



HAL
open science

Etude de la formation d'amas diffus de solutés sous irradiation dans des alliages modèles ferritiques

Bertrand Radiguet

► **To cite this version:**

Bertrand Radiguet. Etude de la formation d'amas diffus de solutés sous irradiation dans des alliages modèles ferritiques. Physique [physics]. Université de Rouen, 2004. Français. NNT : . tel-00510750

HAL Id: tel-00510750

<https://theses.hal.science/tel-00510750>

Submitted on 20 Aug 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE DE ROUEN
UFR DES SCIENCES ET TECHNIQUES



N° attribué par la bibliothèque

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE ROUEN

Discipline : Physique

Spécialité: Sciences des matériaux

présentée par

Bertrand RADIGUET

22 décembre 2004

**ETUDE DE LA FORMATION D'AMAS DIFFUS DE SOLUTES SOUS
IRRADIATION DANS DES ALLIAGES MODELES FERRITIQUES**

Directeur de thèse : Didier Blavette

Co-encadrants : Philippe Pareige, Alain Barbu

Membres du jury:

M. Harry BERNAS	Directeur de recherche - CNRS	Rapporteur
M. Pascal BELLON	Professeur Associé - Université de l'Illinois	Rapporteur
M. Georges MARTIN	Conseiller Scientifique auprès du Haut Commissaire – CEA	Président
M. Didier BLAVETTE	Professeur - Université de Rouen	
M. Philippe PAREIGE	Maître de conférence - Université de Rouen	
M. Alain BARBU	Ingénieur - CEA	
M. Christophe DOMAIN	Ingénieur- Chercheur - EDF	

Ce travail a été effectué au sein de l'Equipe de Recherche Technologique 1000 appartenant au Groupe de Physique des Matériaux (GPM) de l'Université de Rouen. Je remercie sincèrement Messieurs Alain Menand, Professeur des Universités, et Didier Blavette, Professeur des Universités, qui se sont succédé à la tête du GPM, de m'avoir accueilli dans leur laboratoire. Que Monsieur Didier Blavette soit également remercié d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Ce travail a été co-encadré par Messieurs Philippe Pareige, Maître de Conférence à l'Université de Rouen, et Alain Barbu, Ingénieur au Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) de Saclay, auprès desquels j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler. J'aimerais leur exprimer toute ma sympathie et ma reconnaissance. Je les remercie chaleureusement de m'avoir fait partager leur savoir et leur expérience.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Pascal Bellon, Professeur Associé à l'Université de l'Illinois et à Monsieur Harry Bernas, Directeur du Centre de Spectroscopie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse (CSNSM) de l'Université d'Orsay, pour avoir accepté de juger ce travail. Qu'ils soient ici vivement remerciés.

Je remercie Monsieur Georges Martin, Consultant au CEA, de l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail.

Je voudrais exprimer toute ma gratitude à Monsieur Christophe Domain, Ingénieur-Chercheur à EDF, pour avoir accepté d'examiner ce travail. Je lui suis également très reconnaissant de l'aide qu'il m'a apporté au cours de ces trois années.

Je suis très obligé envers les organisateurs du CPR SMIRN (Simulation des Métaux des Installations et Réacteurs nucléaires) qui ont supporté financièrement ces travaux de recherche.

Je remercie très sincèrement Marie Odile Ruault, Sébastien Gautrot et Odile Kaitasov qui ont réalisé les irradiations aux ions fer au CSNSM, ainsi que Yves Serruys pour les irradiations effectuées au CEA.

Je tiens personnellement à remercier l'ensemble des membres du GPM pour leur compétence, leur disponibilité et leur sympathie. En particulier, je remercie:

François Vurpillot pour son aide précieuse quant à la compréhension des phénomènes liés à l'évaporation par effet de champ.

Raphaëlle Krummeich et Henry de Monestrol qui ont tous deux effectué leur post-doctorat au sein du GPM et avec lesquels j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler. Qu'ils trouvent ici un témoignage de ma sincère amitié.

Cristelle Pareige pour ses précieux conseils, sa gentillesse et sa bonne humeur.

Alain Bostel, Gérald Dacosta et Monique Bouet pour leurs interventions miraculeuses sur les sondes atomiques.

Sylvain Chambreland pour son efficacité dans la maintenance des sondes atomiques.

Jean Vu Dhin et Charly Vaudelon pour leur travail discret mais indispensable quant à la préparation des échantillons et la réalisation des porte-échantillons.

Sylvie Patenere pour son efficacité dans la gestion des problèmes administratifs.

Christian Jarnot et Dany Lemarchand qui furent l'un et l'autre des collègues de bureau parfaits.

Enfin, je tiens à remercier Peggy pour sa patience et son soutien sans commune mesure tout au long de ces trois années.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1: LES MOYENS MIS EN ŒUVRE	7
I. Introduction	7
II. Microscopie ionique et sonde atomique	8
II.1 Introduction.....	8
II.2 Principe de base.....	9
II.3 La microscopie ionique.....	9
II.4 La Sonde Atomique.....	13
II.4.1. Principe.....	13
II.4.2. Mesure de la composition chimique.....	13
II.4.3. Sonde atomique tridimensionnelle.....	18
II.4.4. Application au système Fer Cuivre.....	21
III. Matériaux étudiés et irradiations réalisées	27
III.1 Matériaux étudiés.....	27
III.2 Conditions d'irradiation.....	30
III.2.1. Irradiations aux électrons.....	30
III.2.2. Irradiations aux ions.....	34
III.2.2.1. Irradiations aux ions Fe ⁺	34
III.2.2.2. Irradiations aux ions He ⁺	37
IV. Modélisation en dynamique d'amas	39
IV.1 Principes de la dynamique d'amas.....	39
IV.2 Défauts ponctuels.....	41
IV.2.1. Equations du modèle.....	41
IV.2.2. Paramètres utilisés.....	47
IV.3 Précipitation du cuivre.....	50
IV.3.1. Description du modèle.....	50
IV.3.2. Paramètres utilisés.....	52
V. Conclusion du chapitre 1	53
Bibliographie du chapitre 1.....	55
CHAPITRE 2: ETUDE DE L'ALLIAGE BINAIRE FeCu0,1%	59
I. Introduction	59
II. Les différents mécanismes envisagés	61
II.1 La précipitation homogène.....	61
II.2 Les cascades de déplacement.....	65
II.3 La précipitation hétérogène.....	69

III. Résultats expérimentaux: Microstructure après irradiation.....	72
III.1 Irradiations aux électrons.....	72
III.2 Irradiations aux ions fer.....	74
III.2.1. Irradiation pendant 17 secondes.....	74
III.2.2. Irradiations durant 100 secondes.....	75
III.2.3. Irradiations durant 840 secondes.....	77
III.2.4. Irradiations durant 2500 secondes.....	79
III.3 Irradiations aux ions hélium.....	82
III.4 Bilan.....	83
IV. Discussion.....	83
IV.1 Quel mécanisme conduit à la précipitation du cuivre sous irradiation aux ions ?.....	83
IV.1.1. Les cascades de déplacement.....	83
IV.1.2. La précipitation homogène.....	85
IV.1.3. La précipitation hétérogène.....	93
IV.1.4. Conclusion partielle.....	98
IV.2 Quels est le rôle des couplages de flux ?.....	99
IV.3 Quel est l'effet de la fluence ?.....	101
IV.4 Pourquoi la teneur en carbone est-elle élevée après irradiation aux ions ?.....	103
V. Conclusion du chapitre 2.....	105
Bibliographie du chapitre 2.....	107
<u>CHAPITRE 3: ETUDE DES ALLIAGES COMPLEXES</u>.....	111
I. Introduction.....	111
II. Effet du cuivre, du manganèse, du nickel et du phosphore.....	112
II.1 Alliage FeCuMnNiP.....	112
II.1.1. Irradiations aux électrons à 300°C.....	114
II.1.1.1. Evolution de la population de DP.....	114
II.1.1.2. Evolution de la microstructure.....	116
II.1.2. Irradiations aux ions Fe ⁺	118
II.1.2.1. Evolution de la population de DP.....	119
II.1.2.2. Evolution de la microstructure.....	120
II.1.2.2.1. Irradiations durant 17 secondes.....	120
II.1.2.2.2. Irradiations durant 2500 secondes.....	122
II.1.3. Irradiation aux ions He ⁺	126
II.1.3.1. Evolution de la population de DP.....	127
II.1.3.2. Evolution de la microstructure.....	129
II.1.4. Bilan.....	132
II.2 Alliage FeMnNiP.....	133
II.2.1. Evolution de la composition chimique de la matrice.....	135
II.2.2. Evolution de la distribution du phosphore.....	136
II.2.3. Evolution de la distribution du manganèse et du nickel.....	137
II.2.4. Bilan.....	141
II.3 Résumé et discussion.....	141

II.4 Conclusion partielle.....	146
III. Influence de la température d'irradiation et de la teneur en cuivre.....	147
III.1 Introduction.....	147
III.2 Alliage FeCuMnNiP irradié aux électrons à 250°C.....	148
III.3 Alliage FeCuSi.....	154
III.4 Acier JRQ.....	157
III.5 Conclusion partielle.....	161
IV. Conclusion du chapitre 3.....	162
Bibliographie du chapitre 3.....	164
<u>CHAPITRE 4: APPLICATION AUX ACIERS DE CUVES IRRADIES AUX</u>	
<u>NEUTRONS</u> _____	165
I. Introduction.....	165
II. Rappels bibliographiques.....	165
II.1 Compositions chimiques des aciers.....	166
II.2 Conditions d'irradiation et évolution de la microstructure.....	167
II.3 Bilan.....	171
III. Evolution de la population de DP dans un acier de cuve sous irradiation	
neutronique.....	173
III.1 Réacteur A de la centrale de Chooz.....	174
III.2 Application aux autres conditions d'irradiation - Effet de flux.....	178
III.3 Bilan.....	182
IV. Comparaison entre résultats expérimentaux et théoriques.....	182
IV.1 Evolution de la densité numérique d'amas.....	183
IV.2 Evolution de la taille des amas de solutés.....	185
V. Conclusion.....	187
Bibliographie du chapitre 4.....	189
CONCLUSION GENERALE _____	197
<u>ANNEXE 1: COMPLEMENT SUR LA MICROSCOPIE IONIQUE ET LA SONDE</u>	
<u>ATOMIQUE</u> _____	197
I. Origine physique des contrastes observés en microscopie ionique.....	197
II. Evaporation préférentielle, masquage et recouvrement isotopique.....	198
III. Reconstruction en trois dimensions du volume analysé et effet de loupe.....	200

Bibliographie de l'annexe 1.....	204
<u>ANNEXE 2: MODELISATION DE L'EVAPORATION D'UNE POINTE</u>	205
<u>ANNEXE 3: ESTIMATION DU DOMMAGE PRIMAIRE SOUS IRRADIATION AUX IONS</u>	207
I. La cascade de déplacement	207
II. La méthode de calcul	209
II.1 SRIM.....	209
II.2 Dynamique moléculaire.....	211
Bibliographie de l'annexe 3.....	213
<u>ANNEXE 4: DETECTION ET CARACTERISATION DES AMAS DE SOLUTES</u>	215

INTRODUCTION GENERALE

Dans un réacteur nucléaire, la cuve, en acier faiblement allié, constitue l'une des barrières principales entre le cœur du réacteur, où se déroulent les réactions de fission, et l'environnement extérieur. Pour des raisons évidentes de sécurité, la cuve doit rester fiable durant le fonctionnement du réacteur.

La cuve est bombardée par les neutrons produits lors des réactions nucléaires. Au cours de leur trajet dans la matière les neutrons peuvent entrer en collision avec les atomes constitutifs de l'acier de la cuve et leur transférer une partie de leur énergie. L'énergie acquise par un atome durant une collision élastique peut être suffisamment élevée pour le déplacer de son site cristallin, créant ainsi une paire de Frenkel. Pour des énergies transférées plus élevées, les collisions peuvent engendrer des cascades de déplacements durant lesquelles un grand nombre de défauts ponctuels sont créés sous la forme de monomères ou de petits amas.

L'irradiation entraîne une évolution des caractéristiques mécaniques de l'acier de la cuve [1, 2]. D'une part, les courbes de résilience montrent une augmentation de la température de transition entre le domaine fragile et le domaine ductile, ainsi qu'un abaissement du pallier ductile. D'autre part, une augmentation de la limite élastique et de la dureté de l'acier est observée. Ces deux phénomènes (fragilisation et durcissement) sont d'autant plus importants que la dose de neutrons reçue par l'échantillon est élevée.

A l'échelle de la microstructure, plusieurs phénomènes distincts sont à l'origine de cette dégradation des propriétés mécaniques. Le premier d'entre eux est la présence d'un grand nombre d'amas de défauts ponctuels qui contribuent au durcissement du matériau. Ce phénomène est notamment à l'origine du durcissement sous irradiation observé dans le fer pur [3].

Dans les alliages, d'autres phénomènes contribuent également à l'évolution des propriétés mécaniques. La ségrégation de certains solutés (le phosphore notamment) sur les joints de grains, les dislocations et les interfaces contribuent fortement à la fragilisation du matériau. Ce phénomène est illustré sur la figure 1. Cette figure représente un petit volume d'un acier de cuve irradié aux neutrons puis analysé en sonde atomique. Chaque point représente un atome.

Un carbure (en violet) est présent au sein de ce volume. La ségrégation du phosphore à l'interface du carbure, ainsi que sur une dislocation ancrée sur ce carbure est clairement mise en évidence.

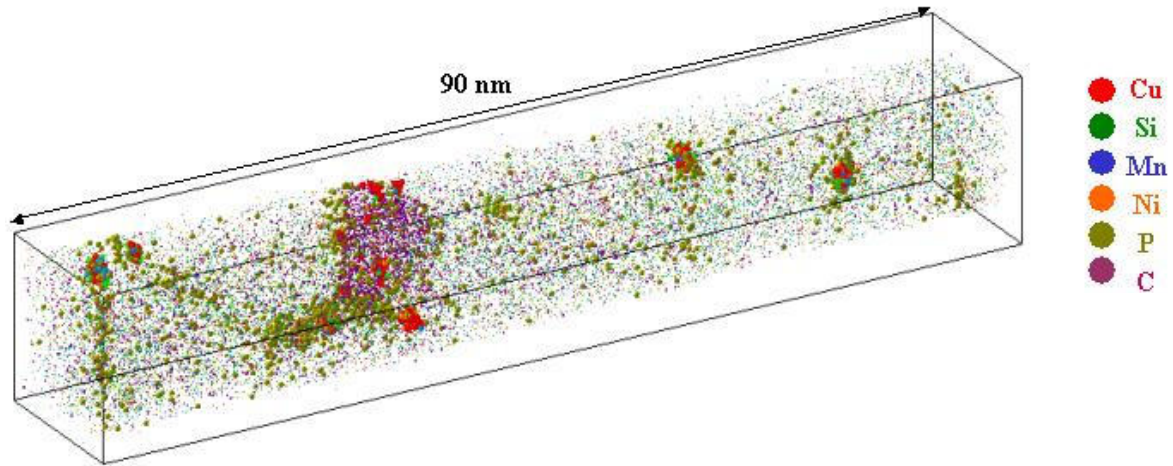


Figure 1: Reconstruction tridimensionnelle d'un petit volume de l'acier de la cuve du réacteur 4 (de type VVER 440) de la centrale de Novovoronesch (Russie) observé en sonde atomique tomographique. Seuls les atomes de cuivre, de silicium, de manganèse, de nickel, de phosphore et de carbone sont représentés. Cet acier a été irradié aux neutrons durant 20 ans, à une température de 290°C.

Un second phénomène faisant intervenir les solutés dans la fragilisation et le durcissement des aciers irradiés apparaît également sur la figure 1. Il s'agit de la formation d'une densité numérique élevée ($> 10^{23} \text{ m}^{-3}$) de petits amas de solutés [4-8]. Ces amas mesurent environ deux à trois nanomètres de diamètre, leur taille évoluant peu avec la dose de neutrons reçue par l'acier. Ils sont composés d'un élément très peu soluble dans la ferrite - le cuivre - ainsi que d'éléments d'addition réputés solubles: le manganèse, le silicium, et le nickel. Du phosphore est également détecté dans ces amas, dans le cas d'aciers riches en impuretés. Ces amas ont un aspect diffus et ne possèdent pas d'interface clairement définie (figure 2).

