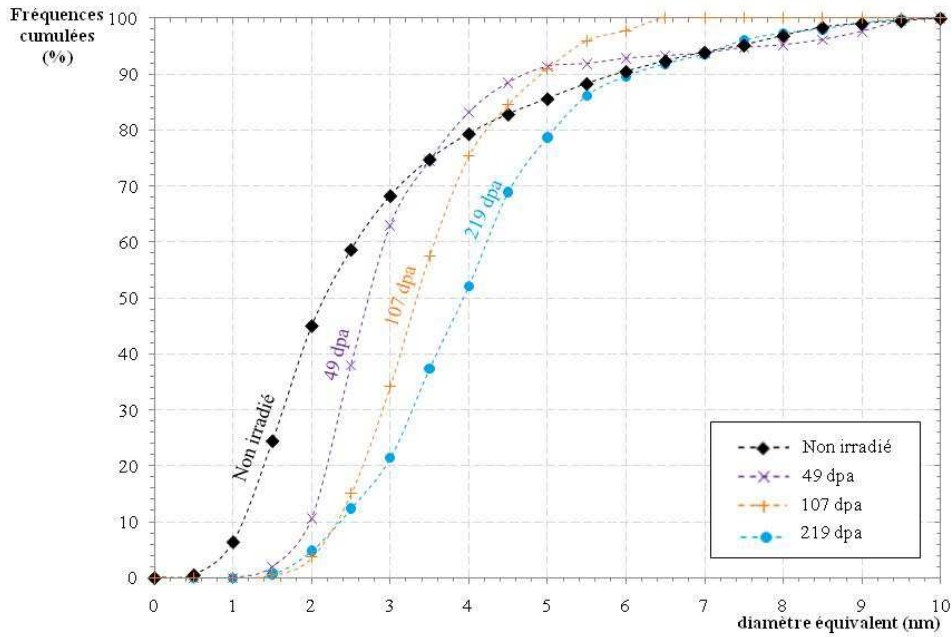


Figure 3.27 – Courbes des fréquences cumulées de taille des nano-renforts avant et après irradiation à 500°C aux doses de 49, 107 et 219 dpa

Tableau 3.11 – Paramètres des dispersions de nano-oxydes avant et après irradiation à 500°C aux doses de 49, 107 et 219 dpa (calculs d’après les micrographies MET).

| | Nombre de particules | Diamètre équivalent moyen (nm) | Ecart type (nm) | Densité (m ⁻³) |
|----------------|----------------------|--------------------------------|-----------------|------------------------------|
| Non irradié | 1398 | 3,0 ± 0,5 | 1,9 | (2,3 ± 0,7).10 ²³ |
| 49 dpa, 500°C | 397 | 3,2 ± 0,5 | 1,7 | (1,9 ± 0,6).10 ²³ |
| 107 dpa, 500°C | 399 | 3,5 ± 0,5 | 1,0 | (1,1 ± 0,3).10 ²³ |
| 219 dpa, 500°C | 815 | 4,1 ± 0,5 | 1,5 | (0,9 ± 0,3).10 ²³ |

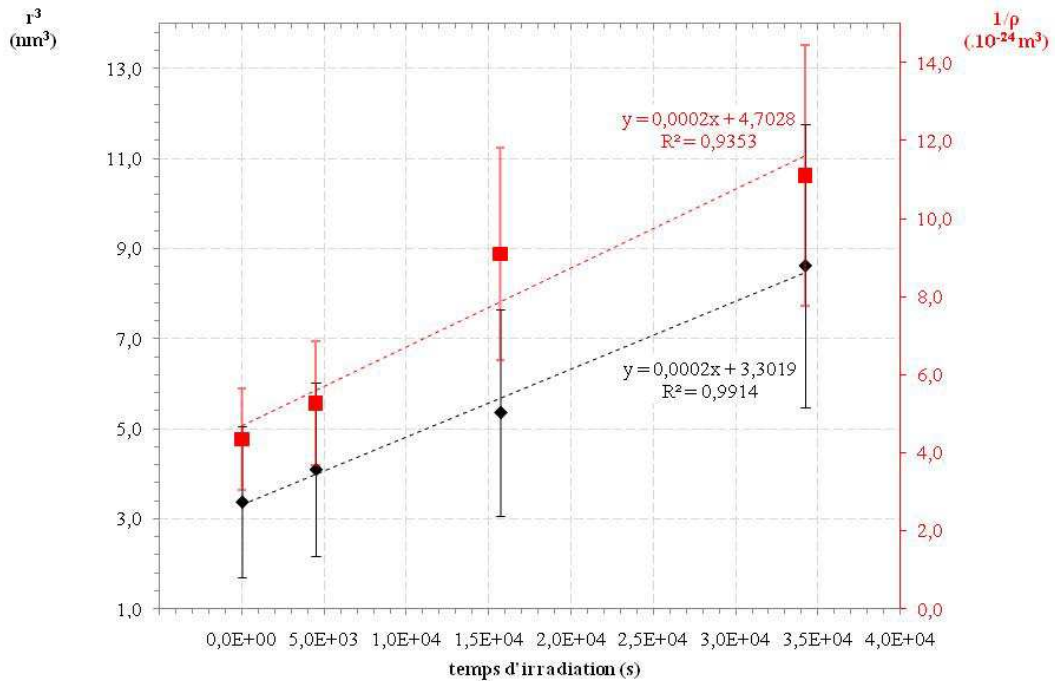


Figure 3.28 – Evolution de la taille moyenne (noir) et de la densité (rouge) des nano-renforts en fonction du temps d’irradiation

Les irradiations étant réalisées à flux quasi-constant, $\bar{\phi} \approx 2,8.10^{12} \text{ cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, il est possible de déterminer l'évolution de la taille moyenne et de la densité en fonction du temps d'irradiation (**Figure 3.28**). Les données expérimentales semblent ici compatibles avec une loi d'évolution en $t^{1/3}$ pour le rayon moyen suivant :

$$r^3 = 3,3 + 1,5.10^{-4}.t_1 \quad (3.6)$$

avec r^3 en nm^3 et t_1 en s et en t^{-1} pour la densité. Signalons qu'une incertitude sur les données de fluence/dose devrait également être considérée puisque les irradiations ont été réalisées sur deux accélérateurs différents et à des énergies différentes (les profils de dommage et les méthodes de détermination des fluences varient). Cette incertitude étant difficilement quantifiable, elle sera ici négligée.

Les évolutions de taille et de densité ont été confirmées dans le cas d'un autre acier ODS renforcé par une dispersion homogène et fine de nano-oxydes Y-Ti-O (**annexe C**). Malgré les difficultés expérimentales (densité de boucles élevée, faible taille des objets d'intérêt et incertitudes de mesure), les modifications observées pour l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ seraient donc effectivement liées à une croissance des nano-renforts sous irradiation (réarrangement de matière).

Pour résumer :

Les renforts nanométriques de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ sont toujours dispersés en densité importante après irradiation à 500°C aux doses de 49, 107 et 219 dpa. Les données expérimentales mettent cependant en évidence une évolution de la taille moyenne et de la densité des nano-oxydes avec l'irradiation. Alors que la densité diminue avec le temps d'irradiation ($\propto t^{-1}$ environ), le rayon moyen augmente suivant une loi en $t^{1/3}$ (flux quasi constant).

3.3.3. Caractérisation fine de la dispersion de nano-oxydes à 219 dpa

La dose la plus élevée (219 dpa) étant celle où les évolutions sont les plus marquées, nous choisissons de l'étudier plus en détail. Afin d'évaluer les modifications induites par l'irradiation, les nano-renforts sont caractérisés de façon analogue à ce qui a été fait pour le matériau non-irradié : distribution générale (taille, densité, morphologie), composition chimique, structure cristallographique et structure des interfaces nano-renfort/matrice.

3.3.3.1. Etude générale de la distribution de nano-renforts

Les micrographies MET **Figure 3.29.a** et **Figure 3.29.b** présentent respectivement la dispersion de nano-renforts avant et après irradiation à 219 dpa et 500°C. La comparaison de ces images à échelles identiques confirme que la population de nano-renforts est modifiée par l'irradiation à la dose de 219 dpa. Les nano-renforts « sphériques » de $\approx 1,5$ nm qui constituaient plus de 80% de la population avant irradiation, ne sont plus clairement détectés à 219 dpa. Les renforts sont presque exclusivement de morphologie cubique/cuboïdale après irradiation et de taille plus élevée. Les distributions en taille sont décrites par l'histogramme de la **Figure 3.29.c** avant irradiation (en noir, 1400 particules) et après irradiation à 219 dpa (en bleu, 815 particules)⁹. Le diagramme confirme cette tendance et montre que la distribution en taille se décale avec l'irradiation. Le diamètre moyen des nano-renforts passe de $3,0 \pm 0,5$ nm à $4,1 \pm 0,5$ nm avec l'irradiation. Comme indiqué précédemment, l'augmentation de taille s'accompagne d'une diminution de la densité de $(2,3 \pm 0,7) \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ à $(0,9 \pm 0,3) \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$, d'un léger resserrement de la dispersion en taille ainsi que d'une faible augmentation de la distance interparticules de 18,1 à 22,5 nm.

⁹ On rappelle que les tailles sont exprimées en $d_{\text{équivalent}}$ (les mesures effectuées sont des mesures de section), afin de prendre en compte les différences de morphologie des précipités.

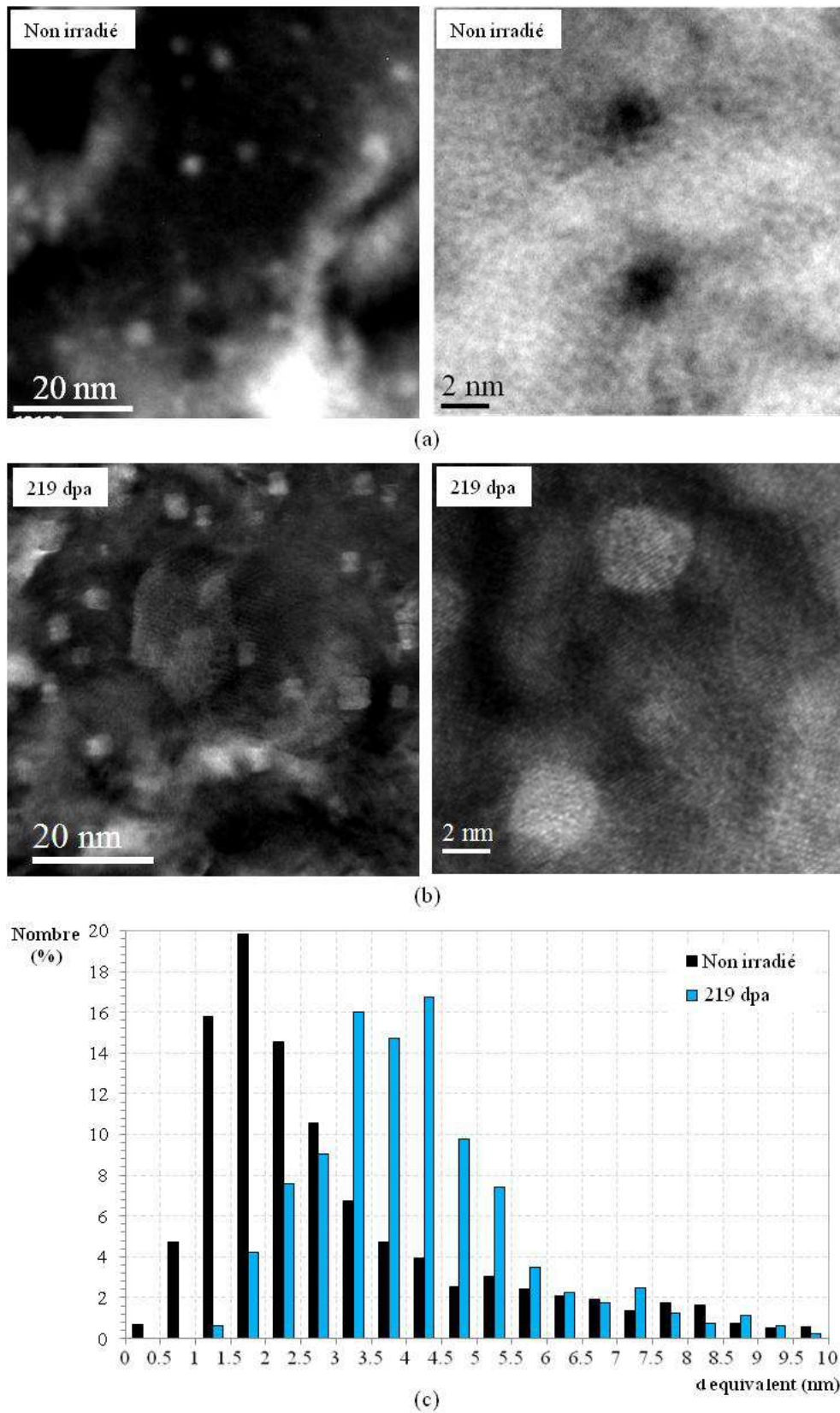


Figure 3.29 – Micrographies MET de la dispersion de nano-renforts (a) avant irradiation (b) après irradiation à 219 dpa (c) comparaison des distributions en taille des nano-précipités

3.3.3.2. Etude de la composition chimique des nano-renforts

Afin de déterminer la composition chimique des nano-renforts à 219 dpa, des pointes de SAT ont été préparées dans les lames minces irradiées.

Les reconstructions 3D en éléments majoritaires sont données en **Figure 3.30**. De même que pour l'état non irradié, les cartes de la **Figure 3.30.a** montrent une distribution homogène en fer, chrome, tungstène, silicium et manganèse à l'échelle de la SAT après irradiation à 219 dpa. En revanche, les cartes de la **Figure 3.30.b** mettent toujours en évidence la dispersion de nano-renforts à 219 dpa. Comme attendu, ces précipités sont des oxydes enrichis en yttrium, titane et chrome. Pour comparaison, la **Figure 3.31** présente les reconstructions atomiques à l'échelle de la pointe et à l'échelle du nano-précipité obtenues avant (**Figure 3.31.a**) et après irradiation à 219 dpa (**Figure 3.31.b**). Pour plus de visibilité, les ions (Cr, CrO) ne sont pas représentés ici.

La composition atomique moyenne est déterminée sur 384 nano-précipités du matériau irradié (**Tableau 3.12.a**). Tout comme pour le matériau non irradié, les données brutes mettent en évidence une contribution importante du fer. Les données sont corrigées afin de limiter les effets de focalisation (l'éventuelle teneur en fer initiale, ainsi que celle implantée par éjection balistique sont donc négligées). La composition de la matrice utilisée est donnée dans le **Tableau 3.13**. Les données obtenues après correction (**Tableau 3.12.b**) confirment que les renforts sont composés à plus de 90% de titane, d'yttrium, de chrome et d'oxygène.

Tableau 3.12 – Composition atomique des nano-précipités déterminée par SAT sur 384 clusters après irradiation à 219 dpa et 500°C

(a) données brutes

| Elément | Fe | Cr | Ti | Y | O | Si | W | Mn | C | Co | Al | Y/Ti | (Y+Ti)/O |
|----------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------------|-------------|
| %at. | 69,85 | 19,23 | 3,89 | 2,92 | 1,96 | 1,17 | 0,30 | 0,28 | 0,30 | 0,03 | 0,07 | 0,75 | 3,47 |
| σ | 2,99 | 2,18 | 1,24 | 1,03 | 0,80 | 0,42 | 0,23 | 0,18 | 0,28 | 0,06 | 0,10 | | |

(a) données corrigées

| Elément | Fe | Cr | Ti | Y | O | Si | W | Mn | C | Co | Al | Y/Ti | (Y+Ti)/O |
|----------|----|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|-------------|-------------|
| %at. | - | 26,02 | 29,31 | 22,88 | 14,61 | 4,17 | 0,70 | 0,30 | 1,43 | 0,11 | 0,49 | 0,78 | 3,57 |
| σ | - | 11,77 | 8,37 | 7,38 | 4,98 | 3,15 | 1,56 | 1,38 | 2,11 | 0,38 | 0,76 | | |

Tableau 3.13 – Composition atomique de la matrice déterminée par SAT sur 3 points prélevées dans le matériau irradié à 219 dpa et 500°C

| Elément | Fe | Cr | Ti | Y | O | Si | W | Mn | C | Co | Al |
|----------|-------|-------|------|-------|------|------|------|------|------|-------|--------|
| %at. | 80,51 | 17,83 | 0,08 | 0,024 | 0,16 | 0,73 | 0,23 | 0,27 | 0,15 | 0,015 | 0,00 |
| σ | 1,28 | 1,16 | 0,01 | 0,007 | 0,07 | 0,10 | 0,02 | 0,05 | 0,02 | 0,002 | 0,0009 |

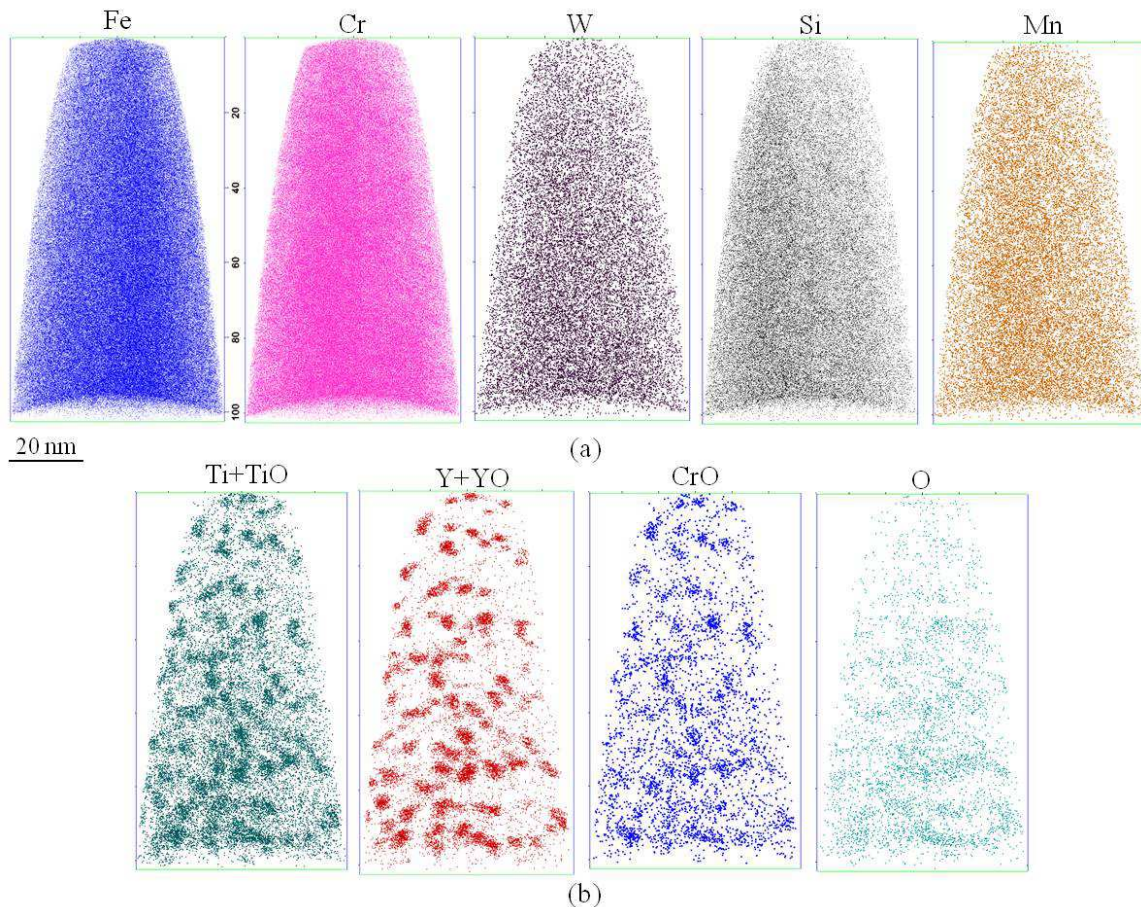


Figure 3.30 – Reconstitutions SAT 3D en éléments majoritaires de l'ODS $\text{Fe}_{18}\text{Cr}-\text{Y}_2\text{O}_3$ après irradiation à 219 dpa et 500°C (a) cartes en Fe, Cr, W, Si et Mn (b) mise en évidence des nano-précipités de Y-Ti(Cr)-O

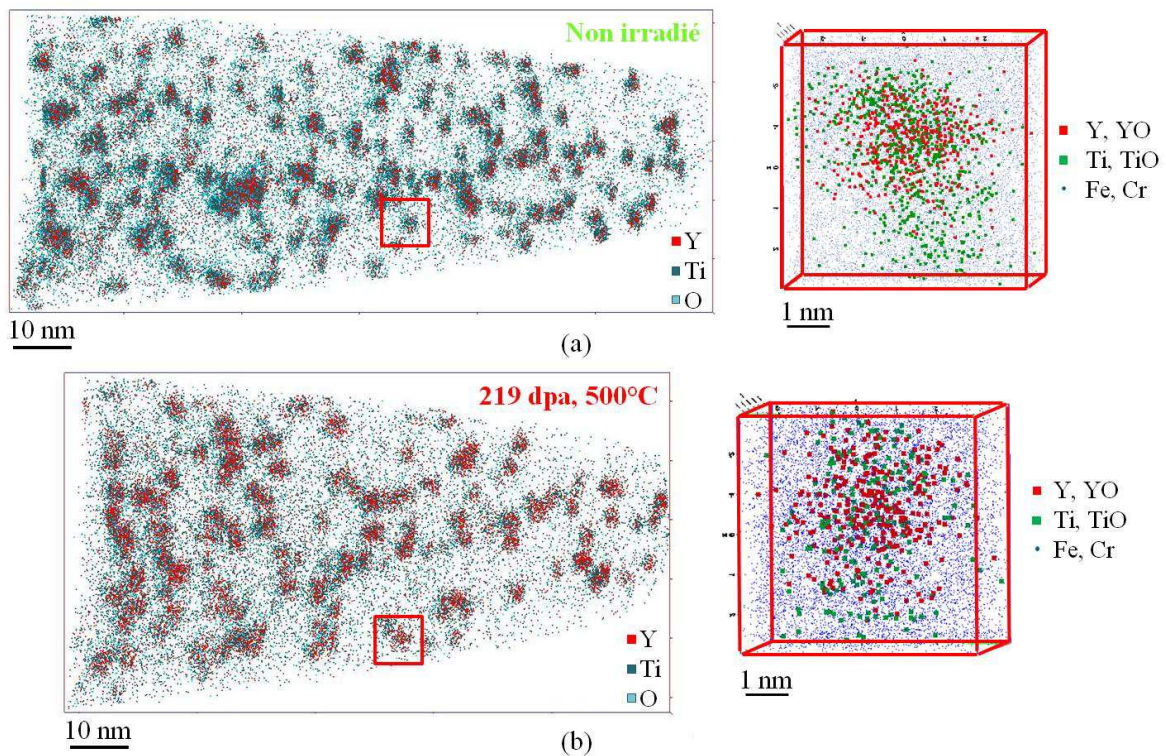


Figure 3.31 – Comparaison des reconstitutions SAT obtenues avant et après irradiation à 219 dpa, 500°C : images générales de la pointe et zooms sur un nano-précipité

La comparaison de ces données avec celles obtenues avant irradiation (**Tableau 3.5**) indique que la composition chimique des nano-renforts est modifiée par l'irradiation. D'après les résultats SAT, une diminution de la contribution en chrome de 48% à 26% est observée. En revanche, la teneur en yttrium reste *a priori* peu affectée par l'irradiation (les teneurs brutes en yttrium dans la matrice et dans les nano-précipités évoluent peu) alors que la contribution en titane diminue (le ratio Y/Ti passe de 0,56 à 0,78 avec l'irradiation).

Les données de sonde atomique tomographique informent également sur l'effet de la taille des nano-renforts sur la composition chimique. Le graphique de la **Figure 3.32** présente les compositions relatives en yttrium, titane, chrome et oxygène (données corrigées) avant (**Figure 3.32.a**) et après irradiation (**Figure 3.32.b**) en fonction de la taille des nano-renforts. La taille représente ici le volume des amas, déterminé à partir des rayons de giration moyens¹⁰ (r_g). Les valeurs des rapports Y/Ti sont également représentées (croix rouges). Le graphique de la **Figure 3.32.a** indique que la composition dépend peu de la taille avant irradiation. En revanche, les données obtenues après irradiation à 219 dpa (**Figure 3.32.b**) semblent mettre en évidence un effet de la taille. Les modifications de composition induites par l'irradiation, telles que la diminution de la contribution en chrome, semblent être d'autant plus importantes que les précipités sont de « grande » taille. De même, les courbes de tendance d'évolution du rapport Y/Ti en fonction de la taille (pointillés rouges) confirment cette évolution. Alors que, pour les plus petites tailles de particules, le rapport Y/Ti à 219 dpa est proche de la valeur moyenne obtenue avant irradiation (environ 0,6), il augmente significativement au-delà de 1 pour les tailles supérieures.

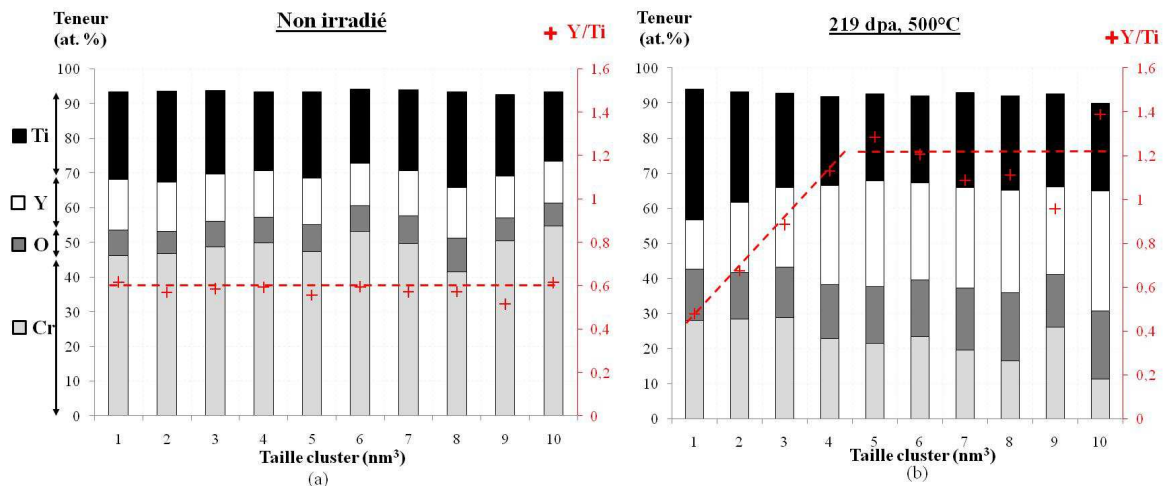


Figure 3.32 – Comparaison de la composition chimique des nano-clusters en fonction de leur taille (a) avant irradiation (b) après irradiation à 219 dpa et 500°C

¹⁰ Le rayon de giration représente la distance moyenne des atomes de l'amas par rapport à son barycentre.

3.3.3.3. Structure cristallographique des nano-oxydes et structure des interfaces oxydes/matrice

La structure cristallographique des nano-oxydes, ainsi que la structure des interfaces oxydes/matrice sont investiguées par METHR après irradiation à très forte dose.

Structure cristallographique des nano-oxydes à 219 dpa

Les examens par haute résolution sont plus difficiles à mettre en œuvre et à interpréter que pour le matériau non irradié.

Dans la majorité des cas, il n'a pas été possible d'obtenir d'images haute résolution sur l'oxyde après irradiation. En effet, comme le montrent les micrographies brutes et filtrées présentées respectivement **Figure 3.33.b** et **Figure 3.33.c**, la matrice contribue exclusivement au signal HR détecté. De même, sur la FFT de la **Figure 3.33.d**, seul le cliché caractéristique de la matrice ferritique est identifiable.

En revanche, des fréquences supplémentaires semblent être identifiées dans certains cas, signe d'une certaine forme de cristallinité après irradiation. Pour l'oxyde de la **Figure 3.34.a**, la comparaison des FFT obtenues sur la matrice (**Figure 3.34.b**) et sur l'oxyde (**Figure 3.34.c**), montre qu'il existe des taches supplémentaires, cerclées de jaune. La transformée de Fourier inverse associée (**Figure 3.34.d**) semble confirmer que ces fréquences sont bien issues de la particule. La mesure de la distance interreticulaire donne $d = 2,9 \text{ \AA}$. Cette valeur pourrait coïncider avec les plans (222) de la structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$. La **Figure 3.35** illustre le cas d'un autre oxyde pour lequel des tâches supplémentaires sont suspectées sur la FFT. Celles-ci pourraient coïncider avec les plans de type (321), (422) d'une structure pyrochlore. Ces fréquences ne permettent cependant pas d'identifier de structure connue (les plans et leurs orientations respectives ne correspondent à aucune des relations d'orientation identifiées avant irradiation, voir **Figure 3.11** et **Figure 3.12**).

Ces résultats semblent mettre en évidence un endommagement de la structure des nano-renforts après irradiation, probablement lié à la création de désordre par les cascades de déplacement. Cependant, aucun signe clair d'amorphisation (tel que des anneaux de diffraction) n'a été observé par METHR. Des caractérisations supplémentaires seraient donc nécessaires afin de conclure quant à la structure des oxydes à 219 dpa.

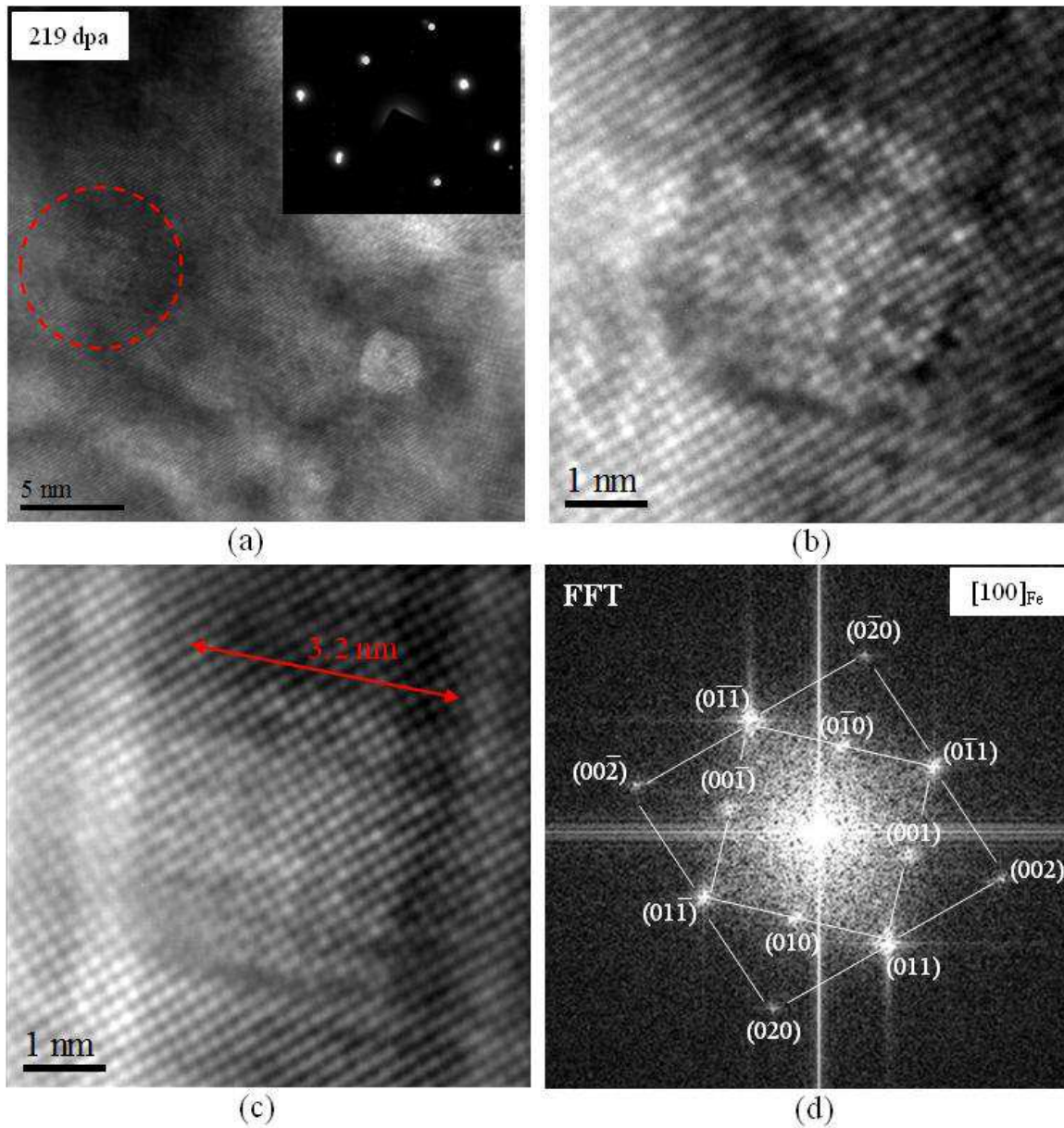


Figure 3.33 – Etude par MET-HR de la structure des nano-oxydes après irradiation à 219 dpa (a) image générale (b) image HR du nano-précipité (c) image HR filtrée (d) FFT associée

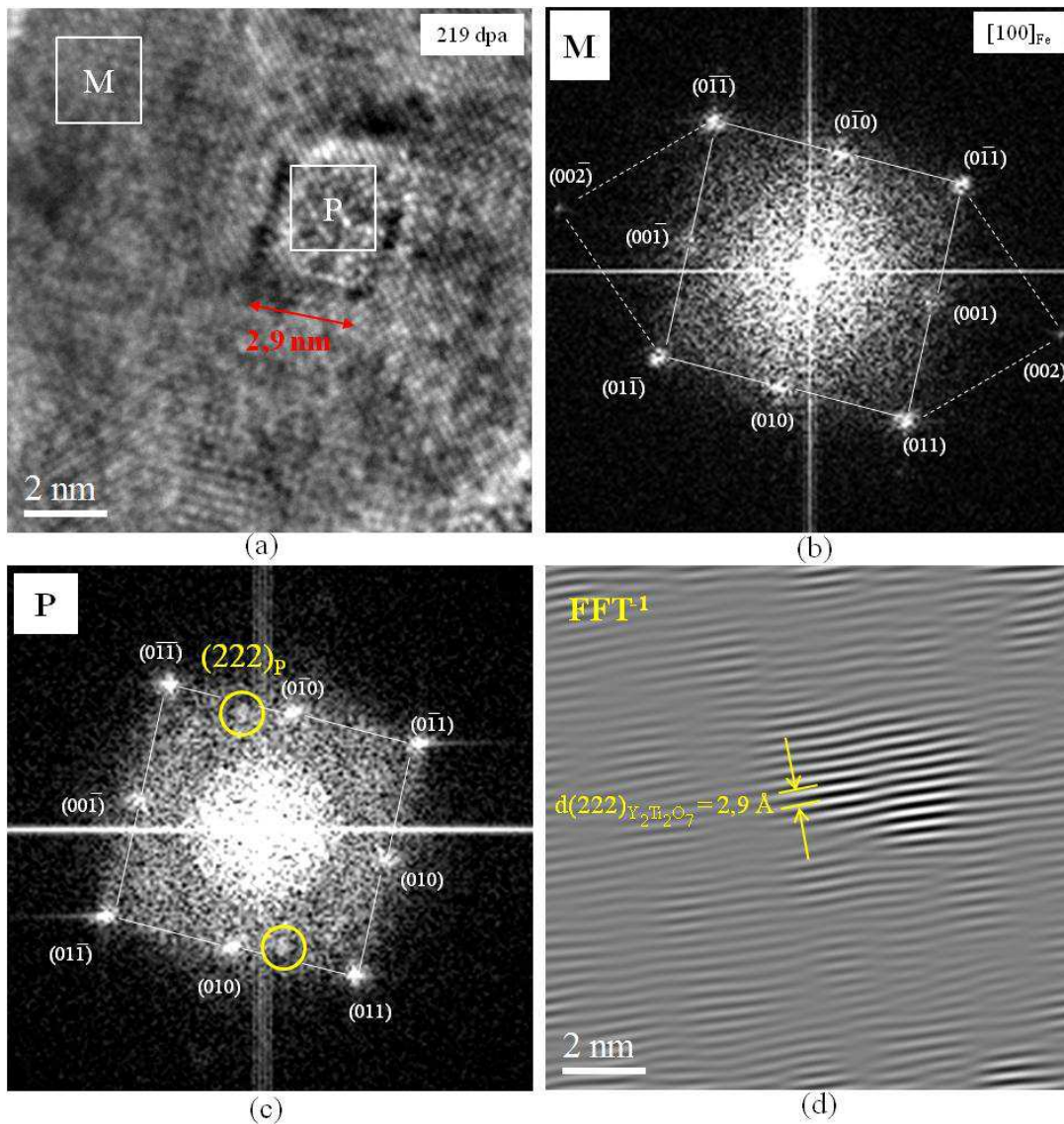


Figure 3.34 – Etude de la structure des nano-oxydes après irradiation à 219 dpa (a) image HR du nano-oxyde (b) FFT sur la matrice (c) FFT sur le précipité (d) Transformée inverse sur les fréquences repérées en jaune sur (c)

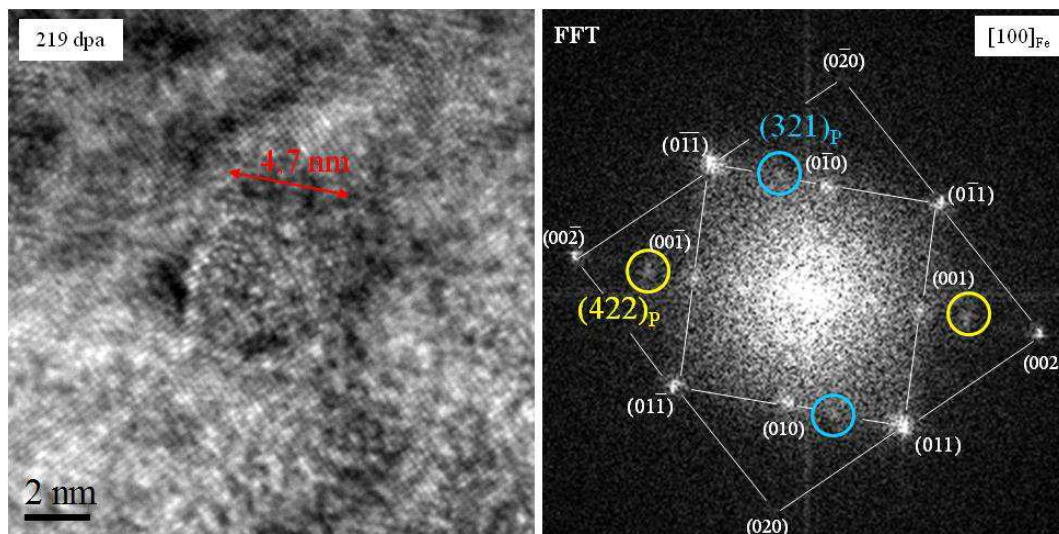


Figure 3.35 – Exemple d'un autre nano-oxyde observé après irradiation à 219 dpa (a) image HR (b) FFT associée

Structure des interfaces oxyde/matrice

Pour les raisons exposées précédemment, il n'a pas été possible de déterminer les relations d'orientation ni les structures des interfaces oxyde/matrice par MET après irradiation. Cependant, les images de la **Figure 3.36** montrent que ces nano-clusters conservent des interfaces nettes et régulières avec la matrice, malgré la très forte dose d'irradiation. Par ailleurs, tous les nano-renforts sont de morphologie cubique/cuboïdale après irradiation et orientés de façon spécifique dans la matrice. En effet, quels que soient les grains considérés, les arêtes des oxydes sont définies par les plans $\{100\}$ de la matrice. Ces orientations sont identiques à celles identifiées pour les cubes avant irradiation (voir **Figure 3.4**). Signalons que la présence de « recoins » est également observée pour certains oxydes (**Figure 3.36.d**). Ceux-ci se développent alors suivant les plans $\{110\}_{Fe}$ de la matrice.