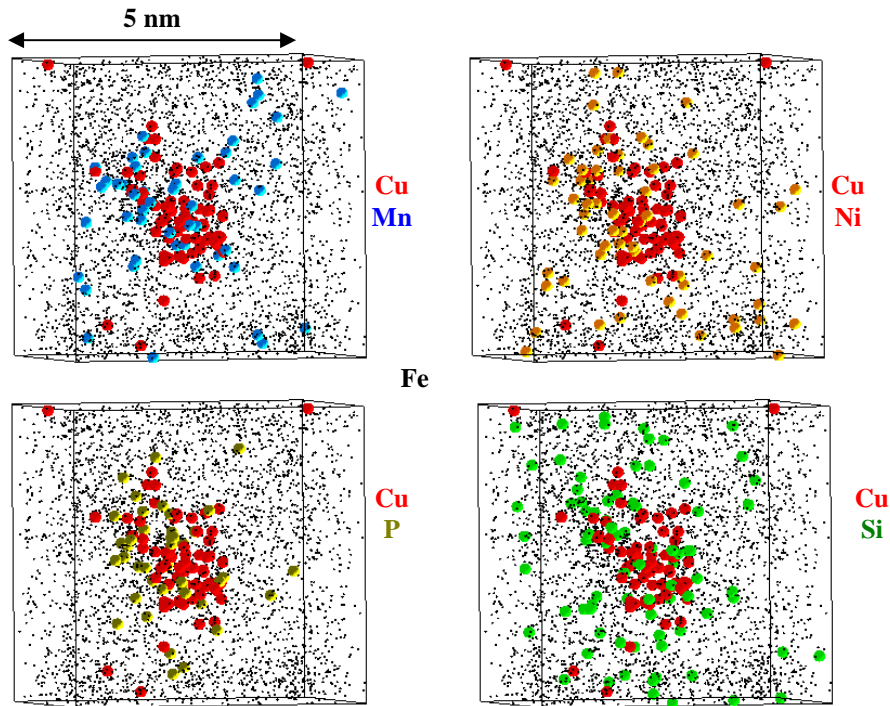


Figure 2: Zoom sur l'un des amas observés dans l'acier de la cuve du réacteur 4 de la centrale de Novovoronesch irradié durant 20 ans. Outre un cœur riche en cuivre, il apparaît clairement que cet amas est également enrichi en manganèse (bleu), en nickel (orange), en silicium (vert) et en phosphore (marron). Il contient également du fer (en noir).

Afin de garantir l'intégrité de la cuve d'un réacteur nucléaire durant son fonctionnement, il convient de pouvoir prédire l'évolution des propriétés mécaniques de l'acier constitutif de cette cuve. L'évolution de ces propriétés étant intimement liée à celle de la microstructure, il est nécessaire de comprendre quels sont les mécanismes à l'origine de l'évolution de la microstructure sous irradiation. Les travaux de thèse reportés dans ce document s'inscrivent dans ce contexte. L'objectif est d'identifier les processus à l'origine de la formation des amas de solutés, et d'obtenir des informations sur le rôle des différents éléments présents au sein de ces amas.

Si l'apparition de ces objets est clairement attribuée aux effets de l'irradiation neutronique, les processus favorisant leur apparition sont encore mal compris. Plusieurs hypothèses sont envisagées afin de rendre compte de leur formation. Ces amas de solutés pourraient se former au cœur des cascades de déplacements, les atomes de solutés se trouvant dans la zone affectée par la cascade se concentrant au cœur lors de la phase de relaxation de la cascade [9, 10]. Dans une moindre mesure, le même mécanisme pourrait être au moins à l'origine de la

formation des germes des amas diffus (quelques atomes de solutés), la croissance de ces germes étant assurée par des phénomènes de diffusion post-cascade.

Les deux autres hypothèses envisagées sont la précipitation homogène et la précipitation hétérogène. La précipitation homogène, d'une part, ne fait intervenir que les défauts ponctuels (DP) mobiles, majoritairement les monolacunes et les monointerstitiels. D'autre part, en présence d'une densité numérique élevée de petits amas de DP, la précipitation peut être hétérogène (les amas de solutés se formeraient alors sur un amas de DP). Pour chacun de ces deux phénomènes, deux mécanismes différents peuvent être envisagés. La diffusion des solutés peut être simplement accélérée par l'irradiation du fait de la sursaturation élevée en DP mobiles, conduisant à une précipitation accélérée (homogène ou hétérogène). D'autre part, les flux de DP, toujours présents sous irradiation, peuvent, par couplage, engendrer un flux de solutés vers certaines régions particulières du matériau et induire des ségrégations, voire même une précipitation locale. On parle dans ce cas de précipitation induite [11].

Afin de trancher entre ces différentes hypothèses, et d'obtenir des informations sur l'effet des différents solutés, divers alliages modèles de complexité croissante (du simple binaire fer cuivre à l'acier commercial) ont été étudiés. La démarche suivie tout au long de ce travail est la suivante:

- Les matériaux ont été irradiés aux électrons de deux à trois MeV, afin de ne produire que des paires de Frenkel isolées, et aux ions (fer ou hélium) qui eux, induisent la formation de cascades de déplacements et d'un grand nombre d'amas de DP. Ces deux types d'irradiation permettent de découpler l'effet des DP mobiles, des cascades de déplacements et des amas de DP. Les irradiations sont réalisées à des températures proches de la température de fonctionnement des réacteurs nucléaires ($\approx 300^\circ\text{C}$).
- L'évolution de la microstructure de ces matériaux est alors décrite par les résultats obtenus par sonde atomique. Cette technique est, à l'heure actuelle, l'une des seules capables de caractériser des objets nanométriques en terme de taille, de morphologie et de composition chimique.
- En parallèle à cela, l'évolution de la densité de DP libres, ou sous forme d'amas, sous irradiation est déterminée à l'aide d'un modèle en dynamique d'amas développé par A. Barbu [12, 13]. Ce modèle permet également dans certains cas, de traiter la précipitation homogène accélérée d'un soluté.

La confrontation entre les résultats expérimentaux et théoriques permet d'interpréter les observations et d'identifier les processus responsables de la formation des amas de solutés sous irradiation. En particulier, il est possible d'établir une éventuelle corrélation entre la présence des amas de DP et la formation des amas de solutés, ainsi que de déterminer le rôle de la diffusion accélérée par l'irradiation.

Ces divers moyens mis en oeuvre pour déterminer les mécanismes à l'origine de la formation des amas de solutés sont présentés dans le chapitre 1.

Pour des raisons évidentes de facilité d'interprétation, la démarche décrite précédemment a tout d'abord été appliquée au système le plus simple: l'alliage binaire fer cuivre. Les résultats théoriques et expérimentaux obtenus sur cet alliage sont décrits et interprétés dans le second chapitre.

Le chapitre 3 est consacré aux alliages plus complexes. Il a pour objectif de s'assurer que les mécanismes mis à jour dans le chapitre 2 peuvent s'appliquer aux différents éléments observés dans les amas de solutés. Ces études permettent également d'obtenir des informations sur l'influence de ces éléments sur la cinétique de précipitation des amas.

Finalement, le quatrième chapitre de ce rapport est un retour sur les aciers de cuves. Nous verrons dans quelle mesure les conclusions tirées de ces travaux permettent d'interpréter les résultats observés dans le cas d'aciers irradiés aux neutrons.

BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION

-
- [1] L.E. Steele et J.R. Hawthorne, Rapport NRL 5984 (1963)
- [2] J.C. Van Duysen, Rapport interne EDF, HT-41/PV D724-A (1990)
- [3] M. Akamatsu, J.C. Van Duysen, P. Pareige et P. Auger, Journ. Nucl. Mater., **225**, 192-195 (1995)
- [4] M.K. Miller, P. Pareige and M. G. Burke, Mater. Character., **44** (2000) 235-254
- [5] P. Auger, P. Pareige, S. Welzel et J.C. Van Duysen, Journ. Nucl. Mater., **280**, 331-344 (2000)
- [6] P. Pareige et M.K. Miller, Appl. Surf. Sci., **94-95**, 370 (1996)
- [7] M.K. Miller et M.G. Burke, Journ. Nucl. Mater., **195**, 68 (1992)
- [8] G. Solt, F. Frisius, W.B.Waeber et P. Tipping, ASTM-STP1175, American Society for Testing and Materials, Philadelphie, 444 (1993)
- [9] P. Pareige, Thèse de doctorat, Université de Rouen (1994)
- [10] P. Pareige, F. Pérocheau, P. Auger, S. Jumel et H. Bernas, NIM B, **178**, 233-236 (2001)
- [11] P. Bellon et G. Martin, Solid State Phenomena, **30&31**, 107-148 (1993)
- [12] A. Hardouin Duparc, C. Moingeon, N. Smetniansky-de-Grande et A. Barbu, Journ. Nucl. Mater., **302**, 143-155 (2002)
- [13] F. Christien et A. Barbu, Journ. Nucl. Mater., **324**, 90-96 (2004)

CHAPITRE 1

LES MOYENS MIS EN ŒUVRE

I. Introduction

Le principal objectif de ce travail est de déterminer, parmi les différents mécanismes possibles (cascades de déplacement, précipitation homogène ou précipitation hétérogène), celui (ou ceux) pouvant expliquer la formation des amas diffus de solutés observés dans les aciers des cuves des réacteurs nucléaires après irradiation neutronique. Pour cela, différents moyens sont utilisés.

La microscopie ionique et la sonde atomique sont deux techniques permettant d'observer la matière et de quantifier les variations de composition chimique à très fine échelle. Les différents matériaux utilisés lors de cette étude sont donc analysés à l'aide de ces techniques. Elles sont présentées dans la première partie de ce chapitre.

Afin de tester les différentes hypothèses, des irradiations spécifiques, permettant de découpler le rôle des cascades de déplacement de celui des défauts ponctuels (DP) libres ainsi que de l'effet des amas de DP, sont réalisées. Différents alliages modèles sont étudiés afin d'obtenir des informations sur l'effet des différents solutés (Cu, Mn, Ni, P et Si) présents au sein de ces amas. Les matériaux utilisés, ainsi que les conditions dans lesquelles ils sont irradiés, sont présentés dans la seconde partie de ce chapitre.

Finalement, il est nécessaire de connaître l'évolution de la population de DP sous irradiation afin d'être en mesure de corréler la présence d'amas de solutés avec la présence d'amas de DP (précipitation hétérogène) d'une part, et afin de pouvoir estimer les coefficients de diffusion des solutés sous irradiation (précipitation accélérée homogène) d'autre part. Un modèle en dynamique d'amas déjà existant est utilisé afin de calculer cette évolution. Ce modèle traite également la précipitation accélérée homogène du cuivre. Le principe de ce modèle, ainsi que les paramètres utilisés lors de nos calculs sont décrits dans la troisième partie de ce chapitre.

II. Microscopie ionique et sonde atomique

Les techniques expérimentales principalement utilisées lors de ce travail sont la microscopie ionique et la sonde atomique. Cette partie a pour objectif de présenter les principes, les intérêts pour cette étude, mais aussi les limites de ces deux techniques. Notons que d'autres méthodes d'investigation (microscopie électronique en transmission et microdureté Vickers) ont également été utilisées ponctuellement. Ces techniques, bien connues, ne seront pas détaillées ici.

II.1 Introduction

La microscopie ionique (MI) et la sonde atomique (SA) ont été inventées par E.W. Müller, respectivement en 1951 et 1968 [1, 2]. La MI est une technique d'imagerie permettant de visualiser la surface d'un échantillon conducteur à l'échelle atomique. Cependant, elle ne permet pas d'accéder à la nature chimique des atomes de l'échantillon étudié. La SA permet de déterminer les variations de composition chimique à l'échelle nanométrique dans une région préalablement sélectionnée en MI.

De nombreux ouvrages et articles présentent les principes et évolutions de ces techniques [3-6]. Rappelons brièvement que jusqu'à la fin des années 80, les SA étaient unidimensionnelles (ces SA sont dénommées "sondes atomiques conventionnelles"). Elles permettent d'obtenir un profil de concentration en profondeur de l'échantillon analysé. Comme nous le verrons, dès 1974, la précision des mesures de ces instruments a été améliorée par l'utilisation de dispositifs de "compensation en énergie" [7]. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement.

Au début des années 90, une nouvelle génération de SA a vu le jour. Il s'agit des sondes tridimensionnelles [8, 9]. A l'aide de ces instruments, il est possible de reconstruire le volume analysé à l'échelle atomique dans les trois dimensions de l'espace.

Récemment (au début des années 2000), la dernière génération de SA a été mise au point à l'université de Rouen, au sein du Groupe de Physique des Matériaux (GPM) [10]. Cet instrument regroupe les avantages d'une SA tridimensionnelle et d'une SA compensée en énergie.

Ces différentes techniques (MI, SA conventionnelle, SA tridimensionnelle et SA tridimensionnelle compensée en énergie) ont toutes été utilisées au cours de cette étude. Leurs principes et leurs caractéristiques vont maintenant être présentées. Nous rappellerons, ici, l'essentiel. De plus amples informations sont données dans l'annexe 1.

II.2 Principe de base

Les phénomènes physiques à l'origine de la microscopie ionique et de la sonde atomique sont l'ionisation et l'évaporation par effet de champ [11, 12]. Ces deux phénomènes sont observés lorsqu'un champ électrique intense (de l'ordre de quelques dizaines de Volt par nanomètre) est appliqué à la surface d'un matériau. Afin d'obtenir de telles valeurs du champ électrique à la surface d'un échantillon conducteur d'électricité, ce dernier est taillé par polissage électrolytique [13], sous la forme d'une pointe de très faible rayon de courbure (de 20 à 50 nm). Un potentiel de quelques milliers de Volts appliqué à l'échantillon permet alors d'obtenir un champ électrique intense à la surface de celui-ci. La relation entre le champ électrique, E , le potentiel appliqué, V , et le rayon de courbure à l'extrémité de la pointe, R , est:

$$E = \frac{V}{\beta \cdot R} \quad (\text{II.1})$$

où β est un facteur de forme dépendant de l'angle de cône de la pointe (β est généralement compris entre 2 et 8). Compte tenu des ordres de grandeur de R (quelques nm) et de V (quelques kV), le champ obtenu est de l'ordre de quelques dizaines de Volts par nanomètre. Ce champ est suffisant pour ioniser des atomes de gaz à proximité de la pointe et/ou pour évaporer les atomes situés à la surface de l'échantillon.

II.3 La microscopie ionique

Le principe du microscope ionique est schématisé sur la figure 1. Après avoir été taillé sous la forme d'une pointe, l'échantillon est placé dans une enceinte à ultravide et est refroidi jusqu'à quelques dizaines de Kelvin. Ceci limite l'agitation thermique des atomes du réseau et favorise la résolution des images obtenues. Un gaz image est introduit sous faible pression dans l'enceinte ($\approx 5 \cdot 10^{-3}$ Pa). De l'hélium ou du néon sont généralement utilisés.

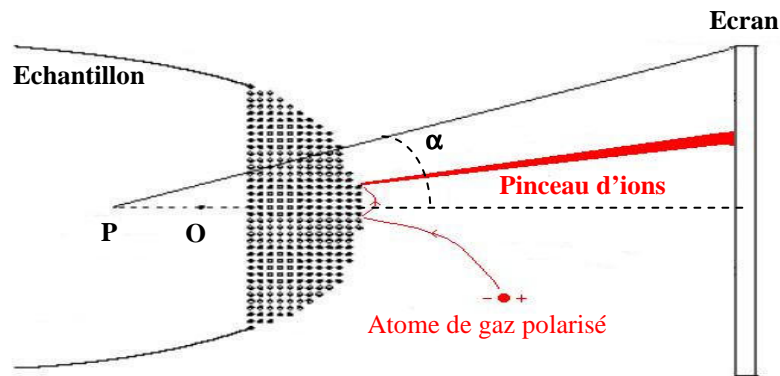


Figure 1: Schéma de principe du microscope ionique. O est le centre de l'extrémité hémisphérique de l'échantillon. P est le point de projection. α est l'angle de demi-vue du microscope ionique.

Le potentiel auquel est soumis l'échantillon engendre un champ électrique à son extrémité. Ce champ est particulièrement intense au niveau des aspérités présentes à la surface. En effet, localement, le rayon de courbure des aspérités est bien inférieur à celui de l'apex de l'échantillon. Ainsi, le champ d'évaporation des atomes de l'échantillon est d'abord atteint au niveau des aspérités. L'évaporation de ces atomes permet de lisser l'extrémité de l'échantillon et une forme d'équilibre approximativement hémisphérique est atteinte [14]. Dans le même temps, sous l'action du champ électrique, les atomes de gaz image situés à proximité de l'échantillon sont polarisés. Ils sont alors attirés vers la surface de la pointe, puis ionisés, en particulier au niveau des irrégularités de la surface. Les ions sont alors accélérés vers un écran phosphorescent situé quelques centimètres devant l'échantillon. L'impact d'un faisceau d'ions sur l'écran engendre un spot lumineux. Une image représentant les modulations de champ électrique à la surface de l'échantillon est finalement formée sur l'écran de visualisation (figure 2).