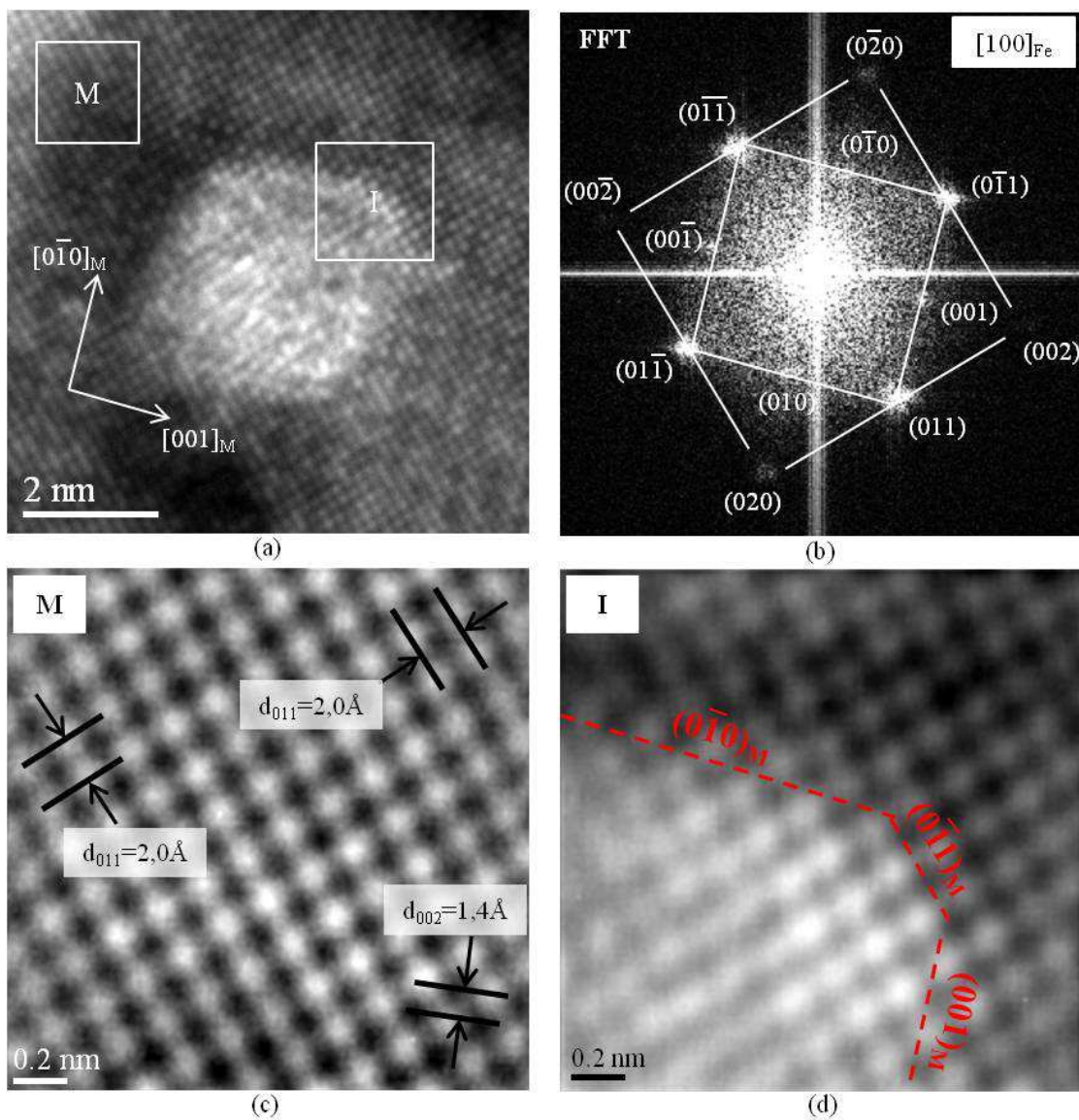


Figure 3.36 – Etude HR des interfaces oxydes/matrice après irradiation à 219 dpa (a) image METHR (b) FFT associée (c) HR de la matrice (d) HR de l'interface oxyde/matrice

Pour Résumer :

Les caractérisations SAT et MET de l'ODS Fe₁₈Cr-Y₂O₃ irradié à très forte dose (219 dpa, 500°C) confirment que la dispersion de nano-renforts évolue sous irradiation. Le grossissement des précipités (de 3,0 à 4,1 nm) et la diminution de leur densité (de $(2,3 \pm 0,7)$ à $(0,9 \pm 0,3) \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$) s'accompagne également d'une modification de composition chimique. Celle-ci se traduit par une perte préférentielle de chrome et de titane et est d'autant plus importante que la taille des particules est grande. Après irradiation, tous les nano-oxydes adoptent une morphologie cubique, orientée de façon spécifique dans la matrice. On remarque en effet que les interfaces oxydes/matrice restent très nettes à 219 dpa et que celles-ci sont toutes définies suivant les plans {100} de la matrice. Les études par MET-HR de la structure des oxydes se sont avérées difficiles pour le matériau irradié. Néanmoins, les résultats semblent indiquer que la structure des nano-renforts est endommagée, au moins partiellement, à 219 dpa.

3.4. Interprétation des modifications observées sous irradiation à 500°C

Rappelons que lorsque le système de nano-renforts évolue sous irradiation, l'équilibre thermodynamique n'est plus respecté et les cascades de déplacement et défauts ponctuels créés sous irradiation peuvent alors déstabiliser les précipités. Comme l'illustre la **Figure 3.37**, les cascades de déplacement induisent notamment un « mélange » aux interfaces précipité/matrice par éjection de solutés des précipités vers la matrice et de la matrice vers les précipités.

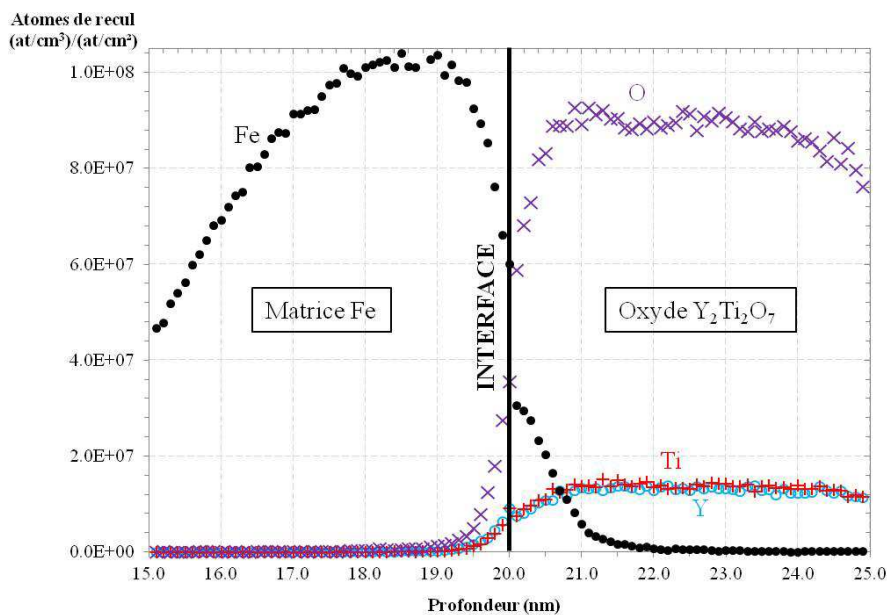


Figure 3.37 – Distribution des atomes de recul autour d'une interface plane Fe/Y₂Ti₂O₇ calculée par SRIM pour des ions Fe⁺ de 500keV avec $\alpha=15^\circ$, $E_d(O)=17\text{eV}$, $E_d(Fe)=40\text{eV}$, $E_d(Y)=35\text{eV}$ et $E_d(Ti)=35\text{eV}$

D'après la théorie proposée par Russell [137], l'évolution du rayon d'un précipité sous irradiation est alors déterminée par la compétition entre la dissolution par détachement balistique (cascades) et la croissance liée au retour des atomes par diffusion thermiquement activée et accélérée par l'irradiation. Sur la base de ces quelques remarques, les modifications observées expérimentalement après irradiation de l'ODS de référence Fe18Cr-Y₂O₃ à 500°C sont ici discutées.

3.4.1. Modification de la distribution en taille

Les observations par microscopie électronique en transmission mettent en évidence une croissance des nano-renforts sous irradiation à 500°C. La matrice étant ici faiblement sursaturée, voire sous-saturée en solutés (voir **Tableau 3.6**), cette croissance est vraisemblablement liée au réarrangement de matière entre les précipités du système¹¹. En supposant qu'il y ait conservation de la matière (volume total des précipités constant), l'augmentation de taille de 3,0 à 4,1 nm observée expérimentalement conduirait à ce que la densité soit 2,6 fois moins élevée à 219 dpa, ce qui est en accord avec nos résultats (on trouve que la densité de renforts passe de $(2,3 \pm 0,7) \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ à $(0,9 \pm 0,3) \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$, soit une diminution d'un facteur 2,6 avec l'irradiation).

Deux mécanismes peuvent alors être envisagés : le mûrissement d'Ostwald (réarrangement de matière par mise en solution et re-absorption de solutés entre précipités de taille différente) où la migration coalescence (mouvement des précipités eux-mêmes qui migrent et fusionnent lorsqu'ils se rencontrent). Il est cependant fort probable que les amas soient, en propre, peu mobiles. Le système de nano-renforts évoluerait donc plutôt par un mécanisme de type « mûrissement d'Ostwald » sous irradiation.

Bien que le système soit sous irradiation, les évolutions de rayon et de densité déterminées expérimentalement sont par ailleurs en accord avec un tel mécanisme. En effet, les résultats indiquent que :

$$r \propto t^{1/3} \quad (3.7)$$

et
$$\rho \propto t^{-1} \quad (3.8)$$

ce qui est en accord avec les prédictions de la théorie LSW [138,139] de croissance par mûrissement d'Ostwald dans le cas d'un régime contrôlé par la diffusion.

¹¹ On considère que l'apport de matière par implantation de fer et par dissolution des phases secondaires coexistantes est négligeable.

3.4.2. Modification de la composition chimique des nano-renforts

Les modifications de composition chimique déterminées par sonde atomique tomographique semblent mettre en évidence un effet balistique. En effet, les résultats indiquent que la composition des renforts à 219 dpa s'éloigne d'autant plus de la valeur initiale que la particule est grande (voir **Figure 3.32**). Cela pourrait être lié directement aux cascades de déplacement; plus l'oxyde est de taille importante, plus la cascade et donc le nombre de solutés remis en solution au voisinage de l'interface est grand.

Les données de sonde indiqueraient une perte préférentielle en titane et en chrome. Cette tendance est confirmée par des observations complémentaires qui montrent que le chrome et le titane se trouveraient respectivement précipités sous forme de carbures enrichis en (Cr, Mn) et ségrégués aux joints de grain (*cf.* **annexe D**). Ces pertes préférentielles peuvent être liées à des différences d'énergie seuil de déplacement, de masse, de coefficient de diffusion, ou de solubilité des atomes (voir **Tableau 3.14**).

Bien que les énergies seuil de déplacement de l'yttrium et du titane soient comparables, l'augmentation du rapport Y/Ti après irradiation pourrait s'expliquer par la différence de masse de ces deux éléments (facteur 2). Pour une même énergie, les chocs seraient en effet plus efficaces pour le titane que pour l'yttrium. De même, la perte préférentielle en chrome pourrait être liée à sa meilleure solubilité dans la matrice ferritique.

En supposant que la phase stable soit la phase pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$, l'irradiation permettrait alors de se rapprocher de la composition d'équilibre par accélération de la mobilité atomique. En effet, alors que les nano-renforts sont « hors équilibre » avant irradiation, l'augmentation du rapport Y/Ti (de 0,6 à 0,8), la diminution du rapport (Y+Ti)/O (de 4,9 à 3,5) ainsi que de diminution de la teneur en chrome (de 48 à 26%) permettrait de se rapprocher de la stœchiométrie de la phase pyrochlore (Y/Ti = 1 et (Y+Ti)/O = 0,6).

Tableau 3.14 – Paramètres thermodynamiques et énergies seuil de déplacement des éléments constituant les nano-oxydes

| | Ti | Y | O | Cr |
|---|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| E_d : Energie seuil de déplacement (eV) | 35 [140] | 34 [140] | 17 [140] | 43** [141] |
| Masse (g.mol ⁻¹) | 47,9 | 88,9 | 16,0 | 52,0 |
| E_{min} : Energie minimale* (eV) | 35,2 | 36,9 | 24,5 | 43,0 |
| Solubilité dans le fer (α -Fe) à 500°C (at.%) | < 0,04 [142] | 0,013 [143] | ≈ 0 | 12,5 [144] |
| D hors irradiation dans le fer à 500°C (m ² .s ⁻¹) | 3,3.10 ⁻²¹ [145] | 6,5 .10 ⁻²⁷ [146] | 2,6.10 ⁻¹³ [147] | ≈ 1.10 ⁻¹⁹ [148] |

* Energie minimale que doit avoir un atome de fer pour déplacer l'élément ($(m_{fer}+m_x)^2E_d/(4m_{fer}m_x)$)

** Il s'agit de l'énergie seuil de déplacement du chrome pour un alliage Fe-Cr

3.4.3. Evolution de la morphologie, des interfaces et de la structure cristalline des nano-renforts

3.4.3.1. Morphologie

Les observations par microscopie électronique en transmission mettent en évidence une évolution de la morphologie des nano-renforts Y-Ti-Cr-O sous irradiation à 500°C. Alors que la dispersion est majoritairement constituée de nano-oxydes sphériques ($d \leq 2$ nm) avant irradiation, une transition de forme est décelée à 107 dpa et confirmée à plus forte dose ; Les nano-renforts observés adoptent clairement une morphologie cubique à 219 dpa.

Bien que plusieurs phénomènes pourraient être à l'origine de cette morphologie cubique (transition vers une phase d'énergie d'interface fortement anisotrope, facettage des précipités sous irradiation [149]...), il est probable que la morphologie soit ici contrôlée par l'élasticité induite par la précipitation (*cf.* **partie 3.2.3.3**). En supposant que les défauts ponctuels créés sous irradiation au voisinage des interfaces ne permettent pas de relaxer totalement l'élasticité, la transition sphère/cube pourrait être directement liée au changement de taille. Au-delà d'une dose comprise entre 49 et 107 dpa, les nano-renforts atteignent une taille supérieure au rayon critique de bifurcation et adopteraient ainsi une forme cubique.

Par ailleurs, les images METHR de la **Figure 3.36** mettent en évidence une croissance des interfaces suivant les plans $\{110\}$ de la matrice après irradiation à 219 dpa. Ce phénomène est également observé hors irradiation (voir **Figure 3.38**). Il semblerait cependant que ces interfaces se développent pour des tailles de renfort supérieures ($d_{eq} \approx 7,5$ nm, voir **Figure 3.38**) hors irradiation.

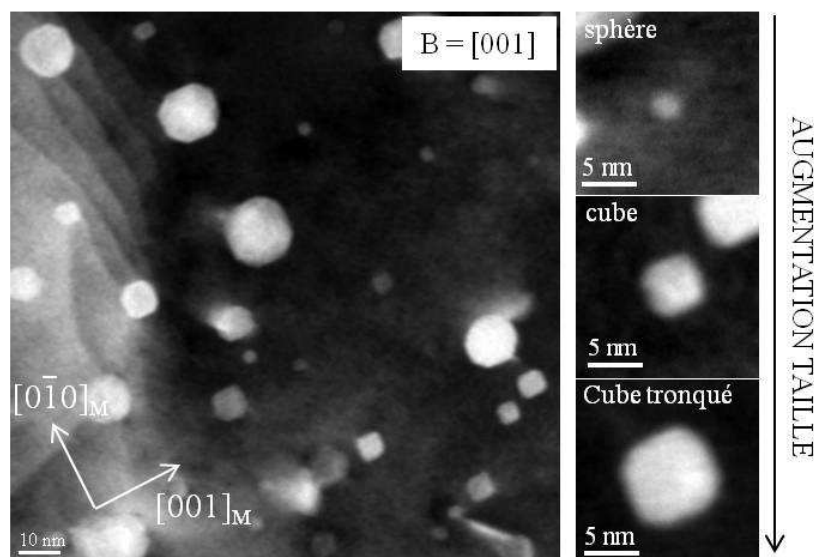


Figure 3.38 – Morphologie des nano-renforts de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃, en fonction de leur taille (hors irradiation)

3.4.3.2. Structure des interfaces

Bien que certains travaux de la littérature [150] (système Co/Cu) aient montré une perte de cohérence des précipités sous irradiation par accumulation de défauts ponctuels aux interfaces, la manifestation des effets élastiques semble indiquer que ce n'est pas le cas ici. En effet, il est communément admis que, pour que l'élasticité joue un rôle lors de la précipitation/croissance, une cohérence même partielle entre la matrice et le précipité doit être maintenue. Ainsi, si les nano-renforts avaient perdu leur cohérence sous irradiation, leur forme serait gouvernée par l'énergie d'interface et ils seraient plutôt sphériques pour une énergie d'interface élevée et isotrope (pas de contribution élastique).

La conservation des interfaces sous irradiation pourrait être liée au retour par diffusion des solutés éjectés balistiquement. Compte-tenu de la complexité (chimique et structurale) des interfaces Fe/Y₂Ti₂O₇, l'accommodation de l'interface devrait alors tendre à ralentir l'attachement des atomes de soluté et donc à limiter la croissance des précipités (la vitesse de croissance serait dans ce cas contrôlée par l'accommodation à l'interface plutôt que par la diffusion).

3.4.3.3. Structure des nano-renforts

Plusieurs mécanismes sont susceptibles de modifier la cristallinité des renforts sous irradiation : la création de désordre chimique par implantation de solutés ou éjection balistique, l'amorphisation par accumulation de dommages d'irradiation (défauts d'anti-site et défauts ponctuels) où encore la transition vers une nouvelle phase.

Certaines études de la littérature [151,152] montrent que les ions de basse énergie (ions Kr de 1 MeV) peuvent induire, par mise en désordre du sous réseau cationique, une amorphisation des oxydes pyrochlore massif Y₂Ti₂O₇ en-deçà d'une température critique de 400°C environ. Avant d'atteindre l'état amorphe final, le pyrochlore transiterait vers une structure de type fluorine désordonnée.

Le comportement des oxydes pyrochlore sous forme nano-dispersée peut cependant différer (effet de la taille des cascades, paramètres thermodynamique différents, effet des interfaces...). Très peu de travaux portent sur l'évolution de la structure des nano-oxydes Y-Ti-O des aciers ODS sous irradiation, en raison sans doute de la difficulté expérimentale. Dans le cas de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ irradié à 500°C, aucune indication claire d'amorphisation n'est décelée à très forte dose. Il est possible qu'à cette température, les processus de restauration prédominent sur l'endommagement

induit par l'irradiation. De plus, la structure cristalline $Y_2Ti_2O_7$ ainsi que la présence des lacunes [65,68,70] pourraient être à l'origine d'une résistance intrinsèque de ces nano-oxydes.

3.4.4. Comparaison des effets de l'irradiation et d'un recuit thermique à très haute température

Les modifications induites à 219 dpa et 500°C sur les nano-renforts semblent mettre en évidence un mécanisme de mûrissement d'Ostwald sous irradiation. Nous décidons donc de comparer les évolutions observées sous irradiation à celles obtenues dans le cas d'un régime classique de mûrissement (hors irradiation). Pour ce faire, un recuit thermique de l'ODS de référence Fe18Cr-Y₂O₃ est réalisé à très haute température (1h à 1300°C).

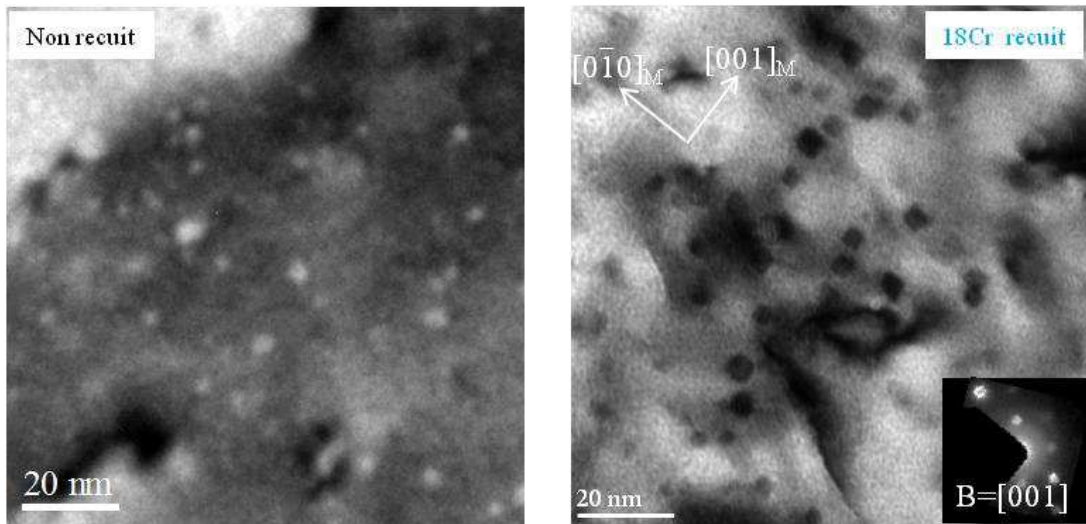
La dispersion de nano-oxydes obtenue après recuit est présentée sur les micrographies de la **Figure 3.39.a**. L'histogramme de taille (**Figure 3.39.b**) et les données de diamètre moyen (**Tableau 3.15**) indiquent que les nano-renforts grossissent par mûrissement d'Ostwald jusqu'à une taille de 4,7 nm (contre 4,1 nm après irradiation à 219 dpa et 500°C). Cette croissance est accompagnée d'une diminution de la densité et d'une modification de la morphologie des particules qui deviennent exclusivement cubiques (les arêtes des cubes étant toujours définies suivant les plans {100} de la matrice).

Tableau 3.15 – Paramètres des dispersions de nano-oxydes pour l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ avant et après recuit 1h-1300°C. Pour comparaison, les données du matériau irradié à 219 dpa et 500°C sont rappelées.

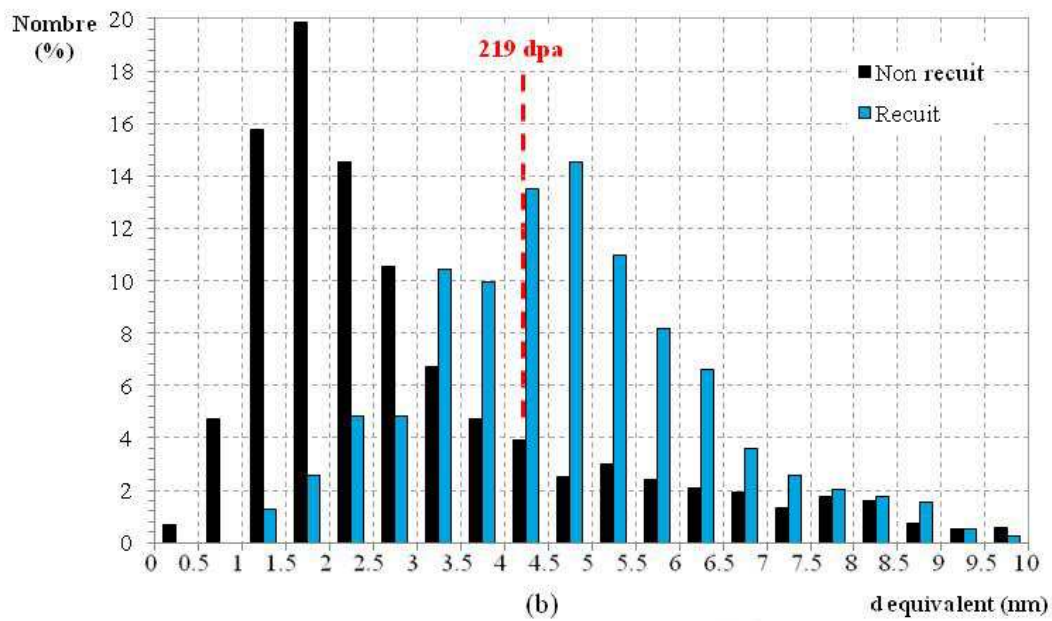
| | Nombre de particules | Diamètre équivalent (nm) | Ecart type (nm) | Densité (m ⁻³) |
|--------------------------------------|----------------------|--------------------------|-----------------|------------------------------|
| Fe18Cr-Y ₂ O ₃ | 1398 | 3,0 ± 0,5 | 1,9 | (2,3 ± 0,7).10 ²³ |
| Recuit 1h à 1300°C | 392 | 4,7 ± 0,5 | 1,7 | (0,8 ± 0,3).10 ²³ |
| Irradié 219 dpa à 500°C | 815 | 4,1 ± 0,5 | 1,5 | (0,9 ± 0,3).10 ²³ |

Par ailleurs, les examens par MET-HR (**Figure 3.39.c**) montrent que ces nano-oxydes conservent une structure de type pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$ après recuit, ce qui est confirmé par diffraction des rayons X. Les spectres de diffraction obtenus après recuit (non présentés ici, voir [125]) mettent en évidence une augmentation de la taille des domaines cohérents de diffraction associés à la phase $Y_2Ti_2O_7$. Malgré la complexité de la structure pyrochlore il semblerait donc que l'agrégation des atomes de soluté aux interfaces des précipités lors de la croissance respecte cette structure. De plus, les relations d'orientation et donc les structures d'interface semblent être maintenues après recuit. En effet, l'image MET-HR de la **Figure 3.39.c** met en évidence une relation d'orientation similaire à celle identifiée avant irradiation (*cf.* **Figure 3.12**), soit :

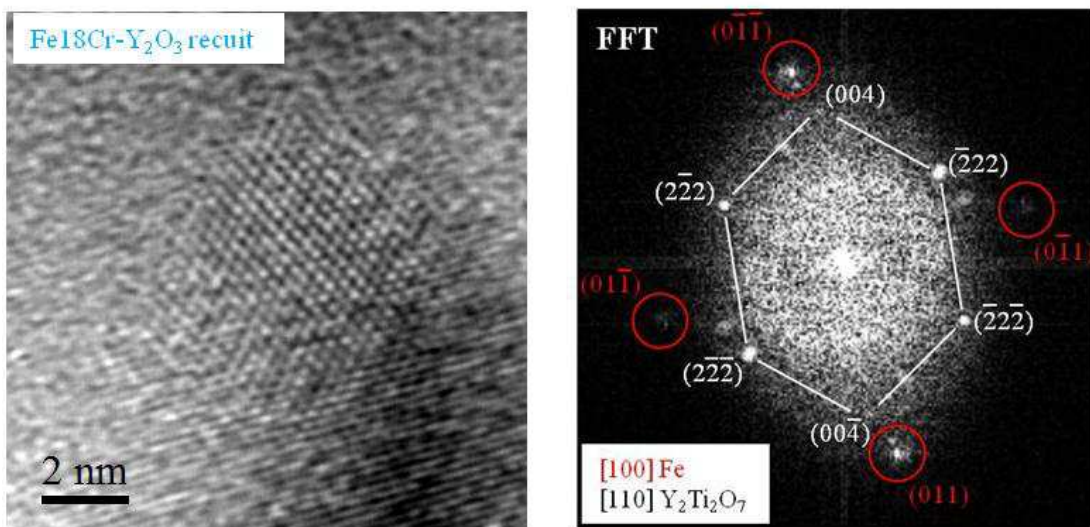
$$(100)_M // (110)_P \text{ et } [011]_M // [00-1]_P \quad (\text{O.R.1})$$



(a)



(b)



(c)

Figure 3.39 – Effet du recuit 1H à 1300°C sur la dispersion de nano-oxydes de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ (a) micrographies MET de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ avant et après recuit (b) fréquences de tailles cumulées avant et après recuit (c) image HR et FFT associée

Bien que les mécanismes mis en jeu sous irradiation à 219 dpa, 500°C et pendant un recuit d'une heure à 1300°C soient différents, les précédentes observations mettent en évidence des similarités de comportement pour les nano-renforts, à savoir :

- L'augmentation de la taille moyenne et la diminution de la densité,
- l'évolution vers une morphologie cubique avec interfaces nettes,
- la conservation, au moins partielle, de la cohérence des interfaces.

Ces résultats permettent donc de confirmer l'hypothèse selon laquelle les nano-oxydes grossiraient par mûrissement d'Ostwald sous irradiation. Les effets thermiques (retour des solutés) seraient donc dominants et contrôlèrent l'évolution des précipités, le rôle de l'irradiation étant alors essentiellement d'accélérer la diffusion et d'assister le phénomène de mûrissement par remise en solution des atomes au voisinage des interfaces.

Pour résumer :

Il ressort de cette discussion que, pour les conditions investiguées et notamment à la température de 500°C, les nano-renforts de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ évolueraient suivant un mécanisme de mûrissement d'Ostwald sous irradiation. Dans ce cas, les effets balistiques mis en évidence par les modifications de composition seraient dominés par les effets thermiques. Cela expliquerait alors les similitudes de comportement observées après recuit 1h-1300°C et irradiation à 219 dpa et 500°C. Bien qu'aucune preuve directe n'ait été montrée, la manifestation des effets élastiques (transition de morphologie sphère/cube) indiquerait que les nano-renforts conservent, au moins partiellement, leur relation de cohérence malgré l'endommagement induit à 219 dpa.

3.5. Application du modèle de Heinig-Strobel à l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ sous irradiation

L'objectif de cette partie est de confirmer le mécanisme de mûrissement d'Ostwald sous irradiation par confrontation des données expérimentales à un modèle déjà existant. De nombreux modèles prenant en compte l'effet des cascades de déplacement ont été développés afin de décrire la stabilité des précipités sous irradiation. Citons par exemple les modèles de Nelson [153], Frost et Russel [154,155], Heinig et Strobel [156], Martin [157] où encore Enrique et Bellon [158,159]. En première approche, nous considérons ici le modèle de Heinig et Strobel car celui-ci permet un traitement analytique en introduisant les paramètres thermodynamiques du système et les conditions d'irradiation. Le modèle s'intéressant à une équation de Gibbs-Thomson sous

irradiation, le mécanisme classique de croissance par mûrissement d'Ostwald (hors irradiation) est rappelé avant de décrire le modèle proprement dit.

3.5.1. Le mûrissement d'Ostwald hors irradiation

A l'équilibre thermodynamique (et dans le cas d'une faible sursaturation), la croissance par mûrissement d'Ostwald est un mécanisme qui traduit l'évolution du système vers un état de plus faible énergie libre par diminution de son énergie d'interface. La théorie du mûrissement d'Ostwald est fondée sur la relation de Gibbs-Thomson qui donne les potentiels chimiques du soluté côté solution solide, en fonction du rayon R_s de la particule :

$$\mu(R_s) - \mu(\infty) = \frac{2V_a \gamma}{R_s} \quad (3.9)$$

où $\mu(\infty)$ correspond à l'interface plane ($R=\infty$), γ est la tension interfaciale et V_a le volume atomique du soluté. Si la solution est suffisamment diluée, la loi de Henry permet d'exprimer simplement les fractions molaires de solutés dans la matrice au voisinage de l'interface :

$$N(R_s) = N_\infty \exp\left(\frac{R_c}{R_s}\right) \quad (3.10)$$

avec N_∞ la densité de soluté près d'une interface plane, et le rayon de capillarité $R_c = \frac{2V_a \gamma}{kT}$ (k est la constante de Boltzmann et T la température en Kelvin). On en déduit la concentration (à l'équilibre thermodynamique) de soluté au voisinage d'un précipité en fonction de son rayon R_s :

$$C(R_s) = C_\infty \exp\left(\frac{R_c}{R_s}\right) \quad (3.11)$$

C_∞ étant la concentration de soluté près d'une interface plane (*i.e.* la solubilité de l'espèce considérée). Si $R_c \ll R_s$, l'expression (3.11) peut-être linéarisée, donnant alors :

$$C(R_s) \approx C_\infty \left(1 + \frac{R_c}{R_s}\right) \quad (3.12)$$

D'après (3.12), quand le rayon du précipité diminue, la concentration de soluté augmente. Ce fait induit un gradient de concentration dans la solution solide et une diffusion de solutés des petits précipités vers les gros. Ainsi, les petits précipités diminuent en taille et disparaissent tandis que les précipités les plus grands grossissent. Il en résulte (i) une diminution de la densité des précipités et (ii) une augmentation de la taille moyenne des précipités.

3.5.2. Présentation du modèle de Heinig-Strobel

Le modèle de Heinig et Strobel propose, sur la base des travaux de Frost et Russel, de décrire le comportement d'une particule isolée par une équation de diffusion sous choc balistique. L'évolution du précipité sous irradiation est alors déterminée par l'équilibre entre le détachement par éjection balistique et le rattachement des solutés par retour thermique. Notons que seule l'éjection de soluté du précipité vers la matrice est ici considérée. La concentration en solutés aux interfaces précipité/matrice en régime permanent est décrite par l'équation de diffusion suivante :

$$D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} C(r) \right) = -\phi \cdot W_{R_s} (r - R_s) \quad (3.13)$$

Le terme $\phi \cdot W_{R_s} (r - R_s)$ représente le terme source balistique ; $W_{R_s} (r - R_s)$ étant la distribution des déplacements atomiques créés par les cascades de déplacement avec $(r - R_s)$ la distance du soluté à la surface du précipité. Celle-ci est obtenue à partir de la probabilité d'éjection $f(\rho)$ intégrée sur l'ensemble des positions atomiques au sein du précipité avec :

$$f(\rho) \propto \exp\left(-\frac{\rho}{\lambda}\right) \quad (3.14)$$

ρ étant la distance à laquelle un atome placé à l'origine a été déplacé et λ le déplacement moyen. Les conditions aux limites de l'équation de diffusion (3.13) sont données par la relation de Gibbs-Thomson et par la conservation de la masse pour $r = R_s$ et $r = \infty$ respectivement. Heinig et Strobel montrent que la solution de l'équation (3.13) peut-être, dans sa forme linéarisée, exprimée suivant :

$$C^I(R_s) = C_\infty^I \left(1 + \frac{R_c^I}{R_s} \right) \quad (3.15)$$

avec

$$C_\infty^I = C_\infty (1 + \Delta) \quad (3.16)$$

$$\Delta = \frac{q\phi\lambda^2}{D^I C_\infty} \quad (3.17)$$

$$R_c^I = \frac{R_c - 5\lambda\Delta/4}{(1 + \Delta)} \quad (3.18)$$

En régime permanent, la concentration aux interfaces précipité/matrice est donc décrite par une relation de Gibbs-Thomson sous irradiation dans laquelle l'irradiation est prise en compte par le coefficient Δ . Ce coefficient est fonction du flux d'ions (ϕ), du coefficient de diffusion sous irradiation (D^I), du taux de « mélange » à l'interface (q) et du déplacement moyen des atomes (λ).

Selon la température d'irradiation, plusieurs régimes sont prédits par le modèle.

- A haute température, le retour des solutés (thermiquement activé) domine le détachement balistique. On a $D^I.C_\infty \gg 1$ et $\Delta \ll 1$. La valeur de $C^I(R_S)$ s'approche de celle prévue par la thermodynamique $C(R_S)$. La concentration aux interfaces est essentiellement déterminée par l'effet Gibbs-Thomson. Le système constitué de précipités de taille variable évolue donc dans le sens d'un mûrissement d'Ostwald direct (**Figure 3.40.a**).
- A basse température, les phénomènes balistiques de détachement sont prédominants ; $D^I.C_\infty < 1$ et $\Delta > 1$ et donc $C^I_\infty > C_\infty$. Pour les grandes valeurs de Δ , le rayon de capillarité sous irradiation, R_c^I peut devenir négatif. La concentration aux interfaces est dictée par l'effet balistique. Dans ce cas, la concentration à l'interface d'un précipité de grande taille devient supérieure à celle d'un précipité de petite taille (statistiquement, plus la particule est grande, plus le nombre d'atomes rendus disponibles par les cascades de déplacement est élevé). Si la diffusion dans la solution solide est permise, un transfert de matière a donc lieu des gros précipités vers les plus petits. Il s'agit du mûrissement d'Ostwald inverse. Le système évolue par dissolution partielle des gros précipités et croissance des petits vers une distribution monodisperse (**Figure 3.40.b**).
- A très basse température, une dissolution complète des particules est observée. En supposant que la nucléation soit permise, des germes peuvent se reformer à partir de la solution solide sursaturée. La distribution de précipités évolue alors vers une population monodisperse et une diminution de la taille moyenne (**Figure 3.40.c**).

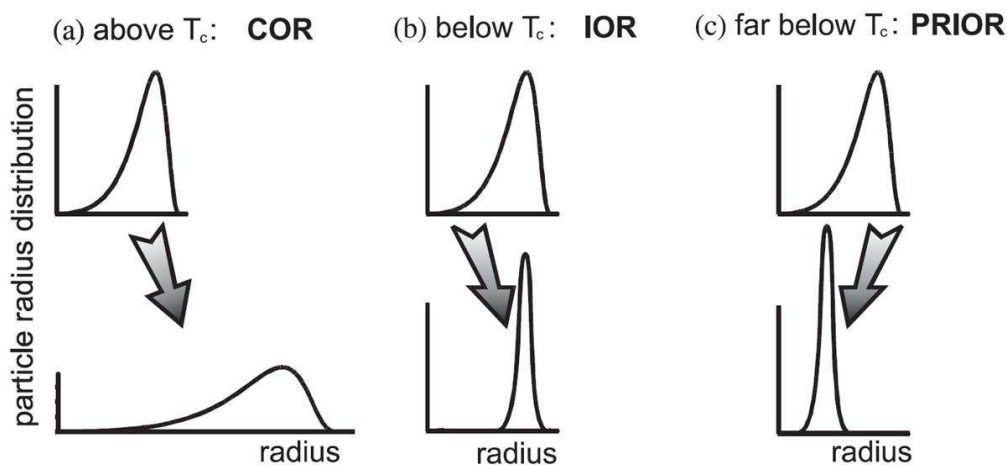


Figure 3.40 – Evolution des distributions en taille des précipités sous irradiation selon le régime de température (a) mûrissement d'Ostwald direct à haute température (b) mûrissement d'Ostwald inverse à basse température (c) précipitation et mûrissement d'Ostwald inverse à très basse température. D'après [156]

3.5.3. Application du modèle de Heinig-Strobel au système Fe18Cr-Y₂O₃

En s'inspirant des travaux de Rizza [160] et Ramjauny [161] sur le système SiO₂/Au, le modèle de Heinig-Strobel [156] est appliqué au cas de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃. L'objectif est ici de confirmer le régime de mûrissement d'Ostwald direct sous irradiation à 500°C.

Le modèle, tel que proposé par Heinig et Strobel, considère un précipité de type monomère (un seul constituant). Pour les nano-renforts Y-Ti-Cr-O, les données thermodynamiques et les paramètres « d'irradiation » détaillés dans le **Tableau 3.14** indiquent que l'yttrium est probablement l'élément le moins affecté par l'irradiation et celui qui diffuse le moins vite. Son évolution constituant le processus limitant pendant le mûrissement, nous choisissons donc de ne considérer que l'élément yttrium par la suite. Le calcul des différents paramètres nécessaires au modèle sont explicités ci-après.

3.5.3.1. Détermination des paramètres du modèle

L'expression du paramètre d'irradiation Δ est donnée par la relation (3.17). Le paramètre φ représente le flux des ions et est ici égal à $\varphi = 2,6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (cf. les conditions d'irradiations dans le **Tableau 3.10**).

Détermination de q et λ

Les paramètres q et λ peuvent être déterminés par ajustement de la probabilité de distribution W_{R_s} (δ). Dans le cas d'une interface plane ($R_s \rightarrow \infty$), l'expression de $W_{R_s}(\delta)$ (voir [156]) se simplifie et devient :

$$W_{\infty}(\delta) = \frac{q}{2} \left(1 + \frac{\delta}{2\lambda} \right) \exp\left(-\frac{\delta}{\lambda} \right) \quad (3.19)$$

avec δ la distance à l'interface oxyde/matrice. La distribution des atomes de recul est accessible par SRIM. Pour ce faire, un matériau multi-couches Fe/Y₂Ti₂O₇/Fe est défini. On considère du fer pur et un oxyde de stœchiométrie Y₂Ti₂O₇ et de densité 5,0 g.cm⁻³. Les énergies seuil de déplacement utilisées sont fournies dans le **Tableau 3.14**. La taille de la couche d'oxyde est prise comme le diamètre moyen des nano-oxydes de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ (3,0 nm), et la couche est positionnée à 20 nm de la surface (il s'agit de la distance inter-particule moyenne estimée par MET). Le profil d'implantation en yttrium (nombre d'atomes de recul par ions et par nanomètre) dans la matrice obtenu après irradiation (500 keV Fe⁺) est donné **Figure 3.41** (cercles pleins noirs). Les paramètres q et λ sont déterminés en ajustant les données par l'équation (3.19) (voir courbes rouges, **Figure 3.39**). Les valeurs obtenues ne sont pas les mêmes à l'arrière (gauche) et à l'avant (droite) de la couche d'oxyde, en raison de l'anisotropie des cascades de déplacements induite par la direction de

l'irradiation. Les paramètres q et λ moyens seront donc considérés ; soit $q = 2,0 \pm 0,23 \text{ nm}^{-1}$ et $\lambda = 0,28 \pm 0,04 \text{ nm}$.

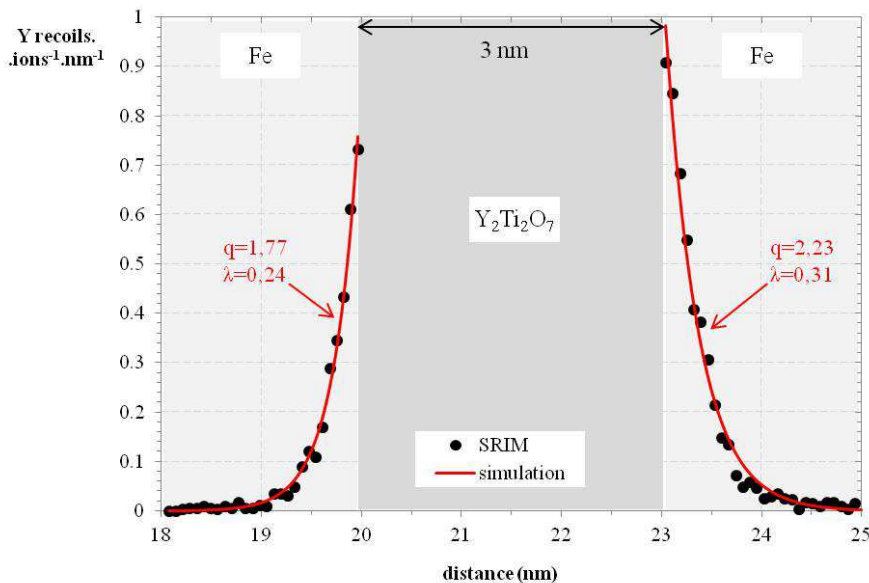


Figure 3.41 – Profil d'implantation d'yttrium dans la matrice environnante obtenu par SRIM et ajusté par l'équation (3.19)

Tableau 3.16 – Paramètres des ajustements avant et arrière Figure 3.41

| | Arrière | Avant | Moyen |
|---------------------|---------|-------|-----------------|
| q (recoil/ion/nm) | 1,77 | 2,23 | $2,0 \pm 0,23$ |
| λ (nm) | 0,24 | 0,31 | $0,28 \pm 0,04$ |

Calcul des énergies d'interface

Afin de calculer le rayon de capillarité sous irradiation, il est nécessaire de déterminer l'énergie d'interface des nano-renforts de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃. Celle-ci peut-être estimée en considérant les transitions de morphologie observées par microscopie. De façon générale, la morphologie des particules est dictée par la minimisation de l'énergie libre du système. Lors de la croissance des particules, la variation de l'énergie libre du système est fonction de l'énergie élastique stockée (contraintes liées aux déformations de misfit) et de l'énergie d'interface de la particule (création de l'interface précipité/matrice). Dans le cas d'un précipité sphérique cohérent avec misfit, on a [162] :

$$\Delta G(r) = \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) \cdot 4\mu\delta^2 + (4\pi r^2) \cdot \gamma \quad (3.20)$$

avec μ le module d'élasticité (supposé identique pour la matrice et le précipité), δ le désaccord paramétrique, γ l'énergie d'interface et r le rayon de la particule. Pour cette étude on suppose que les nano-oxydes Y-Ti-Cr-O de taille $d \leq 2 \text{ nm}$ sont cohérents avec la matrice. Pour ces très petites particules, la contribution de l'énergie d'interface est prépondérante. L'isotropie supposée de l'énergie d'interface induit alors une forme sphérique telle que décelée expérimentalement (**Figure 3.42.a**). Lorsque la particule grossit, le terme volumique lié à l'élasticité devient plus important. La

forme de la particule est alors dictée par l'accommodation de l'élasticité. En effet, les observations mettent en évidence une morphologie cubique des nano-renforts, au-delà d'une taille critique (**Figure 3.42.b**).