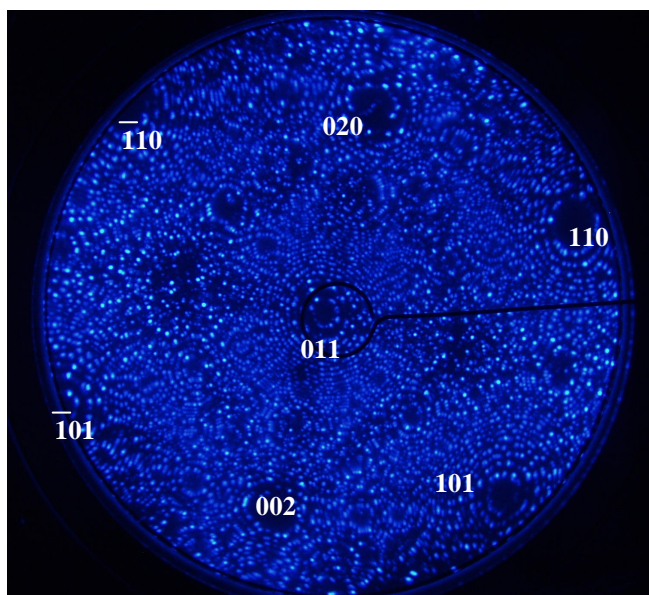


Figure 2: Image ionique d'un échantillon d'alliage FeCu0,1% pds obtenue pour une tension appliquée de 9 kV. La température de l'échantillon est de 50 K. Les principaux pôles cristallographiques sont clairement visibles.

L'image ainsi obtenue est une projection quasi-stéréographique de la surface de l'échantillon où chaque spot lumineux représente un atome. Le grandissement de l'image (G) dépend de la distance pointe-écran (L), du rayon de courbure (R) de l'apex de la pointe supposé hémisphérique et du facteur de compression (m) qui rend compte de la géométrie de la pointe. Ce dernier est défini par la relation $OP = m \times R$ où P est le point de projection (figure 1). Le facteur m peut être mesuré expérimentalement. Il est en général proche de 0,6 (rappelons que dans le cas d'une projection stéréographique, il est égal à 1).

$$G = \frac{L}{(m+1) \cdot R} \quad (\text{II.2})$$

Le grandissement obtenu est supérieur à 10^6 pour une distance pointe-écran de quelques centimètres.

L'image ionique présente deux types de contrastes. Leurs origines physiques sont détaillées dans l'annexe 1. Premièrement, il existe un contraste dit "de pôle" [15, 16]. Il est observé dans les matériaux cristallins. Ce type de contraste, clairement visible sur la figure 2, se traduit par la présence sur l'image de cercles concentriques. Ces cercles représentent l'intersection des plans cristallins avec la surface de la pointe. Chaque pôle correspond à une famille de plans caractérisés par leurs indices de Miller. Ainsi, l'indexation de l'image ionique permet de sélectionner une zone particulière pour l'analyse ultérieure en sonde atomique. Le second type de contraste est un contraste de phase [5, 13]. Lorsqu'une seconde phase, présente au sein du matériau, possède un champ d'évaporation différent de celui de la matrice environnante, elle apparaît, sur l'image ionique, plus sombre ou plus brillante, selon que son champ d'évaporation est respectivement inférieur ou supérieur à celui de la matrice. Ceci est notamment le cas des précipités de cuivre dans le fer α . En effet, le champ d'évaporation du cuivre (30 V.nm^{-1}) est inférieur à celui du fer (35 V.nm^{-1}). Il est ainsi possible de visualiser de petites particules riches en cuivre en microscopie ionique. Il est alors possible de sélectionner cette particule afin de l'analyser en sonde atomique. Cette procédure est surtout utilisée lorsque la densité numérique des phases recherchées est faible ($\leq 10^{22} \text{ m}^{-3}$).

La résolution de l'image dépend de nombreux facteurs. Il s'agit notamment de la température de l'échantillon, de l'intensité du champ électrique à la surface de la pointe ainsi que de la nature du gaz image [5]. La résolution atomique est obtenue uniquement lorsque la variation locale du champ électrique est importante. Dans un cristal, ceci ne se produit que pour les plans atomiques peu denses (de hauts indices de Miller) et sur les bords des plans atomiques denses, si les conditions suivantes sont réunies:

- Basse température

La diminution de la température permet de diminuer la vitesse tangentielle des atomes du gaz image par thermalisation avec l'échantillon. Ceci permet de réduire la taille du faisceau d'ions accélérés vers l'écran de visualisation et par conséquent la taille des spots lumineux. Généralement, les images ioniques sont réalisées à des températures inférieures à 80 K.

- Champ électrique adéquat

Pour un gaz image donné, il existe une valeur du champ électrique, appelée Best Image Field (BIF) pour laquelle la résolution de l'image est la meilleure (45 V.nm⁻¹ pour l'hélium et 34 V.nm⁻¹ pour le néon). Lors d'une analyse, il faut donc appliquer le potentiel approprié pour obtenir cette valeur du champ à l'extrémité de la pointe.

- Gaz image approprié

La taille des atomes du gaz influe sur la taille du faisceau d'ions. Classiquement, la meilleure résolution est obtenue avec de l'hélium ou du néon.

Remarque:

Lorsque les conditions d'analyse sont réunies pour atteindre une résolution optimale, il est théoriquement possible de visualiser les sites lacunaires et les amas lacunaires en microscopie ionique [17]. Ces défauts présentent un contraste sombre¹ sur l'image (dû aux atomes manquants) [18]. Toutefois plusieurs phénomènes compliquent ce type d'observation. Tout d'abord, certains atomes de la pointe peuvent s'évaporer durant l'observation de l'image, particulièrement sur les bords des terrasses atomiques, produisant ainsi l'équivalent d'une lacune à la surface de l'échantillon [19]. De plus, le contraste engendré par des solutés ou des amas de solutés de champ d'évaporation plus faible que celui de la matrice environnante est de même nature que celui dû aux lacunes et amas lacunaires. Il est donc impossible de distinguer ces deux types d'objets au sein de l'échantillon.

¹ En réalité, seuls les petits amas lacunaires présentent un contraste sombre. Dans le cas de cavités de taille plus importante, un contraste brillant est observé. Ce contraste est dû à l'augmentation locale du champ électrique aux limites de la cavité interceptée par la surface.

II.4 La Sonde Atomique

II.4.1. Principe

La sonde atomique associe les capacités d'un microscope ionique à celles d'un spectromètre de masse à temps de vol [2]. L'échantillon est placé dans une enceinte sous ultravide ($\approx 10^{-8}$ Pa) puis est refroidi à une température de quelques dizaines de Kelvin. Un potentiel électrique de quelques kiloVolts, appliqué à l'échantillon, engendre un champ électrique suffisant, à l'extrémité de la pointe, pour évaporer les atomes de l'échantillon (évaporation par effet de champ). Ceux-ci sont alors accélérés sous forme d'ions. Il est ainsi possible d'évaporer l'échantillon atome par atome, couche atomique par couche atomique. Les ions interceptant le détecteur définissent la zone d'analyse¹. Elle est considérablement plus petite que la zone visualisée en microscopie ionique.

Afin de mesurer le temps de vol de chaque ion, une fraction du potentiel électrique est appliquée sous la forme d'une impulsion. Un chronomètre se déclenche à chaque impulsion. L'arrivée d'un ion sur le détecteur provoque l'arrêt du chronomètre. La mesure du temps de vol permet d'accéder au rapport masse (m) sur charge (n), et par conséquent, à la nature chimique des ions évaporés. En effet, la quasi-totalité de l'énergie potentielle de l'ion ($n \cdot e \cdot V$, avec e la charge élémentaire et V le potentiel appliqué) est brutalement transformée en énergie cinétique. L'ion acquiert donc sa vitesse quasi-instantanément, en comparaison de la durée de son vol depuis la surface de l'échantillon jusqu'au détecteur. De la conservation de l'énergie, il vient la relation:

$$\frac{m}{n} = M = 2 \cdot e \cdot V \cdot \frac{t_v^2}{L_v^2} \quad (\text{II.3})$$

où t_v est le temps de vol mesuré et L_v est la longueur de vol (distance échantillon-détecteur).

II.4.2. Mesure de la composition chimique

Les données ainsi recueillies sont représentées sous la forme d'un spectre de masse (figure 3) indiquant le nombre d'ions détectés en fonction de leur rapport masse sur charge, exprimé en unité de masse atomique (U.M.A.).

¹ Seule une fraction des ions provenant de la zone analysée est effectivement détectée. Le détecteur possède un rendement de détection défini par le rapport du nombre d'ions arrivant sur le détecteur, sur le nombre d'ions détectés. Il dépend du type de détecteur utilisé, mais est dans tous les cas de l'ordre de 0,5. Autrement dit, environ la moitié des atomes sont effectivement détectés.

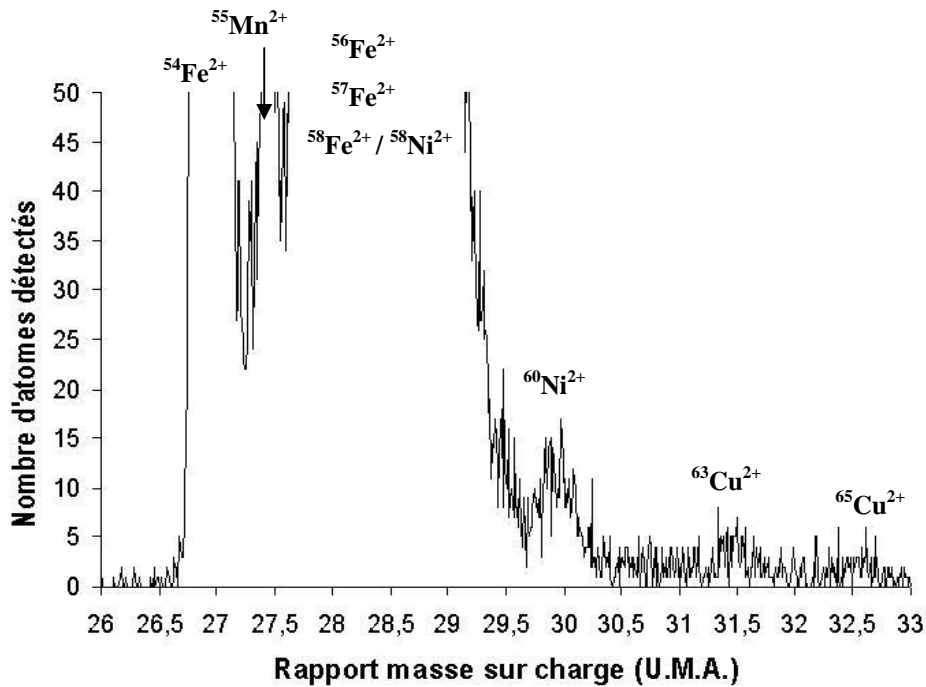


Figure 3: Spectre de masse obtenu lors de l'analyse de 100 000 atomes d'un alliage FeCuMnNiP par sonde atomique tomographique.

Le décompte du nombre d'atomes dans chaque pic permet de mesurer la concentration de chacun des éléments. L'incertitude (ΔC) sur la concentration mesurée (C) est une incertitude d'échantillonnage statistique. Elle dépend de la taille de l'échantillon, autrement dit, du nombre d'atomes collectés (N). Elle est donnée par l'expression:

$$\Delta C = 2\sigma \quad \text{où} \quad \sigma = \sqrt{\frac{C \cdot (1-C)}{N}} \quad (\text{II.4})$$

Toutefois, la précision de cette mesure dépend de nombreux facteurs qui vont maintenant être détaillés.

Une caractéristique importante d'une sonde atomique est sa résolution en masse. Elle caractérise la capacité de l'instrument à résoudre deux pics voisins sur le spectre de masse. Elle est définie par le quotient du rapport masse sur état de charge (M en U.M.A.), donnant la position du pic considéré, sur la largeur de ce pic. Comme le montre la figure 3, les pics présentent un élargissement à leur base. La résolution en masse est donc calculée à partir de la largeur du pic mesurée à 10% de sa hauteur ($\Delta M_{10\%}$) afin d'être représentative de la qualité du spectre [20].

Les phénomènes responsables de l'élargissement des pics sur le spectre de masse sont multiples (incertitude sur la mesure des temps de vol [21] et du potentiel [10], bruit de fond, ...). L'un des principaux est le déficit en énergie des ions. Nous avons vu que l'évaporation

des atomes de la pointe est provoquée par une impulsion électrique. Durant cette impulsion, la montée en potentiel abrupte est suivie d'une décroissance s'étalant sur près de 10 nanosecondes. Il existe donc une probabilité non nulle qu'un ion ne soit pas évaporé au sommet de l'impulsion. L'énergie de cet ion sera alors inférieure à celle d'un ion de même nature évaporé au sommet de l'impulsion. Son temps de vol sera alors légèrement supérieur, et donc, son rapport masse sur charge plus élevé sur le spectre de masse (équation II.3). Afin de minimiser cet effet et d'améliorer la résolution en masse, une sonde atomique peut être équipée d'un dispositif de compensation en énergie. La figure 4 représente un spectre de masse issu d'une analyse en sonde atomique compensée en énergie. L'alliage analysé est le même que celui utilisé pour réaliser la figure 3. Le nombre d'atomes collectés est également le même. Il apparaît sur la figure 4 que les pics de masse sont nettement mieux résolus. Ceci permet de déterminer la composition chimique d'un alliage avec une plus grande précision.

En effet, sur le spectre réalisé à partir d'une sonde non compensée en énergie (figure 3), certains pics se recouvrent partiellement. Le pic correspondant au manganèse, par exemple, est convolué avec les pics de Fe^{55} et Fe^{56} , ce qui entraîne une erreur non négligeable sur les mesures de composition chimique.

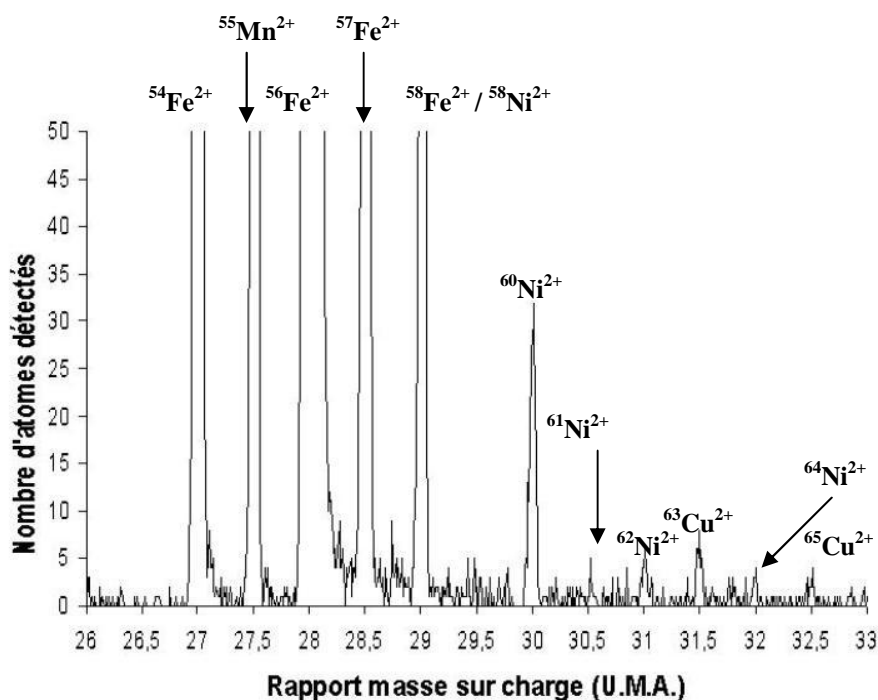


Figure 4: Spectre de masse obtenu lors de l'analyse de 100 000 atomes d'un alliage FeCuMnNiP par sonde atomique tomographique compensée en énergie.

Une seconde différence apparaît entre les spectres de masses des figures 3 et 4. Il s'agit du niveau du bruit de fond (c'est à dire les ions détectés dont le rapport masse sur charge ne se situe pas dans un pic). Ce terme regroupe, en réalité, deux phénomènes distincts:

- Le bruit de fond blanc:

L'ionisation aléatoire d'atomes gazeux provenant du vide résiduel engendre un bruit de fond constant sur l'ensemble du spectre de masse. Ce bruit de fond, peu élevé, peut être estimé et retranché lors des mesures de composition.

- Le bruit de fond corrélé:

Certains atomes de l'échantillon évaporés hors de la surface d'analyse peuvent parvenir jusqu'au détecteur après une ou plusieurs réflexions sur les parois de l'enceinte. Le temps de vol élevé de ces ions engendre un élargissement des pics vers les masses plus élevées. Les pics de masse présentent ainsi une traîne pouvant s'étendre sur plus d'une U.M.A.. Ceci complique la détection d'éléments minoritaires qui peuvent se trouver "noyés" dans la traîne. Le pic correspondant à $^{61}\text{Ni}^{2+}$ par exemple, n'apparaît pas sur le spectre de la figure 3. L'utilisation d'un dispositif de compensation en énergie permet de réduire notablement le bruit de fond corrélé, facilitant ainsi les mesures de composition chimique.

Notons que d'autres phénomènes peuvent également biaiser les mesures de composition chimique. Ce sont principalement, "le masquage isotopique", "les recouvrements isotopiques" et "l'évaporation préférentielle". Toutefois, dans le cadre de cette étude, les matériaux utilisés et des conditions d'analyses appropriées permettent de corriger les biais introduits par ces trois phénomènes. Nous n'en donnons donc, ici, qu'une brève description. A titre d'information, une description plus détaillée est fournie dans l'annexe 1.