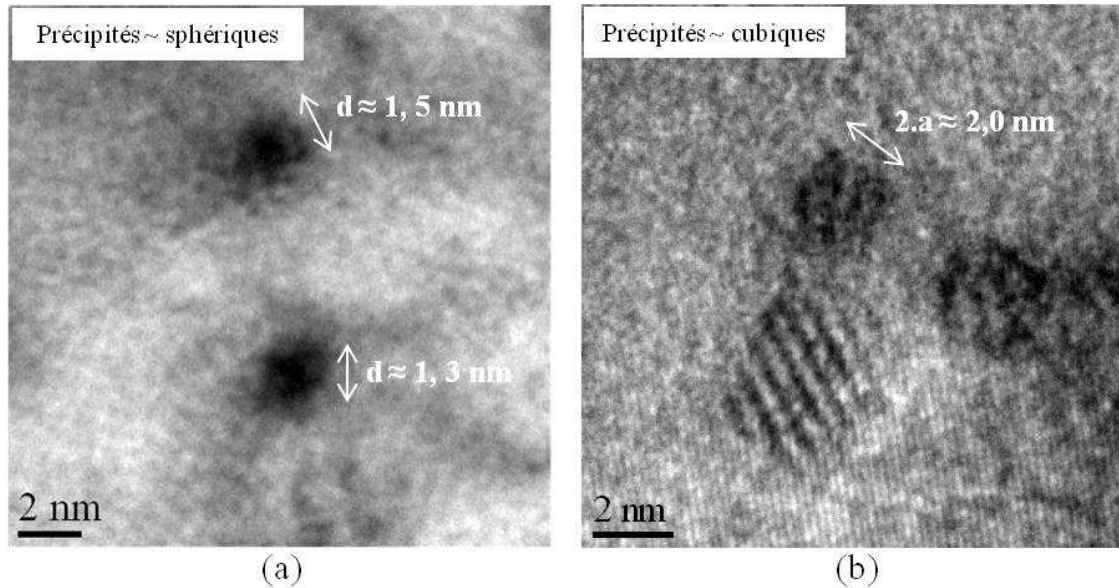


Figure 3.42 – Mise en évidence de la transition de morphologie pour les nano-renforts de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ (a) précipités sphériques (b) précipités cubiques au-delà de 2,0 nm.

Les travaux de Khachaturyan [163] définissent un critère de transition entre les morphologies sphériques et cubiques dans le cas de précipités parfaitement cohérents, pour un précipité et une matrice de symétrie cubique. En supposant que le module d'Young et la contrainte de cisaillement de la matrice et du précipité soient proches, la transition de morphologie sphère-cube se fait au delà du rayon critique :

$$2.a = 7,7 \left(\frac{\gamma}{E_1} \right) \quad (3.21)$$

avec $(2.a)^3$ le volume du précipité sphérique, γ l'énergie d'interface et E_1 une constante liée au matériau. Cette dernière est définie par :

$$E_1 = \frac{-0,5(c_{11} + 2c_{12})^2 (c_{11} - c_{12} - 2c_{44}) \delta^2}{c_{11}(c_{11} + c_{12} + 2c_{44})} \quad (3.22)$$

avec c_{ij} les constantes élastiques du précipité et δ le désaccord paramétrique. Pour le pyrochlore Y₂Ti₂O₇, on trouve $E_1 = 2,4$ GPa, pour $c_{11} = 381$ GPa, $c_{12} = 153$ GPa, $c_{44} = 241$ GPa [164] et $\delta = 0.13$ (voir le calcul **partie 3.2.3.3**). Les observations MET indiquent que le rayon de transition $2.a$ est ici compris entre 1,2 et 2,0 nm. On obtient alors $\gamma = [374 ; 623 \text{ mJ/m}^2]$. Ces valeurs d'énergie d'interface sont proches des valeurs typiques admises pour les interfaces semi-cohérentes (200 et 500 mJ.m⁻² [162]). Les plus petits cubes observés expérimentalement étant de côté $2.a = 2,0$ nm (**Figure 3.42.b**), la valeur d'énergie d'interface est prise égale à $\gamma = 623 \text{ mJ/m}^2$. Soulignons par ailleurs que ces bifurcations de morphologie confirment l'hypothèse selon laquelle les nano-

renforts sphériques de très petite taille ($d \leq 2$ nm) de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ sont bien cohérents avec la matrice.

Détermination de C_∞

C_∞ représente la concentration d'équilibre pour une interface plane. D'après les données expérimentales de Liu *et al.* [165] sur la gamme de température [600 ; 880°C], Okamoto [143] indique que la solubilité de l'yttrium dans le fer pur, X (at. %), s'exprime comme :

$$\ln X = -\frac{2363,7}{T} - 5,892 \pm 0,060 \quad (3.23)$$

avec T la température en Kelvin. A 500°C, on aurait donc $X = 0,013$ at.%. Le volume atomique du fer étant de $1,18 \cdot 10^{-23}$ cm³, on obtient alors $C_\infty(500^\circ\text{C}) = 1,10 \cdot 10^{19}$ cm⁻³.

Détermination de D_I

La donnée du coefficient de diffusion de l'yttrium dans le fer sous irradiation n'étant pas aisément accessible dans la littérature, celui-ci est estimé à partir des observations expérimentales. Il a été montré que les matériaux recuit à 1300°C pendant une heure et irradié à 219 dpa à la température de 500°C présentent des similitudes de comportement (*cf.* **partie 3.4.4**). Ainsi, on peut supposer que si les tailles des renforts sont comparables après recuit et irradiation, alors les parcours quadratiques moyens des atomes sont proches dans ces conditions particulières. On a donc :

$$\sqrt{D_I^{500^\circ\text{C}} t_I} \approx \sqrt{D_{\text{eq}}^{1300^\circ\text{C}} t_R} \quad (3.24)$$

avec $D_I^{500^\circ\text{C}}$ le coefficient de diffusion sous irradiation à 500°C et $D_{\text{eq}}^{1300^\circ\text{C}}$ le coefficient de diffusion thermodynamique à la température de 1300°C; t_I et t_R étant respectivement les durées d'irradiation et de recuit. Williams [166] et Alinger [167] ont montré que la coalescence des nano-oxydes Y-Ti-O à très haute température (> 1200°C) peut-être décrite par la théorie classique de murissement d'Ostwald. La théorie LSW [168] indique alors que les rayons suivent une évolution en $t^{1/3}$ (régime limité par la diffusion). Dans ce cas, les résultats obtenus après recuit 1h à 1300°C de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ donnent :

$$r^3 = 3 \cdot 10^{-27} + 6,7 \cdot 10^{-30} \cdot t_R \quad (3.25)$$

avec r le rayon moyen du précipité en nm et t_R en secondes. Afin d'obtenir une taille moyenne de $2 \cdot r = 4,1$ nm égale à celle obtenue après irradiation à 219 dpa, une durée de recuit de $t_R = 1960$ s est donc nécessaire à 1300°C. Par ailleurs, d'après Hin *et al.* [146], le coefficient de diffusion de l'yttrium dans le fer (hors irradiation) est défini par :

$$D_Y(T) = 1 \cdot 10^{-1} \exp\left(-\frac{3,25}{k_B T}\right) \quad (3.26)$$

avec D en cm².s⁻¹, T en K et k_b la constante de Boltzmann.

Connaissant, $D_{eq}^{1300^{\circ}\text{C}} = 3,86.10^{-12} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ (3.26), $t_i = 3,4.10^4 \text{ s}$ et $t_R = 1960 \text{ s}$, on obtient alors d'après (3.24) :

$$D_1^{500^{\circ}\text{C}} \approx 0,06.D_{eq}^{1300^{\circ}\text{C}} \approx 2,2.10^{-13} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1} \quad (3.27)$$

La diffusion de l'yttrium sous irradiation est donc très élevée dans nos conditions de flux. D'après nos estimations, la diffusion forcée par déplacement balistique mais surtout la présence de lacunes isolées en sursaturation par rapport à leur concentration d'équilibre à 500°C permettrait d'accélérer la diffusion d'un facteur 10^9 , ce qui est extrêmement important.

Estimation des concentrations en lacunes en régime permanent

Afin de déterminer le régime dans lequel le système se trouve pour ces conditions d'irradiation (recombinaison ou annihilation aux puits), déterminons le temps τ nécessaire aux lacunes pour arriver aux puits. Ce temps est donné par :

$$\tau = \frac{1}{k^2 D_v} \quad (3.28)$$

avec k^2 l'efficacité d'absorption des puits et D_v le coefficient de diffusion des lacunes dans le fer. On considère ici que les nano-oxydes se comportent comme des puits parfaits vis-à-vis des défauts ponctuels (*i.e.* des cavités). Dans ces conditions, k^2 est défini par [169] :

$$k^2 = 4\pi R_p N_p \quad (3.29)$$

avec R_p le rayon moyen des précipités et N_p leur densité. D'après les résultats expérimentaux, $N_p \approx 2,3.10^{23} \text{ m}^{-3}$ et $R_p \approx 1,5 \text{ nm}$, soit $k^2 = 4,3.10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

Le coefficient de diffusion des lacunes dans le fer peut-être estimé d'après l'équation suivante [87] :

$$D_v = \alpha.a^2.\omega \approx \alpha.a^2.v.\exp\left(-\frac{E_v^m}{k_B.T}\right) \quad (3.30)$$

α étant un paramètre géométrique dépendant du processus de diffusion et de la structure cristalline et ω la fréquence de saut, fonction notamment de la fréquence de Debye ν ($\nu \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$) et de l'énergie de migration de la lacune E_v^m . Dans le cas du fer pur à 500°C, on trouve $D_v \approx 2,3.10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ avec $\alpha = 1$ (cas d'une diffusion lacunaire dans une structure cubique centrée) et $E_v^m \approx 0,7 \text{ eV}$ [170]. D'après l'équation (3.28), on obtient alors $\tau \approx 1.10^{-5} \text{ s}$. Le temps nécessaire aux lacunes pour arriver aux puits étant bien inférieur à la durée de l'irradiation ($t_{irr} \approx 3,4.10^4 \text{ s}$), le régime est dominé par l'élimination des défauts. La concentration en lacunes (et interstitiels) est alors stationnaire et peut être évaluée suivant la relation :

$$C_v^I = k.\tau \quad (3.31)$$

avec k le taux de dommage en $\text{dpa}\cdot\text{s}^{-1}$. Pour ces conditions d'irradiation ($k \approx 6,4\cdot 10^{-3} \text{ dpa}\cdot\text{s}^{-1}$) on trouve une fraction volumique moyenne de lacunes très élevée, $C_v^I \approx 6,5\cdot 10^{-8}$. Cette valeur peut-être comparée à la concentration d'équilibre à 500°C , C_v^{eq} , définie par :

$$C_v^{\text{eq}} = \exp\left(-\frac{E_v^f}{k_B T}\right) \quad (3.32)$$

avec E_v^f l'énergie de formation de la lacune dans le fer ($E_v^f \approx 2,2 \text{ eV}$ [170]). On obtient $C_v^{\text{eq}} \approx 4,5\cdot 10^{-15}$, soit une fraction volumique de lacunes plus de sept ordres de grandeur inférieure à celle obtenue sous irradiation. Ces calculs sont cohérents avec les précédentes estimations des coefficients de diffusion hors et sous irradiation (pour rappel on trouve $D_I^{500^\circ\text{C}} \approx 10^9 D_{\text{eq}}^{500^\circ\text{C}}$). On confirme donc que l'accélération de la diffusion sous irradiation est essentiellement d'origine lacunaire (la contribution balistique reste minoritaire) et que les nano-renforts considérés se comportent comme des puits parfaits vis-à-vis des défauts ponctuels.

3.5.3.2. Comportement des nano-renforts sous irradiation à 500°C

En considérant le volume atomique de l'yttrium dans la phase pyrochlore¹², $V_a = 6,42\cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$, et les paramètres déterminés précédemment, on trouve $R_c^I = 7,36\cdot 10^{-7} \text{ cm}$ d'après l'équation (3.18), soit un rayon de capillarité sous irradiation positif. La température d'irradiation de 500°C est donc supérieure à la température de transition entre les régimes de mûrissement direct et inverse définie par Heinig-Strobel. Dans ce cas, le retour des solutés domine le détachement balistique et le modèle prédit que le système de nano-renforts évolue suivant un régime de mûrissement d'Ostwald direct, tel qu'illustré **Figure 3.43**. Le modèle de Heinig-Strobel est donc en accord avec les résultats expérimentaux pour la température d'irradiation de 500°C .

Quel effet de la cohérence des phases ?

Hors irradiation, la croissance par mûrissement d'Ostwald est directement liée à la valeur de l'énergie d'interface et donc à la cohérence des interfaces. La théorie LSW [168] indique que $r \propto (D\cdot\gamma)\cdot t^{1/3}$ et donc que la vitesse de croissance est d'autant plus rapide que γ est élevée (*i.e.* que l'interface est incohérente). De nombreuses études ont en effet confirmé que la perte de cohérence des nano-oxydes des matériaux ODS induisait une diminution de leur résistance à la coalescence [76,171,172]. Par ailleurs, l'accommodation des atomes à travers une interface cohérente est en générale plus difficile qu'à travers une interface incohérente. De ce fait, la croissance à travers une interface cohérente peut-être, pour des raisons « stériques », plus lente qu'à travers une interface incohérente. Sous irradiation à haute température, il est très probable que la cohérence des

¹² Pour la structure pyrochlore, on a 2 atomes d'yttrium par 1/8 cellule unitaire

interfaces ait également un effet sur le comportement des nano-renforts. En effet, si les effets thermiques dominant effectivement à 500°C, l'effet Gibbs-Thomson sous irradiation sera d'autant plus important que l'énergie de surface est élevée.

Signifions cependant que ces modèles de mûrissement ne considèrent pas l'influence de l'élasticité induite par la précipitation. Celle-ci pourrait également avoir un effet sur les mécanismes de coalescence par couplage des gradients de concentration aux champs élastiques au voisinage des précipités et par couplage entre les champs de déformation induits par les différents précipités.

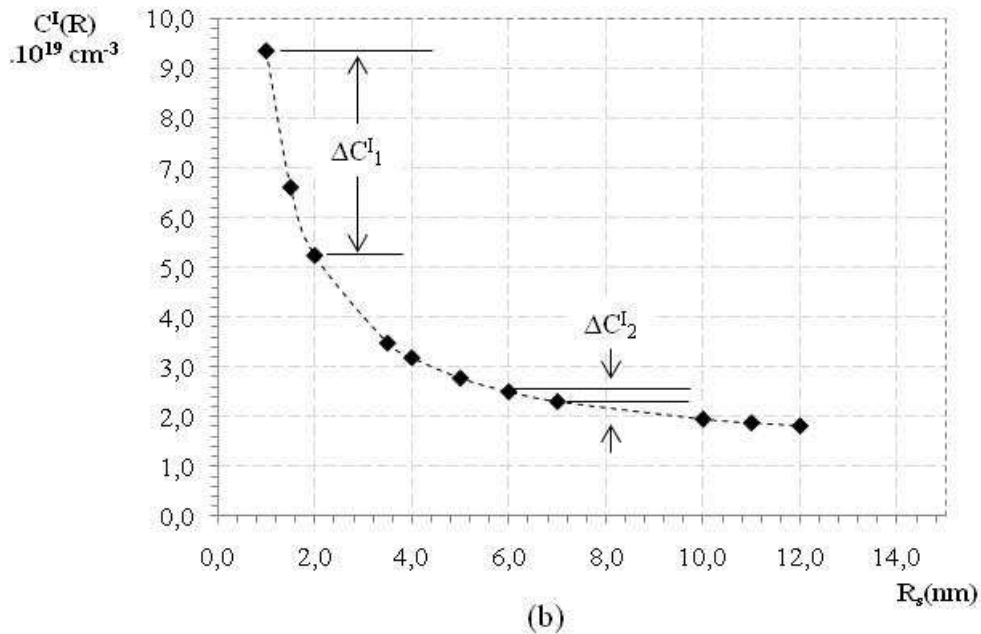
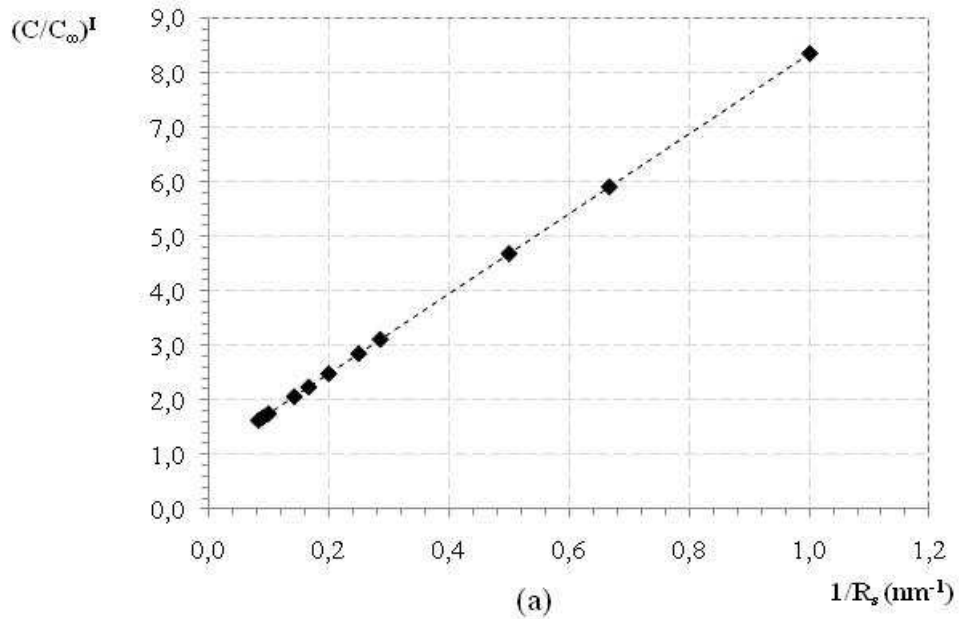


Figure 3.43 – (a) Mise en évidence du régime de mûrissement d'Ostwald direct sous irradiation à 500°C (b) concentration en soluté au voisinage des interfaces des précipités en fonction de leur taille (en régime permanent)

Extrapolation : effet de la température ?

Comme l'indique le modèle de Heinig-Strobel, la température d'irradiation reste un paramètre déterminant pour l'évolution des nano-renforts sous irradiation. L'effet de la température est dans un premier temps discuté sur la base des travaux d'A. Certain *et al.* [102]. Leur étude par MET et SAT de la stabilité des nano-oxydes Y-Ti-O de l'ODS 14 YWT à 100 dpa sur la gamme de température $T = [-75 ; 600^{\circ}\text{C}]$ met en évidence différents comportements en fonction de la température d'irradiation :

- Les nano-oxydes sont complètement dissous à très basse température (-75°C).
- A 100, 300 et 450°C les distributions de taille s'affinent, alors que les tailles moyennes et densités restent identiques à celles du matériau avant irradiation.
- A 600°C , un très léger déplacement de la distribution vers les plus grandes tailles est observé.

En d'autres termes ces résultats pourraient montrer une dissolution à très basse température, un mûrissement d'Ostwald inverse à basse température et un mûrissement d'Ostwald direct à haute température, confirmant ainsi les prédictions du modèle de Heinig-Strobel.

D'autre part, les récentes irradiations de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ réalisées à basse température (25°C) montrent également une dissolution complète des nano-renforts (*cf.* **annexe E**), confirmant ainsi les mécanismes mis en évidence (l'éjection balistique est majoritaire à basse température alors que le retour thermique domine à haute température).

Pour Résumer :

En dépit des hypothèses de départ et des limites du modèle, l'approche de Heinig-Strobel nous donne une meilleure idée du comportement des nano-oxydes Y-Ti-O sous irradiation. Les calculs confirment que la population de nano-oxydes évolue suivant un régime de mûrissement d'Ostwald direct sous irradiation à 500°C et montrent que ce régime est accéléré par l'irradiation. L'estimation du coefficient de diffusion de l'yttrium sous irradiation à 500°C conduit en effet à une valeur de plus de neuf ordres de grandeur supérieure à celle du coefficient à l'équilibre thermique.

3.6. Conclusions du chapitre

Les caractérisations par sonde atomique tomographique et par microscopie électronique en transmission ont permis de préciser les spécificités des nano-renforts et notamment la structure de leur interface. L'ODS de référence Fe18Cr-Y₂O₃ est ainsi renforcé par des oxydes de quelques nanomètres en taille présents en très forte densité. Ces oxydes mixtes ont une composition et une structure complexes. Bien que les données de microscopie électronique en transmission par haute résolution soient compatibles avec une structure type Y₂Ti₂O₇, les nano-renforts sont des composés Y-Ti-Cr-O non-stœchiométriques. Des relations d'orientation définies assurent la cohérence des interfaces oxyde/matrice. Alors que les plus petits renforts sphériques sont à priori cohérents avec misfit ($d \leq 2$ nm), les précipités de taille supérieure sont plutôt semi-cohérents avec la matrice. Par ailleurs, l'élasticité liée au désaccord paramétrique induit très rapidement (au-delà de 2,5 nm environ), une transition de morphologie et les oxydes adoptent alors une forme cubique en relation d'épitaxie avec la matrice.

La stabilité des nano-renforts Y-Ti-Cr-O a été investiguée par des irradiations aux ions sur les équipements de la plateforme JANNuS, à la température de référence de 500°C. Malgré la complexité de l'étude liée à la taille des oxydes d'intérêt et aux défauts d'irradiation, plusieurs résultats sont mis en évidence :

- les irradiations *in-situ* en microscope électronique en transmission (CSNSM-JANNuS Orsay) nous ont permis de suivre sous irradiation des nano-renforts donnés jusqu'à la dose de 45 dpa. Bien que les phases secondaires de taille importante soient très affectées par l'irradiation [173], les nano-oxydes sont toujours présents après irradiation et sont à *priori* moins affectés.
- Des observations complémentaires après irradiations *ex-situ* à 49 dpa indiqueraient cependant qu'une légère modification de la dispersion de nano-renforts est suspectée. Ces évolutions sont confirmées par les irradiations à très forte dose réalisées au SRMP-JANNuS Saclay. Bien que les renforts nanométriques soient toujours dispersés en forte densité après irradiation à 107 et 219 dpa, une diminution de la densité et un déplacement des distributions vers les tailles supérieures sont induits par l'irradiation.
- La caractérisation détaillée de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ irradié à 219 dpa montre que ces modifications restent néanmoins faibles malgré les très fortes doses mises en jeu. En effet, la taille moyenne et la densité de nano-renforts passent respectivement de $3,0 \pm 0,5$ à $4,1 \pm 0,5$ nm et de $(2,3 \pm 0,7) \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ à $(0,9 \pm 0,3) \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ après irradiation à 219 dpa. Les analyses de sonde atomique tomographique montrent que cette croissance s'accompagne d'une modification de la composition des nano-renforts Y-Ti-Cr-O avec perte

préférentielle de titane et de chrome. Le grossissement des nano-renforts est également associé à une transition de morphologie ; les nano-renforts sphériques ($d \approx 1,5 - 2$ nm) ne sont plus clairement identifiés après irradiation et la majorité des renforts sont de forme cubique et orientés de façon spécifique dans la matrice à 219 dpa. Cette modification de forme, si elle est liée à l'élasticité au voisinage des interfaces, indiquerait que les nano-renforts conservent, au moins jusqu'à une certaine dose d'irradiation, leur relation de cohérence avec la matrice.

- La croissance des renforts sous irradiation serait liée à un mécanisme de mûrissement d'Ostwald par interaction mutuelle entre les oxydes du système. Le modèle de Heinig et Strobel [156] appliqué au système Fe18Cr-Y₂O₃ indiquerait alors que le retour thermique des solutés éjectés par les cascades de déplacement contribue fortement aux modifications observées à 500°C. Dans ces conditions, l'effet principal de l'irradiation serait d'accélérer la diffusion et d'aider le mécanisme de croissance par remise en solution des solutés. On peut alors signaler que l'évolution du système sous irradiation à haute température serait d'autant plus limitée que les nano-renforts sont cohérents avec la matrice, dispersés de façon homogène et mono-disperse dans le matériau.

Impact sur les propriétés mécaniques

Les nano-renforts étant à l'origine des propriétés mécaniques supérieures de ces matériaux, l'impact des modifications de taille et de densité induites par l'irradiation devrait être évalué. En considérant un mécanisme de type Rösler et Artz [174], le durcissement par les nano-renforts, τ_p varie avec l'inverse de la distance inter-particules, λ , et donc :

$$\tau_p \propto \sqrt{\rho d} \quad (3.33)$$

avec ρ la densité et d la taille moyenne des renforts. Les caractérisations MET de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ non irradié et irradié à 219 dpa donnent alors :

$$\tau_p^{NI} = 1,3 \cdot \tau_p^{237 \text{ dpa}} \quad (3.34)$$

L'impact sur le durcissement ne serait donc pas réducteur. De plus, les récents travaux de Dadé *et al.* [175] sur un ODS avec et sans titane, mettent en évidence qu'une faible modification de taille et de densité n'a pas d'effet sur la limite d'élasticité à haute température, les différences de taille (4,6 et 6,0 nm) et de densité (10 et $3 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ respectivement) étant ici du même ordre que ce qui est observé sous irradiation. Cette estimation reste cependant très approximative et ne considère pas le rôle de la morphologie des renforts et de la structure des interfaces sur le durcissement ou encore, l'existence d'une taille critique en dessous de laquelle les renforts pourraient ne plus être efficaces à haute température [174]. De plus, ce léger adoucissement pourrait être compensé par le durcissement induit par les boucles de dislocation créées en forte densité dans le matériau. De façon générale, il est ainsi difficile de prédire l'impact des modifications microstructurales induites

par l'irradiation sur les propriétés mécaniques. Les essais mécaniques sur matériaux irradiés resteront donc le critère déterminant.

Extrapolation au comportement sous irradiation neutronique

A dpa identique, l'endommagement créé par les ions et les neutrons n'est pas le même. Outre les différences de taille de cascade, de profondeur de pénétration et de profil de dommage, les taux de création de défauts sont bien plus élevés aux ions qu'aux neutrons (respectivement de l'ordre de 10^{-3} dpa.s⁻¹ et 10^{-6} dpa.s⁻¹ [87]). Les données de la littérature (voir **chapitre 1**) mettent en évidence des modifications, bien que mineures, de la dispersion d'oxyde après irradiation aux neutrons à haute température ($T > 300^{\circ}\text{C}$). Les examens MET des matériaux ODS F95, DK et MA957 irradiés aux neutrons à (15 dpa et 515°C [36]), (21 dpa et 500°C [37]) et (100 dpa et $510/710^{\circ}\text{C}$ [93]) respectivement indiquent une augmentation de la taille moyenne des nano-renforts avec disparition des plus petits précipités associée à une diminution de la densité. Ainsi, les modifications observées sous irradiation neutronique seraient également compatibles avec un mûrissement d'Ostwald direct.

Les irradiations aux ions permettent donc de reproduire, au moins qualitativement, les évolutions observées aux neutrons. Compte-tenu de la différence de taux de dommage, il est très probable que les irradiations aux ions exagèrent les phénomènes observés aux neutrons pour une même température. En effet, plus le flux est faible, plus les taux de recombinaison des défauts seront importants et plus les mécanismes permettant à l'oxyde de se réarranger seront efficaces.

Chapitre 4. Interactions entre les défauts ponctuels et les interfaces précipité/matrice

| | | |
|----------|---|-----|
| 4.1. | Introduction du chapitre..... | 112 |
| 4.2. | Caractérisation du matériau ODS modèle Fe18Cr-MgO | 112 |
| 4.2.1. | Méthode d'élaboration | 112 |
| 4.2.2. | Microstructure générale..... | 113 |
| 4.2.3. | Etude de la population de carbo-nitrides de titane | 116 |
| 4.2.4. | Etude de la population de renforts | 117 |
| 4.2.4.1. | Présentation générale de la dispersion | 117 |
| 4.2.4.2. | Composition des renforts..... | 118 |
| 4.2.4.3. | Structure des renforts..... | 122 |
| 4.2.4.4. | Structure des interfaces oxyde/matrice | 124 |
| 4.3. | Suivi du comportement des défauts ponctuels au voisinage des interfaces précipité/matrice . | 133 |
| 4.3.1. | Conditions d'irradiation | 133 |
| 4.3.2. | Résultats des irradiations à température ambiante..... | 134 |
| 4.3.3. | Résultats des irradiations à haute température (500°C) | 139 |
| 4.4. | Discussion des résultats | 142 |
| 4.5. | Conclusions du chapitre..... | 144 |

4.1. Introduction du chapitre

Les résultats précédents mettent en évidence que la cohérence des interfaces peut avoir un effet important sur la stabilité thermique mais aussi sur la résistance à l'irradiation des nano-renforts. Dans la continuité de ces travaux, l'objectif est ici de déterminer si la nature des interfaces précipité/matrice joue un rôle vis-à-vis du comportement des défauts ponctuels (lacunes et interstitiels) créés sous irradiation. Pour ce faire, un matériau ODS modèle dans lequel coexistent des précipités cohérents, semi-cohérents et incohérents avec la matrice est considéré (**partie 4.2**). Le comportement des défauts ponctuels au voisinage des interfaces est alors déduit et révélé par la formation de cavités, traduisant un excès local de lacunes. Afin de favoriser la formation de ces cavités, des ions de gaz neutre sont utilisés. Les irradiations *in-situ* sont réalisées à température ambiante et à 500°C. Notons que les cavités ne seront ici pas distinguées des bulles (la quantité de gaz dans les amas n'étant pas déterminée). Les observations expérimentales à température ambiante et à 500°C présentées **partie 4.3** sont ensuite discutées afin d'en proposer des explications (**partie 4.4**).

4.2. Caractérisation du matériau ODS modèle Fe18Cr-MgO

Des renforts de type MgO sont utilisés afin d'obtenir des précipités de structure cristallographique « simple » et dont les tailles seront suffisantes pour la caractérisation par MET-HR des structures d'interfaces.

4.2.1. Méthode d'élaboration

Le matériau ODS modèle Fe18Cr-MgO est élaboré au LTMEx (CEA/DEN/SRMA) (code matière SRMA J66). Il est obtenu par broyage mécanique en attriteur (10 heures sous atmosphère argon) d'une poudre ferritique à 18% de chrome et d'une poudre d'oxyde de magnésium introduite à hauteur de 0,31% en masse. Les compositions massiques des poudres de départ sont données ci-dessous (**Tableau 4.1**)

Tableau 4.1 – Composition massique des poudres de départ (d'après les spécifications fournisseurs)

(a) poudre ferritique *Aubert et Duval NX500*

| Fe | Cr | W | Ti | Si | Mn | C | Ni | S | P | V | Co |
|------|-------|------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|
| Bal. | 17,89 | 1,10 | 0,755 | 0,325 | 0,358 | 0,0034 | 0,145 | 0,0042 | 0,004 | 0,0155 | 0,005 |

(b) poudre MgO *Alfa Aesar 215-171-9*

| MgO | Ca | Si | Fe | Al | B | Sr | Mn |
|------|--------|--------|------|------|------|-------|-------|
| Bal. | 0,8434 | 0,1093 | 0,06 | 0,03 | 0,02 | 0,003 | <0,01 |

Par la suite, la poudre cobroyée est mise sous gaine et densifiée par compression isostatique à froid (13000 bars et dégazage 2 heures à 400°C) puis consolidée par pression isostatique à chaud pendant 2 heures, à 1400 bar et 1100°C (CEA Grenoble/DTH/LTH). La composition chimique du matériau consolidé est donnée dans le **Tableau 4.2** -. Ces résultats sont obtenus par l'analyse de six pointes de sonde atomique tomographique (soit $1,73.10^8$ atomes environ).

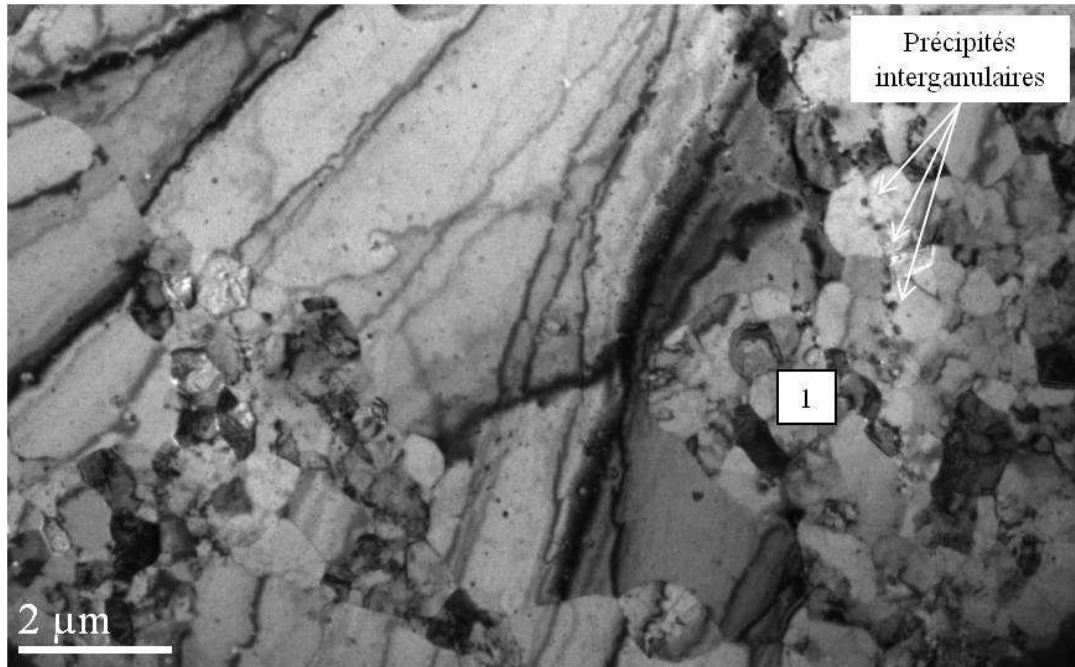
Tableau 4.2 - Composition massique du matériau consolidé (SAT). Des traces de phosphore, azote, bore et aluminium sont également détectées

| Fe | Cr | W | Ti | Si | Mn | C | Mg | O | V | Mo |
|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 79,24 | 18,25 | 1,07 | 0,50 | 0,36 | 0,35 | 0,01 | 0,09 | 0,10 | 0,01 | 0,02 |

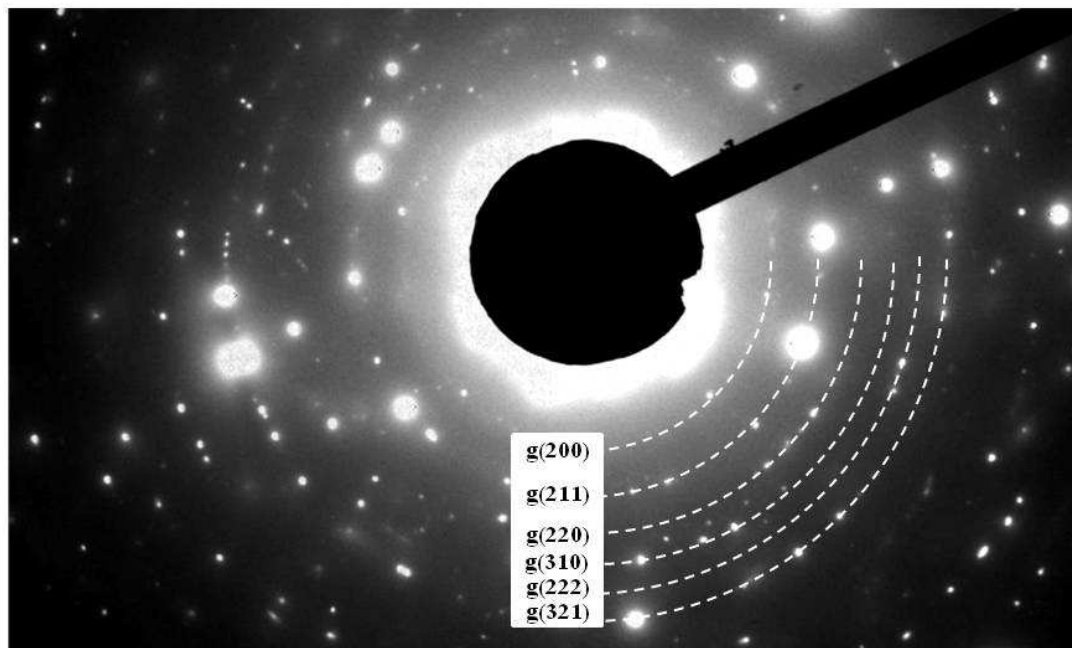
Les compositions en éléments majoritaires (Fe, Cr et W) ainsi qu'en (Si, Mn et V) sont globalement en accord avec les compositions nominales. Le molybdène et le carbone détectés après consolidation seraient liés à une contamination par les billes de broyage en acier inoxydable 440C (des pertes allant jusqu'à 0,2 % en masse des billes ont pu être observées après broyage). Des études complémentaires par microsonde de Castaing montrent que la composition massique en titane est de 0,75 % après consolidation, conformément au mélange de poudre initial. En revanche, la teneur déterminée par SAT n'est que de 0,50 %. Cette différence pourrait s'expliquer par la présence de très gros précipités enrichis en titane, non considérés par SAT (méthode locale). Les compositions en magnésium déterminées par sonde atomique tomographique et par microsonde de Castaing ne sont que de 0,09 et 0,15 % respectivement, au lieu des 0,3 % attendus. L'origine de ces faibles valeurs (le matériau ou la mesure elle-même) n'est pas claire.

4.2.2. Microstructure générale

L'image MET de la **Figure 4.a** montre la microstructure générale du matériau Fe18Cr-MgO. Celui-ci présente une texture morphologique isotrope avec des grains de forme équiaxe. La recristallisation semble cependant incomplète puisque la taille des grains est inhomogène. Des grains microniques (jusqu'à 10 microns) coexistent avec des grains nanométriques (de 0,1 à 1 micron en taille). Le cliché de diffraction électronique obtenu sur la zone « 1 » à petits grains (**Figure 4.b**) donne des anneaux de Debye-Scherrer dont la position est compatible avec les distances réticulaires de la ferrite (structure cubique centrée de paramètre de maille $a_{Fe} = 2,86 \text{ \AA}$). La présence de ces anneaux tend à indiquer qu'aucune orientation des grains n'est franchement privilégiée suite à la consolidation par pression isostatique à chaud (peu de texture cristallographique).



(a)



(b)

Figure 4.1 – Microstructure générale de l'ODS modèle Fe18Cr-MgO (a) micrographie MET à faible grandissement (b) cliché de diffraction obtenu sur la « zone 1 » à grains submicroniques

Les analyses de DRX au rayonnement synchrotron (**Figure 4.2**) indiquent qu'au moins deux types de précipités sont présents dans ce matériau : des carbo-nitrures de titane $\text{TiC}_{0.3}\text{N}_{0.7}$ et des oxydes de magnésium MgO (**Tableau 4.3**). Des études complémentaires par MET et SAT sont réalisées afin d'identifier et de caractériser plus en détails ces deux populations.

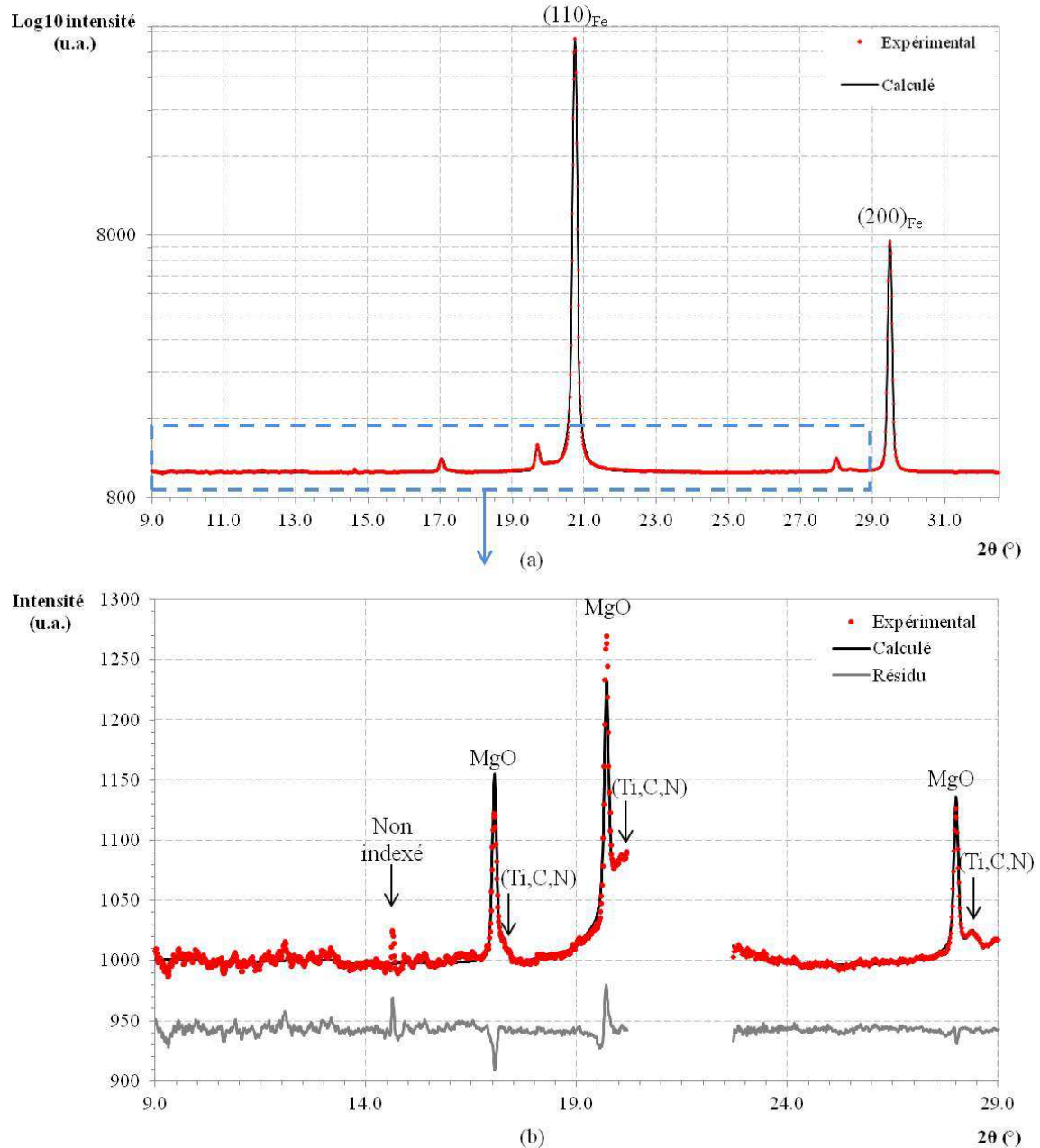


Figure 4.2 – Diffractogramme des rayons X obtenu par rayonnement synchrotron sur le matériau ODS Fe18Cr-MgO (a) spectre brut (b) identification des phases secondaires et affinement des raies de diffraction par *Fullprof*

Tableau 4.3 – Structure cristallographique des phases identifiées dans le matériau Fe18Cr-MgO (diffractogramme Figure 4.2)

| Phase | groupe d'espace | paramètre de maille (Å) | Bragg-RF | RF | χ^2 | GoF |
|----------------------------------|-----------------|-------------------------|----------------------|----------------------|----------|-----|
| Fe-Cr | Im-3m | 2,8778 (± 0.0001) | $2,96 \cdot 10^{-3}$ | $1,41 \cdot 10^{-3}$ | | |
| MgO | Fm-3m | 4,2802 (± 0.0008) | 1,01 | 0,481 | 0,499 | 0,7 |
| $\text{TiC}_{0.3}\text{N}_{0.7}$ | Fm-3m | 4,2172 (± 0.0045) | 3,67 | 1,8 | | |

4.2.3. Etude de la population de carbo-nitrures de titane

Les observations MET indiquent que la population enrichie en titane est constituée de précipités de taille importante (d'une cinquantaine à plusieurs centaines de nanomètres) et de morphologie variée (**Figure 4.3.b**). Ces précipités sont présents en faible densité et semblent localisés préférentiellement aux joints de grain ou anciens joints de grain (voir les précipités fléchés **Figure 4.1.a**). Les analyses de composition chimique confirment qu'il s'agit bien des carbo-nitrures de titane identifiés par DRX (des cartes EFTEM et un spectre EELS sont donnés **Figure 4.4** pour illustration). Une contribution en oxygène semble par ailleurs être décelée dans certains cas.

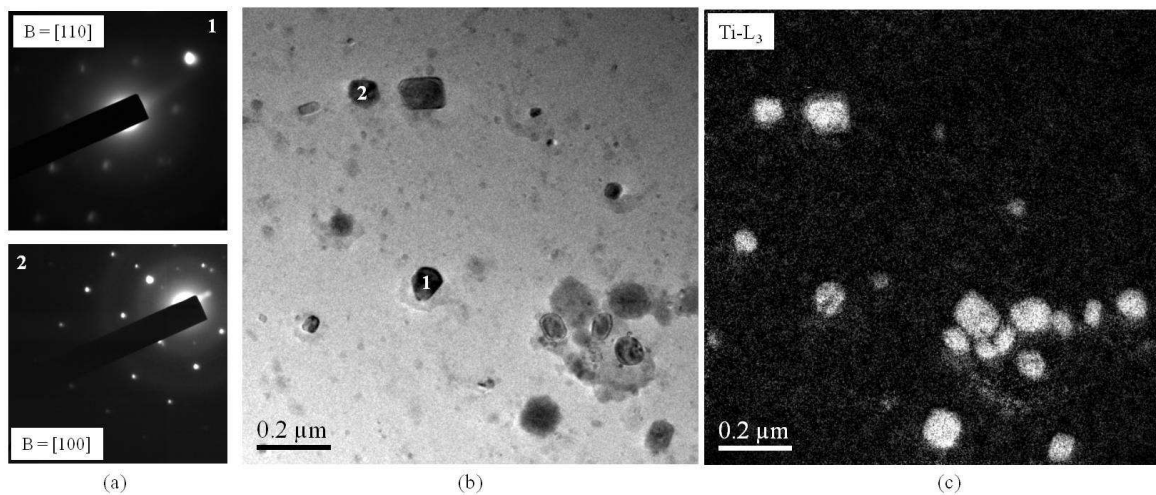


Figure 4.3 – Etude par MET sur réplique extractive de la population de précipités enrichis en titane (a) clichés de diffraction électronique obtenus sur les précipités de l'image MET (b) image MET et (c) image EFTEM au seuil $L_{2,3}$ du titane associée (méthode des 3 fenêtres)

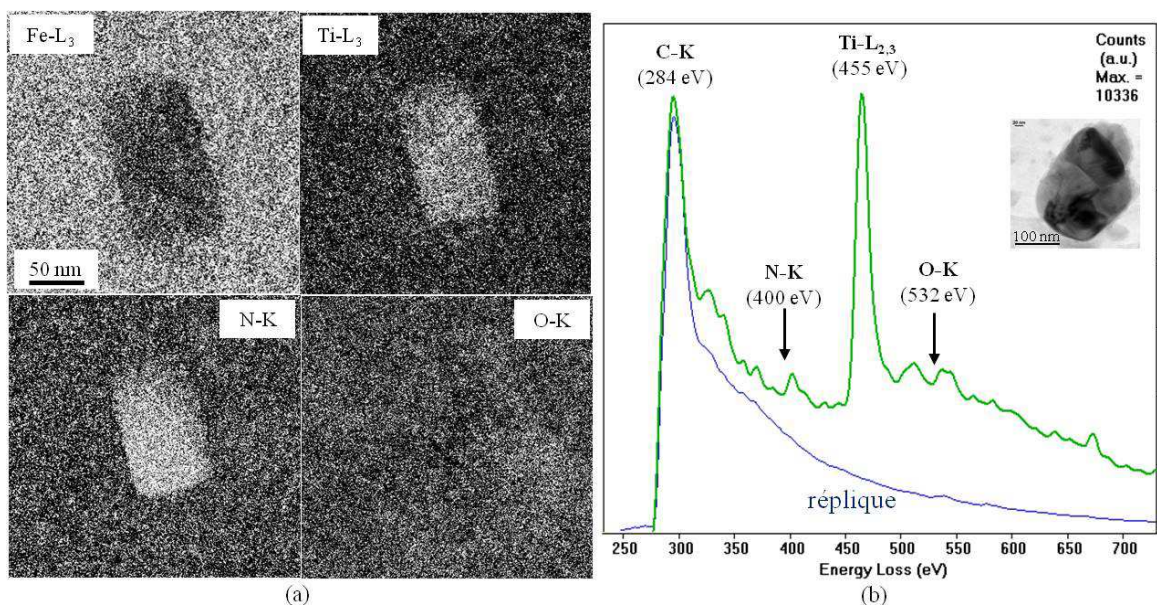


Figure 4.4 – Analyse de la composition chimique des précipités « grossiers » (a) cartes EFTEM (b) spectre EELS obtenu sur réplique extractive (T. Epicier)

Ce résultat est confirmé par SAT. En effet, sur les six pointes analysées, une est constitué presque pour moitié d'un tel précipité. La reconstruction indique qu'il s'agit d'un composé mixte (Ti, C, N, O) dont la composition atomique est détaillée dans le **Tableau 4.4**. Notons que les rapports atomiques déterminés par SAT ne coïncident pas avec la stœchiométrie de $\text{TiC}_{0,3}\text{N}_{0,7}$ (DRX).

Tableau 4.4 – Composition atomique d'un précipité enrichi en titane (SAT). Des traces de Si, V, Mn, P et Al sont de plus détectées

| Elément | Ti | N | O | C | Fe | Cr | Mg | Mo | W |
|---------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|
| %at. | 56,34 | 15,72 | 14,86 | 7,42 | 2,71 | 1,86 | 0,79 | 0,10 | 0,09 |

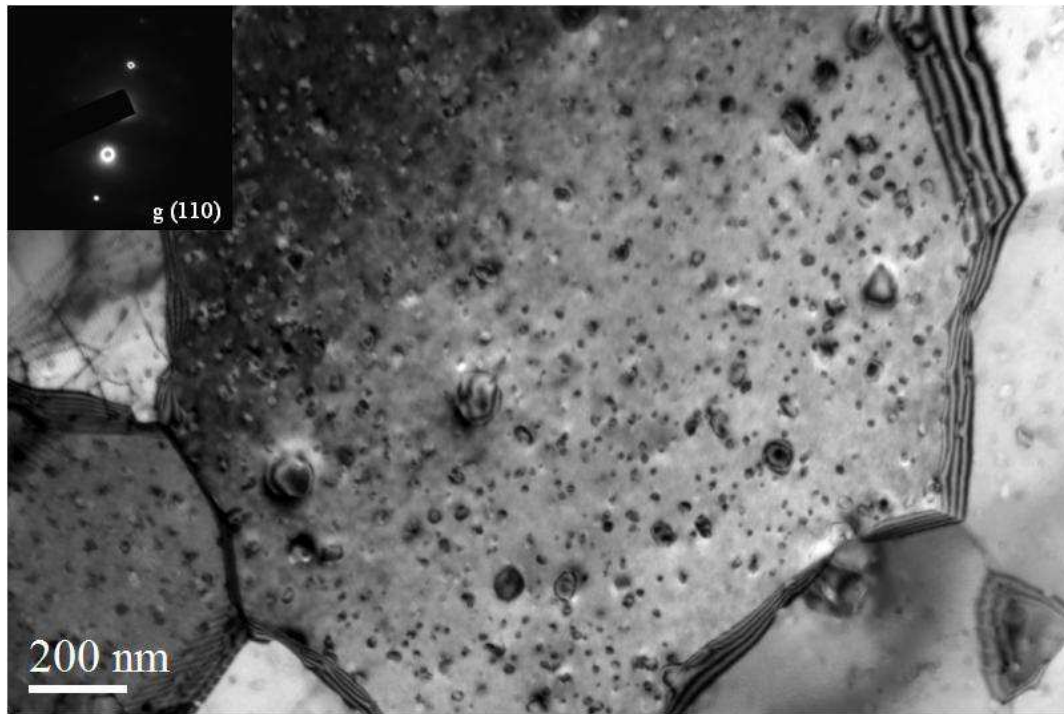
Les structures cristallines de ces précipités sont également investiguées par MET. Compte-tenu des tailles importantes, celles-ci peuvent être déterminées directement par diffraction électronique. Les clichés de diffraction obtenus mettent en évidence une structure de type cF avec $a = 4,2 \text{ \AA}$ et sont donc compatibles avec la structure $\text{TiC}_{0,3}\text{N}_{0,7}$ (Fm-3m, $a = 4,22 \text{ \AA}$) identifiée par DRX. Pour illustration, les clichés de diffraction obtenus sur les précipités 1 et 2 de la **Figure 4.3** sont présentés **Figure 4.3.a**. Compte-tenu de leur très grande dimension, ces précipités sont très certainement incohérents avec la matrice.

4.2.4. Etude de la population de renforts

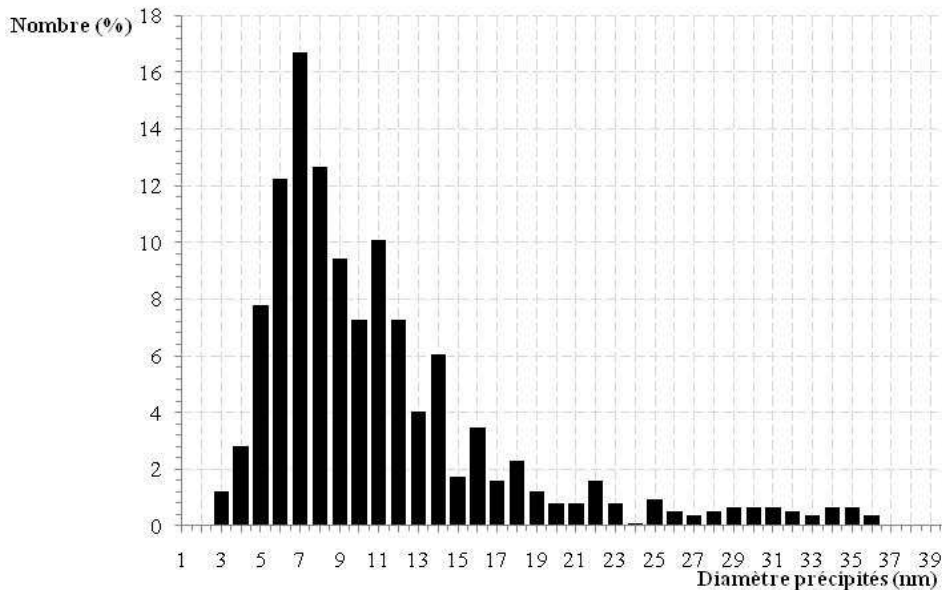
Les précipités grossiers enrichis en titane identifiés précédemment coexistent avec des oxydes de base magnésium constituant la population de renforts attendue et caractérisée ci-après.

4.2.4.1. Présentation générale de la dispersion

La dispersion de nano-renforts est clairement visible sur la micrographie de la **Figure 4.5.a**. L'histogramme de taille **Figure 4.5.b** montre que le diamètre des précipités s'étend de quelques nanomètres à une quarantaine de nanomètres, pour une taille moyenne de $10,1 \pm 0,5 \text{ nm}$. La majorité des précipités de cette population ont une taille comprise entre 6 et 7 nm et une morphologie sphérique. Ces renforts sont de plus dispersés de façon homogène et présents en forte densité dans le matériau. La densité est estimée à $(7,3 \pm 2,2) \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$ d'après les images MET.



(a)



(b)

Figure 4.5 – Etude de la dispersion de renforts (a) micrographie MET suivant g(110) (b) distribution en taille déterminée à partir des clichés MET (statistique sur 940 particules)

4.2.4.2. Composition des renforts

Des répliques extractives sont réalisées afin de préciser la composition chimique de ces renforts. Les cartographies EDS de la **Figure 4.6** montrent que les précipités coïncident avec des régions riches en magnésium et en oxygène. Il s'agit donc bien des oxydes de magnésium identifiés par DRX. Notons cependant que la carte en oxygène (**Figure 4.6.d**) est moins « probante » que celle en magnésium. Cela est lié d'une part à la difficulté de détection des éléments légers et d'autre part, à

la prise significative en oxygène au niveau du film de carbone. La carte obtenue au seuil K_{α} du titane (**Figure 4.6.c**) semble également indiquer la présence de titane dans ces précipités. Les spectres EDS et EELS obtenus sur un plus grand nombre de particules confirment que ces précipités MgO sont enrichis en titane mais aussi en chrome. Pour illustration, des spectres EDS et EELS typiques sont donnés **Figure 4.7.a** et **Figure 4.7.b**.

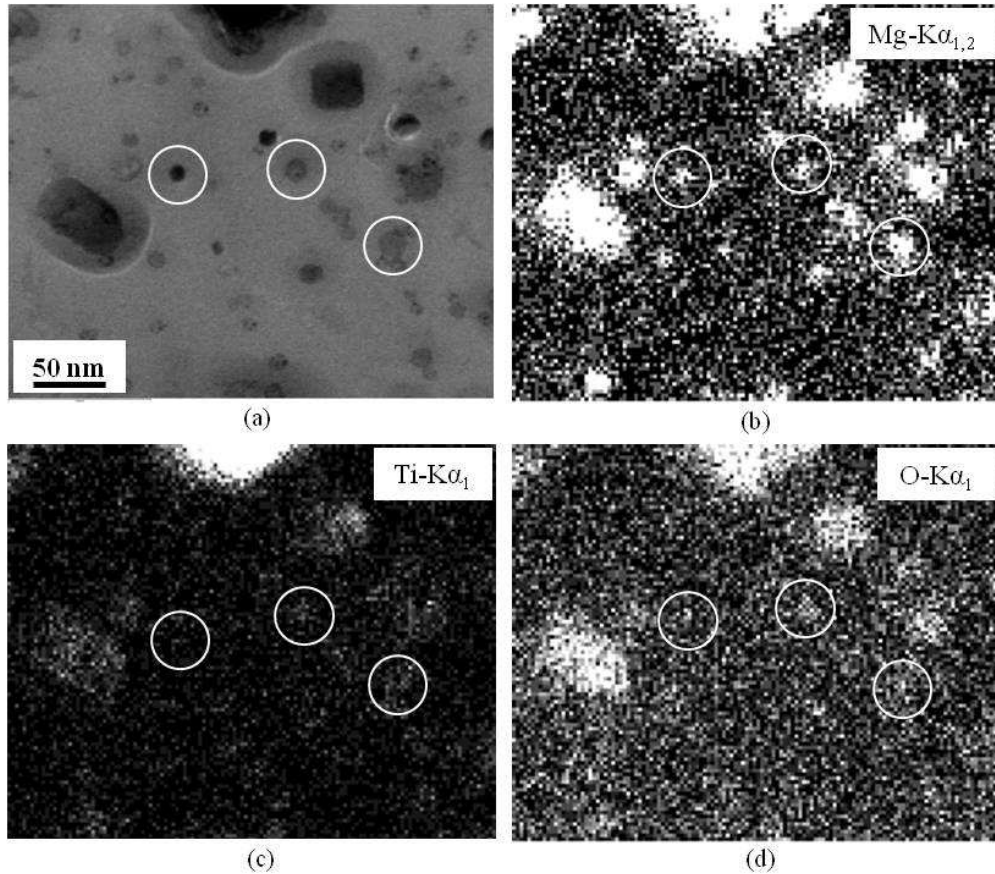


Figure 4.6 – Cartes élémentaires obtenues par EDS sur réplique extractive

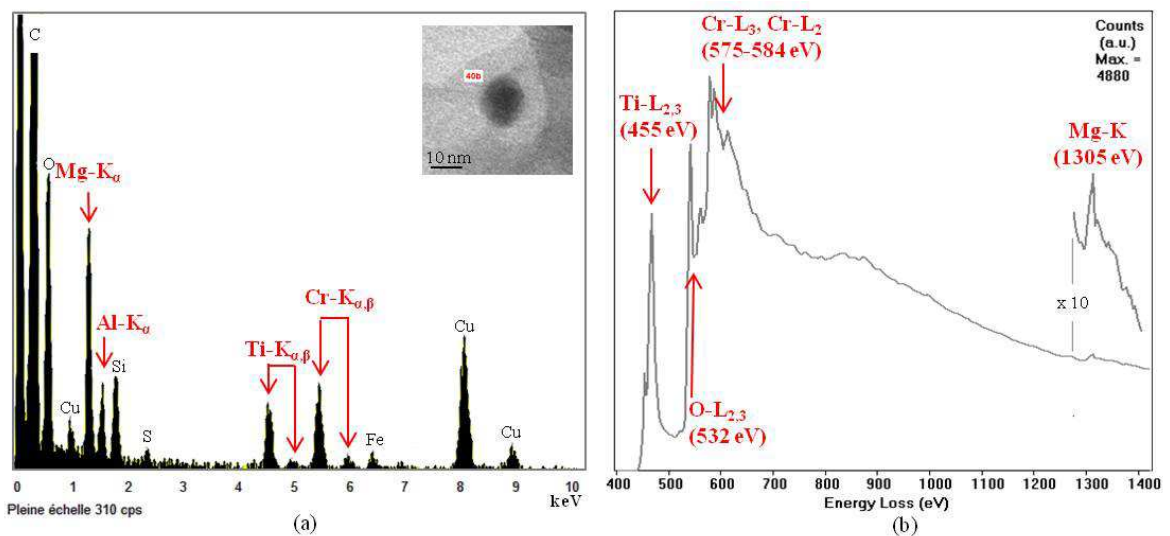


Figure 4.7 – Exemple de spectres EDS (a) et EELS (b) obtenus sur les renforts de l'ODS Fe18Cr-MgO (Spectre EELS : T. Epicier, MATEIS, INSA Lyon)

Signalons que dans certains cas, la présence d'aluminium est également décelée (**Figure 4.7.a**). Cette tendance a été confirmée pour d'autres matériaux ODS élaborés au LTME_x [176]. L'aluminium proviendrait vraisemblablement d'une pollution au broyage.

Des pointes de sonde atomique tomographique sont prélevées afin de déterminer plus précisément la stœchiométrie de ces oxydes (Mg,O,Ti,Cr). La reconstruction d'une pointe en magnésium et en titane est présentée **Figure 4.8**. Les nano-renforts d'intérêt y sont clairement visibles. Les profils SAT de composition (**Figure 4.9**) mettent en évidence une contribution de la matrice par effet de focalisation (teneur en fer et densité atomique élevées). Ces effets sont d'autant plus importants que le précipité est petit. Afin de limiter cette contribution, les données brutes sont donc corrigées de la même façon que précédemment (voir **partie 3.2.3.2**), en utilisant les données de composition de la matrice précisées dans le **Tableau 4.5.b**. La composition atomique moyenne des renforts obtenue après traitement est détaillée dans le **Tableau 4.5.a**.

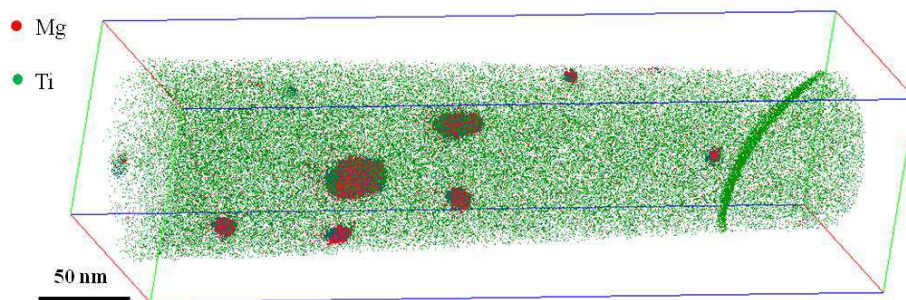


Figure 4.8 – Reconstruction 3D en titane et en magnésium d'une pointe SAT de l'ODS Fe18Cr-MgO

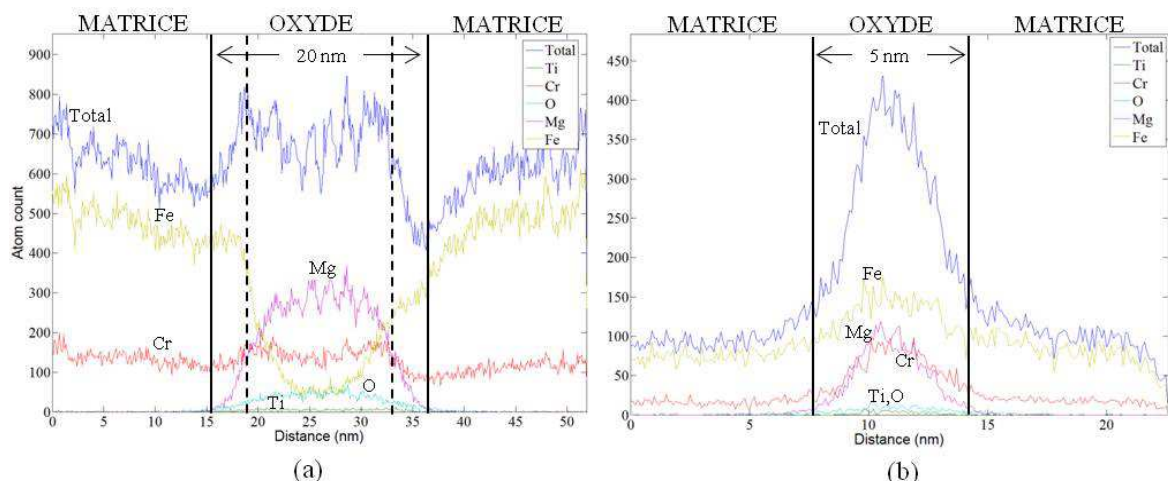


Figure 4.9 – Profils de composition obtenus par SAT (a) pour un oxyde de taille importante (≈ 20 nm) (b) pour oxyde nanométrique (≈ 5 nm)

Tableau 4.5 – Compositions atomiques moyennes déterminées par l'analyse SAT de 6 pointes d'ODS Fe18Cr-MgO
(a) composition des renforts (moyenne sur 23 précipités)

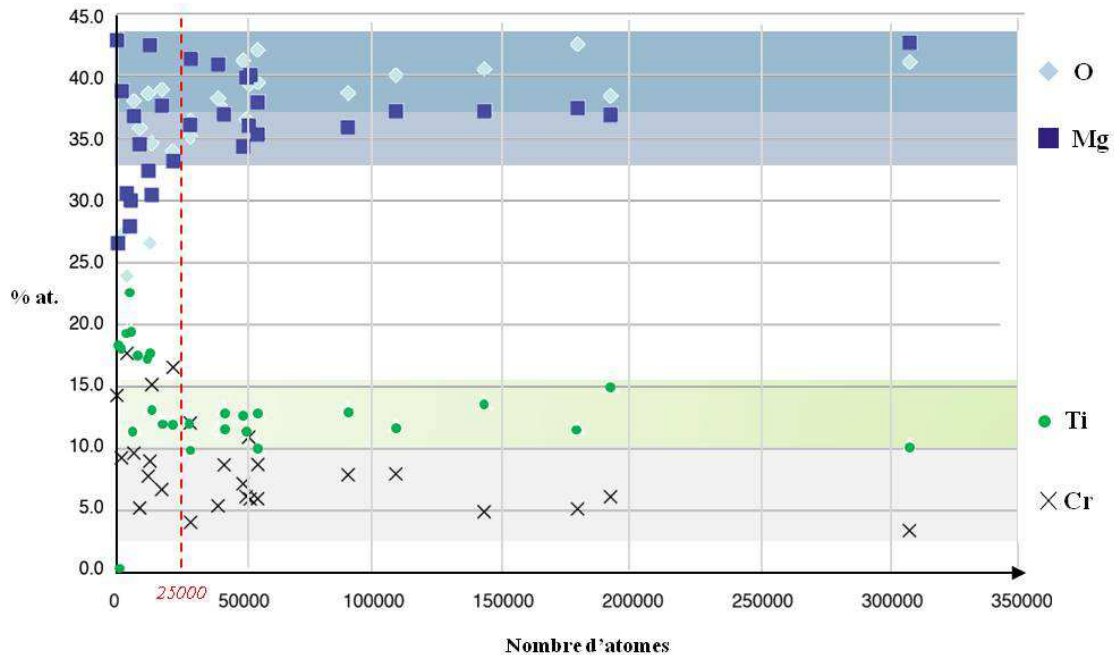
| Elément | Mg | O | Ti | Cr | Al | C | W | Si | Mn | P | Mo |
|----------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| % at. | 41,80 | 38,80 | 11,56 | 4,87 | 0,19 | 1,64 | 0,28 | 0,63 | 0,12 | 0,05 | 0,04 |
| σ | 5,11 | 3,49 | 5,47 | 3,15 | 0,09 | 2,34 | 0,15 | 0,45 | 0,11 | 0,03 | 0,07 |

(b) composition de la matrice (nano-renforts exclus)

| Elément | Fe | Cr | W | Ti | Si | Mn | O | C | V |
|----------|-------|-------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| % at. | 79,03 | 19,35 | 0,32 | 0,19 | 0,69 | 0,35 | 0,05 | 0,01 | 0,01 |
| σ | 0,92 | 0,88 | 0,01 | 0,04 | 0,08 | 0,04 | 0,02 | 0,002 | 0,002 |

Comme attendu, les renforts sont majoritairement composés de magnésium et d'oxygène avec un rapport Mg/O de 1,1 (41,8% et 38,8% respectivement). Conformément aux données MET, du titane et du chrome sont également détectés, suivant $(Mg+Ti+Cr)/O = 1,5$. Notons que la SAT met également en évidence de l'aluminium dans les précipités, en accord avec les précédentes observations.

Pour chaque précipité analysé, le graphique de la **Figure 4.10** reporte les données de composition (teneur en Mg, Ti, Cr et O) en fonction de la taille, exprimée en nombre d'atomes détectés.


Figure 4.10 – Effet de la taille des renforts sur leur composition chimique

Les compositions atomiques semblent peu dépendantes de la dimension du précipité au-dessus d'une taille équivalente à 25000 atomes. En-dessous de cette valeur, les données sont plus dispersées. Cependant, il est difficile de dire s'il s'agit d'un réel effet de taille ou d'un artefact de composition. Signalons par ailleurs que les valeurs de taille obtenues par SAT sont globalement en

accord avec les données de microscopie. La sonde indique que la taille des particules s'étend de 5 à 30 nm environ, pour une taille moyenne de $9,8 \text{ nm} \pm 4,9 \text{ nm}$, contre $10,1 \pm 0,5$ par MET.

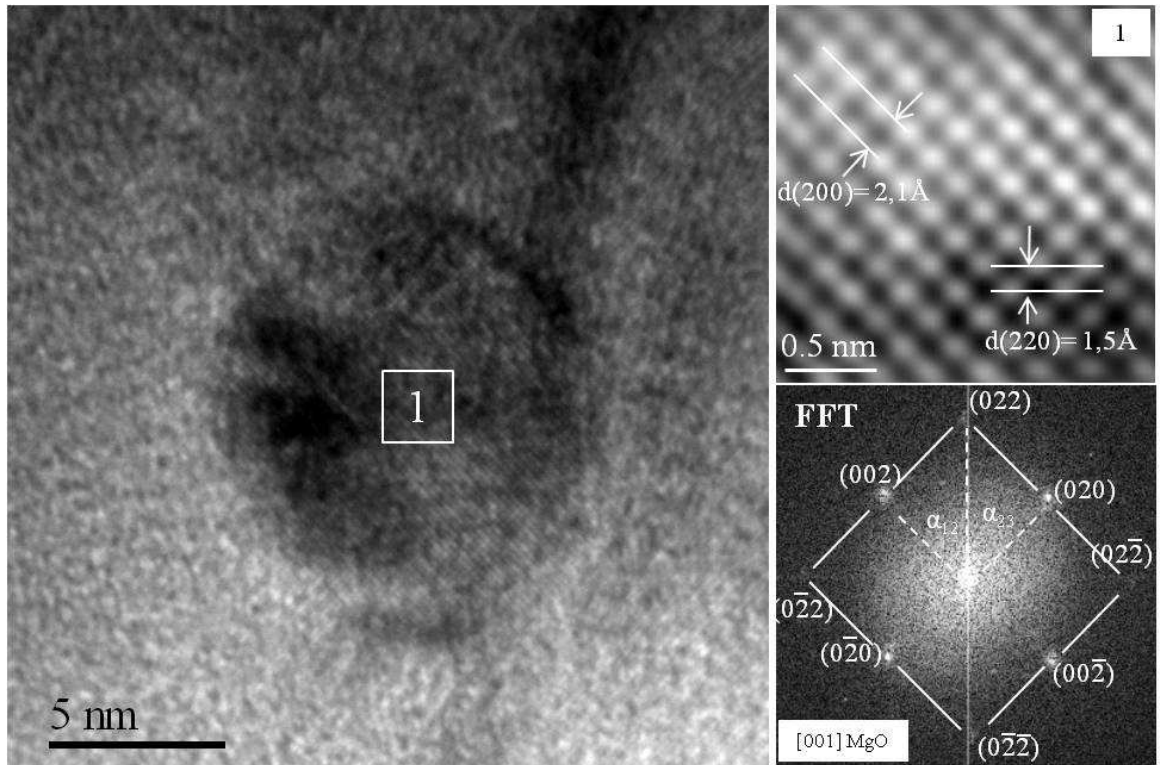
4.2.4.3. Structure des renforts

La structure cristalline des renforts est étudiée par MET-HR. En accord avec les indexations de DRX, la majorité des renforts de l'ODS Fe18Cr-MgO sont compatibles avec une structure de type MgO cubique-F de paramètre de maille $a_{\text{MgO}} = 4,2 \text{ \AA}$.

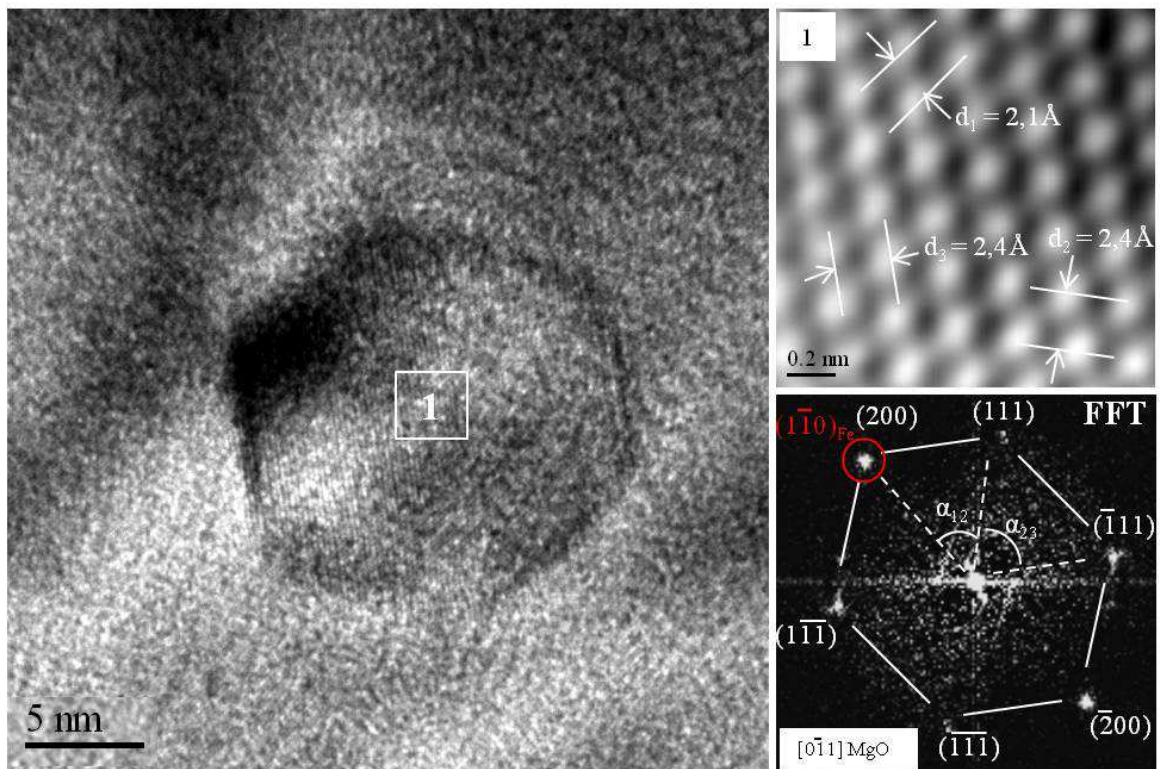
Pour illustration, deux micrographies haute résolution typiques sont présentées **Figure 4.11**. Les distances interréticulaires et les angles entre les plans mesurés sur les transformées de Fourier associées à ces images sont reportés dans le **Tableau 4.6**. La comparaison avec les valeurs « théoriques » (*cf.* **Tableau 4.6**) montre que les images HR **Figure 4.13.a** et **Figure 4.13.b** sont compatibles avec une structure MgO-cF vue selon la direction [001] et [0-11] respectivement.

Tableau 4.6 – Distances interréticulaires et angles entre les plans mesurés sur les FFT et calculés pour une structure de type MgO-cF

| | | d_1 | d_2 | d_3 | α_{12} | α_{23} |
|---------------|------------|------------|------------|-------------|---------------|---------------|
| Figure 4.13.a | Mesures | 2,1 | 1,5 | 2,1 | 45,0 | 45,0 |
| | [001] MgO | 2,11 {002} | 1,49 {022} | 2,11 {020} | 45,0 | 45,0 |
| Figure 4.13.b | Mesures | 2,1 | 2,4 | 2,4 | 54,0 | 72,7 |
| | [0-11] MgO | 2,11 {200} | 2,43 {111} | 2,43 {-111} | 54,75 | 70,50 |



(a)



(b)

Figure 4.11 – Etude par MET-HR de la structure des renforts de l'ODS Fe18Cr-MgO. Exemples d'images HR obtenues suivant les directions (a) $[001]_{\text{MgO}}$ et (b) $[0-11]_{\text{MgO}}$

4.2.4.4. Structure des interfaces oxyde/matrice

La micrographie haute résolution **Figure 4.12** met en évidence des relations d'orientation de type Baker-Nutting entre l'oxyde observé et la matrice. En effet, les images HR (1) et (2) de la **Figure 4.12.a** montrent que l'oxyde et la matrice sont tous deux observés selon $[001]$ et les deux réseaux sont orientés de sorte que :

$$(001)_M // (001)_P \text{ et } [100]_M // [100]_P \quad (\text{B.N.1})$$

Pour illustration, les dispositions cristallines des réseaux de l'oxyde MgO (cF, $a = 4,21\text{\AA}$) et de la matrice α -Fe (CC, $a = 2,86\text{\AA}$) sont schématisées en trois dimensions et suivant l'axe $\langle 001 \rangle$ commun (vue du dessus) **Figure 4.12.c**.

Les relations d'épitaxie suivant les plans $(001)_P$ et $(001)_M$ imposent les orientations relatives entre les structures cristallographiques de la matrice et du précipité. Il est aisé de montrer que, suivant les trois directions principales du précipité $[100]_P$, $[010]_P$ et $[001]_P$, les relations d'orientation sont :

$$(001)_M // (001)_P \text{ et } [100]_M // [100]_P \quad (\text{B.N.1})$$

$$(110)_M // (010)_P \text{ et } [1-10]_M // [100]_P \quad (\text{B.N.2})$$

$$(-110)_M // (100)_P \text{ et } [110]_M // [010]_P \quad (\text{B.N.3})$$

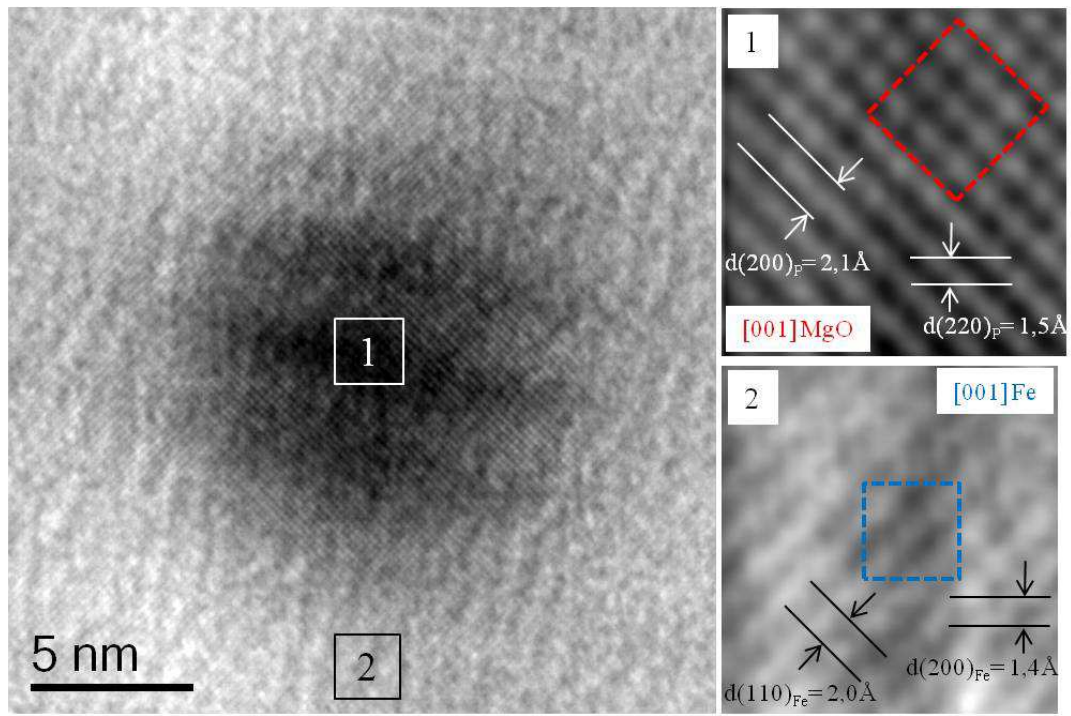
Les coupes planes superposées des espaces réciproques du précipité et de la matrice simulées dans *CaRIne Crystallography* selon (B.N.1) sont présentées **Figure 4.12.b**. Les relations de cohérence entre ces deux structures sont clairement mises en évidence. Connaissant les relations d'orientation, le désaccord paramétrique δ peut être déduit d'après l'équation (3.2) (cf. **partie 3.2.3.3**). On trouve $\delta_1 = \delta_2 = \delta_3 = 3,4\%$ suivant les directions principales du précipité $[100]_P$, $[010]_P$ et $[001]_P$.