- Le masquage isotopique:

Les temps de vols respectifs de deux ions de même rapport masse sur charge sont très proches l'un de l'autre. Si ces deux ions sont évaporés sur la même impulsion, ils peuvent atteindre le détecteur en même temps. L'arrivée simultanée de ces deux ions est alors considérée comme un évènement unique. Il en résulte une perte d'information qui peut biaiser les mesures de composition. Le masquage isotopique concerne principalement l'élément majoritaire (dans notre cas le fer). Si cet élément possède plusieurs isotopes (ce qui est le cas du fer), il est possible d'estimer le nombre d'atomes de l'isotope majoritaire "perdus" à partir des isotopes les moins abondants et des abondances naturelles de chacun d'entre eux.

- Le recouvrement isotopique:

Lorsque deux ions de natures chimiques différentes possèdent le même rapport masse sur charge, ils constituent un unique pic sur le spectre de masse. Ici encore, si ces éléments possèdent plusieurs isotopes, il est possible de déconvoluer leurs contributions respectives au pic de masse à partir des abondances naturelles.

- L'évaporation préférentielle:

Lorsque deux éléments ont des champs d'évaporation différents, celui dont le champ d'évaporation est le plus faible peut être évaporé en dehors des impulsions électriques, si les conditions d'analyses ne sont pas adaptées. Le temps de vol de cet ion ne peut donc pas être mesuré, et son arrivée sur le détecteur n'est pas comptabilisée.

Dans le cadre de cette étude, des alliages ferritiques contenant du manganèse et du nickel (entre autres) sont utilisés. Or nous avons vu que le dosage de ces éléments peu s'avérer difficile avec une SA non compensée en énergie. La première des SA utilisée au cours de ce travail est donc une SA compensée en énergie (SACE). Il s'agit d'une sonde conventionnelle (unidimensionnelle). Elle permet de mesurer précisément la composition chimique du volume analysé (un cylindre de quelques nm^2 de section sur une centaine de nm de profondeur) et d'obtenir un profil de concentration le long de la direction d'analyse (i.e. l'axe du cylindre). La résolution en profondeur est déterminée par la distance d'écrantage du champ électrique à la surface de l'échantillon. Elle est, dans le cas d'un matériau conducteur, strictement inférieure à la distance interatomique. La résolution latérale est déterminée par la surface analysée. Elle dépend donc de la surface du détecteur (S_D) et du grandissement (G donné par l'équation II.2).

La SACE est munie d'un système de compensation en énergie de type Poschenrieder [22]. Il s'agit d'un secteur électrostatique toroïdal à l'intérieur duquel les ions présentant un déficit en énergie subissent une légère accélération. Leur temps de vol se trouve ainsi diminué d'une quantité égale au retard dû à leur déficit en énergie. Grâce à ce dispositif, la SACE possède une très bonne résolution en masse, de l'ordre de 500 à 10% de la hauteur des pics [20]. De plus, ce dispositif couplé à un diaphragme à iris limitant l'ouverture du Poschenrieder à la taille de la surface d'analyse permet de réduire de manière drastique le bruit de fond. Le diaphragme permet de surcroît de contrôler la résolution latérale (quelques nm) [23]. Le Poschenrieder tend à égaliser les temps de vol. La SACE est donc particulièrement sensible au masquage isotopique. Afin de limiter cette perte d'information, elle est munie d'un quadri-

détecteur à bandes. Il est ainsi possible de détectée l'arrivée simultanée de deux ions même rapport masse sur charge sur deux bandes différentes.

La limite de détection est la plus petite concentration mesurable. Elle dépend de la résolution en masse et du bruit de fond. Dans le cas de la SACE, elle peut atteindre 10 ppm atomiques, pourvu que le nombre d'isotopes de l'élément considéré soit faible et que le nombre d'atomes collectés soit suffisamment important. Il est ainsi possible de doser des éléments présents en très faible concentration dans le matériau étudié.

II.4.3. Sonde atomique tridimensionnelle

Depuis le début des années 90, l'utilisation de détecteurs sensibles à la position des impacts des ions a permis l'apparition des SA tridimensionnelles. Avec ces instruments, il devient possible de visualiser le volume analysé (typiquement de $10 \times 10 \times 100 \text{ nm}^3$, bien supérieur au volume analysé avec la SACE) à l'échelle atomique. La procédure utilisée lors de la reconstruction est détaillée dans l'annexe 1-C [24].

Comme dans le cas d'une sonde conventionnelle, la résolution spatiale en profondeur est strictement égale à la distance réticulaire. Il est ainsi possible de visualiser les plans atomiques dont la normale est approximativement parallèle à la direction d'analyse. Un exemple est donné sur la figure 5-b. En revanche, comme le montre la figure 5-a, l'image du réseau cristallin est "brouillée" dans le plan perpendiculaire à la direction de l'analyse. La résolution latérale est en effet de quelques dixièmes de nanomètre. Ceci n'est pas dû à l'instrument, mais à la physique de l'émission par effet de champ. En effet, pour une distance pointe – détecteur de 50 cm, et pour un rayon de courbure à l'extrémité de la pointe de 50 nm, le grandissement, donnée par l'expression (II-2), est environ de $5 \cdot 10^6$. Une erreur de 1mm sur la position de l'impact d'un ion sur le détecteur correspond donc à une erreur de l'ordre de l'Angström à la surface de l'échantillon. Or les détecteurs utilisés permettent d'atteindre aisément une précision inférieure au millimètre. L'altération de la résolution latérale est due à des aberrations de trajectoire. Lors du départ d'un ion de la surface de la pointe, les atomes voisins influent sur sa trajectoire et modifient son site d'origine de quelques Angströms.

Lorsqu'une particule dont le champ d'évaporation diffère de celui de la matrice est présente au sein du matériau, les aberrations de trajectoires peuvent devenir importantes et introduire des artefacts dans la reconstruction. On parle alors d'effet de loupe. Cet effet est détaillé dans

l'annexe 1. Il est à l'origine de grandissements locaux qui modifient la morphologie et la taille de la particule et de phénomènes de recouvrement de trajectoires des ions qui peuvent biaiser les mesures de composition chimique de la particule. Ces différents points sont discutés dans la section II.4.4, concernant l'étude particulière des alliages fer cuivre.

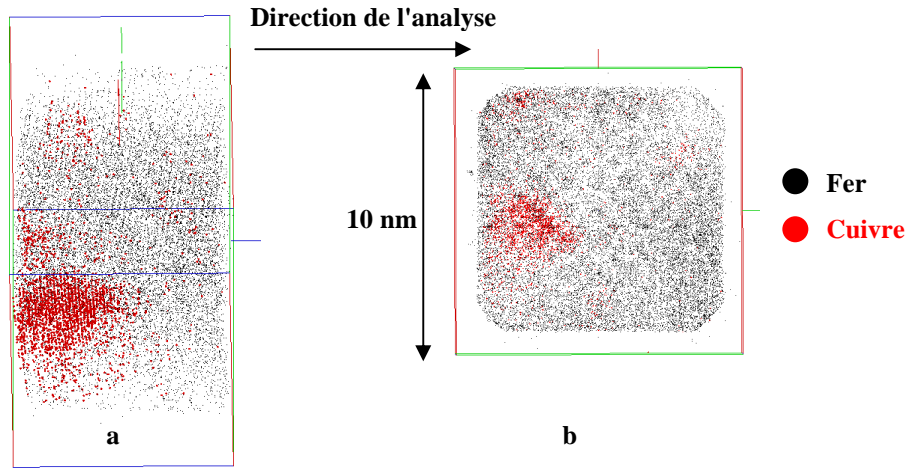


Figure 5: Reconstruction tridimensionnelle d'un petit volume d'un alliage Fe-Cu0,1% irradié aux ions calcium puis avec des protons de 1 MeV à 300°C. (a) Alors que la résolution en profondeur est suffisante pour visualiser les plans atomiques perpendiculaires au sens d'analyse, (b) l'image du réseau cristallin disparaît dans le plan perpendiculaire à la direction d'analyse.

Deux SA tridimensionnelles ont été utilisées durant cette thèse. La première d'entre elles, la sonde atomique tomographique (SAT) à été conçue au GPM au début des années 90 [9, 25]. Le détecteur est constitué d'une série de trois galettes de microcanaux (GMC) et d'un réseau de 10×10 anodes. L'arrivée d'un ion sur le détecteur génère une gerbe d'électrons amplifiée par les GMC. La gerbe d'électrons irradie ensuite le réseau d'anodes. La mesure de la répartition des charges électriques sur les différentes anodes permet de déterminer le barycentre du spot et donc les coordonnées (x,y) de l'impact sur le détecteur (figure 6).

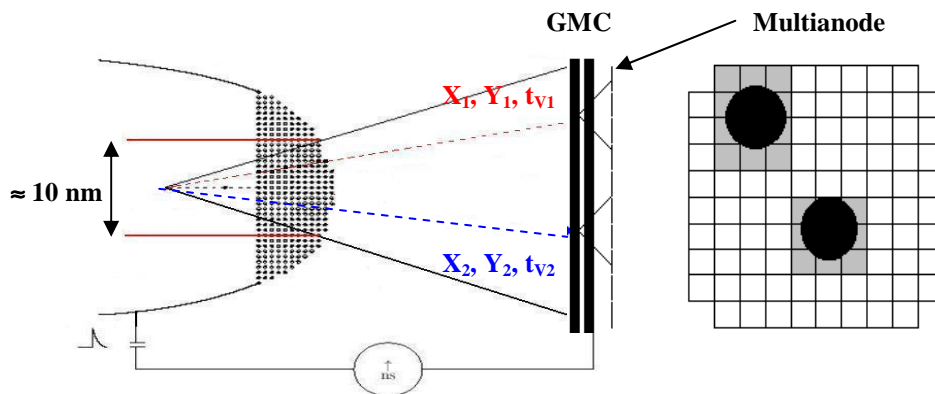


Figure 6: Schéma de principe de la sonde atomique tomographique. Le détecteur constitué de GMC et d'un damier de 10×10 anodes indépendantes permet de repérer les coordonnées de l'impact d'un ion.

Ce détecteur présente également l'avantage de pouvoir repérer plusieurs impacts simultanés, réduisant ainsi le masquage isotopique. Toutefois, lorsque deux impacts simultanés sont proches l'un de l'autre, les figures de charges engendrées par chacun des ions peuvent se recouvrir. L'arrivée des deux ions est alors comptabilisée comme un événement unique.

Cet instrument permet de visualiser la formation éventuelle d'amas de solutés sur les reconstructions tridimensionnelles. Il a donc principalement été utilisé afin de caractériser l'évolution de la microstructure des alliages sous irradiation.

Cependant, la SAT n'est pas munie d'un dispositif de compensation en énergie. Par conséquent, sa résolution en masse est relativement médiocre, inférieure à 100 à 10% de la hauteur des pics. De plus, le bruit de fond, plus élevé que dans le cas de la SACE, altère la limite de détection. Les mesures de concentrations de la matrice dans le cas d'alliages complexes (contenant du manganèse et du nickel notamment) et le dosage des éléments dont la concentration est très faible (phosphore et carbone) peuvent donc s'avérer délicats. Toutefois, le faible nombre d'atomes présents au sein des amas de solutés limite les problèmes de convolution des pics sur le spectre de masse. La composition chimique des amas peut donc être mesurée précisément. De plus, dans le cas des alliages les plus simples (FeCu et FeCuSi), les pics sont suffisamment éloignés les uns des autres pour mesurer des compositions globales avec précision.

Une nouvelle génération de SA a récemment été développée au GPM afin d'améliorer la résolution en masse des sondes tridimensionnelles. La sonde atomique tomographique compensée en énergie (SATCE) associe les avantages d'une sonde tridimensionnelle et d'une sonde compensée en énergie. Elle a donc été utilisée, à la fois pour observer l'évolution de la microstructure sous irradiation, et pour mesurer la composition chimique des matériaux étudiés.

La SATCE est munie d'un dispositif de type réflectron [10, 26]. Il s'agit d'une zone sous champ électrique homogène. La profondeur de pénétration d'un ion dans le réflectron est directement proportionnelle à son énergie. Le parcours, dans le réflectron, d'un ion présentant un déficit d'énergie est donc inférieur à celui d'un ion évaporé au sommet de l'impulsion, ce qui raccourci son temps de vol. La résolution en masse s'en trouve nettement améliorée. Elle est supérieure à 300, à 10% de la hauteur du pic.

Contrairement au Poschenrieder, le réflectron est un système stigmatique. L'utilisation d'un détecteur sensible à la position des impacts permet donc de remonter à la position des atomes à la surface de l'échantillon. Le détecteur de la SATCE a été développé au sein du GPM [27, 28]. Il est constitué de galettes de microcanaux, d'un écran phosphorescent segmenté en seize bandes et d'une caméra CCD. L'arrivée d'un ion sur les GMC crée une gerbe d'électrons focalisée sur l'écran phosphorescent. Il en résulte deux signaux sur la bande d'impact: un signal électrique utilisé pour la mesure du temps de vol et un signal lumineux. Les signaux lumineux enregistrés par la caméra CCD permettent de localiser la position des impacts sur le détecteur. Il est ainsi possible d'associer un temps de vol à la plupart des impacts.

II.4.4. Application au système Fer Cuivre

Dans le cadre de nos études, de nombreuses expériences sont effectuées afin d'observer la précipitation de particules de cuivre dans une matrice ferritique. Or nous avons vu que le champ d'évaporation du cuivre est inférieur à celui du fer. Ceci peut être à l'origine d'erreurs dans les mesures de composition chimique et d'artefacts dans les reconstructions tridimensionnelles.

En premier lieu, l'évaporation préférentielle (annexe 1) du cuivre, comme nous l'avons précisé précédemment, peut fausser les mesures de concentration de cet élément, si les conditions d'analyse choisies ne sont pas appropriées. De précédentes études ont montré que la température de l'échantillon et la fraction d'impulsion sont deux paramètres déterminants pour que le dosage du cuivre en solution solide soit quantitatif. Pareige [29] a analysé par SACE un alliage FeCu_{0,4}%pds recuit à 500°C. L'impulsion électrique était égale à 19% du potentiel continu appliqué à l'échantillon. Il montre que la totalité du cuivre en solution solide est détectée uniquement si l'échantillon est refroidi à une température inférieure ou égale à 50 K. Entre 50 et 70 K, environ 15 % du cuivre n'est pas détecté et au-delà de 70 K, la quasi-totalité du cuivre est perdue. Ainsi, toutes les analyses réalisées sur les alliages modèles contenant du cuivre ont été effectuées avec une fraction d'impulsion de l'ordre de 20% et une température inférieure ou égale à 50 K.

En second lieu, l'effet de loupe (annexe 1) peut également fausser les résultats de sonde atomique lors de l'analyse d'une particule de cuivre. Les aberrations de trajectoires qu'il engendre peuvent, en effet, modifier la morphologie et la composition des amas. Afin de vérifier dans quelle mesure les résultats de sonde atomique pouvaient être biaisés et ne pas correspondre à la véritable nature des amas au sein du matériau, un modèle développé par F.

Vurpillot [30] à été utilisé. Ce modèle est décrit dans l'annexe 2. Il permet de simuler l'évaporation par effet de champ des atomes d'un échantillon de sonde atomique, puis de calculer la trajectoire des ions jusqu'au détecteur. Les résultats simulés sont traités avec les mêmes outils que ceux utilisés lors du traitement d'une analyse réelle. A l'aide de ce modèle, nous avons simulé l'analyse de petits objets riches en cuivre préalablement définis en terme de taille, de morphologie et de composition chimique). Plusieurs configurations ont été étudiées.

La première est un amas sphérique pur en cuivre. Son diamètre est égal à environ deux nanomètres, ce qui correspond à quatorze plans (100). La figure 7 montre l'amas tel qu'il est initialement dans le matériau et la reconstruction obtenue après avoir simulé l'évaporation de l'échantillon. Il apparaît clairement que la reconstruction du précipité n'est pas sphérique.

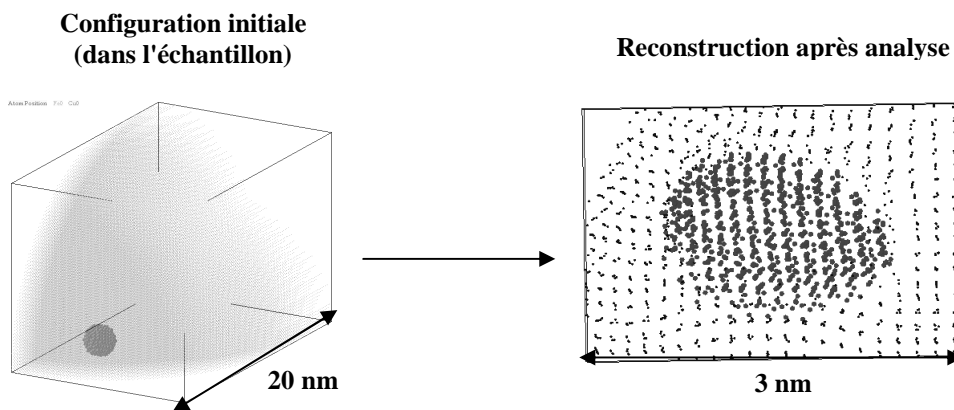


Figure 7: Simulation numérique de l'analyse en sonde atomique d'un précipité pur en cuivre. La figure de gauche représente le précipité de 2 nm de diamètre tel qu'il est initialement dans le matériau. La reconstruction obtenue après avoir simulé l'évaporation de la pointe est représentée sur la figure de droite.