Ces relations d'orientation déterminées par METHR peuvent être confirmées sur un plus grand nombre de particules par le contraste des franges de Moiré. Les oxydes des **Figure 4.13.a** et **b** présentent des franges de Moiré parallèles, respectivement normales à la direction $[110]_M$ et $[200]_M$. Connaissant la distance interreticulaire des plans réflecteurs de la matrice contribuant aux Moirés (d_M), il est possible d'après la mesure des interfranges (D) de vérifier les plans de l'oxyde qui sont en coïncidence. Dans le cas de franges parallèles ($\theta = 0^\circ$), l'expression (3.3) (cf. **partie 3.2.3.3**) donne :

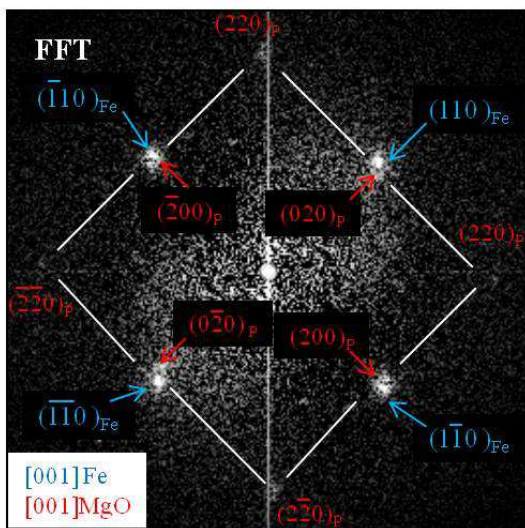
$$d_p = \frac{D \cdot d_M}{D - d_M} \text{ si } d_M < d_p \quad (4.1)$$

et

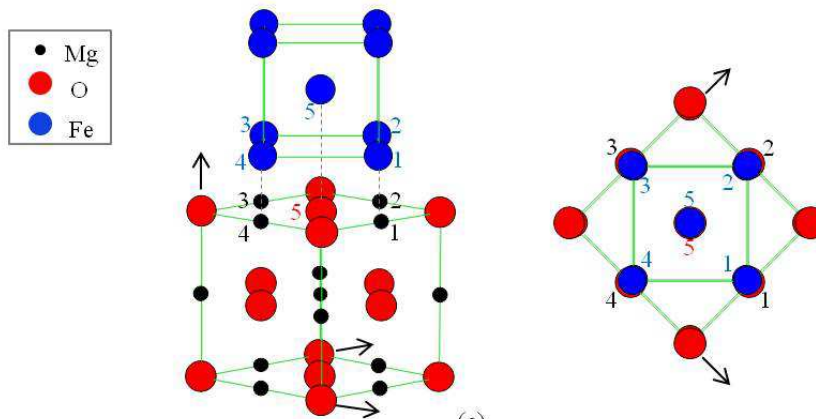
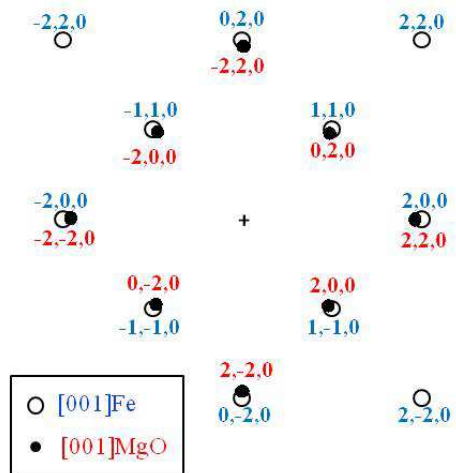
$$d_p' = \frac{D \cdot d_M}{D + d_M} \text{ si } d_M > d_p$$



(a)



(b)



(c)

Figure 4.12 – Mise en évidence par MET-HR des relations de Baker-Nutting (a) images HR de l'oxyde et de la matrice (b) FFT associée et coupe superposée des réseaux réciproques (c) superposition des réseaux cristallographiques de l'oxyde et de la matrice

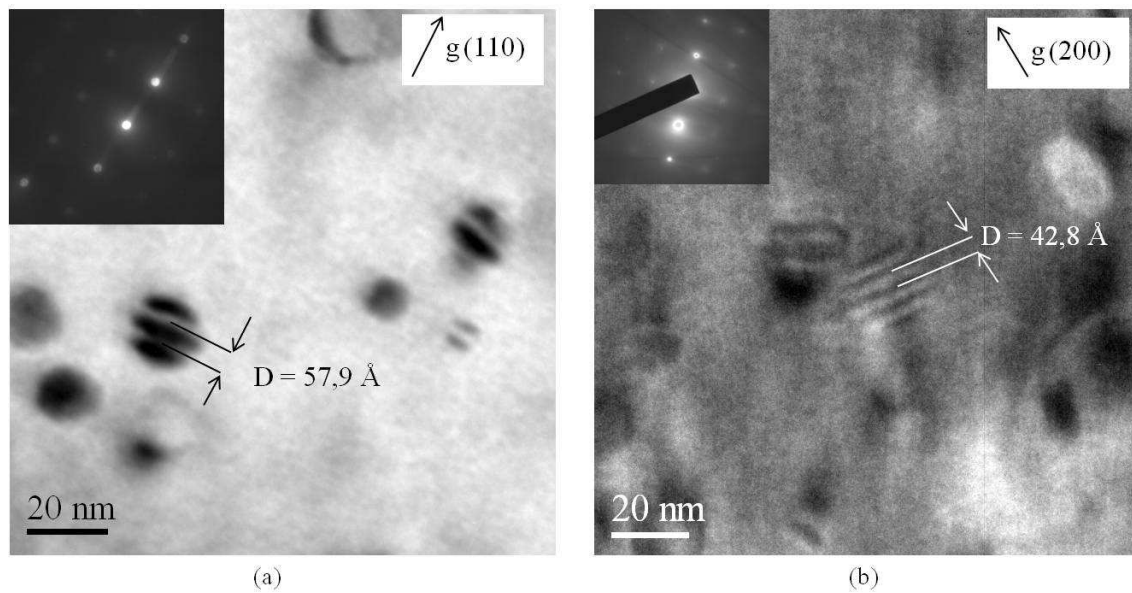


Figure 4.13 – Etude du contraste des franges de Moirés parallèles (a) franges normales à $[110]\text{Fe}$ (b) franges normales à $[200]\text{Fe}$

Les valeurs de distance interreticulaire (d_p) obtenues pour les oxydes de la **Figure 4.13** sont présentées dans le **Tableau 4.7**.

Tableau 4.7 – Mesure des interfranges D et estimation des distances interreticulaires pour les précipités de la Figure 4.13

| | D (Å) | d_M (Å) | d_p (Å) | d'_p (Å) |
|---------------|-------|-------------------------|-------------------------|------------|
| Précipité (a) | 57,9 | 2,03 (110) _M | 2,10 (200) _P | 1,96 |
| Précipité (b) | 42,8 | 1,44 (200) _M | 1,49 (220) _P | 1,39 |

Les franges de Moiré des **Figure 4.13.a** et **b** sont respectivement compatibles avec des ondes diffractées par $(200)_P$ et $(220)_P$. On a donc, d'après les Moiré, $(110)_P // (100)_M$ et $(200)_P // (220)_M$, ce qui est en accord avec les relations de Baker-Nutting déterminées précédemment (voir **Figure 4.12.b**).

La cohérence avec misfit des nano-renforts MgO peut engendrer un champ de déformation au voisinage des interfaces, tel qu'illustré **Figure 4.14.a**. Cette élasticité est mise en évidence pour l'oxyde de l'ODS Fe18Cr-MgO présenté **Figure 4.14.b** par le contraste en « grain de café ». Dans des conditions proches d'un deux-ondes cinématique (**Figure 4.14.c** et **Figure 4.14.d**), le contraste est constitué de lobes de part et d'autre d'une ligne de non contraste normale au vecteur de diffraction.

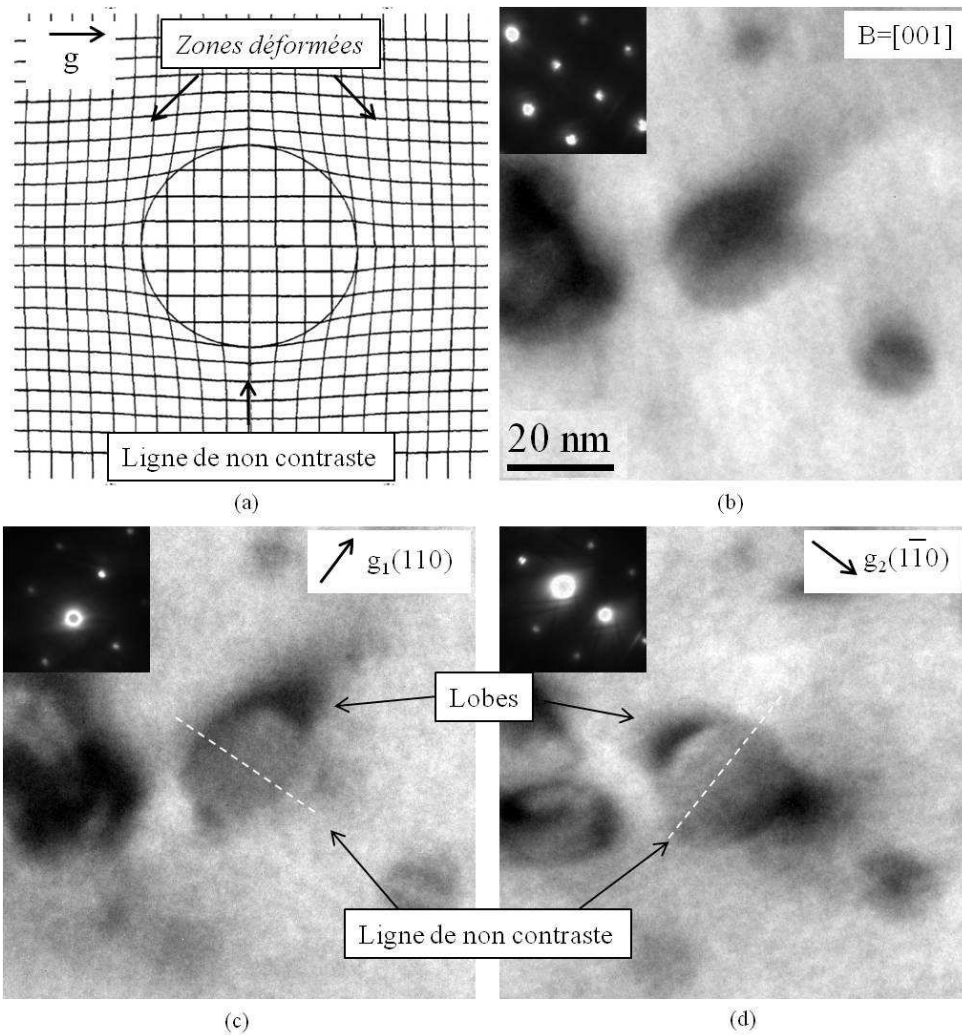


Figure 4.14 – Mise en évidence des déformations élastiques aux interfaces par le contraste Ashby-Brown (a) schéma du déplacement du réseau cristallographique de la matrice autour d'une particule [177] (b) (c) (d) nano-renfort sphérique de l'ODS Fe18Cr-MgO dans différentes conditions de diffraction

D'après la théorie du contraste de diffraction dynamique développée par Howie et Whelan [178], Ashby et Brown [179,180] proposent d'utiliser la taille des lobes pour obtenir des informations quantitatives sur la déformation élastique du réseau, notée $\varepsilon(\bar{r})$, induite par le précipité. La méthode d'Ashby-Brown est applicable à conditions que (i) les images aient été acquises en champ clair et en conditions de deux-ondes avec un écart à la position de Bragg faible, (ii) que l'inclusion soit petite par rapport à l'épaisseur de lame et (iii) que le contraste soit symétrique par rapport à la ligne de non contraste. Lorsque les particules sont proches des surfaces, l'image devient « anormale » et présente un contraste asymétrique « noir-blanc » lié à la relaxation des contraintes au niveau des surfaces libres.

De façon pratique, on mesure, dans la direction du vecteur de diffraction g , la dimension du lobe à $x\%$ ($x = 2; 20$ ou 50 , cf. **Figure 4.15.a**), W_x , avec x le pourcentage d'atténuation de l'intensité

diffraction par rapport au bruit de fond de la matrice. Cette grandeur est liée aux déformations élastiques ε par l'abaque fourni **Figure 4.15.b**. Plus précisément, l'abaque présente :

$$\frac{W_x}{\xi_g} = f\left(\text{Log}_{10}\left(\frac{\varepsilon g r_0^3}{\xi_g^2}\right)\right) \quad (4.2)$$

r_0 étant rayon de la particule déterminé le long de la ligne de non contraste (cf. **Figure 4.16.a**), g le vecteur de diffraction et ξ_g la distance d'extinction. Cette dernière est fonction de l'orientation du cristal, du matériau ainsi que des conditions d'imagerie et permet de « normaliser » la distance entre les lobes. Elle est définie par :

$$\xi_g = \frac{\pi a_{\text{Fe}}^3 \cos\theta_B}{\lambda F_g} \quad (4.3)$$

avec a_{Fe} le paramètre de maille, θ_B l'angle de Bragg, F_g le facteur de structure et λ la longueur d'onde des électrons.

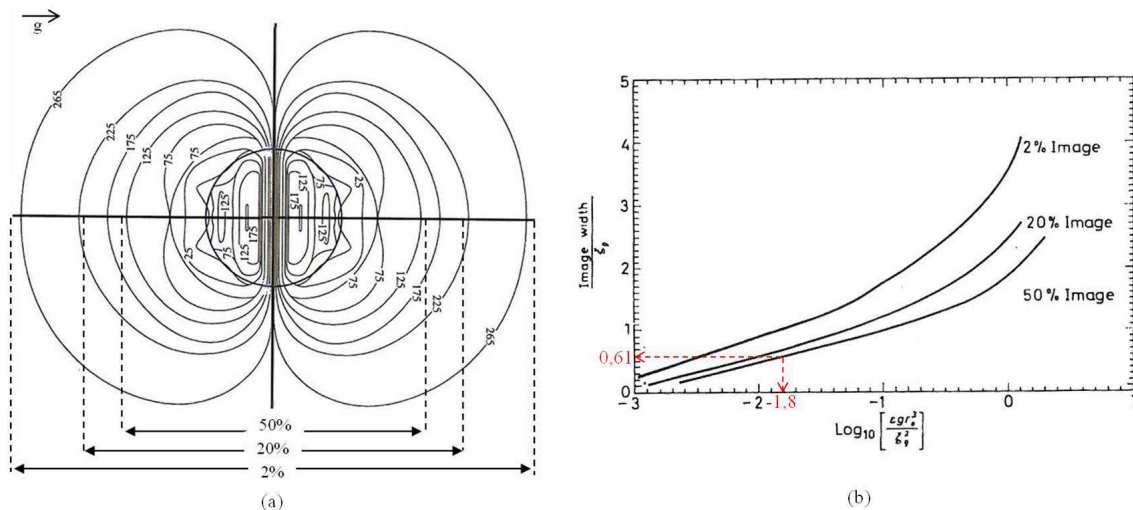


Figure 4.15 – Détermination de ε par la méthode Ashby-Brown pour un précipité sphérique cohérent dans un milieu homogène isotrope [179] (a) description du pourcentage d'atténuation de l'intensité par rapport au bruit de fond de la matrice (272) (b) abaque reliant la dimension du lobe à x % et ε

Le calcul de ε est détaillé pour un nano-renfort de l'ODS Fe18Cr-MgO (**Figure 4.16.a**). Nous choisissons de déterminer ici la largeur à 50%. W_{50} est estimée directement par mesure sur le profil d'intensité obtenu par *DigitalMicrograph*. Pour ce précipité, nous obtenons $W_{50} = 30,6$ nm. La distance d'extinction ξ_g est calculée d'après (4.3) en considérant un acier ferritique Fe18%Cr, avec $a_{\text{Fe}} = 0,29$ nm, une tension d'accélération de 200kV, et $g_{110} = 4,92$ nm⁻¹. On obtient $\xi_g = 50,1$ nm et donc d'après l'abaque :

$$\text{Log}_{10}\left(\frac{\varepsilon g r_0^3}{\xi_g^2}\right) = -1,8 \quad \text{pour} \quad \frac{W_{50}}{\xi_g} = 0,61$$

Connaissant $r_0 = 9,6$ nm, on trouve finalement $\varepsilon = 0,009$, soit une déformation de l'ordre de 1%.

Le signe de ε n'a pas été déterminé expérimentalement. Cependant, compte tenu des paramètres de maille de l'oxyde et de la matrice, il est très probable que l'on soit dans le cas d'inclusions dites « interstitielles », c'est-à-dire que les atomes de la matrice s'éloignent radialement du centre de l'inclusion (cas illustré **Figure 4.14.a**). D'après Ashby et Brown [179] la valeur de ε déterminée par cette méthode est sous-estimée à hauteur de 15% environ, en raison notamment des incertitudes sur ξ_g et r_0 .

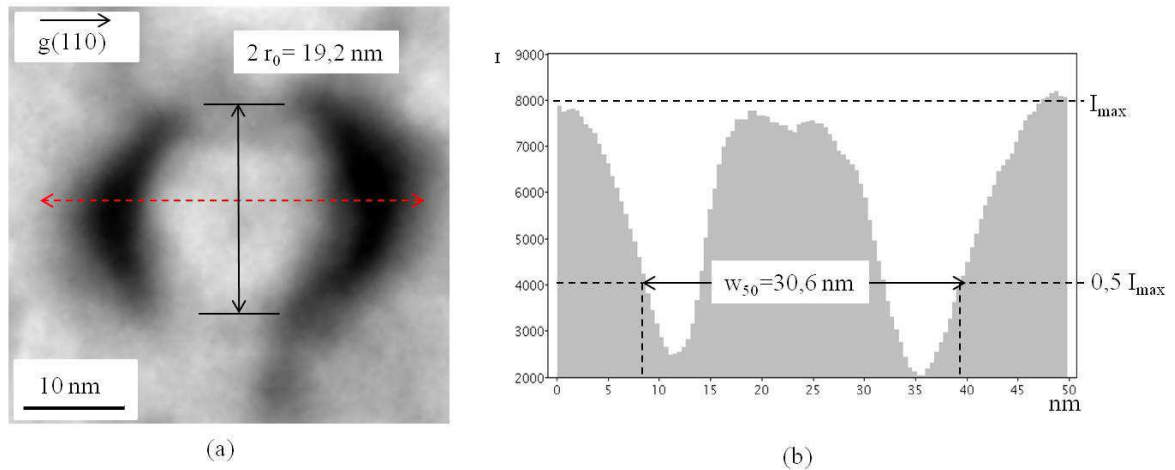


Figure 4.16 – Application à un renfort de l'ODS Fe18Cr-MgO (a) mesure de r_0 et (b) détermination de W_{50}

Par cette méthode, l'amplitude des déformations élastiques est déterminée sur une trentaine de précipités sphériques de la **Figure 4.17.a** présentant un contraste Ashby-Brown symétrique. Les résultats obtenus sont présentés dans le graphique de la **Figure 4.17.b**. Une marge d'erreur de 15% est introduite afin de considérer la sous-estimation des valeurs liée à la méthode.

Les résultats indiquent que les déformations élastiques induites par les nano-renforts sont fonction de leur taille ; l'amplitude de ε diminue (non linéairement) de 4% à 0,3 % pour des tailles de précipités qui s'étendent de 7 à 26 nm environ. Rappelons que dans le cadre d'une cohérence parfaite, ε et δ sont reliés par la relation :

$$\varepsilon = \frac{3K\delta}{3K + \frac{2E}{1+\nu}} \quad (4.4)$$

avec K le module d'élasticité et E et ν le module d'Young et le coefficient de Poisson de la matrice [162]. De façon générale (constantes élastiques différentes pour le précipité et la matrice), on a :

$$0,5 \cdot \delta < \varepsilon < \delta \quad (4.5)$$

Les valeurs de ε obtenues sont donc en accord avec le misfit déterminé précédemment d'après les relations de Baker-Nutting, à savoir $\delta = 3,4\%$.

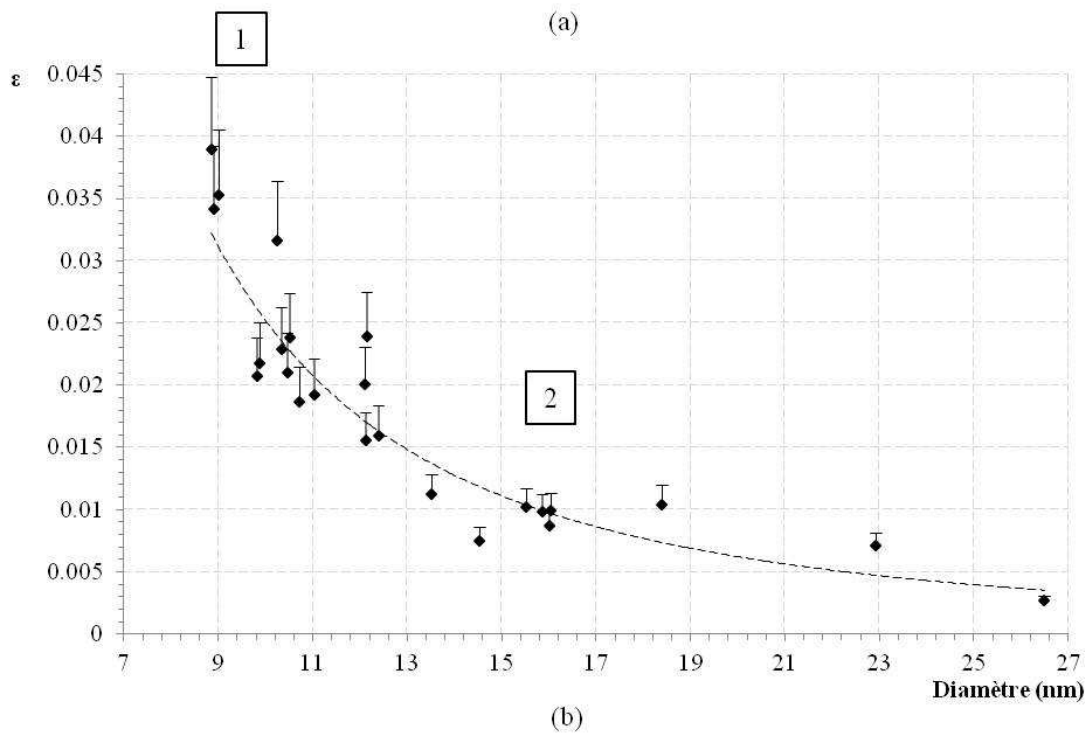
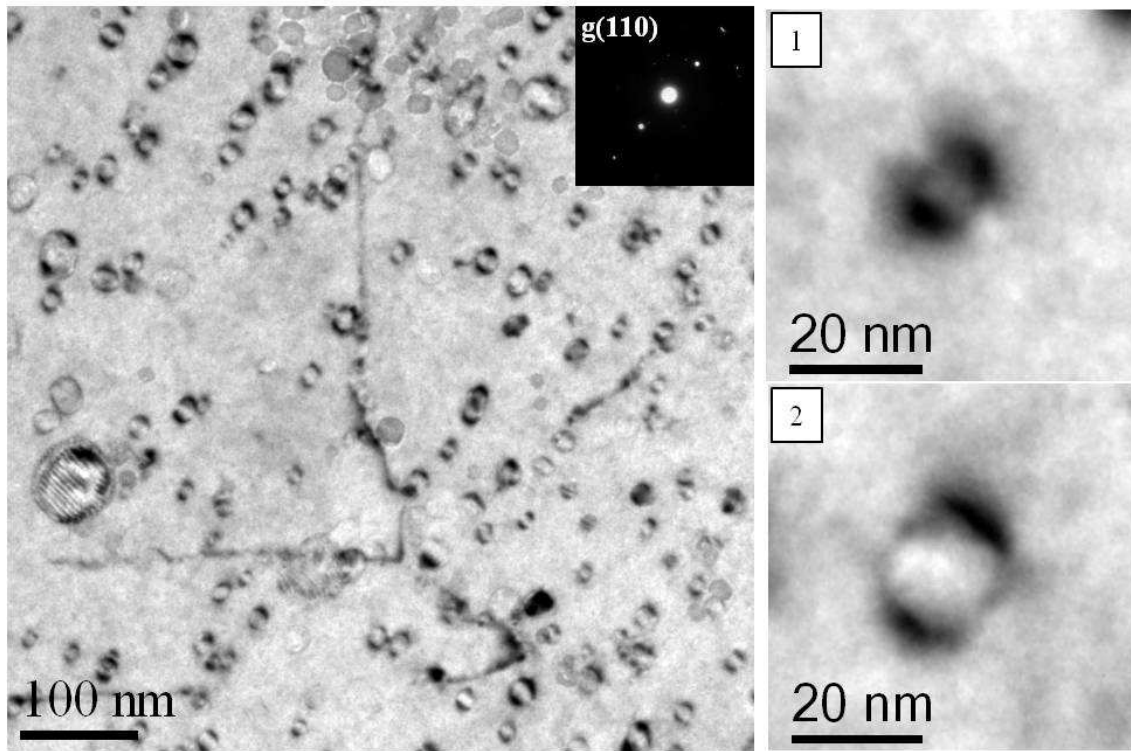


Figure 4.17 – Déformations élastiques en fonction de la taille des nano-renforts pour l'ODS Fe18Cr-MgO (a) micrographie MET de la zone de travail (b) évolution de ϵ en fonction de la taille des renforts

Il faut néanmoins garder à l'esprit que les valeurs de ε déterminées ici l'ont été en supposant que les propriétés élastiques de nos matériaux sont similaires à celles utilisées par Ashby-Brown. De ce fait, les résultats doivent être considérés comme des ordres de grandeur et il faut accorder de l'importance aux évolutions plutôt qu'aux valeurs absolues.

La diminution de ε est liée à l'accommodation de la déformation élastique par l'introduction de dislocations de misfit à l'interface lors de la croissance des renforts. Dans le cas d'une interface semi-cohérente, les dislocations de misfit peuvent être mises en évidence par les franges de Moiré.

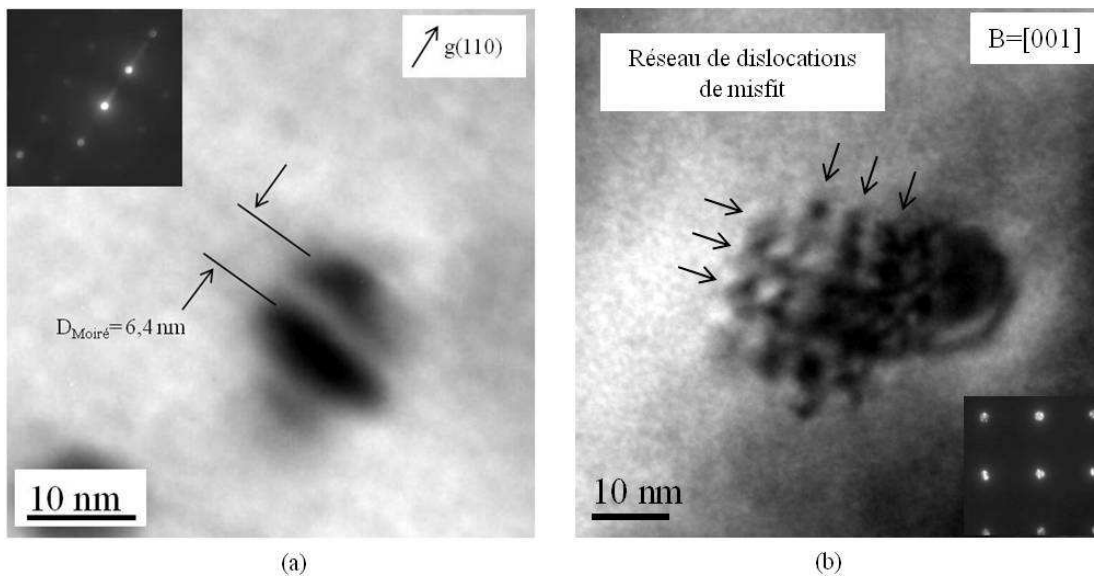


Figure 4.18 – Mise en évidence des dislocations de misfit à l'interface des renforts (Mg, Ti, Cr, O)
(a) franges de Moiré parallèles (b) réseau de dislocations vu suivant $B = [001]$

Dans le cas de l'oxyde **Figure 4.18.a**, le cliché de diffraction électronique et les relations d'orientations définies précédemment indiqueraient que les franges sont issues des interférences entre les ondes diffractées par $(110)_M$ et $(200)_P$. Cela peut-être en outre confirmé par le calcul de D_{misfit} . Si les plans $(110)_M$ et $(200)_P$ participent effectivement au Moiré, $D_{\text{misfit}} \approx D_{\text{Moiré}} \approx 6,2 \text{ nm}$ (d'après (3.4), pour $d_M = 2,03 \text{ \AA}$, $d_P = 2,10 \text{ \AA}$ et $\delta = 3,4\%$), ce qui est en accord avec la mesure. Pour les précipités semi-cohérents, on a donc par exemple une dislocation de misfit introduite tous les 30 plans atomiques $(110)_M$ et 29 plans atomiques $(200)_P$ selon la direction principale $[110]_M$.

Outre le réseau de dislocations de misfit, l'image MET de la **Figure 4.18.b** met en évidence un changement de forme pour ces précipités semi-cohérents. Cette tendance est confirmée par les clichés de la **Figure 4.19**. Au-delà d'une taille critique, les particules semi-cohérentes adoptent une morphologie cuboïdale/cubique en lien avec l'énergie élastique et la symétrie de superposition des réseaux $\alpha\text{-Fe}$ et MgO-cF . Par ailleurs, la micrographie de la **Figure 4.19.a** indique que certaines particules cuboïdales conservent un contraste en grain de café. L'élasticité ne serait donc pas

complètement accommodée par les dislocations de misfit et le changement de forme pour ces tailles de particule. On remarque de plus que lorsqu'ils sont de morphologie cubique, ces précipités semi-cohérents sont orientés de façon spécifique dans la matrice. En effet, les arêtes des cuboïdes sont définies suivant les plans $\{100\}$ de la matrice (**Figure 4.19.a** et **Figure 4.19.b**), vraisemblablement en lien avec la symétrie de cube-sur-cube entre ces deux réseaux (*cf.* **Figure 4.12.c**).

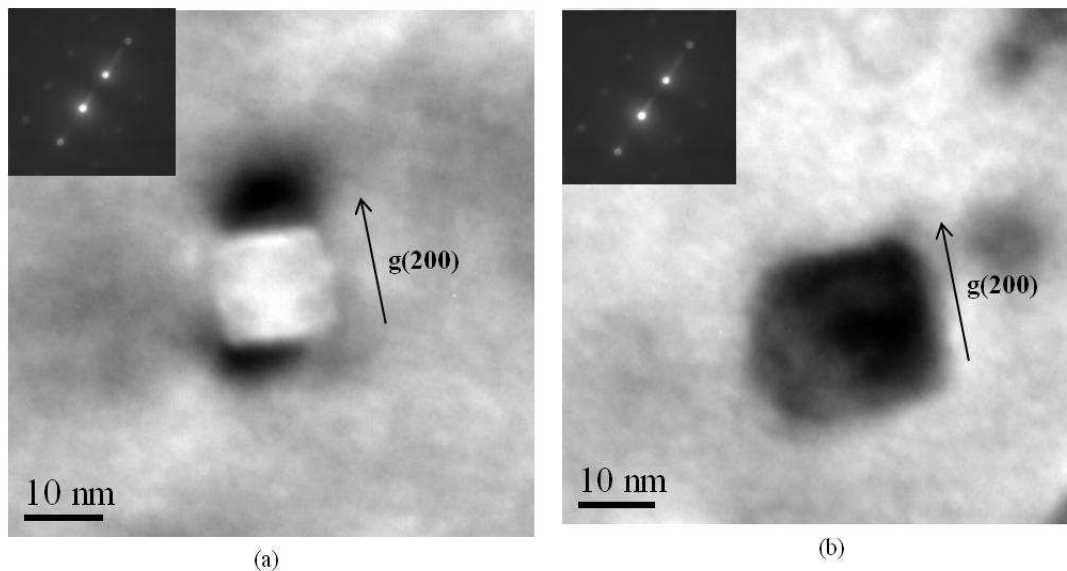


Figure 4.19 – Exemples d’oxydes semi-cohérents cubiques/cuboïdaux dans l’ODS Fe18Cr-MgO

Pour résumer :

Deux populations de précipités sont identifiées dans le matériau ODS modèle Fe18Cr-MgO. D’une part, le matériau est renforcé par des oxydes mixtes (Mg,Ti,Cr,O) présents en forte densité et dont la taille varie de quelques nanomètres à une quarantaine de nanomètres. Ces renforts sont de structure MgO-cF et respectent des relations d’orientation de type Baker-Nutting avec la matrice ferritique. Les précipités de plus petite taille sont sphériques et cohérents avec misfit. En revanche, pour des tailles supérieures à 5-7 nm environ, les déformations élastiques induisent un changement de forme (sphère/cube) et l’apparition de dislocation de misfit aux interfaces des oxydes qui deviennent alors semi-cohérents avec la matrice (chute de ϵ avec r). D’autre part, ces renforts d’oxyde de magnésium coexistent avec des précipités enrichis en titane (Ti,C,N,O) présents en moindre densité. Ces précipités sont de très grande taille (d’une cinquantaine à plusieurs centaines de nanomètres) et vraisemblablement incohérents avec la matrice.

4.3. Suivi du comportement des défauts ponctuels au voisinage des interfaces précipité/matrice

Nous avons montré que des précipités de structure d'interface différentes coexistent dans le matériau Fe18Cr-MgO : des renforts (Mg,Ti,Cr,O) cohérents avec misfit et semi-cohérents et des précipités (Ti,C,N,O) de très grande taille, incohérents avec la matrice. On se propose d'étudier l'effet de la nature d'une interface sur le comportement des défauts ponctuels à son voisinage, en suivant *in-situ* la formation des cavités sous irradiation aux ions de gaz neutre (les cavités étant des marqueurs des excès lacunaires).

4.3.1. Conditions d'irradiation

Les irradiations *in-situ* sont réalisées au centre de microscopie d'Argonne National Laboratory (ANL). Les échantillons sont tiltés de $\alpha = 15^\circ$ afin de permettre l'observation dans des conditions d'irradiations optimales (on rappelle que le faisceau d'ions arrive avec une incidence de 30° dans la colonne). Des ions Kr^{2+} de 1MeV sont utilisés, avec un flux constant de $6,25 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Les profils de taux de dommages (noirs) et d'implantation en krypton (rouges) sont donnés **Figure 4.20**. Les irradiations sont réalisées à température ambiante et à 500°C selon les conditions détaillées dans le **Tableau 4.8**.

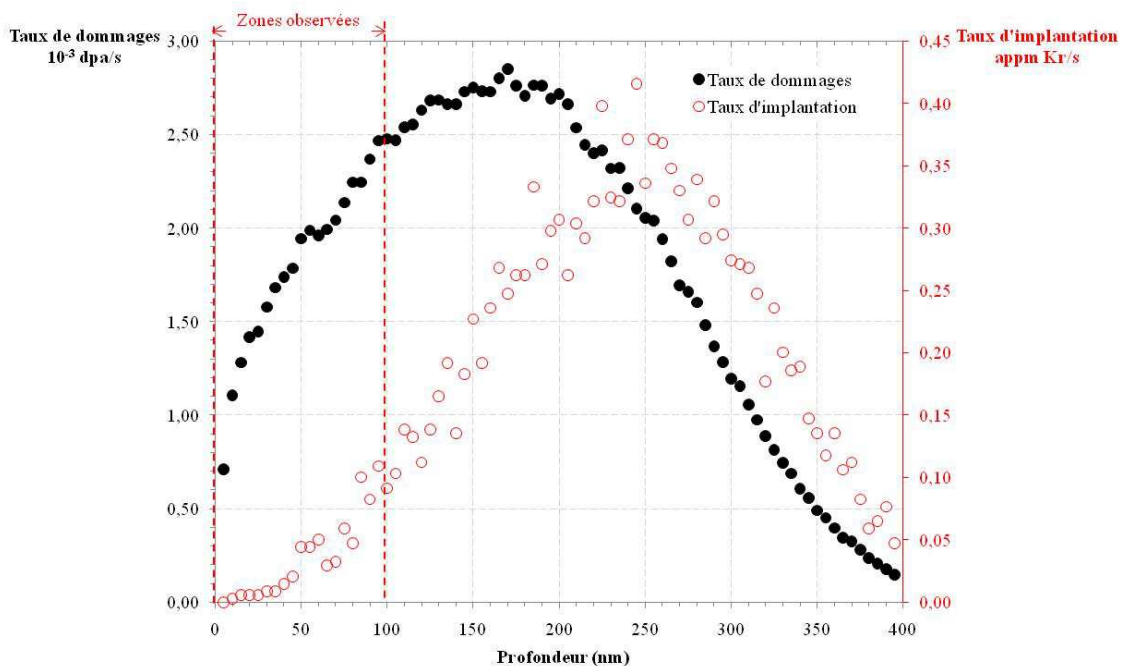


Figure 4.20 – Profils de dommage (dpa/s) et d'implantation de krypton (appm/s) pour les irradiations *in-situ* aux ions Kr^{2+} de 1 MeV

Tableau 4.8 – Conditions des irradiations *in-situ* aux ions Kr²⁺ de 1MeV (IVEM)

| Température (°C) | Flux (cm ² .s ⁻¹) | Taux de dommages* (dpa.s ⁻¹) | Implantation* (appm.dpa ⁻¹) | Fluence totale (cm ²) | Dose totale* (dpa) | Implantation totale* (appm Kr) |
|------------------|--|--|---|-----------------------------------|--------------------|--------------------------------|
| 25°C | 7,1.10 ¹¹ | 2,0.10 ⁻³ | 22,2 | 3,16.10 ¹⁶ | 88,0 | 1950,1 |
| 500°C | 5,2.10 ¹¹ | 1,4.10 ⁻³ | 22,2 | 3,13.10 ¹⁵ | 8,7 | 193,0 |

* moyenne sur les 100 premiers nanomètres

A température ambiante, la fluence maximale atteinte est de 3,16.10¹⁶ cm⁻², soit une dose moyenne de 88,0 dpa pour une implantation en krypton de l'ordre de 2.10³ appm. A haute température, les doses accessibles sont cependant plus basses en raison notamment de la dégradation de l'état de surface des échantillons malgré le bon vide dans la colonne (de 2.10⁻⁷ à 9.10⁻¹⁰ torr). La fluence atteinte est dans ce cas de 3,1.10¹⁵ cm⁻², soit en moyenne 8,7 dpa pour 193 appm de krypton implanté. Les résultats obtenus à température ambiante puis ceux obtenus à 500°C sont présentés dans les **parties 4.3.2** et **4.3.3** suivantes.

4.3.2. Résultats des irradiations à température ambiante

Afin de mener cette étude, une zone caractéristique où coexistent les différentes populations de précipités est sélectionnée. La zone d'intérêt est présentée ci-dessous, **Figure 4.21**.

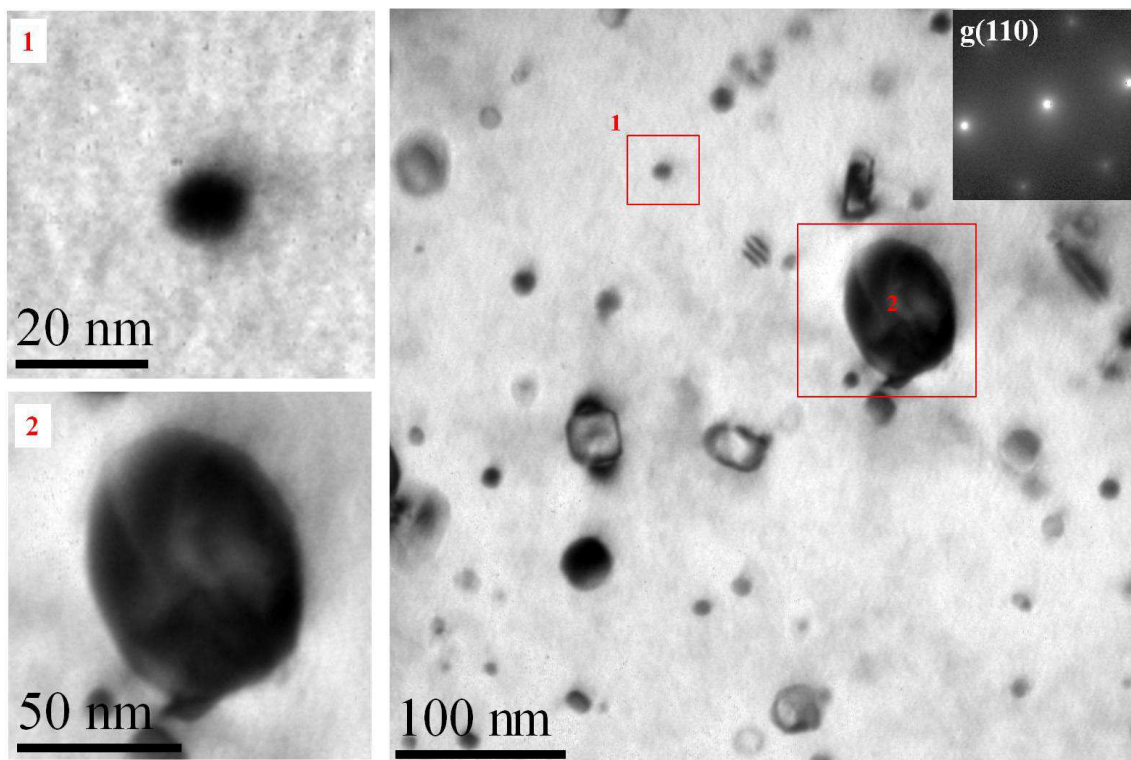


Figure 4.21 – Caractérisation de la zone d'intérêt avant irradiation

Un renfort (Mg,Ti,Cr,O) semi-cohérent typique (précipité 1) et un précipité (Ti,C,N,O) incohérent (précipité 2) sont identifiés. Signalons que les nano-renforts cohérents avec misfit ($d \leq 5$ nm) ne

sont pas considérés ici, en raison notamment des difficultés expérimentales liées à leur taille. Leur cas sera cependant discuté **partie 4.4**. La formation des cavités est mise en évidence expérimentalement par le contraste de Fresnel. Comme l'illustrent les images de la **Figure 4.22**, celles-ci ont la spécificité d'apparaître en contraste noir par sur-focalisation (**a**) et en contraste blanc par sous-focalisation (**b**).