Le diamètre du précipité est toujours le même le long de la direction d'analyse. On retrouve les quatorze plans atomiques dans le précipité. En revanche, ses dimensions dans le plan perpendiculaire à la direction d'analyse ont subi une légère compression. Cet effet correspond à ce qui est observé expérimentalement lors de l'analyse de précipités purs en cuivre [31]. Il est caractéristique de l'effet de loupe pour un précipité dont le champ d'évaporation est inférieur à celui de la matrice environnante. Il en résulte une augmentation locale de la densité atomique au sein de l'amas. En ce qui concerne sa composition chimique, du fer est introduit artificiellement dans le précipité. Toutefois, cet effet est très faible. La composition mesurée est en effet égale à $(98,5 \pm 1,1)\%$. Ainsi, bien qu'il existe des artefacts liés à l'évaporation par effet de champ, un précipité de cuivre pur peut être facilement identifié en sonde atomique.

Comme nous l'avons dit dans l'introduction, une majorité de fer est détectée dans les amas diffus observés dans les aciers irradiés aux neutrons. La seconde configuration étudiée avec le modèle d'évaporation est donc un précipité sphérique de 2 nm constitué de 50 % de fer et de 50% de cuivre. Comme le montre la figure 8, l'évaporation du précipité ne modifie pas sa morphologie dans le volume reconstruit. Il reste sphérique. Les mesures de densité atomique et de composition chimique (47 ± 5 % de cuivre) ne révèlent pas de différences significatives entre le précipité à l'état initial et après reconstruction.

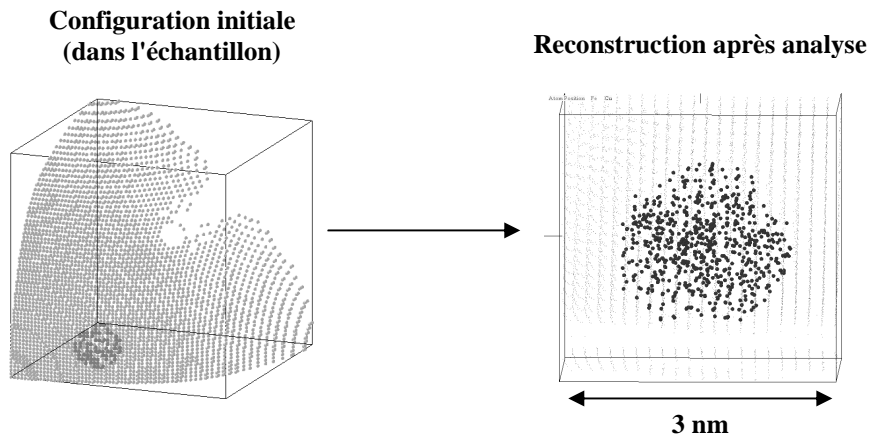


Figure 8: Simulation numérique de l'analyse en sonde atomique d'un précipité constitué de 50% de cuivre et de 50% de fer. La figure de gauche représente le précipité tel qu'il est initialement dans le matériau. La reconstruction obtenue après avoir simulé l'évaporation de la pointe est représentée sur la figure de droite.

La présence de fer dans la particule tend à diminuer les effets dus à la différence de champ d'évaporation entre le précipité et la matrice. L'effet de loupe s'en trouve donc fortement atténué et la reconstruction est fidèle à l'état initial.

Les deux premières configurations étudiées montrent que dans le cas d'un précipité de cuivre pur ou d'un mélange fer-cuivre, les biais introduits par l'évaporation par effet de champ sont peu importants et bien compris. Il est donc possible d'accéder à la nature réelle des objets observés. Cependant, différents auteurs rapportent que les amas diffus contiennent également des lacunes [32, 33]. Elles sont à l'évidence indétectables par sonde atomique. Il est possible que la trajectoire d'un atome évaporé à proximité d'une lacune soit perturbée et que la reconstruction d'un petit amas de cuivre contenant des lacunes ne soit pas fidèle à la réalité. Différentes configurations d'amas constitués de cuivre et de lacunes ont donc été étudiées.

La première d'entre elles est un précipité sphérique de 2 nm de diamètre constitué de 50% de cuivre et de 50% de lacunes réparties au hasard dans le précipité. Les résultats de la simulation sont similaires à ceux obtenus pour une particule de cuivre pur. En effet, comme le

montre la figure 9, une compression des dimensions est observée dans le plan perpendiculaire à la direction d'analyse. De plus, la densité atomique est plus élevée dans la particule que dans la matrice, et une légère quantité de fer est introduite dans le précipité (sa teneur en cuivre mesurée est de (93 ± 4) %at). Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que le champ d'évaporation moyen du précipité n'est pas ou peu affecté par la présence des lacunes. Du point de vue de l'évaporation par effet de champ, un mélange de lacunes et de cuivre serait donc équivalent à du cuivre pur. Aux vues de ces résultats, il est raisonnable de penser qu'un amas constitué de cuivre, de lacunes et de fer donnerait un résultat semblable à un amas constitué de cuivre et de fer uniquement.

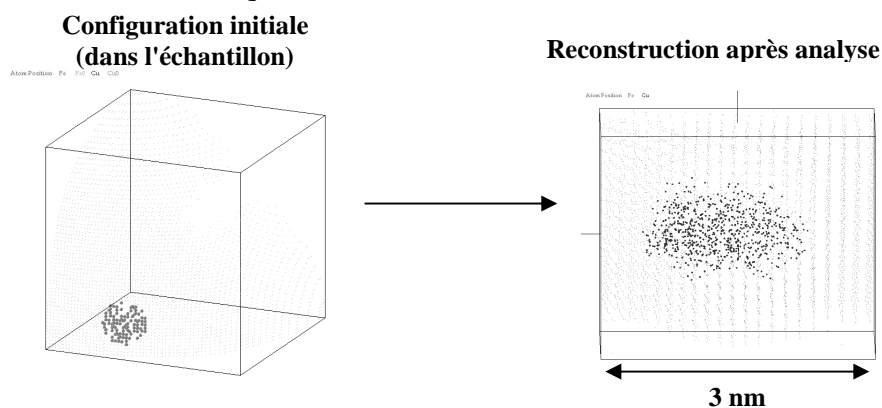


Figure 9: Simulation numérique de l'analyse en sonde atomique d'un précipité constitué de 50% de cuivre et de 50% de lacune. La figure de gauche représente le précipité tel qu'il est initialement dans le matériau. La reconstruction obtenue après avoir simulé l'évaporation de l'échantillon est représentée sur la figure de droite.

De récentes études d'annihilation de positons menées sur des alliages modèles FeCu, FeCuMn et FeCuNi irradiés aux neutrons suggèrent que les amas riches en cuivre formés sous irradiation pourraient être constitués de cuivre ségrégué à la surface de microcavités [34, 35]. Le second type d'objet constitué de cuivre et de lacunes à avoir été simulé est donc une petite cavité (≈ 2 nm de diamètre) dont l'interface est couverte d'une couche de cuivre (figure 10).

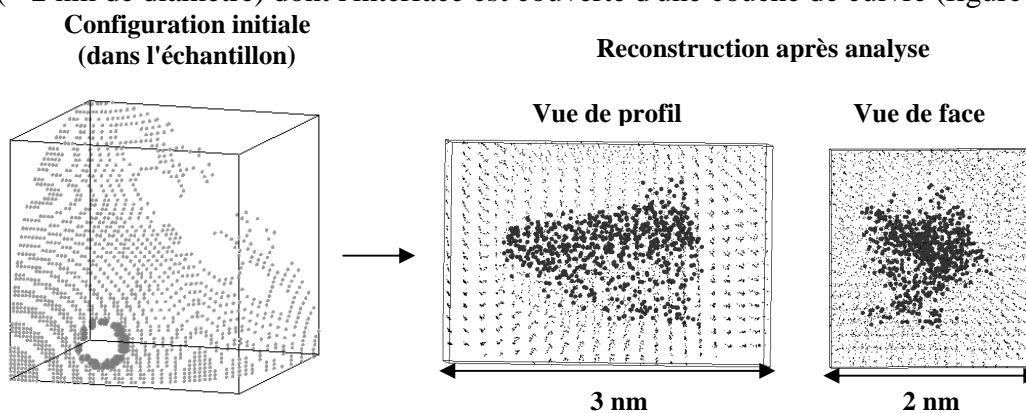


Figure 10: Simulation numérique de l'analyse en sonde atomique de la ségrégation d'atomes de cuivre sur l'interface d'une cavité. La figure de gauche représente la configuration initiale dans le matériau. La reconstruction obtenue après avoir simulé l'évaporation de l'échantillon est représentée sur la figure de droite.

Comme le montre la figure 10, la cavité n'est pas visible sur la reconstruction et une déformation importante de la particule de cuivre est observée. En effet, la coquille de cuivre ne se retrouve pas sur la reconstruction tridimensionnelle. Un amas diffus, sans forme bien définie, est observé à la place. La densité atomique et la composition chimique au sein de cet amas sont très hétérogènes. En effet, la teneur en cuivre dans l'amas varie de 30 à 90 %at selon la position où elle est mesurée.

Les déformations de la coquille de cuivre et l'introduction de fer au sein de l'objet reconstruit s'interprètent par le fait que, lorsque la cavité émerge à la surface de l'échantillon, de très fortes variations du rayon de courbure local apparaissent à l'interface cavité-matrice (où se situent les atomes de cuivre), entraînant d'importantes aberrations de trajectoires ioniques.

Un dernier type d'objet constitué de cuivre et de lacunes a finalement été étudié. C'est un amas sphérique de 2 nm de diamètre, constitué de cuivre pur. Cet amas se situe à l'interface d'une cavité sphérique de même taille (figure 11). L'objectif est ici de simuler l'évaporation d'un précipité de cuivre qui se serait formé par précipitation hétérogène sur un amas lacunaire.

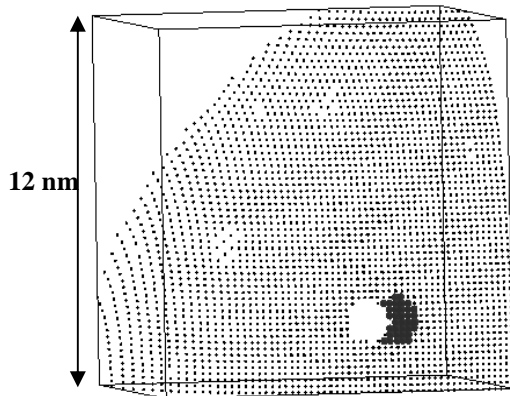


Figure 11: Précipité de cuivre formé à l'interface d'une cavité sphérique tel qu'il est à l'origine dans le matériau.

Contrairement aux autres configurations simulées précédemment, celle-ci n'est pas à symétrie sphérique. Trois orientations différentes de l'objet ont donc été étudiées. Dans la première, la cavité et le précipité sont situés à la même profondeur. Ils sont donc interceptés par la surface de l'échantillon simultanément (figure 11). Dans les deux autres, ils sont situés l'un derrière l'autre. La surface atteint donc d'abord soit le précipité seul, soit la cavité seule. Quelle que soit l'orientation, les résultats obtenus, après avoir simulé l'évaporation de l'échantillon, sont similaires. Ils sont représentés sur la figure 12, dans le cas où la cavité et le précipité se trouvent à la même profondeur.

Reconstruction après analyse

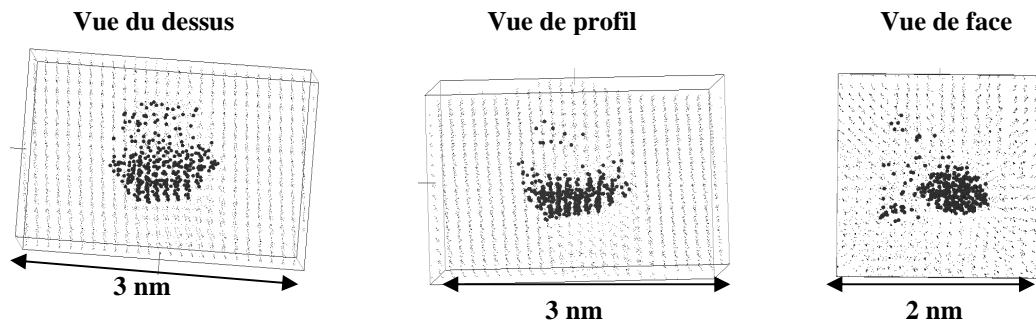


Figure 12: Reconstruction tridimensionnelle obtenue après avoir simulé l'évaporation d'un précipité de cuivre situé sur une cavité lorsque le précipité et la cavité se trouvent à la même profondeur. Le cuivre est en noir et le fer est en gris.

Comme dans le cas précédent, la cavité n'est pas visible sur la reconstruction. De plus, le précipité de cuivre n'est pas reconstruit correctement. En effet, les atomes de cuivre localisés à l'interface cavité-précipité sont rejetés à distance de la particule, donnant ainsi un aspect diffus à une partie du précipité. L'autre partie est reconstruite de la même façon qu'une particule pure en cuivre. Les plans atomiques sont visibles à l'intérieur, et la densité atomique est relativement élevée (près de quatre fois supérieure à la densité atomique normale). Comme dans le cas d'un précipité pur en cuivre, un peu de fer est introduit à l'intérieur (la teneur en cuivre mesurée est de l'ordre de 90%).

En conclusion, certains effets liés à la physique de l'évaporation par effet de champ peuvent biaiser les mesures de composition et les reconstructions tridimensionnelles des amas riches en cuivre. Dans des cas simples, comme un précipité pur en cuivre, ces effets peuvent être compris et quantifiés à l'aide d'un modèle d'évaporation par effet de champ. Il est ainsi possible de d'identifier sans ambiguïté un tel objet. En revanche certaines configurations initiales, notamment celles faisant intervenir des cavités peuvent fortement perturber l'analyse du matériau et fausser la représentation finale. Il a ainsi été montré que lorsqu'un amas diffus, constitué de cuivre et de fer, est observé par sonde atomique, il ne correspond pas forcément à l'amas tel qu'il était dans le matériau. Il est, dans ce cas, très difficile de déterminer la nature réelle de l'objet observé.

III. Matériaux étudiés et irradiations réalisées

III.1 Matériaux étudiés

Lors de ce travail, plusieurs alliages modèles ont été étudiés afin d'obtenir des informations sur le comportement et l'influence des différents solutés présents dans les amas diffus. Ces matériaux sont les suivants:

- Alliage binaire FeCu 0,1 % poids (soit 0,09% atomique)

Le premier matériau étudié est un alliage binaire à basse teneur en cuivre, comparable à celle des aciers de cuve des réacteurs à eau pressurisée (REP). Malgré sa faible concentration nominale, ce soluté se trouve en sursaturation. En effet, bien que la limite de solubilité du cuivre à 300°C reste mal connue, les différentes extrapolations [36-38] obtenues à partir de mesures expérimentales [36-39] à plus haute température, sont en accord sur le fait qu'elle est inférieure à 0,1% pds. Le but est ici de commencer par un alliage relativement simple afin de déterminer quels sont les mécanismes conduisant à la formation d'amas riches en cuivre sous irradiation. En pratique, deux alliages binaires identiques ont été utilisés.

Le premier a été élaboré au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble (CENG) par fusion de fer électrolytique et de poudre de cuivre. Il se présente sous forme de lingots de 110×40×2,7 mm³. Des bandes de matière (10×40×2,7 mm³) sont ensuite prélevées de ces lingots puis laminées à froid jusqu'à une épaisseur de 800 μm. Après laminage, des plaquettes de 20×10×0,8 mm³ sont prélevées puis nettoyées dans un bain d'eau oxygénée additionnée de 5% d'acide fluorhydrique. Les plaquettes sont finalement soumises à un traitement d'homogénéisation (2 heures à 800°C) suivi d'une trempe sous jet d'argon. La vitesse de refroidissement ainsi obtenue est d'environ 20°C par seconde entre 800°C et 400°C.

Le second alliage binaire provient du Centre d'Etude de Chimie Métallurgique (CECM) de Vitry. Les échantillons, élaborés à partir de fer de haute pureté (teneur en carbone ≤ 70 ppm atomique), sont fournis sous la forme de bâtonnets de 10×0,5×0,5 mm³. Ils ont subi un traitement d'austénitisation (30 minutes à 100°C) puis d'homogénéisation (1 heure à 850°C) suivi d'une trempe à l'air.

Des micrographies optiques réalisées sur ces alliages [36, 40] indiquent une taille de grain supérieure au millimètre dans les deux cas.