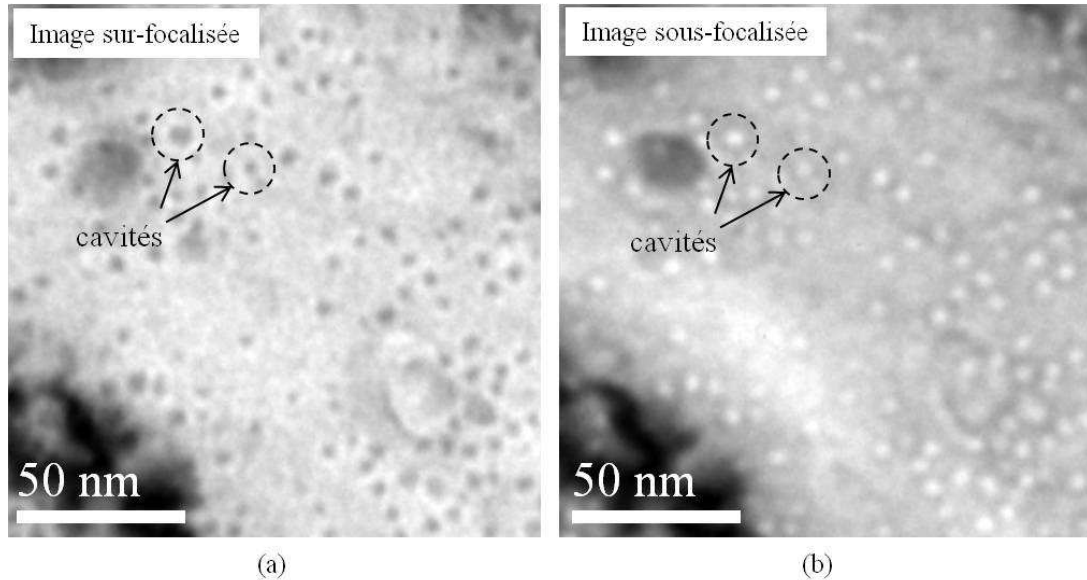


Figure 4.22 – Mise en évidence de la formation de cavités par le contraste de Fresnel après irradiation à 35 dpa (Kr^{2+} , 1MeV) et température ambiante (a) image sur-focalisée (b) image sous-focalisée

La zone d'intérêt est ainsi suivie *in-situ* jusqu'à la dose de 88 dpa. Les images sur-focalisées obtenues aux doses de 8, 26, 35, 43 et 61 dpa sont présentées **Figure 4.23**. De façon générale, on observe la formation de cavités sphériques de très petite taille (quelques nanomètres) sous irradiation. Leur présence est suspectée dès la dose de 8 dpa puis confirmée à 26 dpa. Pour indication, les tailles moyennes et densités de cavités sont évaluées à chaque dose. Les données obtenues sont regroupées dans le **Tableau 4.9** et présentées graphiquement **Figure 4.24**. Les barres d'erreur sur la taille sont données par la déviation standard des mesures et on estime que les densités sont évaluées à 30% près, compte tenu des incertitudes liées au comptage et à l'épaisseur de la lame.

Tableau 4.9 – Caractéristiques des cavités formées pour chaque dose d'irradiation

| | 8 dpa | 26 dpa | 35 dpa | 43 dpa | 61 dpa |
|------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| d_{moyen} (nm) | 2,9 | 4,7 | 5,2 | 5,3 | 6,9 |
| Déviati on St. (nm) | 0,8 | 0,7 | 0,8 | 1,6 | 1,9 |
| Densité* (m^{-3}) | $4,1 \cdot 10^{22}$ | $2,0 \cdot 10^{22}$ | $2,7 \cdot 10^{22}$ | $3,8 \cdot 10^{22}$ | $5,1 \cdot 10^{22}$ |
| Nombre de cavités | 240 | 132 | 154 | 256 | 337 |

* D'après les mesures EELS, l'épaisseur de la lame est de 120 nm

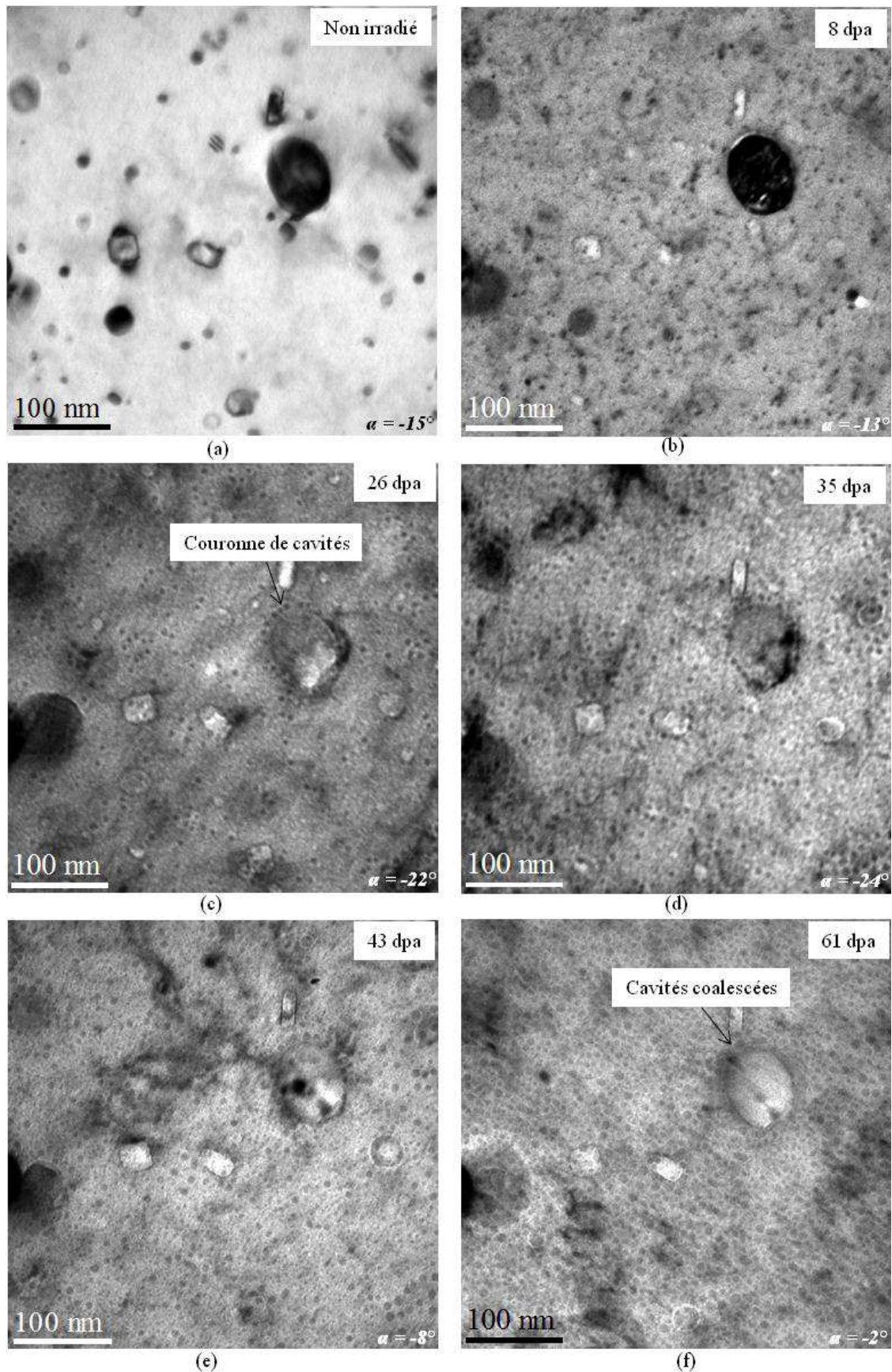


Figure 4.23 – Suivi *in-situ* de la formation de cavités sous irradiation (Kr^{2+} 1MeV) à température ambiante (a) image focalisée de la zone de travail avant irradiation (b-f) images sur-focalisées obtenues après irradiation à 8, 26, 35, 43 et 61 dpa

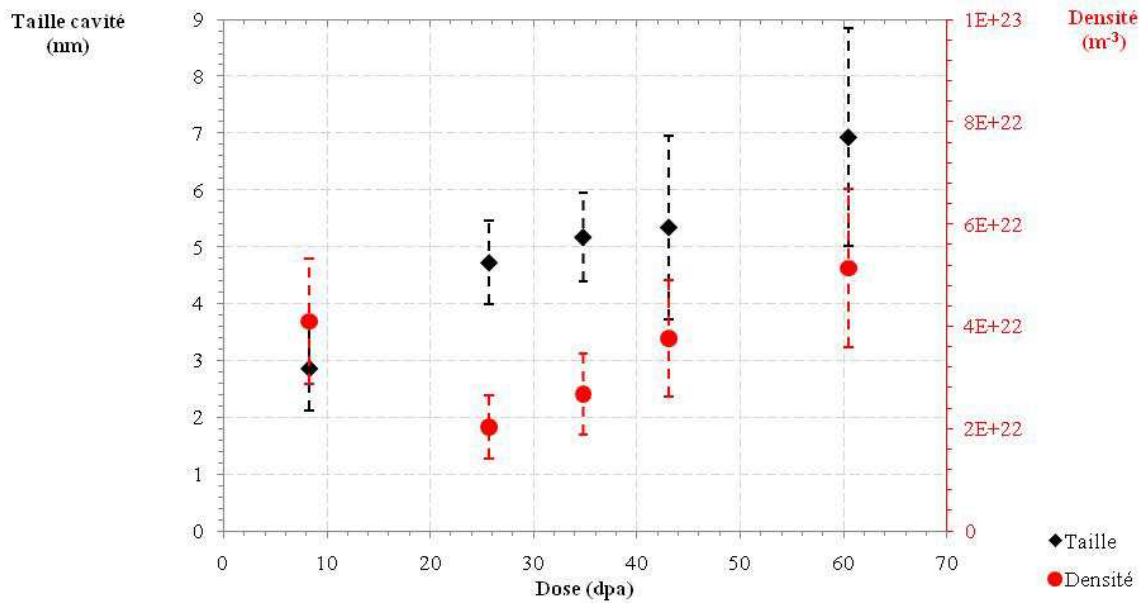


Figure 4.24 – Evolution de la taille et de la densité des cavités avec la dose d’irradiation (mesures sur les images de la Figure 4.23)

La taille et la densité des cavités augmentent avec la dose d’irradiation. Signalons que la valeur de densité à 8 dpa paraît élevée. Il est possible que des défauts (tels que les black-dots) aient été confondus au moment du comptage. Par ailleurs, les observations *in-situ* montrent que les cavités ne sont pas formées de façon homogène dans le matériau. En effet, la micrographie obtenue à 26 dpa et détaillée **Figure 4.25.a** montre que les cavités sont localisées préférentiellement au voisinage du précipité 2 incohérent avec la matrice. L’image **Figure 4.25.b** obtenue à plus fort grossissement indique en outre que les cavités forment une couronne située à une dizaine de nanomètres de l’interface. Celles-ci grossissent avec la dose et semblent coalescer à partir de 61 dpa (**Figure 4.23.f**). En revanche, la germination de cavités est moins importante au voisinage des précipités semi-cohérents avec la matrice (**Figure 4.25.a**). De plus, l’image **Figure 4.25.c** associée au précipité 1 montre que si des cavités sont formées, celles-ci sont d’une part plus petites que pour le précipité incohérent et d’autre part localisées « sur » l’interface.

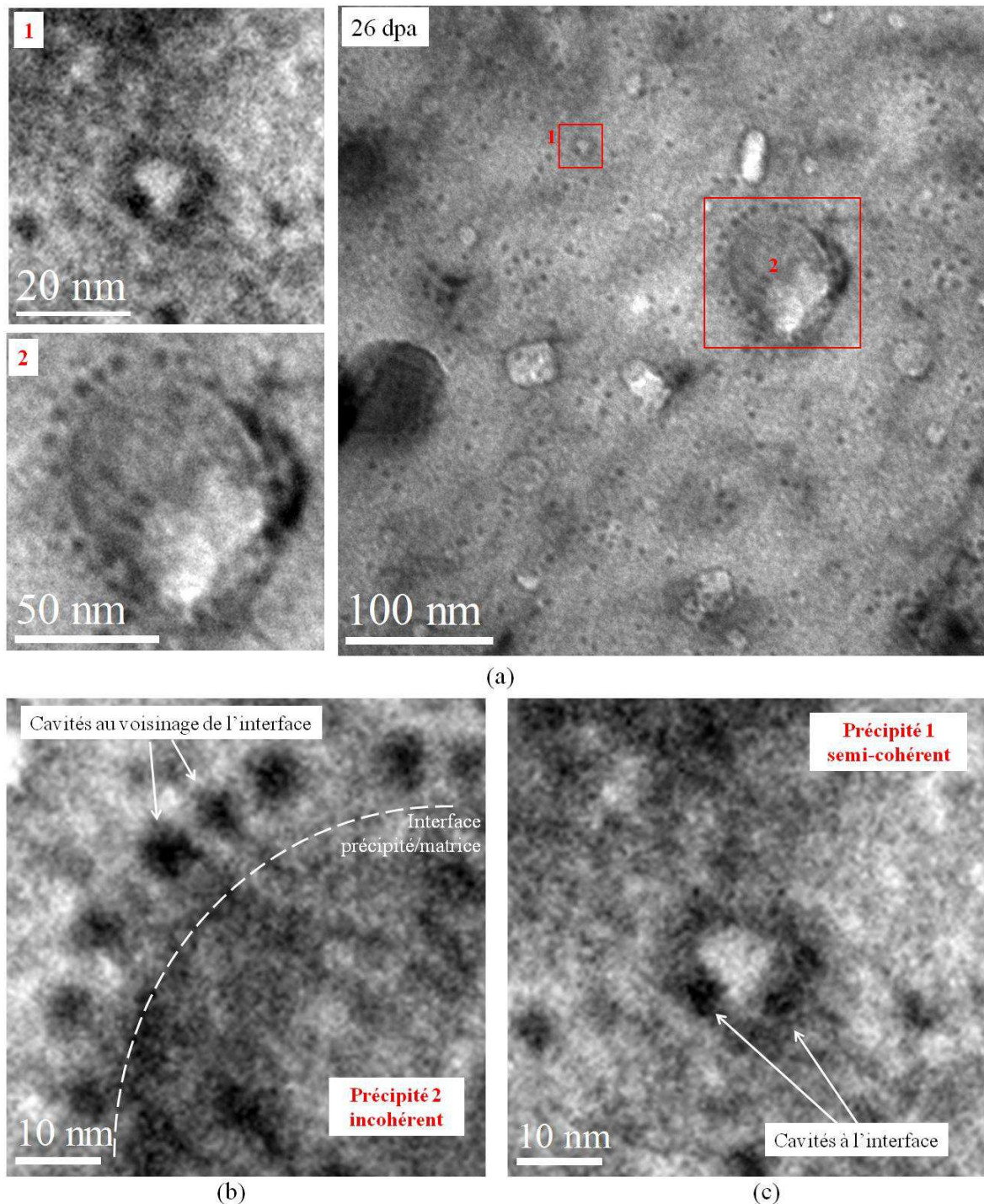


Figure 4.25 – Mise en évidence de la germination hétérogène de cavités à 26 dpa (a) image de la zone d'intérêt à comparer avec l'image Figure 4.21 (b) zoom sur l'interface du précipité 2 incohérent (c) image du précipité 1 semi-cohérent à plus fort grandissement

4.3.3. Résultats des irradiations à haute température (500°C)

A 500°C, la microstructure évolue fortement dès la dose de 5,5 dpa. Bien que le système soit dans un état très dégradé, plusieurs informations peuvent être néanmoins tirées. Les images à 8,7 dpa présentées **Figure 4.26** montrent que les cavités se présentent sous la forme de plaquettes rectangulaires orientées de façon spécifique dans la matrice et dont la taille est bien supérieure à ce qui a été observé à température ambiante.

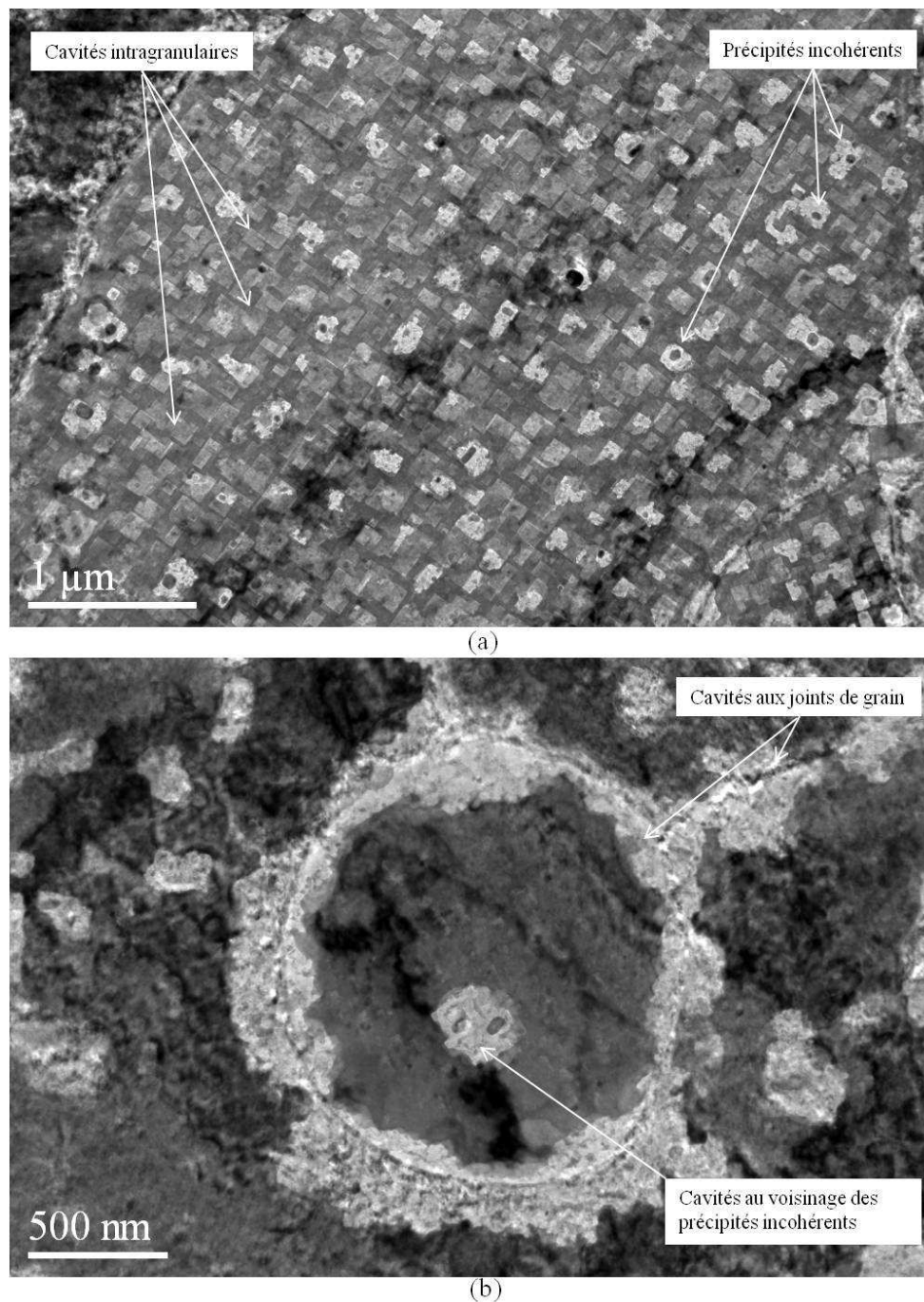


Figure 4.26 – Cavités formées sous irradiation à 8,7 dpa et 500°C pour (a) un grain micronique (b) un grain de taille moyenne

De la même façon que précédemment, il semble que les carbo-nitrures de titane soient systématiquement associés à des cavités après irradiation à 500°C (*cf.* les précipités fléchés **Figure 4.26.a et b**). Un comportement distinct est en outre mis en évidence selon la taille des grains. Alors que pour les grains de taille moyenne les cavités sont localisées préférentiellement aux joints de grain et aux interfaces des précipités incohérents (**Figure 4.26.a**), celles-ci sont intragranulaires pour les très gros grains (plusieurs microns) (**Figure 4.26.b**). Afin de comprendre l'effet des atomes de gaz sur les phénomènes observés, la répartition en krypton est analysée dans le matériau irradié à 8,7 dpa (**Figure 4.27**).

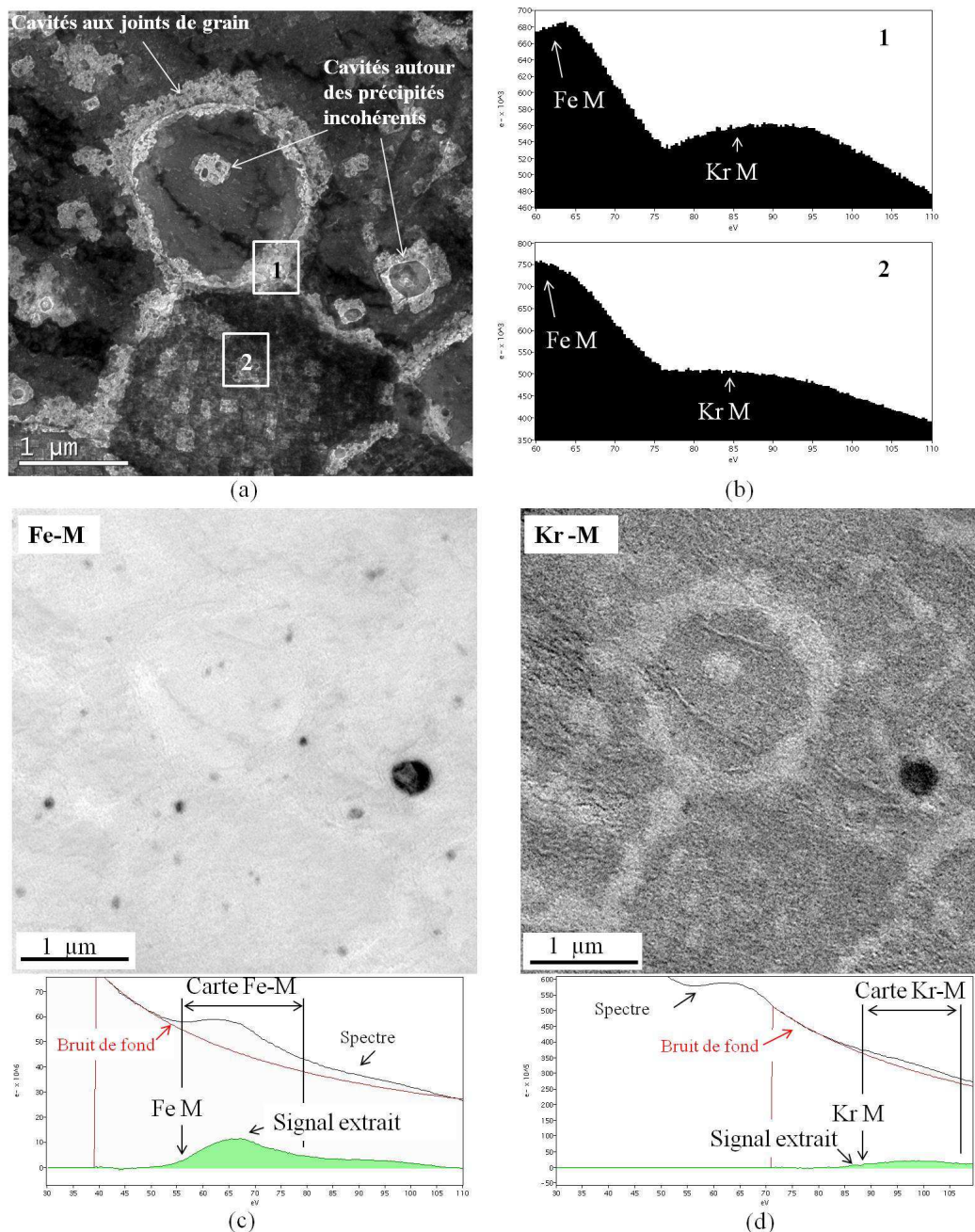


Figure 4.27 – Etude EFTEM *post-mortem* de la répartition en Kr à 8,7 dpa (a) image MET (b) spectres EELS obtenus sur les zones 1 et 2 (c) carte en Fe (seuil $M_{2,3}$) (d) carte en Kr (seuil $M_{2,3}$)

Les spectres EELS **Figure 4.27.b** montrent que du krypton est détecté en inter (zone 1) et en intragranulaire (zone 2). Les analyses semi-quantitatives mettent cependant en évidence un enrichissement au niveau des joints de grain. En effet, les rapports atomiques Kr/Fe obtenus sur les zones 1 et 2 sont respectivement de :

$$\frac{\text{Kr}}{\text{Fe}} \Big|_1 = 0,90 \text{ et } \frac{\text{Kr}}{\text{Fe}} \Big|_2 = 0,43 \quad (4.6)$$

Le nombre d'atomes de fer rencontré par les électrons de la sonde étant comparable pour ces deux zones¹³ (voir **Figure 4.27.c**), on a bien $\text{Kr}_1/\text{Kr}_2 \approx 2$. Pour information, le signal a été intégré sur les gammes [53,9 ; 74,0 eV] (Fe) et [89,0 ; 109,1 eV] (Kr) avec un angle de collection de 22 mrad et des sections efficaces d'interactions définies suivant Hartree-Slater. Cet enrichissement en krypton est confirmé par la carte EFTEM Kr-M extraite présentée **Figure 4.27.d**. Des enrichissements intragranulaires sont par ailleurs observés localement et on remarque que ceux-ci coïncident avec les cavités liées aux précipités incohérents (ceux-ci sont visibles sur la carte en fer **Figure 4.27.b**). Une affinité forte entre le krypton et les cavités serait donc mise en évidence par ces analyses.

Pour résumer :

Les irradiations *in-situ* au krypton ont permis, à travers la formation de cavités, de révéler les excès lacunaires au voisinage des précipités de l'ODS Fe18Cr-MgO. Un comportement distinct est mis en évidence suivant que l'interface soit semi-cohérente ou incohérente avec la matrice. A température ambiante, les cavités sphériques germent préférentiellement au voisinage des précipités incohérents et forment une « couronne » à quelques nanomètres de l'interface. En revanche, la formation de cavités est moins importante au voisinage des interfaces semi-cohérentes avec la matrice. Si des cavités sont décelées, celles-ci sont par ailleurs de plus petite taille et localisées « sur » l'interface. A 500°C, les cavités sont formées dès les faibles doses d'irradiation et sont bien plus grosses qu'à température ambiante. Les phénomènes de germination hétérogène sont en outre confirmés. Pour les grains de plus petite taille, les cavités germent aux joints de grains et aux interfaces des précipités incohérents alors que pour les grains de taille importante des cavités intragranulaires sont également observées. De plus, les analyses chimiques mettent en évidence une affinité forte de ces cavités avec le krypton implanté.

¹³ L'intégration de l'intensité au seuil M du fer sur la gamme [54;75 eV] confirme cette hypothèse. On trouve $(I_2/I_1)F_e \approx 1,2$.

4.4. Discussion des résultats

Les irradiations *in-situ* mettent clairement en évidence la formation de cavités à température ambiante et à 500°C. Il est très probable que le krypton joue un rôle sur la germination de ces cavités. En effet, les analyses *post-mortem* indiquent que les atomes de krypton implantés ont une forte énergie de liaison avec les régions de type lacunaire que sont les cavités et les joints de grain. Tout comme l'hélium [181], le krypton pourrait ainsi favoriser la formation des amas lacunaires en diminuant les taux d'émission de lacunes, mais également accélérer la croissance de ces dernières par effet de pression interne.

Les résultats indiquent également que les interfaces précipités/matrice représentent des puits pour les défauts ponctuels créés sous irradiation. Cependant, la germination inhomogène des cavités met en évidence des forces de puits variables selon le type d'interface. Les cavités sont formées préférentiellement aux interfaces des précipités incohérents avec la matrice. Elles ne sont pas formées sur l'interface, mais plutôt à son voisinage. En effet, une bande dénudée d'une dizaine de nanomètre est observée. Des comportements similaires ont été mis en évidence par le passé au niveau des joints de grain [182] et confirmés par des modélisations de type champs de phases [183]. La formation de cette couronne de cavités à quelques nanomètres de l'interface s'expliquerait par la différence de diffusivité des lacunes et interstitiels. En effet, les interstitiels et lacunes s'annihilant de façon continue aux joints de grain et aux interfaces des précipités incohérents, la diffusion plus rapide des interstitiels fait qu'il n'y a pas, pendant une certaine période de temps, suffisamment d'interstitiels disponibles pour se recombinaison avec les lacunes au voisinage de l'interface. Cela induit momentanément une sursaturation locale en lacunes, suffisante pour faire germer les cavités. Le comportement des défauts ponctuels est en revanche distinct au voisinage des précipités semi-cohérents avec la matrice. On observe notamment une germination de cavités beaucoup moins importante autour de ces précipités. Il est possible que la semi-cohérence/cohérence des interfaces induise une différence de réactivité locale des défauts ponctuels, les interfaces ne se comportant alors plus comme des puits parfaitement absorbants. En outre, si des cavités sont formées, celles-ci sont localisées « sur » l'interface directement, conformément à ce qui a été observé dans la littérature après irradiation double faisceaux Fe/He de matériaux ODS [74,75,184]. Il est possible que les cavités germent alors au niveau des domaines incohérents que sont les dislocations de misfit présentes à l'interface des renforts semi-cohérents. Pour les nano-renforts cohérents, on a montré expérimentalement que le désaccord paramétrique pouvait induire un champ élastique au voisinage des interfaces (*cf.* **partie 4.2.4.4**). Il n'est pas non plus exclu que cette énergie élastique emmagasinée joue un rôle sur la force de puits des interfaces cohérentes (et semi-cohérentes). En effet, si la matrice est effectivement en traction, le champ

élastique pourrait notamment induire un biais pour la capture des interstitiels qui seraient en surnombre par rapport aux lacunes, retardant ainsi la germination de cavités.

A haute température, les résultats mettent également en évidence un effet de la densité de puits sur la germination des cavités. Celle-ci est inhomogène dans les grains de petite taille ; les lacunes peuvent diffuser vers les puits de défauts présents en forte densité (donc proches) et sont ainsi localisées aux joints de grain et aux interfaces des précipités semi-cohérents. En revanche, lorsque la densité de puits est faible, c'est-à-dire pour les grains de grande taille, des cavités sont formées au sein de la matrice. Cependant, on ne peut pas exclure que la mobilité accrue du krypton à haute température joue un rôle dans la formation des cavités et accélère leur germination par rapport à la situation observée à basse température.

Pour finir, signalons que les zones irradiées sont ici minces (120 nm environ). Dans cette configuration, les puits absolus de défauts que sont les surfaces libres peuvent avoir une influence sur les phénomènes observés et notamment favoriser les sursaturations de lacunes par fuite des interstitiels vers les surfaces libres [185]. En revanche, les tendances mises en évidence expérimentalement restent valables mais seraient vraisemblablement retardées dans le cas de matériaux massifs.

Pour résumer :

Le krypton joue ici le rôle de catalyseur pour la germination des cavités et permet de suivre *in-situ* le comportement des défauts ponctuels sous irradiation. Les résultats mettent en évidence des comportements différents au voisinage des précipités, selon qu'ils soient semi-cohérents ou incohérents avec la matrice. En effet, les cavités sont formées préférentiellement aux interfaces des précipités incohérents qui représentent des puits inépuisables pour les lacunes et les interstitiels. Les défauts ponctuels se comportent alors de la même façon qu'aux joints de grains ; une bande dénudée est observée entre l'interface et la couronne de cavités, vraisemblablement en raison de la différence de diffusivité des interstitiels et des lacunes.

En revanche, la germination des cavités est moins importante au voisinage des précipités semi-cohérents avec la matrice. Si elles se forment, les cavités pourraient préférentiellement germer au niveau des dislocations de misfit. La cohérence/semi-cohérence des interfaces pourrait modifier la réactivité locale des défauts ponctuels. Les interfaces ne se comporteraient alors plus comme des puits parfaitement absorbants. En outre, des effets de l'élasticité au voisinage des précipités cohérents et semi-cohérents sur la force de puits des interfaces ne peuvent pas non plus être exclus.

4.5. Conclusions du chapitre

L'étude de l'ODS modèle Fe18Cr-MgO nous a permis ici de préciser la nature des interfaces précipités/matrice, ainsi que leur rôle sur la recombinaison des défauts ponctuels.

Les caractérisations fine par SAT et MET de l'ODS non irradié indiquent que deux populations de précipités sont présentes dans le matériau.

- D'une part des précipités de type (Ti,C,N,O) sont identifiés. Cette population est constituée de précipités de morphologie variée et de très grande taille (d'une cinquantaine à plusieurs centaines de nanomètres). Ils sont présents en faible densité dans le matériau et sont, compte-tenu de leur taille, vraisemblablement incohérents avec la matrice.
- D'autre part, ces précipités grossiers coexistent avec les précipités de type (Mg,Ti,Cr,O) constituant la population de renforts proprement dite. Les oxydes sont ici nanométriques (de quelques nanomètres à une quarantaine de nanomètres) et présents en forte densité dans le matériau. Les études par MET-HR mettent en évidence que ces renforts de structure MgO-cF présentent des relations d'orientation de type Baker-Nutting avec la matrice.
 - Les nano-renforts de plus petite taille ($d \leq 5-7$ nm) sont alors cohérents avec la matrice. Le désaccord paramétrique ($\delta \approx 3,4$ %) induit cependant au voisinage du précipité un champ élastique ε en traction, mis en évidence par le contraste Ashby-Brown.
 - Pour les tailles supérieures ($d \geq 5-7$ nm), le misfit est en partie accommodé par l'introduction de dislocations de misfit et/ou la transition de morphologie sphère/cube. Il résulte de la croissance une chute de ε avec la taille des précipités, mise en évidence expérimentalement.

Les irradiations *in-situ* au krypton réalisées à l'IVEM nous ont permis de suivre le comportement des défauts ponctuels à travers les excès lacunaires que révèle la formation de cavités. Les atomes de gaz permettent alors de stabiliser les germes et d'accélérer la croissance des cavités par effet de pression interne. Le suivi *in-situ* d'une zone où coexistent des précipités de nature d'interface différente (précipités incohérents et semi-cohérents) révèle que la formation de cavités est très dépendante de la force et de la densité des puits présents dans le matériau.

- Les cavités sont formées préférentiellement aux interfaces des précipités (Ti,C,N,O) incohérents avec la matrice (puits inépuisables de défauts ponctuels). Les lacunes et interstitiels se comportent alors de la même façon qu'aux joints de grain ; les cavités sont formées à quelques nanomètres de l'interface en raison vraisemblablement des différences de diffusivités des lacunes et interstitiels.

- En revanche, la germination de cavités est moins importante aux interfaces des renforts (Mg,Ti,Cr,O) semi-cohérents. Des modifications de la nature du puits qui ne serait plus parfaitement absorbant et des effets de l'élasticité au voisinage des interfaces pourraient expliquer cette différence de comportement.

Ces travaux mettent encore une fois en évidence que le degré de cohérence des renforts est un critère déterminant et conditionne ici la force de puits des interfaces oxyde/matrice sous irradiation. Ces résultats expérimentaux devraient être affinés par des observations complémentaires à des états d'irradiation moins avancés et approfondis par des calculs théoriques de force de puits.

Conclusions générales de la thèse & perspectives

Les aciers renforcés par nano-dispersion d'oxydes (ODS) sont des candidats prometteurs pour le gainage des RNR-Na de quatrième génération. En effet, la matrice ferritique/martensitique apporte par sa structure cubique centrée une très bonne résistance au gonflement sous irradiation à laquelle vient s'ajouter une résistance à la déformation par fluage à chaud attribuée à la distribution de nano-oxydes de type Y-Ti-O qui servent d'obstacles au mouvement des dislocations. Cependant, les données de la littérature mettent en évidence que (i) la nature de ces nano-renforts, et notamment les structures d'interface, est encore mal définie et (ii) leur comportement sous irradiation n'est pas clairement compris. La stabilité de ces nano-renforts Y-Ti-O pour les conditions d'irradiation et de température envisagées en service (jusqu'à 200 dpa et 400-700°C) reste notamment à démontrer.

L'objectif de ces travaux de thèse était donc d'étudier ces deux points par l'utilisation de méthodes de caractérisation avancées et par une approche analytique à l'aide d'irradiations aux ions sur un matériau ODS de référence Fe18Cr-Y₂O₃ (même renforts que les nuances industrielles envisagées) et un matériau ODS Fe18Cr-MgO modèle.

- Le couplage des techniques de caractérisation par sonde atomique tomographique et par microscopie électronique en transmission a permis de préciser les spécificités de ces nano-renforts à l'état non-irradié et notamment la structure de leur interface, encore très peu étudiée dans la littérature. Indépendamment du matériau considéré, les études par MET-HR (**partie 3.2** et **partie 4.2**) mettent en évidence que les nano-renforts (Y,Ti,Cr,O) et (Mg,Ti,Cr,O) présentent des relations d'orientation et de cohérence définies avec la matrice ferritique. Les nano-oxydes de plus petite taille sont cohérents avec misfit. En revanche, au-delà de quelques nanomètres, l'élasticité induite par le désaccord paramétrique entre les oxydes et la matrice est accommodée par une transition de morphologie sphère/cube et par l'introduction de dislocations de misfit à l'interface des nano-renforts qui deviennent semi-cohérents avec la matrice.
- Les irradiations *in-situ* et *ex-situ* de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ réalisées sur la plateforme JANNuS montrent que les nano-renforts Y-Ti-O peuvent supporter des doses d'irradiation très élevées à haute température. En effet, ceux-ci sont toujours présents après irradiation à

219 dpa et 500°C. Les caractérisations MET et SAT des nano-renforts à 219 dpa indiquent cependant que de fines modifications ont été induites par l'irradiation. L'augmentation de la taille moyenne, la diminution de la densité et les modifications de compositions chimique indiqueraient que les nano-renforts ont évolué suivant un régime de mûrissement d'Ostwald direct sous irradiation, confirmé par ailleurs par les prédictions du modèle de Heinig-Strobel. L'irradiation permettrait alors d'une part d'assister le mécanisme de croissance par éjection des atomes et d'autre part d'accélérer très fortement la diffusion. En effet, d'après nos estimations, l'irradiation augmenterait de neuf ordres de grandeur le coefficient de diffusion de l'yttrium sous irradiation à 500°C par rapport à l'équilibre thermique. En outre, bien qu'aucune preuve directe n'ait été montrée, la manifestation des effets élastiques (transition de morphologie sphère/cube sous irradiation) indiquerait que les nano-renforts conservent, au moins partiellement, leur relation de cohérence avec la matrice sous irradiation.

- Les irradiations *in-situ* de l'ODS Fe18Cr-MgO (IVEM) montrent que la géométrie et la structure atomique des interfaces pourraient jouer un rôle important sur la recombinaison des défauts ponctuels aux interfaces précipité/matrice. Selon la cohérence des précipités, des comportements différents sont en effet induits au voisinage des interfaces. Les cavités stabilisées par le krypton germent préférentiellement au voisinage des interfaces incohérentes, alors que leur formation reste nettement moins importante aux interfaces semi-cohérentes. Il est possible que le caractère semi-cohérent (et *a fortiori* cohérent) des interfaces ainsi que l'élasticité emmagasinée induisent des effets sur la recombinaison des défauts ponctuels et sur la nature des puits qui ne seraient alors plus parfaitement absorbants.

Au bilan, ces résultats constituent une avancée pour la compréhension du comportement des nano-renforts des matériaux ODS sous irradiation. Il en résulte notamment que la cohérence des interfaces est un critère déterminant de la résistance à l'irradiation de ces nano-renforts (stabilité des oxydes et recombinaison des défauts ponctuels aux interfaces).

Plusieurs axes de recherches peuvent être proposés dans la continuité de ce travail, dont :

- L'étude des effets de l'irradiation sur la cohérence des nano-oxydes. Pour ce faire, on pourrait notamment suivre l'évolution du contraste Ashby-Brown sous irradiation au microscope Très Haute Tension du SRMA.

- L'Etude de l'effet des paramètres de l'irradiation tels que la température et le flux sur les mécanismes mis en évidence expérimentalement. Dans ce cas, une légère modification de la méthode serait également suggérée. En effet, il serait préférable d'irradier les matériaux massifs. Cela permettrait d'une part de supprimer la contribution des effets de surface, d'autre part de préparer par FIB des échantillons plus adaptés au MET (limitation du magnétisme) et aux analyses par synchrotron (volume de matière irradié plus important) et également de mettre en œuvre des analyses de nano-indentation (première estimation de l'impact des modifications microstructurales induites par l'irradiation sur les propriétés mécaniques).

Annexes

| | |
|--|-----|
| Annexe A. Compléments sur les données de Sonde Atomique Tomographique (ODS Fe18Cr-Y ₂ O ₃ non irradié et irradié à 219 dpa et 500°C) – effet de la méthode de traitement..... | 152 |
| Annexe B. Etude du comportement de la matrice ferritique sous irradiation par rayonnement synchrotron (XAS, TXRD) | 154 |
| Annexe C. Etude de la stabilité sous irradiation (219 dpa, 500°C) des nano-renforts des ODS Fe14Cr-Y ₂ O ₃ et R-Fe14Cr-Y ₂ O ₃ | 158 |
| Annexe D. RIS et RIP dans l'ODS Fe18Cr-Y ₂ O ₃ irradié à 219 dpa et 500°C | 162 |
| Annexe E. Effet de la température sur le comportement des nano-renforts Y-Ti-O sous irradiation | 164 |
| Annexe F. Communications scientifiques | 166 |

Annexe A. Compléments sur les données de Sonde Atomique Tomographique (ODS Fe18Cr-Y₂O₃ non irradié et irradié à 219 dpa et 500°C) – effet de la méthode de traitement

Afin d'apprécier l'impact des paramètres de traitement sur les données, les compositions atomiques moyennes des précipités de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ sont déterminées en utilisant différents paramètres de détection des amas ; en l'occurrence $d_{\max} = 0,50-0,55$ nm, $N_{\min} = 20-30$ at et $d_{\text{er}} = 0,25-0,30$ nm (paramètres déterminés par la méthode du « cluster count distribution »). Les données de composition ainsi obtenues avant et après irradiation (219 dpa et 500°C) sont présentées respectivement **Tableaux A.1** et **A.2**. De la même façon que précédemment (*cf. partie 3.2.3.2*) les données brutes sont corrigées afin de limiter la contribution de la matrice (une teneur en fer élevée est détectée par effet de focalisation).