Les autres alliages modèles utilisés lors de cette étude ont été réalisés par le Laboratoire d'Elaboration et de Transformation des Matériaux (LETRAM) du Commissariat à l'Energie

Atomique (CEA) à Saclay. Ils sont réalisés par fusion à l'arc à partir de fer de haute pureté contenant environ 90 ppm atomique de carbone. Ils sont fournis sous forme de plaquettes de 2 mm d'épaisseur. Ces plaquettes sont ensuite laminées à froid jusqu'à une épaisseur finale de 300 μm . Les échantillons découpés dans ces plaquettes ont une section de $2 \times 3 \text{ cm}^2$. Ils sont nettoyés dans un bain d'eau oxygénée additionnée de 5% d'acide fluorhydrique. Afin d'obtenir une microstructure homogène, ils sont soumis à un traitement de recristallisation et d'homogénéisation durant 24 heures à 820 °C suivi d'une trempe à l'air. La vitesse de refroidissement est de l'ordre de 5 à 10 °C par seconde. Ces alliages sont:

- Alliage complexe avec cuivre (FeCuMnNiP):

Il contient 0,10% at de cuivre ainsi que des éléments qui se retrouvent habituellement dans les amas diffus de solutés (Mn, Ni, P) dans des proportions comparables à celles des aciers de cuve des REP (les compositions nominales des alliages sont données dans le tableau 1). La comparaison entre les résultats obtenus sur cet alliage et ceux obtenus sur le binaire fer-cuivre donnera des renseignements sur l'influence des autres solutés sur la formation des amas diffus.

- Alliage complexe sans cuivre (FeMnNiP):

Cet alliage contient, lui aussi, des solutés présents dans les amas diffus créés sous irradiation neutronique (Mn, Ni et P), dans les mêmes proportions que l'alliage complexe avec cuivre (ci dessus). L'unique différence entre ces deux alliages consiste en la présence ou l'absence de cuivre. Plusieurs raisons justifient l'utilisation de ce matériau. Tout d'abord, la comparaison entre les résultats obtenus sur ce dernier et ceux obtenus sur l'alliage complexe contenant du cuivre doit fournir des informations sur le rôle du cuivre dans la formation des amas de solutés sous irradiation. De plus, les éléments présents dans cet alliage sont réputés solubles dans le fer à 300°C pour les teneurs mises en jeu ici [41]. Ainsi, la présence d'amas diffus de solutés dans cet alliage, après irradiation, mettrait clairement en évidence un mécanisme de précipitation induite d'éléments solubles.

- Alliage ternaire (FeCuSi):

Cet alliage, plus riche en cuivre (0,18%at) contient du silicium, que l'on retrouve également dans les amas diffus de solutés observés dans les aciers de cuves irradiés. Les irradiations effectuées sur cet alliage fourniront des informations sur le comportement du silicium, et sur l'influence de la concentration nominale en cuivre.

Finalement, un acier industriel, le JRQ, élaboré par Kawasaki Steel Corporation est étudié. Cet acier présente un intérêt pour sa microstructure (bainite revenue) plus complexe que celle des alliages modèles. D'autre part, sa concentration nominale en impuretés (0,13%at de cuivre et 0,03% at de phosphore), légèrement plus élevée que celle des alliages modèles, est un élément de comparaison intéressant.

		FeMnNiP	FeCu	FeCuMnNiP	JRQ	FeCuSi
Mn	% pds	1,50	/	1,50	1,42	
	% at	1,525	/	1,525	1,435	
Ni	% pds	0,80	/	0,80	0,80	
	% at	0,76	/	0,76	0,79	
P	% pds	0,010	/	0,010	0,017	
	% at	0,018	/	0,018	0,030	
Si	% pds	/	/	/	0,24	0,6
	% at	/	/	/	0,47	1,19
Cu	% pds	/	0,10	0,12	0,14	0,2
	% at	/	0,089	0,105	0,12	0,18
Cr	% pds	/	/	/	0,12	/
	% at	/	/	/	0,13	/
Mo	% pds	/	/	/	0,51	/
	% at	/	/	/	0,295	/
S	% pds	/	/	/	0,004	/
	% at	/	/	/	0,007	/
C	% pds	/	/	/	0,16	/
	% at	/	/	/	0,74	/
V	% pds	/	/	/	0,002	/
	% at	/	/	/	0,002	/
Al	% pds	/	/	/	0,014	/
	% at	/	/	/	0,029	/

Tableau 1: Composition nominale des alliages étudiés. Dans la suite de ce manuscrit, tous les résultats seront donnés en pourcentage atomique. Les compositions ci-dessous sont donc données en % at, mais aussi en % pds afin de faciliter la comparaison avec d'autres études.

La plupart des matériaux étudiés ont été élaborés à partir de fer dont la teneur en carbone est supérieure à 10 ppm at. Ce choix permet une comparaison plus aisée des résultats obtenus sur les alliages modèles avec ceux des aciers industriels qui possèdent une teneur résiduelle en carbone élevée. Il est en effet connu que la diffusion des lacunes est très sensible à la présence de cet élément [42]. Au-delà de 10 ppm atomique de carbone, l'énergie de migration effective des lacunes passe de 0,6 eV (matériaux très purs) à 1,3 eV [43]. Notons que nous manquons d'informations sur la teneur en carbone de l'alliage FeCu0,1% (nous savons seulement qu'elle est inférieure ou égale à 70 ppm at dans l'alliage élaboré au CECM-Vitry).

III.2 Conditions d'irradiation

Les matériaux décrits précédemment ont été irradiés avec différentes particules incidentes. D'une part, des électrons ont été utilisés afin de s'affranchir des cascades de déplacement et de s'intéresser tout particulièrement au rôle des DP libres. En effet, ce type d'irradiation n'engendre que des paires de Frenkel lors des collisions entre atome cible et électron incident. D'autre part, des irradiations aux ions fer et aux ions hélium ont été réalisées. Elles engendrent toutes deux des cascades de déplacement et, comme nous le verrons par la suite, un grand nombre d'amas de DP.

III.2.1. Irradiations aux électrons

Les irradiations ont été réalisées dans un accélérateur de type Van de Graff de 3 MeV au CEN de Grenoble dans le cas de l'alliage binaire, et, dans un accélérateur de 2,5 MeV situé au Laboratoire des Solides Irradiés (LSI) de l'Ecole Polytechnique (Palaiseau), en ce qui concerne les autres matériaux.

La ligne d'irradiation de l'accélérateur situé au LSI est schématisée sur la figure 13.

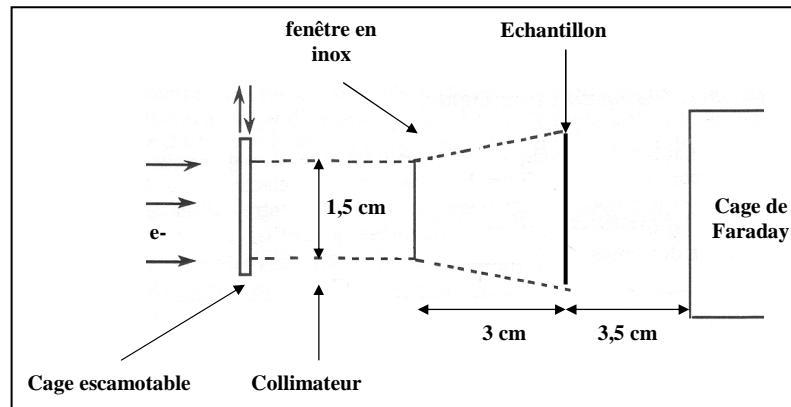


Figure 13: Schéma de principe de l'accélérateur de Van de Graff du Laboratoire des Solides Irradiés (LSI - Ecole Polytechniques - Palaiseau), avec lequel ont été réalisées la plupart des irradiations aux électrons.

Le flux et la fluence auxquels est soumis l'échantillon sont déterminés grâce à deux cages de Faraday. La première cage, située devant l'échantillon (cage escamotable), mesure l'intensité du courant, I_0 , arrivant sur l'échantillon. Le flux électronique reçu par l'échantillon, Φ_e , est égal au flux reçu par la cage escamotable ($\Phi_0 = I_0/e$ où e est la charge élémentaire) à un facteur K près ($K = 1,2$) permettant de prendre en compte l'élargissement du faisceau lors de son passage à travers la fenêtre en inox [44]. L'expression de Φ_e est donnée par la relation:

$$\Phi_e = \frac{I_0}{S_0 \cdot e \cdot K^2} \quad \text{où } S_0 \text{ est la surface de la cage escamotable balayée par le faisceau.}$$

La fluence reçue par l'échantillon ($\Phi_e \cdot t$) est déterminée grâce à la seconde cage de Faraday, située derrière l'échantillon. Cette dernière mesure le flux instantané d'électrons qu'elle reçoit (I_1) et l'intègre en fonction du temps. Une mesure de la charge électrique totale reçue en fin d'irradiation (Q_1) est ainsi obtenue. Il est alors possible d'en déduire la dose totale reçue par l'échantillon:

$$\Phi_e \cdot t = \frac{I_0}{S_0 \cdot K^2 \cdot e} \cdot \frac{Q_1}{I_1}$$

Durant l'irradiation, le chauffage de l'échantillon est uniquement dû au faisceau d'électrons. L'enceinte dans laquelle est situé l'échantillon contient une atmosphère d'hélium ($P=1,15$ Bar) qui permet les échanges thermiques. Ceci permet d'utiliser un flux électronique plus élevé que si l'enceinte était sous vide, pour une même température d'irradiation. La température de la zone irradiée est mesurée grâce à un thermocouple chromel-alumel soudé par point. De précédentes études ont montré que le gradient de température à 1 cm du centre de la zone irradiée n'excède pas 5°C [45].

Les plaquettes présentent une zone irradiée de forme circulaire, suite à l'irradiation dans l'accélérateur de Van de Graff. La dose maximum reçue par l'échantillon se situe dans un cercle d'environ 1 cm de diamètre (figure 14). C'est dans la zone où l'irradiation est maximale que sont prélevés les échantillons pour les analyses en sonde atomique.

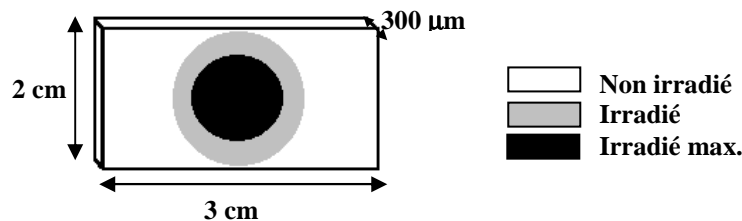


Figure 14: représentation schématique d'une plaquette irradiée aux électrons. La zone ayant reçu la dose maximum est un cercle d'environ 1 cm de diamètre. C'est au centre de cette zone que sont découpés les échantillons pour sonde atomique.

Concernant les irradiations réalisées au CEN de Grenoble, la géométrie de la zone irradiée est rectangulaire ($20 \times 6 \text{ mm}^2$). Elle correspond à celle de la fenêtre d'irradiation en appui sur la plaquette. Les irradiations sont également réalisées sous atmosphère d'hélium. Le chauffage de l'échantillon est assuré par les pertes d'énergie du faisceau d'électrons et par des résistances électriques. La température est régulée grâce à un thermocouple situé à proximité de la zone irradiée.

Les conditions dans lesquelles ont été irradiés les différents alliages (énergie des électrons incidents, température, flux et fluence) sont reportées dans le tableau 2. Hormis l'alliage FeCuSi qui a été irradié à plus basse température (220°C), les échantillons ont été irradiés entre 250 et 300°C afin de conserver une température comparable à celle du fonctionnement d'un REP. Le flux auquel ont été soumis les différents échantillons irradiés dans l'accélérateur du LSI est de l'ordre de 4.10^{17} e \cdot m $^{-2}$.s $^{-1}$. Seul l'alliage FeCu, irradié au CEN de Grenoble a été soumis à un flux plus élevé. Dans tous les cas, la fluence atteinte en fin d'irradiation est de l'ordre de 5.10^{23} e \cdot m $^{-2}$.

Alliage	Energie (MeV)	T (°C)	Flux (e \cdot m $^{-2}$.s $^{-1}$)	Fluence (e \cdot m $^{-2}$)
FeCu	3	290	$9,4.10^{17}$	5.10^{23}
FeCuMnNiP	2,5	300	$4,4.10^{17}$	$4,1.10^{23}$
	2,5	250	$4,3.10^{17}$	$4,9.10^{23}$
FeMnNiP	2,2	250	$4,3.10^{17}$	$4,9.10^{23}$
FeCuSi	2,2	220	$4,6.10^{17}$	$4,8.10^{23}$
JRQ	2,5	300	$4,4.10^{17}$	$4,1.10^{23}$

Tableau 2: Conditions d'irradiation aux électrons des différents alliages étudiés

La durée des irradiations aux électrons est relativement longue (plusieurs jours). C'est pourquoi, dans certains cas, deux échantillons sont placés simultanément dans l'accélérateur. Ils sont alors situés l'un derrière l'autre, séparés par une distance d'environ 1 cm. Des mesures de microdureté Vickers, effectuées au Laboratoire de Mécanique des Solides de l'Ecole Polytechnique, ont permis de montrer que cette procédure n'avait pas d'influence notable sur les dimensions de la zone irradiée de l'échantillon situé en arrière. Elles ont été effectuées sous une charge de 50 grammes appliquée pendant 15 secondes sur la plaquette. Pour chaque plaquette irradiée, des mesures sont effectuées tous les 0,5 mm, d'une extrémité à l'autre de la plaquette. Un "profil de dureté" est ainsi obtenu. Très simples à réaliser et non destructives, ces mesures permettent principalement de visualiser la zone irradiée, mais aussi d'estimer le durcissement (la grande dispersion des mesures ne permet pas d'obtenir une valeur précise du durcissement). Les résultats d'une telle mesure sont représentés sur la figure 15. Un plateau d'environ 1 cm, au centre, correspond à la zone ayant reçue la dose maximale. La dureté décroît ensuite jusqu'aux extrémités, non irradiées. Le durcissement est égal à la valeur moyenne de plateau moins la valeur de la microdureté mesurée aux extrémités de la plaquette.

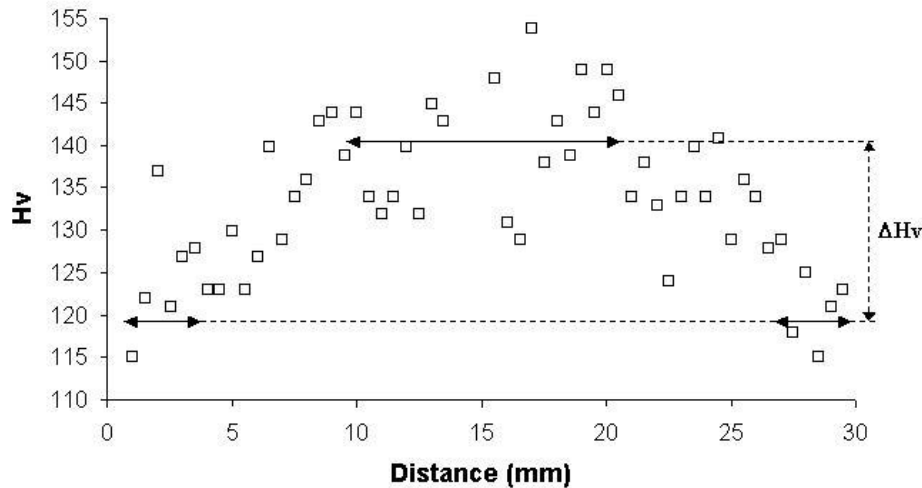


Figure 15: Profil de microdureté réalisé sur l'alliage FeCuMnNiP irradié aux électrons de 2,5 MeV à 250°C (plaquette située en avant). La zone ayant reçu la fluence maximale se situe au centre de la plaquette et mesure environ 1 cm de diamètre. Le durcissement estimé est la différence entre la dureté moyenne dans cette zone, et la dureté moyenne aux extrémités de la plaquette (environ 20 Hv dans ce cas).

La figure 16 représente le profil obtenu sur la plaquette située derrière l'alliage FeCuMnNiP (figure 15) lors de la même irradiation. Il apparaît que la zone irradiée de la plaquette située à l'arrière est de même taille (environ 1 cm) que celle de la plaquette située devant.

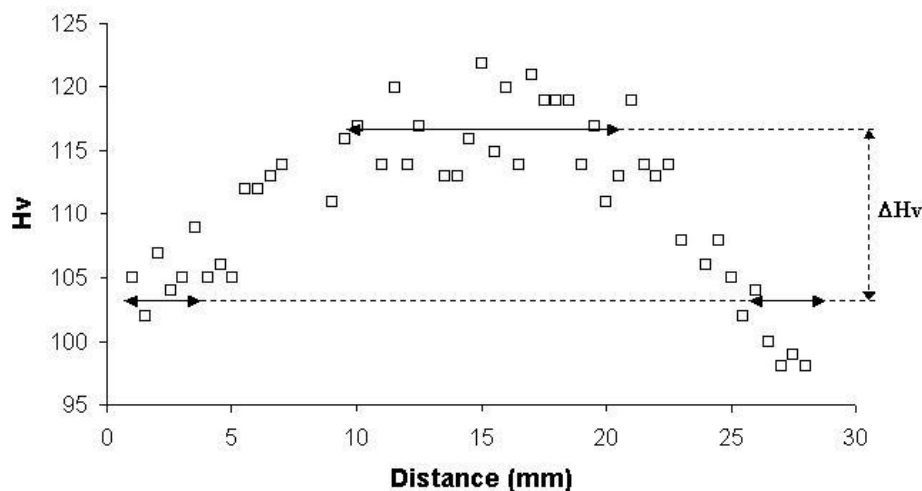


Figure 16: Profil de microdureté réalisé sur l'alliage FeMnNiP irradié avec des électrons de 2,2 MeV à 250°C (plaquette située en arrière). La taille de la zone ayant reçu la dose maximale est la même que celle mesurée sur une plaquette située en avant.

La différence entre le flux et la fluence électronique reçus par les deux plaquettes est donc minime. Ainsi nous considérerons que, seule l'énergie du faisceau d'électrons distingue une plaquette située devant et une située derrière. En effet une partie de l'énergie est déposée dans le premier échantillon. L'énergie du faisceau à la sortie de la première plaquette peut être calculée à l'aide de tables donnant les pertes d'énergie des électrons dans le fer [46]. Ainsi des

électrons de 2,5 MeV ressortent de la première plaquette (de 300 μm d'épaisseur) avec une énergie d'environ 2,2 MeV. Cette différence d'énergie n'a que peu d'influence sur la température de l'échantillon (la température d'irradiation des deux alliages, dont les profils sont représentés sur les figures 15 et 16, est de 250°C dans les deux cas).

III.2.2. Irradiations aux ions

Les alliages FeCu, FeCuMnNiP et FeMnNiP ont également été irradiés aux ions. Deux types d'ions ont été utilisés. Il s'agit d'une part d'ions Fe^+ de 150 keV et d'autre part, d'ions He^+ de 1 MeV. Les procédures expérimentales sont décrites dans les sections suivantes.

III.2.2.1. Irradiations aux ions Fe^+

Les irradiations aux ions Fe^+ sont effectuées dans l'implanteur IRMA, localisé au Centre de Spectroscopie Nucléaires et de Spectrométrie de Masse (CSNSM) à Orsay. Préalablement à l'irradiation, des calculs ont été réalisés avec le logiciel SRIM 2003 (Stopping and Range of Ions in Matter), développé par Ziegler et al [47]. Dans un premier temps, nous avons utilisé SRIM pour déterminer la profondeur de pénétration des ions fer dans le fer α en fonction de leur énergie (figure 17).

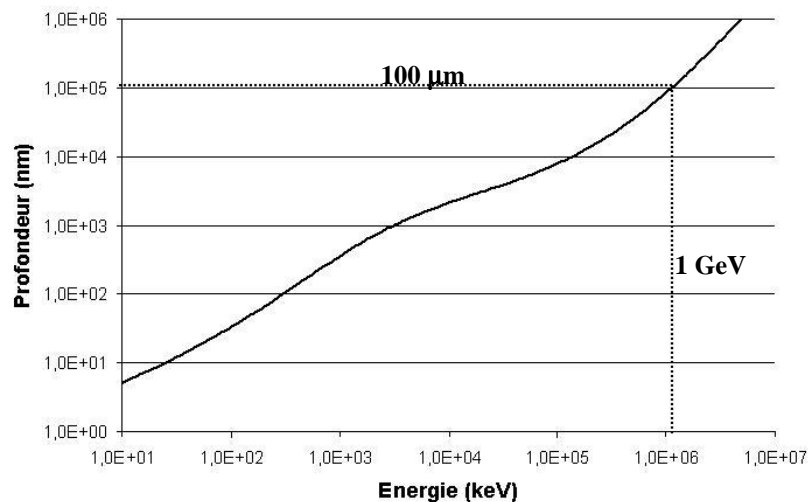


Figure 17: Profondeur moyenne traversée par des ions fer dans le fer α en fonction de leur énergie.

Il apparaît sur cette figure, que pour traverser une plaquette de quelques centaines de micromètres d'épaisseur (comme dans le cas des irradiations aux électrons), l'énergie des ions fer doit être supérieure à 1 GeV. Dans cette gamme d'énergie, les ions transfèrent quasiment

toute leur énergie au matériau par excitation électronique, et non par collisions balistiques (figure 18)

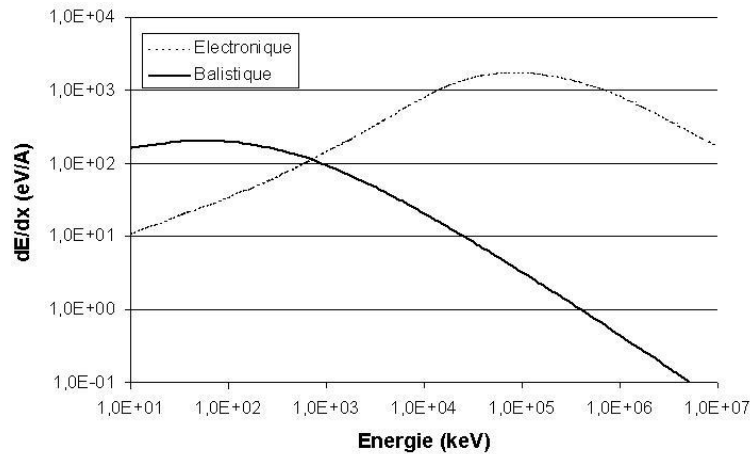


Figure 18: Répartition de l'énergie déposée (excitation électronique ou collisions balistiques) dans le fer α en fonction de l'énergie de l'ion incident.

Afin de créer un dommage d'irradiation de même nature que celui issu des collisions entre neutrons et atomes des aciers de cuve, il convient d'utiliser des ions moins énergétiques. Cependant, dans ce cas ils ne pénètrent pas suffisamment loin dans l'échantillon pour pouvoir irradier une plaquette. C'est pourquoi une procédure mise en place et testée par Pareige et al. [48] a été utilisée. Des échantillons de sonde atomique sont préalablement découpés. Rappelons que ces échantillons se présentent sous la forme de pointes de faible rayon de courbure. Ils sont alors irradiés par un faisceau d'ions perpendiculaire à l'axe de la pointe (figure 19).

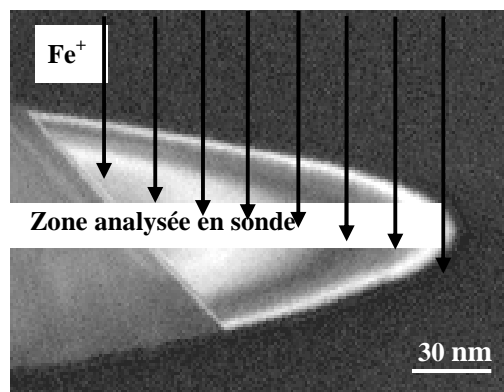


Figure 19: Pointe de sonde atomique observée en microscopie électronique en transmission. Les flèches noires schématisent les ions Fe^+ de 150 keV irradiant la pointe perpendiculairement à son axe.

Le volume qui sera ensuite analysé en sonde atomique se situe au centre de la pointe. La profondeur à laquelle se trouve ce volume correspond au rayon de courbure de l'échantillon (20 à 50 nanomètres). C'est dans cet intervalle de profondeur que doit se situer la zone où l'endommagement est maximum. A l'aide de SRIM, nous avons calculé que des ions fer de

150 keV permettaient d'obtenir un tel résultat. La figure 20 montre la profondeur moyenne traversée par des ions fer de 150 keV (a) et le dommage créé par ces ions (b).

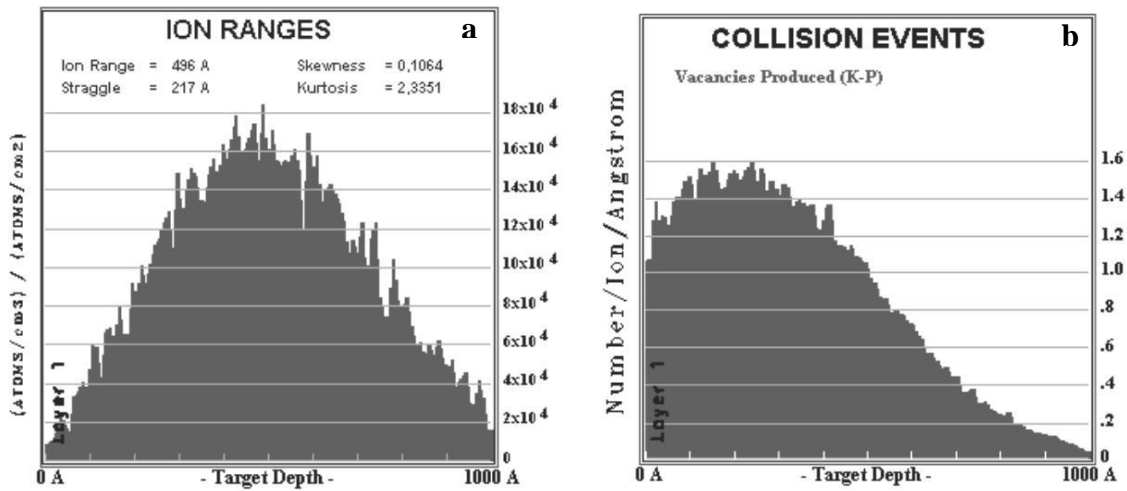


Figure 20: Résultats de l'irradiation d'une couche de fer par des ions fer de 150 keV obtenus à l'aide du programme SRIM. La figure (a) représente la distribution des ions incidents en fonction de la profondeur de la cible. La distance d'arrêt moyenne des ions est d'environ 50 nm. La figure (b) représente le nombre de lacunes créées lors des collisions ion-atome cible en fonction de la profondeur (modèle de Keachen-Pease). L'endommagement est maximal aux alentours de 20 à 30 nm.

Il apparaît que la profondeur de pénétration moyenne des ions Fe^+ de 150 keV dans le fer est environ de 50 nm. Bien que l'endommagement ne soit pas homogène dans l'ensemble de l'échantillon, il est maximal dans la zone correspondant au volume analysé en sonde atomique.

Lors de l'irradiation, les pointes sont disposées sur un porte-échantillon en cuivre conçu à cet effet (figure 21). Le porte échantillon est fixé sur un support chauffant permettant de fixer la température d'irradiation. De précédentes études [49] ont montré que la conduction thermique depuis le support chauffant vers les échantillons permettait d'obtenir la température désirée à l'extrémité des pointes (les irradiations s'effectuant sous vide, la conduction est le seul vecteur de chaleur). La température choisie pour ces irradiations est proche de celle d'un REP en fonctionnement, à savoir 300°C.

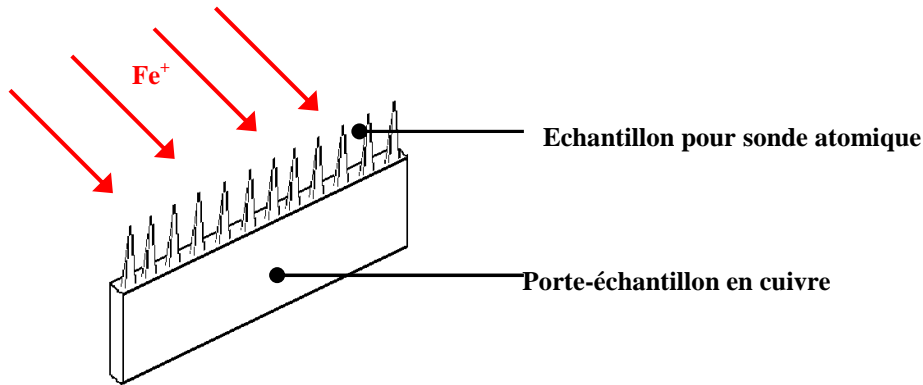


Figure 21: Schéma du porte-échantillon utilisé lors des irradiations aux ions fer. Douze échantillons peuvent être irradiés simultanément.

Un diaphragme placé devant les échantillons permet de délimiter la surface irradiée (S). La mesure de l'intensité (I) du faisceau d'ions permet alors de calculer le flux (ϕ) reçu par les échantillons:

$$\Phi = \frac{I}{n \cdot e \cdot S} \quad \text{où} \quad \begin{cases} n \text{ est l'état de charge des ions} \\ e \text{ est la charge élémentaire} \end{cases}$$

L'ensemble des irradiations a été réalisé avec le même flux, égal à 5.10^{14} ions.m⁻².s⁻¹. Cependant, différentes durées d'irradiation ont été choisies. Des irradiations de très courte durée (17 secondes) ont été réalisées afin de limiter au maximum les phénomènes de diffusion, et ainsi d'observer l'effet spécifique des cascades de déplacement. Des irradiations plus longues ont permis d'obtenir des informations sur l'effet de la fluence. L'ensemble des irradiations réalisées aux ions fer est résumé dans le tableau 3.

Alliage	Durée (s)	Fluence (ions.m ⁻²)
FeCu	17	$8,5.10^{15}$
	100	5.10^{16}
	840	$4,2.10^{17}$
	2500	$1,25.10^{18}$
FeCuMnNiP	17	$8,5.10^{15}$
	2500	$1,25.10^{18}$
FeMnNiP	2500	$1,25.10^{18}$

Tableau 3: Conditions d'irradiation aux ions Fe⁺ de 150 keV des différents alliages étudiés. Dans tous les cas, la température d'irradiation est de 300°C et le flux est égal à 5.10^{14} ions.m⁻².s⁻¹.

III.2.2.2. Irradiations aux ions He⁺

Le troisième type de particule utilisée pour irradier les échantillons est l'ion hélium d'énergie 1 MeV. Celui ci présente plusieurs avantages. Comme le montre la figure 22a, la distance d'arrêt moyenne se situe entre 1 et 2 μ m de profondeur. Ainsi en irradiant directement des échantillons de sonde atomique, d'épaisseur inférieure à 100 nanomètres, les

ions hélium traversent le matériau, créant un dommage homogène lors de leur parcours. Ceci facilite l'estimation du dommage primaire dans la zone analysée.

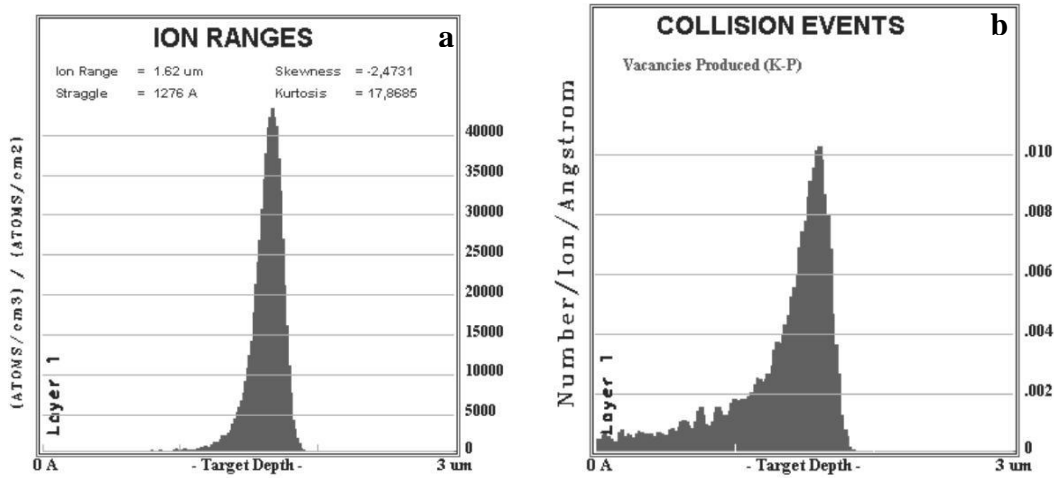


Figure 22: (a) Distribution des ions incidents en fonction de la profondeur de la cible. La distance d'arrêt moyenne des ions se situe entre 1 et 2 μm (bien supérieure à l'épaisseur d'un échantillon pour sonde atomique). (b) Nombre de lacunes créées lors des collisions ion-atome cible en fonction de la profondeur. Le maximum d'endommagement se situe aux alentours de 2 μm. (calcul effectué à l'aide de SRIM pour 10000 ions He⁺ de 1MeV).

De plus, comme nous verrons à la fin de ce chapitre, le taux de création de défauts ponctuels est comparable à celui donné par les ions fer (ce qui n'est pas le cas des électrons) tout en créant significativement moins de cascades de déplacement d'énergie élevée ($E \geq 10$ keV). La comparaison entre les irradiations aux ions He⁺ et Fe⁺ doit ainsi fournir des informations sur le rôle joué par les cascades de déplacement dans la formation des amas de solutés.

Les irradiations aux ions He⁺ ont été réalisées dans l'accélérateur de Van de Graff du CEA à Saclay. La procédure expérimentale est sensiblement la même que dans le cas des irradiations aux ions Fe⁺. La principale différence provient du diamètre du faisceau d'ions, plus petit, dans l'accélérateur du CEA. Afin d'irradier simultanément plusieurs pointes de sonde atomique, il est nécessaire d'amener leurs extrémités dans un cercle d'environ 1 cm de diamètre. Deux porte-échantillons en cuivre ont été conçus spécialement pour ces irradiations. Ils permettent d'irradier 10 échantillons à la fois (figure 23).