Tableaux A.1 - Composition atomique moyenne des précipités (a) et de la matrice (b) avant irradiation
(a) composition des nano-précipités – données brutes et corrigées

| Elément | Fe | Cr | Ti | Y | O | Si | W | Mn | C | Co | Al | Y/Ti | (Y+Ti)/O |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|-------------|-------------|
| Brute | 56,56 | 21,42 | 6,99 | 4,08 | 9,04 | 0,85 | 0,25 | 0,29 | 0,36 | 0,01 | 0,13 | 0,58 | 1,24 |
| Corrigée | 0 | 28,30 | 23,80 | 14,25 | 30,68 | 0,98 | 0,25 | 0,28 | 0,98 | 0,01 | 0,45 | | |

(b) composition de la matrice

| Elément | Fe | Cr | Ti | Y | O | Si | W | Mn | C | Co |
|---------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| % at. | 79,82 | 18,35 | 0,04 | 0,02 | 0,14 | 0,82 | 0,25 | 0,30 | 0,12 | 0,01 |

Tableaux A.2 - Composition atomique moyenne des précipités (a) et de la matrice (b) après irradiation à 219 dpa et 500°C

(a) composition des nano-précipités – données brutes et corrigées

| Elément | Fe | Cr | Ti | Y | O | Si | W | Mn | C | Co | Al | Y/Ti | (Y+Ti)/O |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|-------------|-------------|
| Brute | 62,54 | 18,27 | 4,03 | 5,53 | 7,82 | 0,90 | 0,17 | 0,23 | 0,38 | 0,01 | 0,09 | 1,36 | 1,22 |
| Corrigée | 0 | 19,30 | 17,95 | 24,37 | 34,57 | 1,87 | 0 | 0,21 | 1,52 | 0 | 0,37 | | |

(b) composition de la matrice

| Elément | Fe | Cr | Ti | Y | O | Si | W | Mn | C | Co |
|---------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| % at. | 80,81 | 17,56 | 0,08 | 0,02 | 0,12 | 0,67 | 0,22 | 0,24 | 0,14 | 0,01 |

Ces résultats sont à comparer avec ceux présentés dans le corps du manuscrit (**parties 3.2.3.2** et **3.3.3.2**) pour lesquels les paramètres de détection des amas sont $d_{\max} = 0,75-0,80$ nm, $N_{\min} = 10-15$ at. et $d_{\text{er}} = 0,40-0,45$ nm (méthode « distance distribution of solute ion pairs »).

Les données de composition des précipités sont très dépendantes des paramètres de traitement utilisés. La contribution en chrome est réduite dans le cas de ce deuxième traitement (*i.e.* pour un d_{\max} plus faible). Cette tendance pourrait traduire une structure spécifique des nano-renforts constituée d'un cœur entouré d'une coquille riche en chrome. Cette structure cœur-coquille a bien

été mise en évidence dans la littérature pour des renforts de taille intermédiaire (*cf.* **partie 1.2.1.1**) et serait donc confirmée ici pour les particules de plus petite taille (3 nm en moyenne).

Lors de l'analyse des effets de l'irradiation sur la chimie des précipités, il est nécessaire d'utiliser les mêmes méthodes de détermination de d_{\max} , N_{\min} et d_{cr} pour les matériaux irradiés et non irradiés. Bien que les compositions varient quantitativement suivant la méthode de traitement, les tendances mises en évidence restent les mêmes. Conformément aux précédents résultats, on observe après irradiation (**Tableaux A.2**) une diminution de la teneur en chrome et une augmentation du rapport atomique Y/Ti, vraisemblablement liée à une perte en titane (peu voir pas de modification de la teneur en Y dans la matrice avec l'irradiation).

Annexe B. Etude du comportement de la matrice ferritique sous irradiation par rayonnement synchrotron (XAS, TXRD)

Cette étude porte sur les matrices ferritiques des ODS Fe₁₈Cr-Y₂O₃ et Fe₁₈Cr-MgO. On considérera ici que ces matrices ont un comportement comparable sous irradiation. Les deux matériaux sont disponibles à l'état non irradié et à l'état irradié jusqu'aux doses de 49, 107 et 219 dpa, à la température de 500°C. Pour plus de détails, les conditions d'irradiation sont données dans le **Tableau 3.10**.

Spectrométrie d'absorption des rayons X (Fe₁₈Cr-MgO) :

Le comportement de la matrice est dans un premier temps étudié par spectrométrie d'absorption des rayons X, sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL (proposé 20110184). La technique EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structures) est mise en œuvre afin de suivre l'environnement atomique du fer. Les échantillons de Fe₁₈Cr-MgO sont analysés sous forme de lame mince de microscopie, avant et après irradiation. Les spectres d'absorption $\mu(E)$ sont acquis à température ambiante et par transmission, au seuil K du fer (7,112 eV).

Le post-traitement a été réalisé par I. Llorens (Ligne MARS, SOLEIL). La fonction d'interférence EXAFS χ est déterminée à partir de la fonction d'absorption (évaluation de l'énergie seuil E_0 , du fond continu μ_c et de l'absorption atomique μ_0). La fonction de distribution radiale est alors obtenue par analyse de Fourier puis les informations structurales sont extraites par ajustement (au sens des moindres carrés, code IFEFFIT) sur une fonction EXAFS théorique de la transformée de Fourier inverse (espace des vecteurs d'onde).

Les paramètres structuraux ajustés dans ce cas sont :

- α : facteur d'amplitude * S_0^2 (facteur de réduction du aux électrons passifs). Ce paramètre d'amplitude est compris entre 0 et 1 (il est fixé à 1 pour le matériau non irradié),
- d : distance interatomique entre les atomes absorbeurs et retrodiffuseurs,
- σ^2 : facteur de Debye-Waller traduisant l'effet du désordre (thermique et/ou cristallographique) au sein d'une couche de coordination,
- ΔE : variation de l'énergie seuil E_0 (7,112 eV)

La qualité de l'affinement est évaluée par le paramètre R (différence absolue entre le signal théorique et le signal expérimental).

Les spectres EXAFS obtenus avant et après irradiation sont donnés **Figure B.1.a**. Ces spectres sont de bonne qualité et compatibles avec un arrangement atomique des atomes de fer absorbeurs suivant une structure cubique centrée. La comparaison de ces spectres met en évidence une modification de l'environnement local du fer avec l'irradiation, dans le sens d'une diminution de

l'amplitude du signal EXAFS avec la dose. Les paramètres structuraux obtenus par ajustement de ces signaux EXAFS sont regroupés dans le **tableau B.1** (les six premières couches de coordinence sont considérées). Les paramètres d , σ^2 et ΔE_0 évoluent peu avec l'irradiation. En revanche on note une franche diminution du facteur d'amplitude α avec la dose d'irradiation (**Figure B.1.b**), conformément aux précédentes observations. Cette variation de α est associée à la diminution du nombre d'atomes diffuseurs dans les couches de coordinence voisines et traduit vraisemblablement la formation d'un environnement de type lacunaire autour des atomes de fer absorbeurs sous l'effet de l'irradiation. Le paramètre alpha pourrait alors être vu comme une « mesure » de la fraction de réseau atomique endommagée par l'irradiation [186]. La quantité de défauts de type lacunaires serait ici d'autant plus importante que la dose d'irradiation est élevée, sans atteindre de saturation malgré les très fortes doses mises en jeu.

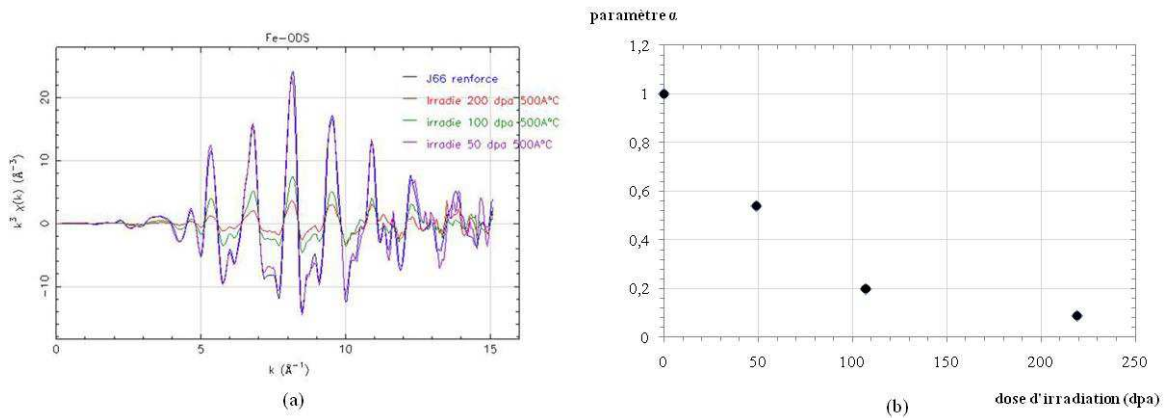


Figure B.1 – (a) spectres EXAFS (fonction pondérée par k^3) obtenus au seuil Fe-K pour l'ODS Fe18Cr-MgO non irradié et irradié à 500°C aux doses de 49, 107 et 219 dpa (b) évolution du facteur d'amplitude du signal EXAFS (α) en fonction de la dose d'irradiation

Tableau B.1 – Paramètres structuraux obtenus par ajustement des signaux EXAFS dans l'espace des vecteurs d'onde ($\Delta k = 2-14,2 \text{\AA}^{-1}$ et $\Delta R = 1,4-4,9 \text{\AA}$) pour les 6 premières couches de coordinence

| | α | Fe-Fe | | Fe-Fe | | Fe-Fe | | Fe-Fe | | Fe-Fe | | Fe-O | | ΔE_0 (eV) | R |
|-------------|-----------|-----------|------------------------------|-----------|------------------------------|-----------|------------------------------|-----------|------------------------------|-----------|------------------------------|-----------|------------------------------|-------------------|-------|
| | | d (Å) | σ^2 (Å ²) | d (Å) | σ^2 (Å ²) | d (Å) | σ^2 (Å ²) | d (Å) | σ^2 (Å ²) | d (Å) | σ^2 (Å ²) | d (Å) | σ^2 (Å ²) | | |
| Nonrenforcé | 1 (fixe) | 2,48±0,01 | 0,009±0,001 | 2,83±0,02 | 0,009±0,001 | 4,04±0,06 | 0,012±0,002 | 4,78±0,04 | 0,010±0,001 | 4,96±0,25 | 0,010±0,001 | | | 4,4±0,4 | 0,002 |
| Renforcé | 1 (fixe) | 2,48±0,01 | 0,009±0,001 | 2,81±0,02 | 0,009±0,001 | 4,05±0,08 | 0,012±0,002 | 4,78±0,07 | 0,012±0,002 | 4,96±0,25 | 0,012±0,002 | | | 4,3±0,5 | 0,004 |
| 49 dpa | 0,54±0,03 | 2,47±0,01 | 0,006±0,001 | 2,84±0,02 | 0,006±0,001 | 4,04±0,06 | 0,009±0,002 | 4,78±0,18 | 0,011±0,001 | 4,79±0,53 | 0,011±0,001 | | | 3,8±0,4 | 0,005 |
| 107 dpa | 0,20±0,01 | 2,47±0,01 | 0,007±0,001 | 2,83±0,03 | 0,007±0,001 | 4,04±0,06 | 0,008±0,002 | 4,80±0,09 | 0,012±0,004 | 4,80±0,25 | 0,012±0,004 | | | 4,5±0,5 | 0,008 |
| 219 dpa | 0,09±0,01 | 2,47±0,02 | 0,006±0,001 | 2,82±0,04 | 0,006±0,001 | 4,06±0,08 | 0,007±0,002 | 4,79±0,10 | 0,008±0,003 | 4,91±0,35 | 0,007±0,003 | 1,84±0,04 | 0,002±0,001 | 4,5±0,5 | 0,044 |

Diffraction des rayons X (Fe18Cr-Y₂O₃) :

En complément, des caractérisations par diffraction des rayons X ont été réalisées sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL (proposals 20090620 & 20101025). Les échantillons sont analysés sous forme de lames minces par transmission à une énergie de 17,038keV (faisceau de 100x130 μm^2 environ). Les diffractogrammes sont obtenus par somme de 5 acquisitions de 600s et intégration à l'aide du logiciel Fit 2D. Les diagrammes de diffraction bruts obtenus pour l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ non irradié et irradié à 49, 107 et 219 dpa (500°C) sont présentés **Figure B.2.a**.

Seules les raies (110) et (200) sont visibles sur le domaine angulaire considéré. La **Figure B.2.b** présente un zoom des raies (200) associées. Les premières analyses réalisées par D. Menut (SRMA-LA2M) semblent mettre en évidence une augmentation de la largeur intégrale (β) des raies de diffraction associées à la matrice avec l'irradiation. D'après les tracés de Williamson et Hall [187] **Figure B.3** cet élargissement serait lié aux déformations du réseau (microcontraintes), vraisemblablement associée à l'endommagement de la matrice par l'irradiation. Cet élargissement ne semble cependant pas atteindre de saturation malgré les très fortes doses engagées.

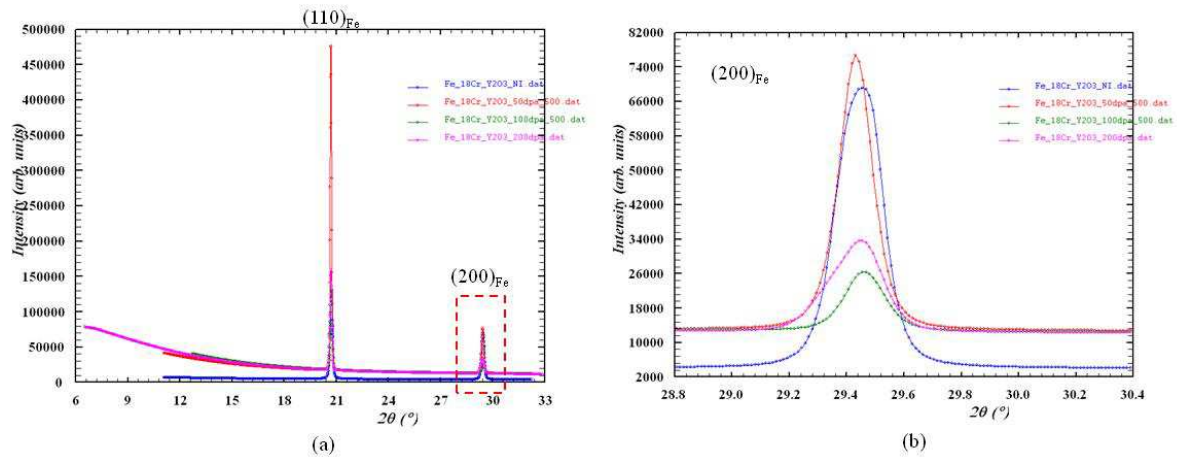


Figure B.2 – diagrammes de diffraction obtenus pour l’ODS Fe18Cr-Y₂O₃ non irradié et irradié à 49, 107 et 219 dpa et 500°C (a) diffractogrammes brutes (b) zoom sur les raies (200) de la matrice ferritique

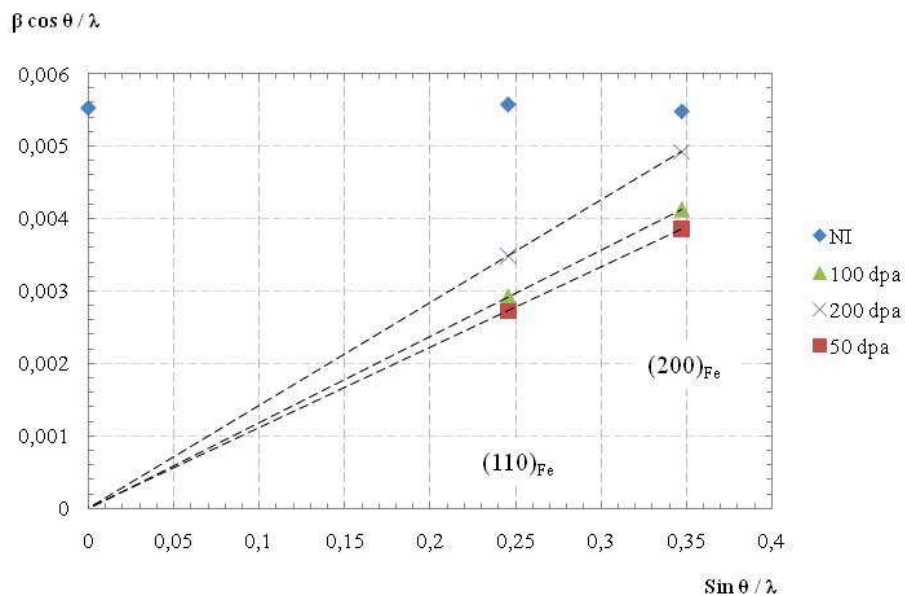


Figure B.3 – Tracé de Williamson et Hall associé aux diagrammes de diffraction précédents

Pour information les paramètres issus de l'analyse des diffractogrammes par la méthode de Full Pattern Matching¹⁴ sont également donnés dans le **Tableau B.2**.

Tableau B.2 – Paramètres des affinements des diagrammes de diffraction par la méthode de Full Pattern Matching avec solution analytique de type pseudo voigt (Fullprof)

| | Phase | Space Group | Lattice Parameters (Å) | Line Profil Analysis | | | | Bragg-RF | RF | χ^2 | GoF |
|--------------------|-------|-------------|----------------------------|------------------------------|---|------------------------------|------------------------------|------------------------|---------------------|----------|-----|
| | | | | U | V | W | η | | | | |
| NI | Fe-Cr | Im3m | 2,8814 ($\pm 0,0005$) | / | / | 0,04203 ($\pm 0,00078$) | 0,25050 ($\pm 0,01827$) | $0,196 \times 10^{-3}$ | $0,987 \times 10^4$ | 78,6 | 8,9 |
| 49 dpa – 500°C | | | 2,8793 ($\pm 0,0002$) | 0,31555 ($\pm 0,00174$) | / | / | 0,18249 ($\pm 0,00512$) | $0,105 \times 10^{-3}$ | $0,523 \times 10^4$ | 8,3 | 2,9 |
| 107 dpa – 500°C | | | 2,8778 ($\pm 0,0002$) | 0,37778 ($\pm 0,00201$) | / | / | 0,12319 ($\pm 0,00587$) | $0,158 \times 10^{-2}$ | $0,640 \times 10^3$ | 1,6 | 1,3 |
| 219 dpa – 500°C | | | 2,8789 ($\pm 0,0002$) | 0,56372 ($\pm 0,00291$) | / | / | 0,04777 ($\pm 0,00589$) | $0,492 \times 10^{-4}$ | $0,567 \times 10^4$ | 2,7 | 1,6 |

Ces premiers résultats mettent ainsi en évidence une évolution du signal de diffraction associé à la matrice avec l'irradiation. Des analyses complémentaires sont en cours afin de confirmer et préciser ces tendances. Il s'agira d'une part de considérer un nombre plus important de raies de diffraction (augmenter l'énergie et/ou diminuer la distance échantillon-détecteur) et d'autre part de traiter les dernières données obtenues sur la ligne MARS par HR XRD (proposé 20110820).

Au bilan, les analyses par EXAFS et par TXRD mettent en évidence une évolution de la matrice ferritique sous irradiation (modification de l'environnement atomique local et augmentation des microdistorsions). Cependant ces phénomènes ne semblent pas saturer malgré les très fortes doses d'irradiation. Cette tendance n'est pas clairement expliquée à l'heure actuelle (on s'attendrait plutôt à ce que les défauts saturent dès les premiers dpa).

¹⁴ Les diagrammes ont été traités par Full Pattern Matching (fit de « Le Bail »). La méthode des moindres carrés est utilisée afin de minimiser la fonction χ^2 (différence entre les données expérimentales et simulées). La qualité de l'affinement est évaluée par le GoF (Goodness of Fit; calculé d'après les facteurs Bragg-RF et RF). La forme des pics est décrite par une fonction de type Pseudo-voigt, η représentant la contribution de la partie Lorentzienne. La largeur à mi-hauteur est décrite par une loi de Caglioti (coefficients U, V et W).

Annexe C. Etude de la stabilité sous irradiation (219 dpa, 500°C) des nano-renforts des ODS Fe14Cr-Y₂O₃ et R-Fe14Cr-Y₂O₃

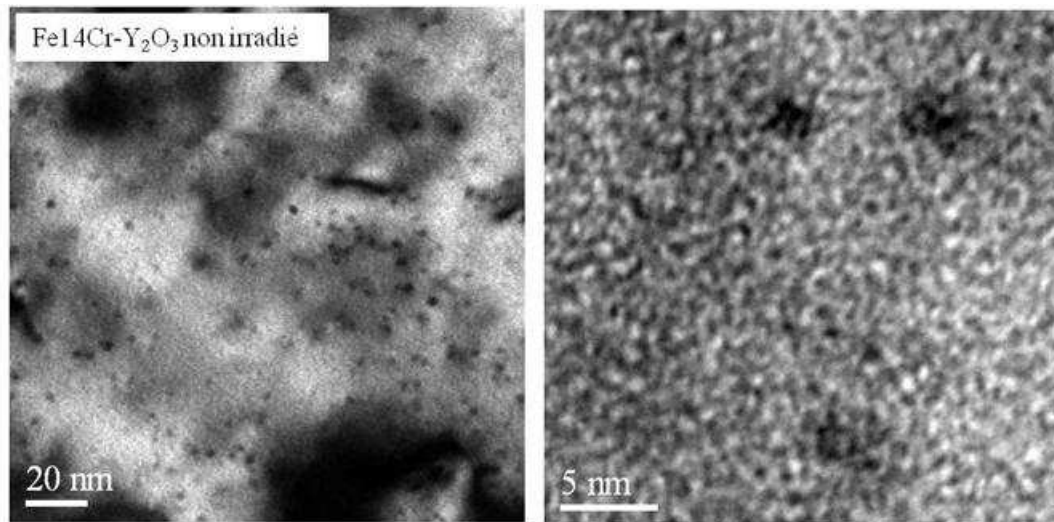
Afin de compléter les résultats obtenus dans le cas de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ et d'apprécier l'effet de la dispersion initiale de nano-renforts, les irradiations à 219 dpa et 500°C sont reproduites sur les matériaux ODS Fe14Cr-Y₂O₃ et R-Fe14Cr-Y₂O₃ présentés ci-dessous.

- Fe14Cr-Y₂O₃ : Il s'agit d'un ODS de composition Fe14Cr1W0,4Ti+0,3Y₂O₃ (code SRMA J05). La microstructure de ce matériau est présentée **Figure C.1.a**. L'histogramme de taille associé (barres noires, **Figure C.1.c**) montre que la distribution en taille de nano-renforts de l'ODS Fe14Cr-Y₂O₃ est plus homogène et plus fine que celle de l'ODS de référence. Le diamètre moyen est estimé à $2,1 \pm 0,5$ nm pour une densité comparable de $(2,3 \pm 0,7) \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$. Les nano-renforts sont à priori de morphologie sphérique¹⁵ et en relation de cohérence avec misfit avec la matrice [76] (pour plus de détails sur la caractérisation du matériau non irradié, voir également cette référence).
- Fe14Cr-Y₂O₃ recuit (ici dénommé « R-Fe14Cr-Y₂O₃ ») : Afin d'obtenir une distribution de nano-renforts plus grossiers, l'ODS Fe14Cr-Y₂O₃ est recuit sous vide une heure à 1300°C. La population de nano-renforts obtenue après recuit est présentée **Figure C.2.a**. Un grossissement des particules est clairement visible et confirmé par l'histogramme de taille donné **Figure C.2.c** (barres noires). La taille moyenne des particules passe de 2,1 nm à 4,9 nm après recuit (diamètre équivalent). Cette croissance s'accompagne d'une diminution de la densité et d'une transition de morphologie. De façon comparable à ce qui a été observé pour l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃, les nano-renforts évoluent vers une morphologie cubique en relation d'épitaxie avec la matrice (arêtes suivant {100}_{Fe}), vraisemblablement sous l'effet de l'élasticité aux interfaces.

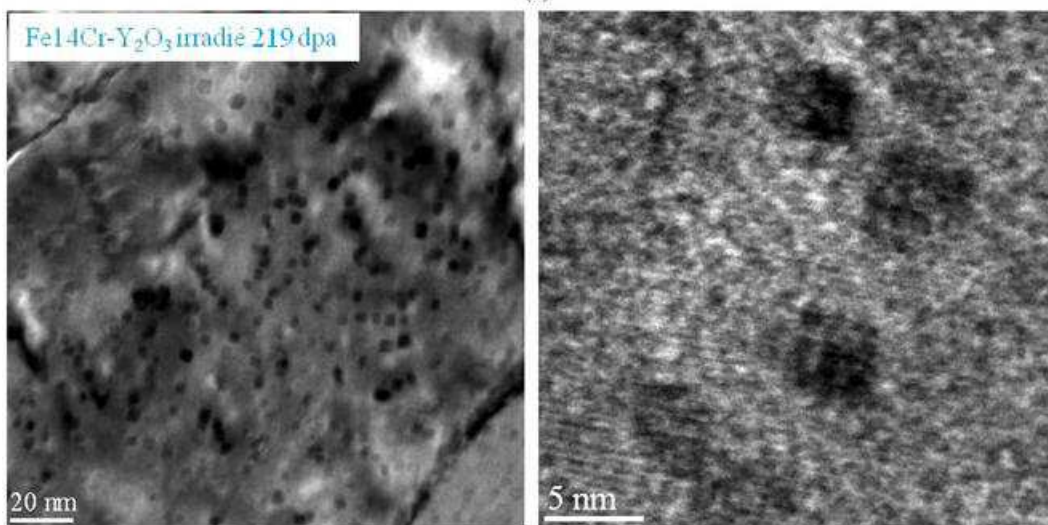
Les données de taille et densité des nano-renforts sont rappelées dans le **Tableau C.1** pour ces deux matériaux. Ces ODS sont irradiés à 500°C jusqu'à la dose de 219 dpa (les conditions sont les mêmes que pour le matériau de référence et décrites dans le corps de la thèse, **partie 3.3.2.1**).

Les dispersions de nano-renforts obtenues après irradiation à 219 dpa sont présentées **Figure C.1.b** et **Figure C.2.b** pour les matériaux Fe14Cr-Y₂O₃ et R-Fe14Cr-Y₂O₃ respectivement. Les histogrammes de taille associés sont tracés (en bleu) **Figure C.1.c** et **Figure C.2.c**. Les données de taille moyenne et de densité sont regroupées dans le **Tableau C.1**. Notons avant tout que les dispersions de l'ODS Fe14Cr-Y₂O₃ irradié à 219 dpa et de l'ODS R-Fe14Cr-Y₂O₃ recuit à très forte température (non irradié) présentent de fortes similitudes, conformément à ce qui avait été mis en évidence pour le matériau de référence Fe18Cr-Y₂O₃.

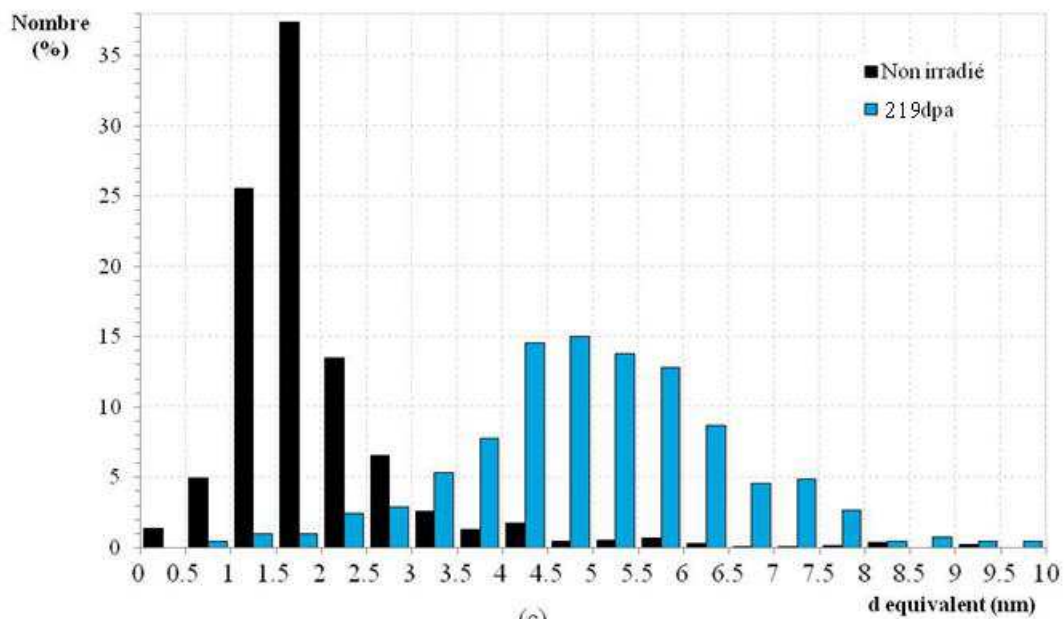
¹⁵ La forme des particules est difficile à résoudre compte tenu de leur taille



(a)

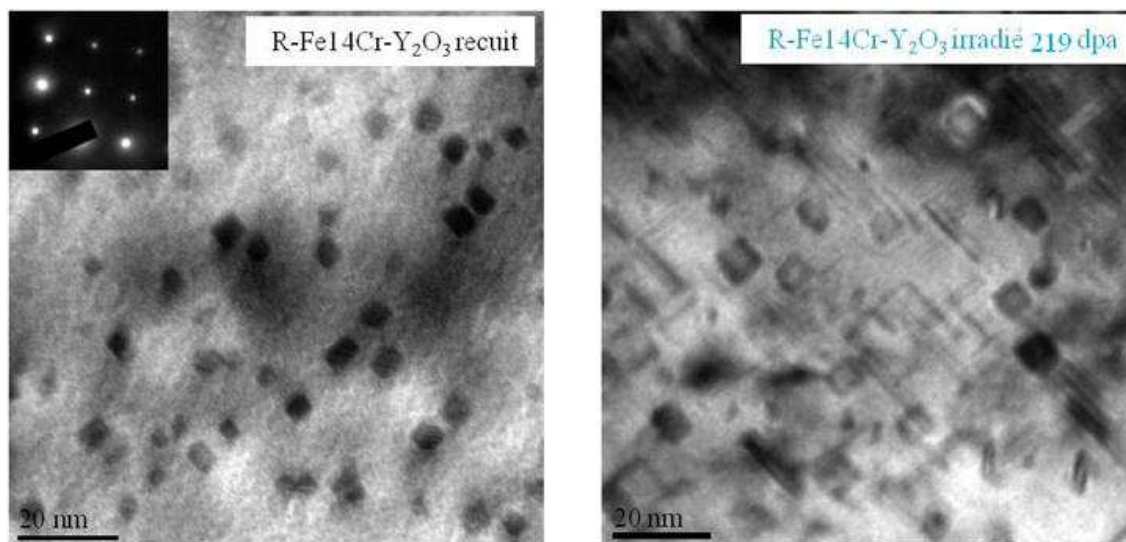


(b)



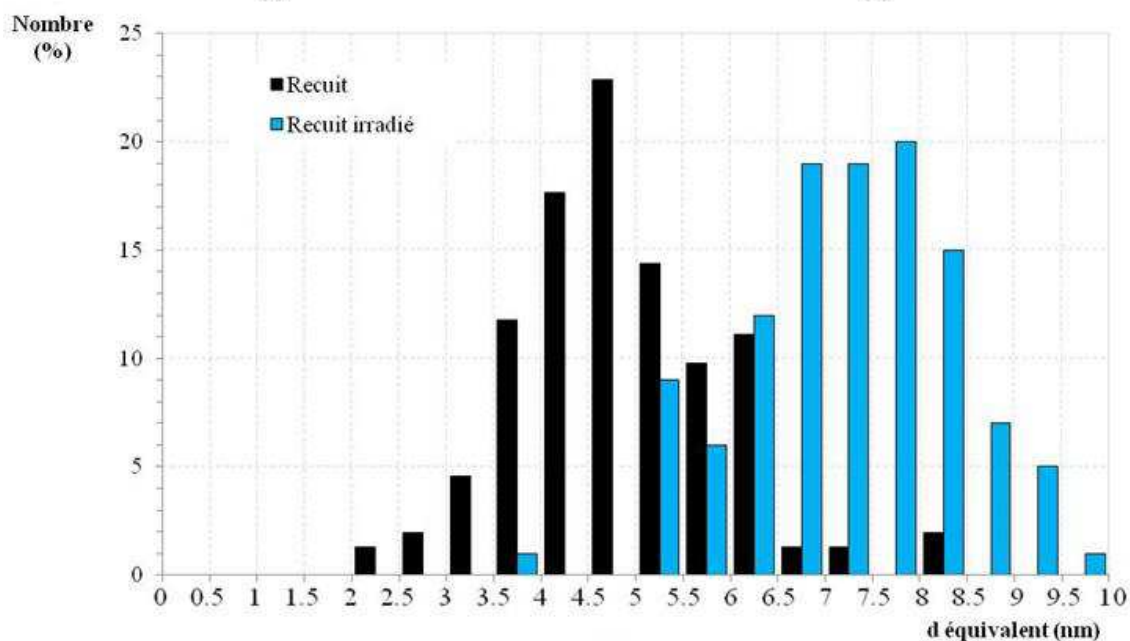
(c)

Figure C.1 – Comportement sous irradiation de l'ODS Fe14Cr-Y₂O₃ (a) micrographies MET de la dispersion avant irradiation (b) après irradiation à 219 dpa et 500°C (c) histogrammes de taille associés



(a)

(b)



(c)

Figure C.2 – Comportement sous irradiation de l'ODS R-Fe14Cr-Y₂O₃ (recuit 1h à 1300°C) (a) micrographies MET de la dispersion avant irradiation (b) après irradiation à 219 dpa et 500°C (c) histogrammes de taille associés

Tableau C.1 – Paramètres des dispersions de nano-oxydes avant/après recuit et/ou irradiation (calculs d'après les micrographies MET)

| | Nombre de particules | Diamètre équivalent (nm) | Ecart type (nm) | Densité (m ⁻³) |
|---|----------------------|--------------------------|-----------------|------------------------------|
| Fe14Cr-Y ₂ O ₃ | 619 | 2,1 ± 0,5 | 1,0 | (2,3 ± 0,7).10 ²³ |
| Fe14Cr-Y ₂ O ₃ 219 dpa | 413 | 5,1 ± 0,5 | 1,7 | (0,5 ± 0,2).10 ²³ |
| R-Fe14Cr-Y ₂ O ₃ (recuit) | 153 | 4,9 ± 0,5 | 1,2 | (0,5 ± 0,2).10 ²³ |
| R-Fe14Cr-Y ₂ O ₃ 219 dpa | 114 | 7,2 ± 0,5 | 1,2 | (0,2 ± 0,1).10 ²³ |

De façon générale, les tendances observées sous irradiation sont identiques quel que soit le matériau considéré. Dans les deux cas, on note une augmentation de la taille moyenne des nano-renforts, clairement visible sur les micrographies MET et confirmée par les histogrammes de taille, ainsi qu'une diminution de leur densité. Dans le cas de l'ODS Fe14Cr-Y₂O₃, cette croissance s'accompagne d'une transition de morphologie. Alors que l'ensemble des particules détectées ont une morphologie sphérique avant irradiation, celles-ci deviennent cuboïdales après irradiation à 219 dpa et 500°C. La dispersion étant dans ce cas très homogène et fine (les tailles sont peu dispersées), les évolutions sont d'autant plus marquées et nettes, validant ainsi les tendances mises en évidence dans le cas de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ (les modifications de distribution en taille sont effectives et non pas induites « artificiellement » par la difficulté d'imager et de distinguer les nano-renforts de plus petite taille derrière le réseau dense de boucles).

Comparaison Fe14Cr-Y₂O₃ et R-Fe14Cr-Y₂O₃

Bien que les dispersions évoluent dans le même sens, l'amplitude des modifications induites par l'irradiation varie selon le matériau considéré, et donc la dispersion initiale de renforts. D'après les résultats, la croissance des nano-renforts est d'autant plus importante que la taille initiale des particules est faible. On note respectivement une augmentation de diamètre équivalent de + 31% et + 59% pour les matériaux ODS R-Fe14Cr-Y₂O₃ et Fe14Cr-Y₂O₃. Ces observations semblent cohérentes avec le mécanisme de croissance par mûrissement d'Ostwald sous irradiation identifié dans ces travaux. Les calculs réalisés à partir du modèle de Heinig-Strobel à 500°C (*cf.* **partie 3.5.3.2**) montrent que les gradients de concentration et donc la force motrice pour la croissance par mûrissement d'Ostwald, sont d'autant plus importants que les particules sont petites, pour une même différence de taille. Cette tendance laisse supposer que le système évolue vers une taille d'équilibre, dépendante des conditions d'irradiation (température notamment). La différence de solubilité s'épuisant dans le temps, le système de nano-renforts tendrait rapidement vers cette taille d'équilibre par effet cinétique.

Comparaison à l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃

Cet effet de taille est confirmé par la comparaison du comportement de Fe18Cr-Y₂O₃ et Fe14Cr-Y₂O₃. En effet, le diamètre équivalent moyen des nano-renforts de l'ODS de référence étant supérieur à celui du matériau ODS Fe14Cr-Y₂O₃, le mûrissement d'Ostwald par effet Gibbs-Thomson hors et sous irradiation est plus faible.

En revanche, le système Fe18Cr-Y₂O₃ évolue moins que l'ODS recuit R-Fe14Cr-Y₂O₃ malgré une taille de particule plus petite. Cela pourrait être lié à des différences de diffusivité. On peut en effet imaginer que les variations de chimie et de microstructure entre ces deux matériaux puissent induire une diffusion de solutés différente qui serait en l'occurrence plus élevée dans le cas de l'ODS R-Fe14Cr-Y₂O₃.

Annexe D. RIS et RIP dans l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ irradié à 219 dpa et 500°C

En marge des études sur la stabilité des nano-renforts Y-Ti-O sous irradiation, les observations MET semblent mettre en évidence une précipitation de phases secondaires de 20-50 nm, induite par l'irradiation à 219 dpa et 500°C (**Figure D.1**). Les analyses EELS (**Figure D.1.b**) et EFTEM (**Figure D.1.a**) indiquent que ces phases pourraient être des carbures de type (Cr,Mn,C).

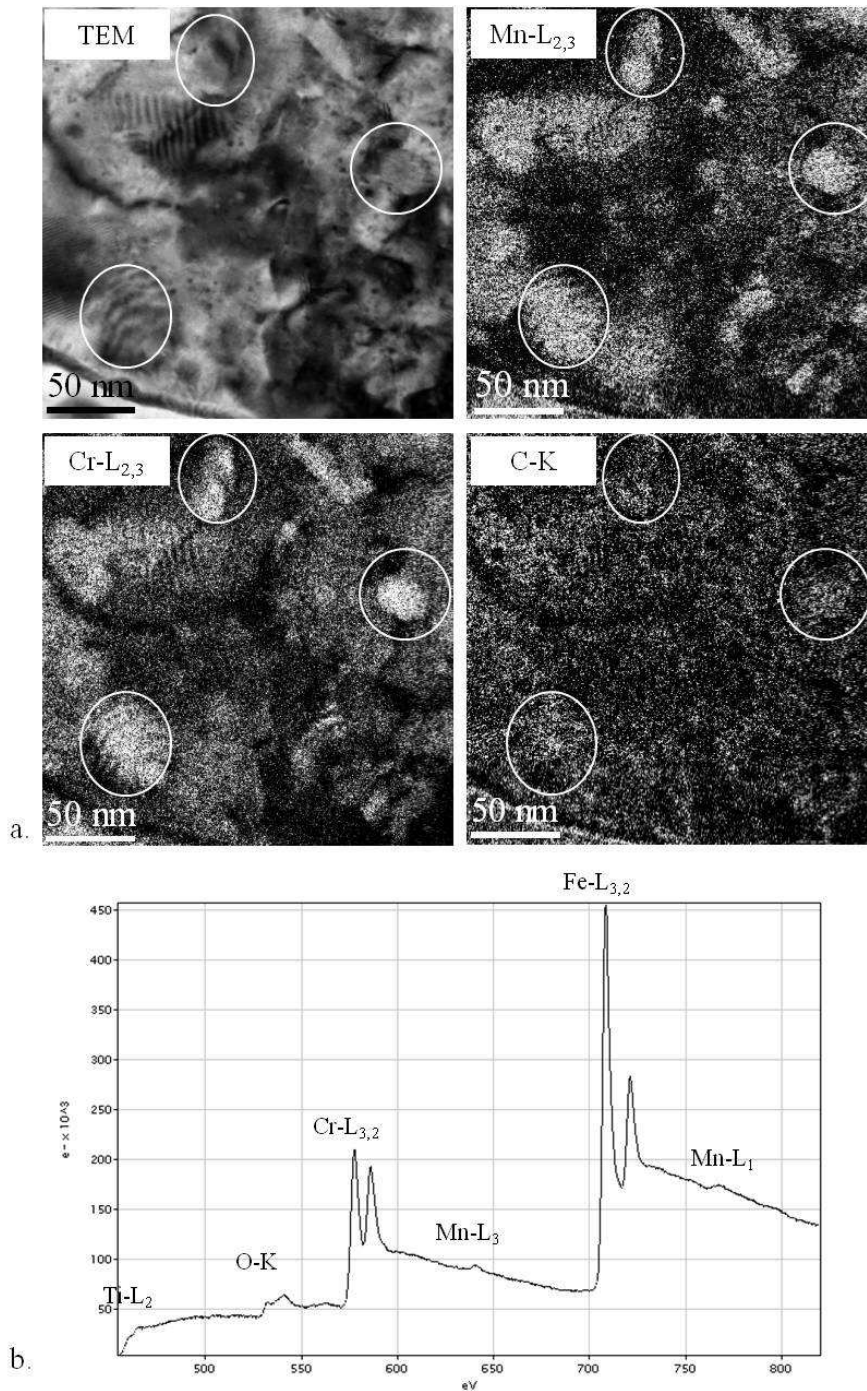


Figure D.1 – Précipitation de phases secondaires enrichies en (C,Cr,Mn) induite par l'irradiation à 219 dpa et 500°C (a) cartes EFTEM (b) spectre EELS sur la zone

En outre, les analyses SAT semblent mettre en évidence une modification de la chimie des joints de grain après irradiation (**Figure D.2**). Le profil en chrome obtenu avant irradiation révèle une ségrégation importante (8.50 atoms/nm²) sur 6 nm environ (**Figure D.2.b**). Les solutés (Mn,C,W,Si,O) sont également ségrégés, mais en moindre teneur (**Figure D.2.c**). A 219 dpa, le profil de composition en chrome (**Figure D.2.e**) met en évidence une déplétion induite par l'irradiation (profil en « W » et 1.18 atoms/nm²). Les éléments (C,W,Si,O) restent ségrégés à un niveau comparable. Les profils de composition sont en revanche plus larges (la ségrégation s'étend sur 5 à 10 nm environ). La ségrégation en Mn n'est plus détectée (le Mn se retrouverait alors dans la précipitation formée sous irradiation, conformément aux observations précédentes) et une ségrégation induite en Y et Ti semble être observée (*cf.* **Figure D.2.f**).

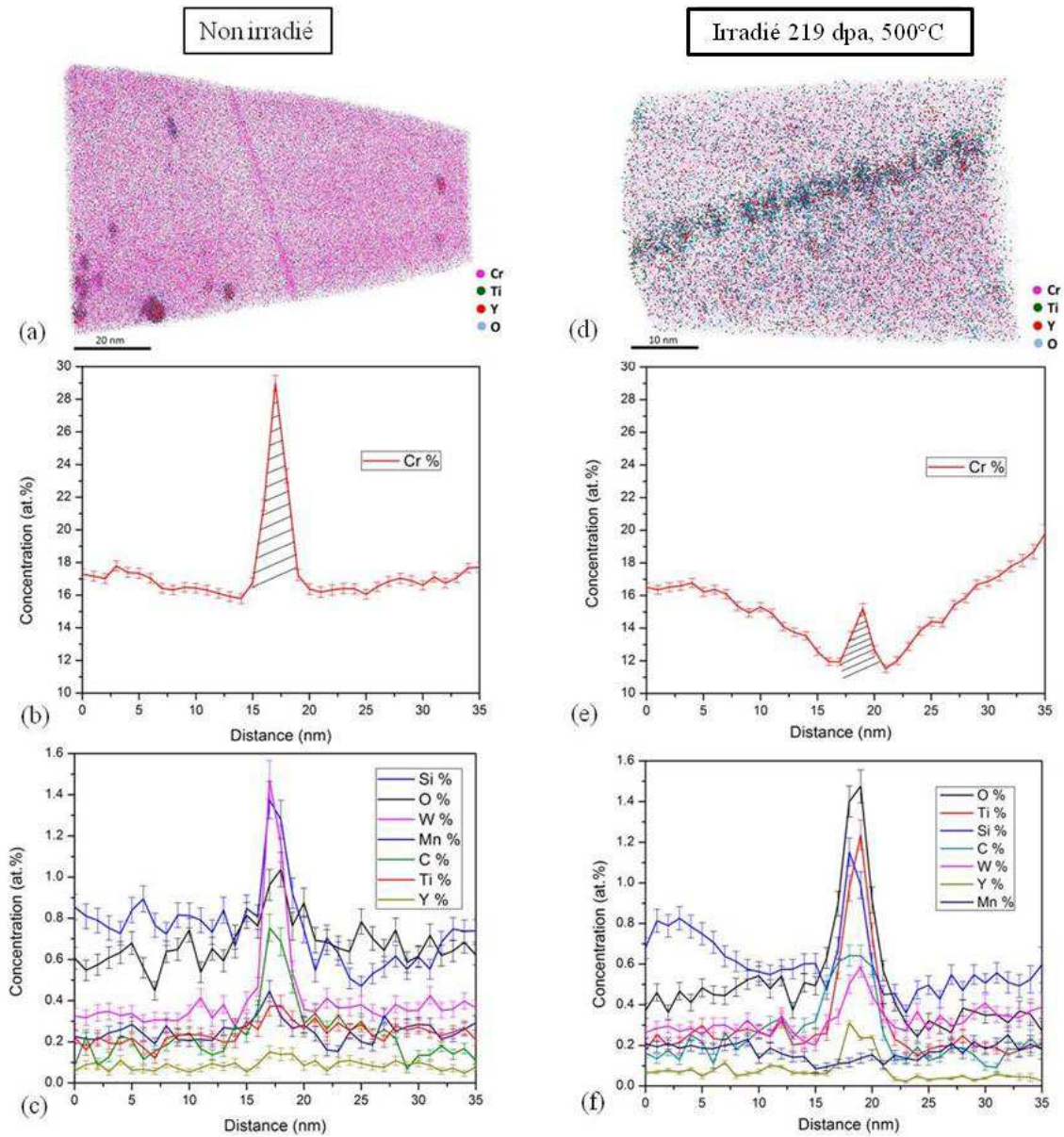


Figure D.2 – Chimie des joints de grain de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ par SAT (a,b,c) reconstruction 3D et profils de composition avant irradiation (b,c,d) reconstruction 3D et profils de composition après irradiation

Annexe E. Effet de la température sur le comportement des nano-renforts Y-Ti-O sous irradiation

En prospection, une irradiation à très forte dose de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ est réalisée à basse température afin d'appréhender l'effet de la température sur la stabilité des nano-renforts Y-Ti-O. L'échantillon est irradié sous forme de lame mince de microscopie sur l'installation du CSNSM-JANNuS Orsay suivant les conditions présentées dans le **Tableau E.1**.

Tableau E.1 – Détail des conditions d'irradiation (CSNSM-Orsay)

| Incidence (°) | Ions | E (keV) | T (°C) | Flux (cm ⁻² .s ⁻¹) | Fluence totale (cm ⁻²) | Taux de dommage (dpa.s ⁻¹) | Dose totale* (dpa) |
|---------------|------------------|---------|--------|---|------------------------------------|--|--------------------|
| 72 | Au ²⁺ | 4000 | 25 | 7,9.10 ¹⁰ | 9,5.10 ¹⁵ | 1,2.10 ⁻³ | 145,9 |

* valeur moyenne sur les 100 premiers nanomètres

Afin de limiter l'échauffement de la lame sous le faisceau, le porte objet est refroidit par circulation d'eau et le flux d'ion est limité à 7,9.10¹⁰ cm⁻².s⁻¹. Dans ces conditions, des ions Au²⁺ de 4 MeV sont utilisés pour pouvoir atteindre une forte dose d'irradiation dans un temps raisonnable (taux de dommage important). Les profils de dommage (dpa) et d'implantation en Au (% at.) calculés par SRIM (fer pur, avec E_d = 40 eV) sont présentés **Figure E.1.a**.

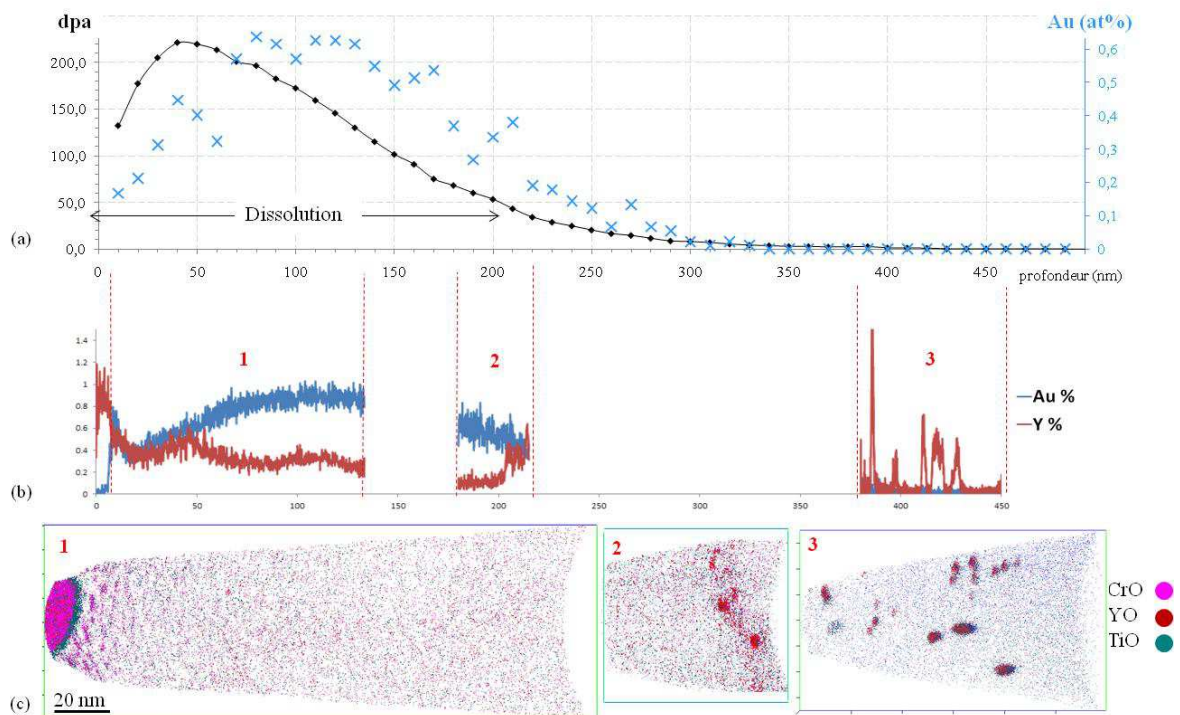


Figure E.1 –Irradiation à forte dose et à température ambiante de l'ODS Fe18Cr-Y₂O₃ (a) profils de dommage et d'implantation calculé par SRIM (b) teneurs en Au et en Y déterminées par SAT (c) reconstructions 3D des pointes prélevées à différentes profondeurs de l'échantillon

Le matériau ainsi irradié est caractérisé par sonde atomique tomographique à l'université du Michigan. Après protection de la surface irradiée par un dépôt de platine, trois pointes sont prélevées par FIB à différentes profondeurs de la lame mince (*cf.* **Figure E.1.b**). Les reconstructions 3D obtenues sont présentées **Figure E.1.c**.

- La pointe 1 est prélevée directement sous la surface irradiée. On remarque que la surface de l'échantillon est oxydée (YO, FeO, CrO et TiO). Quelques particules d'oxydes (Y-Ti-Cr-O) sont observées directement sous la surface. En revanche, celles-ci ne sont plus détectées au-delà d'une dizaine de nanomètres.
- la pointe 2 est prélevée 180 nm sous la surface. Les oxydes Y-Ti-Cr-O ne sont détectés qu'à partir d'une profondeur de 200 nm environ.
- la pointe 3 est prélevée à une profondeur de 380 nm. Les nano-renforts y sont clairement identifiés.

Ces analyses mettent clairement en évidence un effet de l'irradiation sur la stabilité des nano-oxydes à basse température. On observe ici une dissolution complète des renforts à basse température dans les zones les plus irradiées, au-delà de 50 dpa environ. A basse température, l'effet des cascades (détachement balistique des solutés) est ainsi prédominant, ce qui est en accord avec les mécanismes mis en évidence à 500°C et les prédictions du modèle de Heinig-Strobel (on suppose ici que les différences de taux de dommage, $1,2 \cdot 10^{-3}$ à TA contre $6 \cdot 10^{-3}$ dpa.s⁻¹ à 500°C, ont peu d'effet).

Les profils SAT de concentration en or et en yttrium sont également tracés pour ces trois pointes, **Figure E.1.b**. Signalons la bonne corrélation entre le profil d'implantation en Au calculé par SRIM et celui mesuré par SAT. Par ailleurs, la dissolution des particules se traduit également sur les profils de concentration en Y. Celui-ci est homogène ($\approx 0,3$ % at. dans la matrice) dans les zones où les renforts sont dissous par l'irradiation (10-200 nm) alors qu'il fluctue lorsque les oxydes sont détectés/dispersés (les maxima sont associés aux renforts).

Annexe F. Communications scientifiques

Les résultats de cette étude ont donné lieu à différentes communications.

Les six papiers ci-dessous ont été publiés dans des journaux à comités de lecture.

- **M-L. Lescoat**, I. Monnet, J. Ribis, P. Dubuisson, Y. de Carlan, J.-M. Costantini, J. Malaplate, « Amorphization of oxides in ODS materials under low and high energy ion irradiations », *Journal of Nuclear Materials*, 417 (2011) 266-269.
- **M-L. Lescoat**, J. Ribis, A. Gentils, O. Kaïtasov, Y. de Carlan, A. Legris, « In situ TEM study of the stability of nano-oxides in ODS steels under ion-irradiation », *Journal of Nuclear Materials* 428, Issues 1-3 (2012) 176.
- J. Ribis, **M-L. Lescoat**, Y. de Carlan, J.-M. Costantini, I. Monnet, T. Cozzika, F. Delabrouille, J. Malaplate, « Stability of nano-oxides upon heavy ion irradiation of an ODS material », *Journal of Nuclear Materials* (417) (2011) 262-265.
- J-L. Béchade, D. Menut, **M-L. Lescoat**, B. Sitaud, S. Schlutig, P.L. Solari, I. Llorens, H. Hermange, Y. de Carlan, J. Ribis, L. Toualbi, « Application of synchrotron radiation to analyze the precipitation in ODS materials before irradiation in Fe-9%Cr single grain of powder and consolidated Fe-18%Cr », *Journal of Nuclear Materials* 428, Issues 1-3 (2012) 183.
- I. Monnet, C. Grygiel, **M-L. Lescoat**, J. Ribis, « Amorphization of oxides in ODS steels/materials by electronic stopping power », *Journal of Nuclear Materials*, 424 (2012) 12-16.
- J. Ribis, **M-L. Lescoat**, S. Zhong, M-H. Mathon, Y. de Carlan, « Influence of the Low Interfacial Density Energy on the Coarsening Resistivity of the Nano-Oxide Particles in Ti-added ODS Material », accepted for publication in *Journal of Nuclear Materials*.

Trois papiers supplémentaires sont également en cours de soumission :

- **M-L. Lescoat**, J. Ribis, Y. Chen, E. Marquis, Y. Serruys, P. Trocellier, A. Legris, « Stability of nano-structured ODS materials under high dose ion-irradiation », in preparation.
- **M-L. Lescoat**, J. Ribis, A. Legris, « HRTEM study of the interfacial structure of oxide/matrix interfaces in a Fe18Cr-Y₂O₃ ODS material », to be submitted to *Journal of Nuclear Materials*.
- **M-L. Lescoat**, J. Ribis, E. Marquis, M. Kirk, A. Motta, A. Legris, « Nucleation of Kr-stabilized cavities on misfit dislocations at semi-coherent oxide/matrix interfaces », to be submitted.

Les résultats ont par ailleurs été présentés (présentations orales ou poster) lors des conférences ci-dessous :

- ICFRM 14, 14th International Conference on Fusion Reactor Materials, Sapporo, JAPON. Communication par affiche: « Amorphization of Oxides in ODS materials under Low and High Energy Ion Irradiations » (septembre 2009).
- Conférence pluridisciplinaire MATERIAUX 2010, Nantes, France. Communication orale : « Stabilité des oxydes sous irradiation aux ions de forte énergie dans les aciers ODS » (octobre 2010).
- DIANA 1, 1st International Workshop on DIspersion Strengthened Steels for Advanced Nuclear Applications, Aussois, FRANCE. Communication par affiche: « In-situ TEM study of the Stability of Oxides in ODS Steels under Irradiation » (avril 2011).
- EMIR Userdays, Orsay, FRANCE. Communication orale : « TEM Study of the Stability of Oxides in ODS Steels » (octobre 2011).
- TMS-2012, 141st annual meeting and exhibition, Orlando, USA. Deux communications orales (mars 2012) :
 - « On the Stability of Nanostructured 18-Chromium ODS Alloys under High Dose Ion-Irradiation »
 - « Influence of the Coherency of Nano-oxides on the Coarsening Kinetics in ODS materials».

Références

- [1] A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy Systems, US DOE Nuclear Energy Research Advisory Committee and the Generation IV International Forum (2002)
- [2] P. Yvon, F. Carre, *Journal of Nuclear Materials* (2009) 385
- [3] P. Dubuisson, Y. de Carlan, V. Garat, M. Blat, *Journal of Nuclear Materials* 428, Issues 1-3 (2012) 6
- [4] A. Alamo, V. Lambard, X. Averty, M-H. Mathon, *Journal of Nuclear Materials* 329-333 (2004) 333
- [5] R.L. Klueh, J.P. Shingledecker, R.W. Swindeman, D.T. Hoelzer, *Journal of Nuclear Materials* 341 (2005) 103
- [6] I. Monnet, P. Dubuisson, Y. Serruys, M.O. Ruault, O. Kaïtasov, B. Jouffrey, *Journal of nuclear materials* 335 (2004) 311
- [7] P. Dubuisson, R. Schill, M.P. Hugon, I. Grislin, J.L. Séran, *Effects of Radiation on Materials: 18th International Symposium, ASTM STP 1325*, R.K. Nanstad, M.L. Hamilton, F.A. Garner and A.S. Kumar, Eds., American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA (1999) 882
- [8] J. Ribis, *Premières observations microstructurales du MA957 après irradiations aux neutrons dans l'expérience SUPERNOVA, DEN/DANS/DMN/SRMA/LA2M/NT/2010-3191/A* (2010)
- [9] J. Henry, B. Verharghe, X. Averty, P. Gavaille, *Microstructure of 14%Cr MA957 ODS ferritic alloy irradiated to 78 dpa at 325°C, Communication to the International Conference ICFRM-15, Charleston (USA)* (2011)
- [10] G. Capus, *Systèmes nucléaires du futur, Génération IV, Clefs CEA* (2007) 55
- [11] E.A. Little, *Journal of Nuclear Materials* 87 (1979) 11
- [12] E.A. Little, D.A. Stow, *Journal of Nuclear Materials* 87 (1979) 25
- [13] J.L. Seran, *Document technique DMN, DMN/DIR/NT/2006-004/A* (2006)
- [14] D.T. Hoelzer, J. Bentley, M.A. Sokolov, M.K. Miller, G.R. Odette, M.J. Alinger, *Journal of Nuclear Materials* 367-370 (2007) 166
- [15] A. Ramar, P. Spätig and R. Schäublin, *Journal of Nuclear Materials* 382 (2008) 210
- [16] H. Sakasegawa, L. Chaffron, F. Legendre, M. Brocq, L. Boulanger, S. Poissonnet S, Y. de Carlan, J-L. Bechade, T. Cozzika, J. Malaplate, *Journal of Nuclear Materials* 386 (2009) 511
- [17] G.R. Odette, M.J. Alinger, B.D. Wirth, *Annual Review of Materials Research, Vol. 38* (2008) 472
- [18] H. Oka, M. Watanabe, H. Kinoshita, T. Shibayama, N. Hashimoto, S. Ohnuki, S. Yamashita, S. Ohtsuka, *Journal of Nuclear Materials* 417 (2011) 279-282
- [19] J.S. Benjamin, *Metallurgical transactions* 1 (1970) 2943
- [20] T. Okuda, M. Fujiwara, *Journal of Materials Science Letters* 14 (1995) 1600
- [21] C. Cayron, E. Rath, I. Chu, S. Launois, *Journal of Nuclear Materials* 335 (2004) 83
- [22] M. Ratti, D. Leuvrey, M-H. Mathon, Y. de Carlan, *Journal of Nuclear Materials* 386 (2009) 540
- [23] M. Brocq, B. Radiguet, J-M. Le Breton, F. Cuvilly, P. Pareige, F. Legendre, *Acta Materialia* 25 (2010) 1806
- [24] J. Chao, *Materials Science and Engineering : A*, 242 (1998) 248
- [25] M.K. Miller, D.T. Hoelzer, E.A. Kenik, K.F. Russell, *Journal of Nuclear Materials* 329-333 (2004) 338
- [26] V. Lambard, thèse de l'université d'Orsay, *Développement d'une nouvelle nuance martensitique ODS pour utilisation sous rayonnement à haute température, rapport CEA-R-5918* (1988)
- [27] M.J. Alinger, PhD thesis, University of California, Santa Barbara, *On the formation and stability of nanometer scale precipitates in ferritic alloys during processing and high temperature service* (2004)
- [28] D.J. Larson, P.J. Maziasz, I.S. Kim, K. Miyahara, *Scripta Materialia* 44 (2001) 359
- [29] M.K. Miller, K.F. Russell, D.T. Hoelzer, *Journal of Nuclear Materials* 351 (2006) 261
- [30] R. Kasada, N. Toda, K. Yutani, H.S. Cho, H. Kishimoto, A. Kimura, *Journal of Nuclear Materials* 367 (2007) 222
- [31] H. Kishimoto, K. Yutani, R. Kasada, O. Hashitomi, A. Kimura, *Journal of Nuclear Materials* 367-370 (2007) 179
- [32] K. Yutani, H. Kishimoto, R. Kasada and A. Kimura, *Journal of Nuclear Materials* 367-370 (2007) 423
- [33] S. Ukai, S. Mizuta, T. Yoshitake, T. Okuda, M. Fujiwara, S. Hagi, T. Kobayashi, *Journal of Nuclear Materials* 283-287 (2000) 702

- [34] P. Dou, A. Kimura, T. Okuda, M. Inoue, S. Ukai, S. Ohnuki, T. Fujisawa, F. Abe, *Acta Materialia* 59 (2011) 992
- [35] H. Kishimoto, R. Kasada, A. Kimura, M. Inoue, T. Okuda, F. Abe, S. Ohnuki, T. Fujisawa, *Proceedings of ICAPP'09, Tokyo, Japan* (2009) 9219
- [36] S. Yamashita, N. Akasada, S. Ohnuki, *Journal of Nuclear Materials* 329-333 (2004) 377
- [37] S. Yamashita, K. Oka, S. Ohnuki, N. Akasaka, S. Ukai, *Journal of Nuclear Materials* 307-311 (2002) 283
- [38] R. Schaublin, T. Leguey, P. Spatig, N. Baluc, M. Victoria, *Journal of Nuclear Materials* 307-311 (2002) 778
- [39] A. Steckmeyer, M. Praud, B. Fournier, J. Malaplate, J. Garnier, J-L. Bechade, I. Tournie, A. Tancray, A. Bougault, P. Bonnaillie, *Journal of Nuclear Materials* 405 (2010) 95
- [40] *The Oxide Handbook, Second Edition*, Eds G. V. Samsonov (1982)
- [41] S. Ukai, T. Okuda, M. Fujiwara, T. Kobayashi, S. Mizuta, H. Nakashima, *Journal of Nuclear Science and Technology* 39 (2002) 872
- [42] C.E. Lacy, M. Gensamer, *Transactions of the American Society for Metals* 32 (1944) 88
- [43] K. Miyahara, Y. Kobayashi, Y. Hosoi, *Journal of Nuclear Materials* 179 (1991) 667
- [44] M.C. Brandes, L. Kovarik, M.K. Miller, M.J. Mills, *Journal of Materials Science* 47 (2012) 3913
- [45] E.O. Hall, *Proceedings of the Physical Society of London Section B* 64 (1951) 747
- [46] N.J. Petch, *Journal of the Iron and Steel Institute* 174 (1953) 25
- [47] M.J. Alinger, G.R. Odette, D.T. Hoelzer, *Acta Materialia* 57 (2009) 392
- [48] M. Klimiankou, R. Lindau, A. Möslang, *Journal of Nuclear Materials* 329-333 (2004) 347
- [49] S. Yamashita, S. Ohtsuka, N. Akasaka, S. Ukai, S. Ohnuki, *Philosophical Magazine Letters* 84 (2004) 525
- [50] R. Kasada, N. Toda, K. Yutani, H.S. Cho, H. Kishimoto, A. Kimura, *Journal of Nuclear Materials* 367-370 (2007) 222
- [51] Y. Wu, E.M. Haney, N.J. Cunningham, G.R. Odette, *Acta Materialia* (2012) 3456
- [52] D. Bhattacharyya, P. Dickerson, G.R. Odette, S.A. Maloy, A. Misra, M.A. Nastasi, *Philosophical Magazine* (2012) 1
- [53] C. Cayron, A. Montani, D. Venet, Y. de Carlan, *Journal of Nuclear Materials* 399 (2010) 219
- [54] H. Sakasegawa, L. Chaffron, F. Legendre, L. Boulanger, T. Cozzica, M. Brocq, Y. de Carlan, *Journal of Nuclear Materials* 384 (2009) 115
- [55] M. Klimiankou, R. Lindau, A. Möslang, *Micron* 36 (2005) 1
- [56] H. Xing, J. Sun, J. Huang, Z.J. Zhou, *Journal of Nuclear Materials* 416 (2011) 331
- [57] E. A. Marquis, *Applied Physics Letters* 93 (2008) 181901-1
- [58] S. Lozano-Perez, V. de Castro Bernal, R.J. Nicholls, *Ultramicroscopy* 109 (2009) 1217
- [59] M. Klimenkov, R. Lindau and A. Möslang, *Journal of Nuclear Materials* 386-388 (2009) 553
- [60] D.J. Larson, P.J. Maziasz, I-S. Kim, K. Miyahara, *Scripta Materialia* 44 (2001) 359
- [61] M.K. Miller, E.A. Kenik, K.F. Russell, L. Heatherly, D.T. Hoelzer, P.J. Maziasz, *Materials Science and Engineering : A* 353 (2003) 140
- [62] M.K. Miller, D.T. Hoelzer, E.A. Kenik, K.F. Russell, *Intermetallics* 13 (2005) 387
- [63] C. A. Williams, E.A. Marquis, A. Cerezo, G. D. W. Smith, *Journal of Nuclear Materials* 400 (2010) 37
- [64] M. Ohnuma, J. Suzuki, S. Ohtsuka, S.W. Kim, T. Kaito, M. Inoue, H. Kitazawa, *Acta Materialia* 57 (2009) 5571
- [65] C.L. Fu, M. Krcmar, G.S. Painter, X-Q Chen, *Physical Review Letters* 99 (2007) 2255503-1
- [66] J. Ciston, Y. Wu, G.R. Odette, P. Hosemann, *Fusion materials semiannual progress report for the period ending December 31* (2011) DOE-ER-0313/51
- [67] D. Bhattacharyya, P. Dickerson, G.R. Odette, S.A. Maloy, A. Misra, M.A. Nastasi, *Philosophical Magazine* (2012) 1
- [68] A. Hirata, T. Fujita, Y.R. Wen, J.H. Schneibel, C.T. Liu and M.W. Chen, *Nature Materials* 10 (2011) 922
- [69] A. Hirata, T. Fujita, C.T. Liu, M.W. Chen, *Acta Materialia* (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2012.06.042>
- [70] J. Xu, C.T. Liu, M.K. Miller, H. Chen, *Physical Review B* 79 (2009) 020204-1
- [71] M.J. Alinger, B.D. Wirth, H.J. Lee, G.R. Odette, *Journal of Nuclear Materials* 367-370 (2007) 153
- [72] L. Barnard, G.R. Odette, I. Szlufarska, D. Morgan, *Acta Materialia* 60 (2012) 935
- [73] D.K. Chan, D.N. Seidman, K.L. Merkle, *Physical Review Letters* 75 (1995) 1118

- [74] L.L. Hsiung, M.J. Fluss, S.J. Tumey, B.W. Choi, Y. Serruys, F. Willaime, A. Kimura, *Physical Review B* 82 (2010) 184103
- [75] L. Hsiung, M. Fluss, S. Tumey, J. Kuntz, B. El-Dasher, M. Wall, B. Choi, A. Kimura, F. Willaime, Y. Serruys, *Journal of Nuclear Materials* 409 (2011) 72
- [76] J. Ribis, Y. de Carlan, *Acta Materialia* 60 (2012) 238
- [77] C. Lemaignan, *Science des matériaux pour le nucléaire*, Eds. C.G. atomique, EDP Sciences (2004)
- [78] J.R. Beeler, *Physical Review* 150 (1966) 470
- [79] G. H. Kinchin, R. S. Pease, *Report on Progress in Physics* 18 (1955) 1
- [80] M.J. Norgett, M.T. Robinson, I.M. Torrens, *Nuclear Engineering and Design* 33 (1974) 50
- [81] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, Eds. Dunod, *Métallurgie : Du minerai au matériau* (2002)
- [82] R. Vascon, N.V. Doan, *Radiation Effects and defects in solids* 141 (1997) 375
- [83] W.J. Phythian, R.E. Stoller, A.J.E. Foreman, A.F. Calder and D.J. Bacon, *Journal of Nuclear Materials* 223 (1995) 245
- [84] R.E. Stoller, *Comprehensive Nuclear Materials* (2012) 293
- [85] B. Raj, M. Vijayalakshmi, *Comprehensive Nuclear Materials* (2012) 97
- [86] S. Ukai, *Comprehensive Nuclear Materials* (2012) 241
- [87] G.S. Was, *Fundamentals of Radiation Materials Science, Metals and Alloys*, Eds. Springer (2007)
- [88] G.F. Kulcinski, J.L. Brimhall, H.E. Kissinger, *Proceedings of Radiation-Induced Voids in Metals*, J.W. Corbett, L.C. Ianiello, Eds. USAEC Technical Information Center: Oak Ridge, TN (1972) 453
- [89] N. Akasaka, S. Yamashita, T. Yoshitake, S. Ukai, A. Kimura, *Journal of Nuclear Materials* 329-333 (2004) 11053
- [90] S.V. Rogozhkin, A.A. Aleev, A.G. Zaluzhnyi, A.A. Nikitin, N.A. Iskandarov, P. Vladimirov, R. Lindau, A. Möslang, *Journal of Nuclear Materials* 409 (2011) 94
- [91] M-H. Mathon, Y. de Carlan, X. Averty, A. Alamo, C-H. de Novion, *Journal of ASTM* Vol. 2, No. 9 (2005) 121
- [92] M.K. Miller, D.T. Hoelzer, *Journal of Nuclear Materials* 418 (2011) 307
- [93] S. Yamashita, N. Akasaka, S. Ukai, S. Ohnuki, *Journal of Nuclear Materials* 367-370 (2007) 202
- [94] D.S. Gelles, *Journal of Nuclear Materials* 233-237 (1996) 293
- [95] K. Yutani, R. Kasada, H. Kishimoto, A. Kimura, *Journal of ASTM International*, Vol. 4, No. 7 (2007) 149
- [96] A. Kimura, H-S. Cho, N. Toda, R. Kasada, K. Yutani, H. Kishimoto, N. Iwata, S. Ukai, M. Fujiwara, *Journal of Nuclear Science and Technology*, Vol. 44, No. 3 (2007) 323
- [97] C. Liu, C. Yu, N. Hashimoto, S. Ohnuki, M. Ando, K. Shiba, S. Jitsukawa, *Journal of Nuclear Materials* 417 (2011) 270
- [98] E.A. Little, D.J. Mazey, W. Hands, *Scripta Metallurgica et Materialia*, 25 (1991) 1115
- [99] E.A. Little, *Effects of Radiation on Materials: 17th International Symposium*, ASTM STP 1270, D.S. Gelles, R.K. Nanstad, A.S. Kumar, E.A. Little, Eds., *American for Testing and Materials* (1996) 739
- [100] H. Kishimoto, R. Kasada, O. Hashimoto, A. Kimura, *Journal of Nuclear Materials* 386-388 (2009) 533
- [101] C. Robertson, B.K. Panigrahi, S. Balaji, S. Kataria, Y. Serruys, M-H. Mathon, C.S. Sundar, *Journal of Nuclear Materials* 426 (2012) 240
- [102] A. Certain, T. Allen, D. Hoelzer, C. Parish, S. Shutthanandan, S. Kuchibhatla, J. Taylor, Y. Wu, *Communication to the International Conference ICFRM-15, Charleston (USA)* (2011)
- [103] K. Hide, N. Sekimura, K. Fukuya, H. Kusanagi, M. Taguchi, T. Satake, Y. Arai, M. Iimuna, H. Takaku, S. Ishino, *Effects of Radiation on Materials: 14th International Symposium, Volume I*, ASTM STP 1046, N.H. Packan, R.E. Stoller, and A.S. Kumar, Eds., *American Society for Testing Materials*, Philadelphia (1989) 61
- [104] T.R. Allen, J. Gan, J.I. Cole, S. Ukai, S. Shutthanandan, S. Thevuthasan, *Nuclear Science and Engineering* 151 (2005) 305
- [105] T.R. Allen, J. Gan, J.I. Cole, M.K. Miller, J.T. Busby, S. Shutthanandan, S. Thevuthasan, *Journal of Nuclear Materials* 375 (2008) 26
- [106] Y. Serruys, M-O. Ruault, P. Trocellier, S. Henry, O. Kaïtasov, P. Trouslard, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research section B* 240 (2005) 124
- [107] <http://emir.in2p3.fr/Equipment-description,43>
- [108] C.W. Allen, E.A. Ryan, *Materials Research Society Symposium Proceedings* (1997) 277
- [109] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark. *The Stopping and Range of Ions in Solids*, volume 1. Pergamon, New York (1985)
- [110] J.C. Sublet, G.J. Butterworth, *Journal of Nuclear Materials* 215 (1994) 695

- [111] P.L. Solari, S. Schlutig, H. Hermange, B. Sitaud, *Journal of Physics Conferences series* 190 (2009) 012042
- [112] H.M. Rietveld, *Journal of Applied Crystallography* 2 (1969) 65
- [113] R.J. Hill, R.X. Fisher, *Journal of Applied Crystallography* 23 (1990) 462
- [114] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy, Second Eds.*, Springer (2009)
- [115] L. Reimer, *Electron Spectroscopic Imaging*, Springer (1995)
- [116] A.G. Certain, K.G. Field, T.R. Allen, M.K. Miller, J. Bentley, J.T. Busby, *Journal of Nuclear Materials* 407 (2010) 2
- [117] E.A. Marquis, J.M. Hyde, *Materials Science and Engineering R* 69 (2010) 37
- [118] M.K. Miller, *Atom probe tomography : analysis at the atomic level*. New York: Kluwer Academic / Plenum publishers (2000)
- [119] K. Thompson, D. Lawrence, D.J. Larson, J.D. Olson, T.F. Kelly, B. Gorman, *Ultramicroscopy* 107 (2007) 131
- [120] D. Vaumousse, A. Cerezo, P.J. Warren, *Ultramicroscopy* 95 (2003) 215
- [121] M.K. Miller, R.G. Forbes, *Materials Characterization* 60 (2009) 461
- [122] M. Miller, A. Cerezo, M. Heatherington, C.D.W. Smith, *Atom Probe Field Ion Microscopy*, OUP (1996)
- [123] Y. de Carlan, J-L. Béchade, P. Dubuisson, J-L. Séran, P. Billot, A. Bougault, T. Cozzika S. Doriot, D. Hamon, J. Henry, M. Ratti, N. Lochet, D. Nunes, P. Olier, T. Leblond, M-H. Mathon, *Journal of Nuclear Materials* 386-388 (2009) 430
- [124] M. Ratti, thèse de doctorat de l'institut polytechnique de Grenoble, Développement de nouvelles nuances d'aciers ferritiques/martensitiques pour le gainage d'éléments combustibles des réacteurs à neutrons rapides au sodium, , CEA-Saclay, rapport CEA-R-6250 (2010)
- [125] J-L. Béchade, D. Menut, M-L. Lescoat, B. Sitaud, S. Schlutig, P.L. Solari, I. Llorens, H. Hermange, Y. de Carlan, J. Ribis, L. Toualbi, *Journal of Nuclear Materials* 428, Issues 1-3 (2012) 183
- [126] R.C. Ewing, W.J. Weber, J. Lian, *Journal of Applied Physics* 95 (2004) 5949
- [127] T. Mori, T. Ikegami, H. Yamamure, T. Atake, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 57 (1999) 831
- [128] V. Phillips, *Acta Metallurgica* 14 (1966) 271
- [129] B. Fultz, J.M. Howe, *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*, 3rd ed. Berlin: Springer Verlag (2008)
- [130] P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley, and M. J. Whelan, *Electron microscopy of thin crystals*, London Butterworths (1969)
- [131] K.H. Lee, S.I. Hong, *Journal of Materials Research* 18 (2003) 2194
- [132] G. Shen, Y. Bando, Y. Gao, D. Golberg, *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 14123
- [133] J.M. Howe, *Interfaces in materials, atomic structures, thermodynamics and kinetics of solid-vapor, solid-liquid and solid-solid interfaces*. Chichester: Wiley (1997) 409
- [134] R. Soulas, Optimisation des conditions d'irradiation dans la chambre d'irradiation 3F de la plate-forme d'irradiation Jannus, DEN/DANS/DMN/SRMP/NT/2009-25/A
- [135] J. Chen, P. Jung, W. Hoeffner, H. Ullmaier, *Acta Materialia* 56 (2008) 250
- [136] J. Marian, B.D. Wirth, R. Schaüblin, J-M. Perlado, T. Diaz de la Rubia, *Journal of Nuclear Materials* 307-311 (2002) 871
- [137] K.C. Russell, *Journal of Nuclear Materials* 206 (1993) 139
- [138] I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 19 (1961) 35
- [139] V.C. Wagner, *Z. Electrochem.* 65 (1961) 581
- [140] H.Y. Xiao, F. Gao, W.J. Weber, *Journal of Physics: Condensed Matter* 22 (2010) 415801
- [141] N. Juslin, K. Nordlund, J. Wallenius, L. Malerba, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research: section B* 255, Issue 1 (2007) 75
- [142] J.L. Murray, *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*, ASM International, Metals Park OH (1987) 99
- [143] H. Okamoto, *Journal of phase Equilibria* 16, 5 (1995) 473
- [144] G. Bonny, D. Terentyev, L. Malerba, *Scripta Materialia* 59 (2008) 1193
- [145] P. Plugkist, C. Herzig, *Physica Status Solidi* 148 (1995) 413
- [146] C. Hin, B.D. Wirth, *Journal of Nuclear Materials* 402 (2010) 30
- [147] J. Takada, M. Adachi, *Journal of Materials Science* 21 (1986) 2133
- [148] R.A. Wolfe, H.W. Paxton, *Transactions of the Metallurgical Society of the American Institute of Mechanical Engineers* 230 (1964) 1426
- [149] P. Bellon, R.A. Enrique, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research: section B* 178 (2001) 1

- [150] Z.C. Li, H. Abe, N. Sekimura, *Journal of Nuclear Materials* 362 (2007) 87
- [151] K.R. Whittle, M.G. Blackford, R.D. Aughterson, G.R. Lumpkin, N.J. Zaluzec, *Acta Materialia* 59 (2011) 7530
- [152] S.X. Wang, L.M. Wang, R.C. Ewing, K.V. Govindan Kutty, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research: section B* 169 (2000)
- [153] R.S. Nelson, J.A. Hudson, D.J. Mazey, *Journal of Nuclear Materials* 44 (1972) 318
- [154] H.J. Frost, K.C. Russell, *Journal of Nuclear Materials* 103-104 (1981) 1427
- [155] H.J. Frost, K.C. Russell, *Acta Metallurgica* 30 (1982) 953
- [156] K.H. Heinig, T. Muller, M. Strobel, B. Schmidt, W. Moller, *Applied Physics A* 77 (2003) 17
- [157] G. Martin, *Physical Review B* 30 (1984) 1424
- [158] R.A. Enrique, P. Bellon, *Physical Review Letters* 84 (2000) 2885
- [159] R.A. Enrique, P. Bellon, *Physical Review B* 63 (2001) 134111
- [160] G.C. Rizza, M. Strobel, K.H. Heinig, H. Bernas, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research: section B* 178 (2001) 78
- [161] Y. Ramjauny, PhD Thesis of the Ecole Polytechnique, A model system to give an insight into the behavior of gold nanoparticles under ion irradiation (2010)
- [162] D.A. Porter, K.E. Easterling, M.Y. Sherif, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, CRC Press, this edition (2008) 157
- [163] A.G. Khachatryan, S.V. Semenovskaya, J.W. Morris, *Acta metallurgica* 36 (1988) 1563
- [164] J.M. Pruneda, E. Artacho, *Physical Review B* 72 (2005) 085107
- [165] L. Li, Z. Xing, *Acta Metallurgica Sinica* 29 (3) (1993) A136
- [166] C.A. Williams, G.D.W. Smith, E.A. Marquis, *Scripta Materialia* 67 (2012) 108
- [167] M.J. Alinger, G.R. Odette, D.T. Hoelzer, *Journal of Nuclear Materials* 329-333 (2004) 382
- [168] I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov, *Journal of Experimental and Theoretical Physics* 35 (1958) 479
- [169] O. Donald, A.T. Motta, *Light Water Reactor Materials*, to be published
- [170] F. Soisson, C-C. Fu, *Physical Review B* 76 (2007) 214102
- [171] M. Yamamoto, S. Ukai, S. Hayashi, T. Kaito, S. Ohtsuka, *Journal of Nuclear Materials* 417 (2011) 237
- [172] S.Y. Zhong, J. Ribis, V. Kloseck, Y. de Carlan, N. Lochet, V. Ji, M-H. Mathon, *Journal of Nuclear Materials* 428 (2012) 154
- [173] M-L. Lescoat, J. Ribis, A. Gentils, O. Kaitasov, Y. de Carlan, A. Legris, *Journal of Nuclear Materials* 428 (2012) 176
- [174] J. Rosler, E. Artz, *Acta Metallurgica et Materialia* 38 (1990) 671
- [175] M. Dadé, stage de Master 2 université Evry Val d'Essone, *Caractérisations mécaniques et microstructurales d'un alliage ferritique modèle renforcé par dispersion d'oxydes nanométriques* (2012)
- [176] M. Praud, Thèse de doctorat de l'université Paul Sabatier, Toulouse, *Plasticité d'alliages nano-renforcés par précipitation* (2012)
- [177] N.F. Mott, F.R. Nabarro, *Proceedings of the Physical Society* 52 (1940) 86
- [178] A. Howie, M.J. Whelan, *Proceedings of the Royal Society A*, 263 (1962) 217
- [179] M.F. Ashby, L.M. Brown, *Philosophical magazine* 8 (1963) 1083
- [180] M.F. Ashby, L.M. Brown, *Philosophical magazine* 8 (1963) 1649
- [181] M.J. Caturla, C.J. Ortiz, C. C. Fu, *Comptes Rendus Physique* 9 (2008) 401
- [182] R. Bullough, R.S. Nelson, *Physics in Technology* 5 (1974) 29
- [183] P.C. Millett, A. El-Azab, S. Rokkam, M. Tonks, D. Wolf, *Computational Materials Science* 50 (2011) 949
- [184] K. Yutani, H. Kishimoto, R. Kasada, A. Kimura, *Journal of Nuclear Materials* 367-370 (2007) 423
- [185] R.E. Stoller, *Journal of Nuclear Materials* 307-311 (2002) 935
- [186] G. Kuri, S. Cammelli, C. Degueldre, J. Bertsch, D. Gavillet, *Journal of Nuclear Materials* 385(2009) 312
- [187] G.K. Williamson, W.H. Hall, *Acta. Metallurgica* 1 (1953) 22