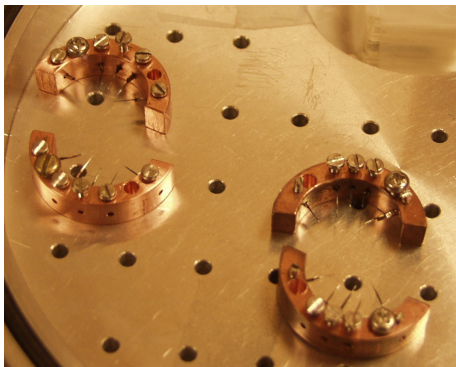


Figure 23: Porte-échantillons réalisés afin d'irradier simultanément 10 pointes de sonde atomique aux ions hélium de 1 MeV dans l'accélérateur de Van de Graff du Commissariat à l'Energie Atomique (CEA - Saclay). Ces porte-échantillons sont en cuivre afin d'assurer la conduction de thermique.

Les alliages FeCu, FeCuMnNiP et FeMnNiP ont été irradiés à 300°C, sous un flux d'environ $2,6.10^{17}$ ions.m⁻².s⁻¹ pendant 2500 secondes, soit une fluence égale à $6,5.10^{20}$ ions.m⁻².

IV. Modélisation en dynamique d'amas

Les matériaux étudiés, les conditions dans lesquelles ils ont été irradiés, ainsi que les techniques expérimentales utilisées pour caractériser l'évolution de leur microstructure sous irradiation ont été présentés dans les sections précédentes. Afin de pouvoir tester les différentes hypothèses sur les mécanismes à l'origine de la formation des amas diffus de solutés, une autre information est nécessaire. Il s'agit de l'évolution de la population de défauts ponctuels sous irradiation. Cependant, peu de techniques expérimentales permettent d'accéder simplement à cette information¹, en particulier en ce qui concerne les petits amas de DP (de l'ordre du nanomètre). C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser un modèle en dynamique d'amas afin de déterminer les concentrations en DP (monomères et amas) sous irradiation. L'utilisation d'un modèle présente un autre avantage: il est possible de prédire l'évolution de la population de DP dans des conditions d'irradiation données, et ainsi de choisir à l'avance ces conditions pour atteindre la microstructure souhaitée.

Deux modèles en dynamique d'amas développés par A. Barbu [50, 51] ont été utilisés au cours de ce travail. Après avoir rappelé les principes de la modélisation en dynamique d'amas, également appelé cinétique chimique, nous décrivons les modèles utilisés dans les paragraphes suivants.

IV.1 Principes de la dynamique d'amas

La dynamique d'amas (DA) a pour but de décrire l'agglomération d'objets mobiles (défauts ponctuels, amas de défauts ponctuels, atomes de solutés ou amas de solutés). Elle est fondée sur la théorie de la cinétique chimique. L'agglomération des objets se fait dans le cadre d'une description continue. Le milieu réel est remplacé par un milieu effectif où tous les phénomènes physiques se produisent de façon homogène dans l'espace comme dans le temps

¹ Des analyses en microscopie électronique ont été effectuées sur les alliages FeCuSi, FeCuMnNiP et FeMnNiP irradiés aux électrons. Ces analyses ont été réalisées avec le microscope électronique en transmission de 400 kV situé au Laboratoire des Solides Irradiés de l'école Polytechnique. Un disque de 3mm de diamètre a été découpé dans la zone la plus irradiée et un autre à l'extrémité de chaque plaquette à titre de comparaison. Ces deux disques ont ensuite été amincis par polissage électrolytique. Les observations, effectuées en champ clair à 2 ondes, n'ont pas permis de mettre en évidence la présence d'amas de défauts ponctuels (boucles de dislocation) après irradiation. Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce résultat. Soit les amas de DP formés sous irradiation électronique étaient trop petits pour être observables, soit leur densité numérique était trop faible.

(figure 24). Le milieu effectif est construit de façon à ce qu'en chaque point la création et l'élimination des objets non conservatifs soient identiques à la création et à la perte moyenne du milieu réel. Le système est traité comme un gaz d'amas mobiles et immobiles plongés dans le milieu effectif, constitué de solvant pur. Ces amas sont caractérisés uniquement par leur taille, n (n pouvant varier de 1 à l'infini¹), et leur nature (i.e. l'espèce chimique dont ils sont constitués), notée θ .

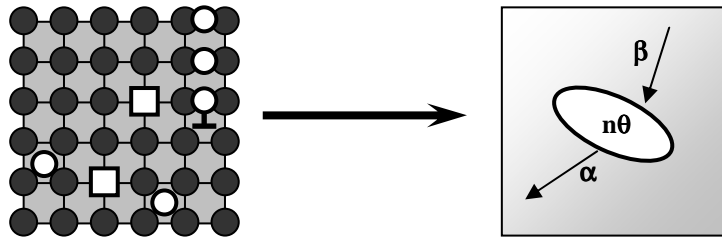


Figure 24: Schéma de principe de la modélisation en dynamique d'amas. Le milieu réel (à gauche) est remplacé par un milieu continu (à droite) dans lequel sont plongés les amas. Un amas de type θ et de taille n peut croître par absorption d'autres amas (à la fréquence β) et décroître par émission d'amas de même nature (à la fréquence α).

L'évolution en fonction du temps de la concentration d'amas $n\theta$, notée $C_{n\theta}$, est donnée par l'équation bilan générique suivante [52]:

$$\frac{dC_{n\theta}}{dt} = G_{n\theta} + \sum_{m\theta} W(m\theta \rightarrow n\theta) \cdot C_{m\theta} - \sum_{n\theta} W(n\theta \rightarrow m\theta) \cdot C_{n\theta} - L_{n\theta} \quad (\text{IV.1})$$

Les différents termes intervenant dans cette équation sont:

- Taux de production ($G_{n\theta}$)

Ce terme traduit la création des amas de taille n et de type θ . Il n'existe que dans le cas où $n\theta$ est un DP libre ou un amas de DP produit sous irradiation.

- Taux d'élimination sur les puits fixes ($L_{n\theta}$):

Comme le taux de production, ce terme ne concerne que les DP. Il traduit l'annihilation des amas de taille n et de type θ sur les puits de défauts (dislocations, joints de grains ou surfaces).

¹ En pratique, une taille maximale (n_{\max}), suffisamment grande pour que la concentration en amas de taille, n_{\max} soit négligeable, est utilisée.

- Taux de transition d'un amas de type $m\theta$ vers un amas de type $n\theta$ ($W(m\theta \rightarrow n\theta)$):

La taille des amas peut croître ou décroître par absorption ou émission d'autres amas. Ainsi, tous les amas de taille m qui absorbent ou émettent, selon que m est respectivement inférieur ou supérieur à n , un amas de taille $|n-m|$ deviennent un amas de taille n .

- Taux de transition d'un amas de type $n\theta$ vers un amas de type $m\theta$ ($W(n\theta \rightarrow m\theta)$):

Ce terme traduit le fait que la concentration en amas de taille n peut diminuer, ces amas devenant des amas de taille m par absorption ou émission d'amas de taille $|n-m|$.

Si N_θ est la taille maximum des amas de type θ considérés, on aura à résoudre un ensemble de N_θ équations différentielles couplées. En explicitant les termes $G_{n\theta}$, $L_{n\theta}$, $W(m\theta \rightarrow n\theta)$ et $W(n\theta \rightarrow m\theta)$, cette résolution est effectuée numériquement à l'aide de codes. Le premier code utilisé ici, appelé MFVIC (Mean Field Vacancies and Interstitial Clustering) [50] considère l'agglomération des défauts ponctuels dans un métal pur ou dans un alliage traité comme un métal pur, caractérisé par des paramètres effectifs. Le second appelé MFVIC+P (Mean Field Vacancies and Interstitial Clustering and Precipitation) [51] traite simultanément l'agglomération des défauts ponctuels et la précipitation homogène accélérée d'atomes de solutés sous irradiation.

Nous allons maintenant présenter succinctement ces deux modèles.

IV.2 Défauts ponctuels

IV.2.1. Equations du modèle

Deux espèces chimiques (notées θ et θ') sont à prendre en compte dans le cas des DP. Il s'agit des lacunes et des interstitiels. Afin de réécrire l'équation (IV.1), deux hypothèses sont avancées. Premièrement, nous supposons qu'un amas de type θ ne peut émettre que des monomères de même nature. Autrement dit, un amas lacunaire ne peut pas émettre d'interstitiels et réciproquement. En revanche un amas lacunaire peut absorber un interstitiel et réciproquement, ce qui réduit sa taille. Deuxièmement, seuls les monomères sont mobiles. Cette hypothèse est justifiée par de récentes expériences d'irradiations aux électrons et aux ions krypton sur des alliages modèles ferritiques [53]. Il a en effet été montré par A. Barbu, que le seul moyen de retrouver les résultats expérimentaux par le calcul, avec un unique jeu de paramètres pour les deux types d'irradiations, était de supposer que les amas de DP étaient

immobiles en dessous de 450°C et mobiles à plus haute température. Finalement, l'équation (IV.1) peut se réécrire, pour les amas de taille supérieure à deux:

$$\frac{dC_{n\theta}}{dt} = G_{n\theta} + \underbrace{\beta_{(n-1)\theta}^{10} \cdot C_{(n-1)\theta} + (\beta_{(n+1)\theta}^{10'} + \alpha_{(n+1)\theta}^{10})C_{(n+1)\theta}}_{W(m\theta \rightarrow n\theta)} - \underbrace{(\alpha_{n\theta}^{10} + \beta_{n\theta}^{10} + \beta_{n\theta}^{10'})C_{n\theta}}_{W(n\theta \rightarrow m\theta)} \quad (IV.2)$$

Cette équation est légèrement différente dans le cas des monomères et des dimères, ceci afin de prendre en compte l'association et la dissociation de deux monomères ainsi que l'élimination des monomères sur les puits de défauts et la recombinaison entre un interstitiel et une lacune. Elle s'écrit alors sous la forme:

- Monomères

$$\frac{dC_{1\theta}}{dt} = G_{1\theta} + \beta_{2\theta}^{10} C_{2\theta} + 4\alpha_{2\theta}^{10} C_{2\theta} + \sum_{n=3} (\alpha_{n\theta}^{10} C_{n\theta}) - \sum_{n=2} (\beta_{n\theta}^{10} C_{n\theta} + \beta_{n\theta}^{10'} C_{n\theta}') - 4\beta_{1\theta}^{10} C_{1\theta} - \underbrace{R_{iv} C_{1\theta} C_{1\theta}' - K_{1\theta}^d (C_{1\theta} - C_{1\theta}^{eq}) - K_{1\theta}^{sk} (C_{1\theta} - C_{1\theta}^{eq})}_{L_{n\theta}} \quad (IV.2')$$

- Dimères

$$\frac{dC_{2\theta}}{dt} = G_{2\theta} + 2\beta_{1\theta}^{10} \cdot C_{1\theta} + \beta_{3\theta}^{10'} \cdot C_{3\theta} + \alpha_{3\theta}^{10} C_{3\theta} - 2\alpha_{2\theta}^{10} C_{2\theta} - \beta_{2\theta}^{10} \cdot C_{2\theta} - \beta_{2\theta}^{10'} \cdot C_{2\theta}' \quad (IV.2'')$$

Les coefficients intervenant dans les équations (IV.2) à (IV.2'') sont:

- Taux de production de DP ($G_{n\theta}$):

Le taux de production de DP (en $m^{-3}.s^{-1}$) s'exprime en fonction du taux de production, G , exprimé en déplacements par atome par seconde ($dpa.s^{-1}$), de la proportion d'amas de type θ et de taille n créés directement au sein des cascades de déplacement, $f_{n\theta}$, et du volume atomique, V_{at} . Il est donné par la relation suivante:

$$G_{n\theta} = \frac{G \cdot f_{n\theta}}{n \cdot V_{at}} \quad (IV.3)$$

Dans le cas des irradiations aux électrons, la quasi-totalité des DP est créée sous la forme de paires de Frenckel isolées, ce qui se traduit par $f_{n\theta}$ égale à 1 pour $n=1$ et à 0 pour $n>1$. Le taux d'endommagement en $dpa.s^{-1}$ est calculé à partir des valeurs du flux électronique ϕ_e et de la section efficace de déplacement, σ_d :

$$G = \sigma_d \cdot \phi_e \quad (IV.4)$$

La section efficace de déplacement est donnée par les tables d'Oen [54]. Elle dépend de l'énergie des électrons incidents et de l'énergie nécessaire à éjecter un atome de son site suffisamment loin pour qu'il ne se recombine pas spontanément avec la lacune ainsi créée. Dans le cas d'atomes de fer α , la littérature donne une énergie de seuil de déplacement moyenne de 40 eV [55]. Pour cette énergie de seuil, les sections efficaces de déplacement sont respectivement de 60, 50 et 45 barns pour des électrons d'énergie égale à 3, 2,5 et 2,2 Me V. En revanche, ce calcul s'avère plus complexe dans le cas des irradiations aux ions. En effet, ce type d'irradiation engendre la formation de nombreuses cascades de déplacement (cf. annexe 3). Au sein d'une cascade de déplacement, un grand nombre de DP sont créés très rapidement (phase de collision). Cependant, une partie de ces DP disparaît en quelques picosecondes par recombinaison mutuelle des lacunes et des interstitiels (phase de recombinaison). A l'issue de la phase de recombinaison, les DP résiduels se trouvent sous la forme de monomères (qui peuvent s'échapper de la cascade) ou sous la forme de petits amas. Pour un matériau donné, le nombre de DP résiduels et la proportion de ceux qui se sont agglomérés dépendent de l'énergie de la cascade de déplacement et de la température. Afin d'estimer le taux de production de monomères et d'amas de DP lors des irradiations aux ions, il est nécessaire de connaître le nombre de cascades d'énergie donnée produites par unité de temps et par unité de volume, ainsi que le dommage créé par chacune d'entre elles. Ces informations ne sont pas accessibles expérimentalement. Une méthode de calcul combinant les résultats fournis par le logiciel SRIM [47] et des résultats de dynamique moléculaire [56] a donc été utilisée. Cette méthode est décrite dans l'annexe 3. Le principe est le suivant. Tout d'abord, le taux de production des cascades d'énergie donnée est estimé à l'aide de SRIM. Ensuite, les résultats de dynamique moléculaire, donnant le nombre de DP résiduels et la proportion de DP agglomérés pour chacune de ces cascades, sont pris en compte.

- Taux de recombinaison (R_{iv}):

Il est donné par l'expression suivante:

$$R_{iv} = 4\pi \cdot r_{iv} \cdot (D_i + D_v) \quad (IV.5)$$

Dans cette expression, r_{iv} est le rayon de recombinaison d'une lacune et d'un interstitiel. Il est égal à $2,5 \times a$ où a est le paramètre maille. D_v et D_i sont les coefficients de diffusion des lacunes et des autointerstitiels. Ils s'expriment de la façon suivante:

$$D_\theta = D_{\theta 0} \cdot \exp(-E_{1\theta}^m/k.T) \quad (IV.6)$$

avec $D_{\theta 0}$ le paramètre pré exponentiel, $E_{1\theta}^m$ l'énergie de migration d'un monomère de type θ , k la constante de Boltzmann et T la température en Kelvin.

- Taux d'élimination des amas de DP sur les puits fixes ($K_{1\theta}^{sk}$):

Les monomères (lacunes et autointerstitiels) peuvent s'éliminer sur les puits de défauts. Le taux d'élimination est noté $K_{1\theta}^{SK}$ où l'exposant SK désigne la nature du puits. Trois types de puits sont pris en compte dans le modèle. Il s'agit des dislocations ($K_{1\theta}^D$), des joints de grains ($K_{1\theta}^{JG}$) et des surfaces ($K_{1\theta}^S$). Toutefois, les surfaces et les joints de grain ne sont pas pris en compte simultanément dans un même calcul. Selon la taille de l'échantillon irradié, le matériau sera défini dans le calcul comme étant, soit un matériau massif, soit une lame mince. Dans le premier cas l'effet des joints de grain est prépondérant et l'effet des surfaces n'est pas pris en compte. Dans le second cas, l'élimination sur les surfaces est prépondérante, et les joints de grains ne sont pas considérés. Les différents taux d'élimination sur les puits s'expriment en fonction de la force du puits considéré, $S_{1\theta}^{SK}$ et du coefficient de diffusion des monomères, $D_{1\theta}$.

$$K_{1\theta}^{SK} = S_{1\theta}^{SK} \cdot D_{1\theta} \quad (IV.7)$$

Le calcul des forces de puits permet alors de déterminer les différents taux d'élimination [57]. Ils s'expriment de la manière suivante:

$$K_{1\theta}^D = \rho \cdot Z_{1\theta}^D \cdot D_{1\theta} \quad (IV.7')$$

$$K_{1\theta}^{JG} = (6 \cdot (S_{1\theta})^{1/2} / d) \cdot D_{1\theta} \quad (IV.7'')$$

$$K_{1\theta}^S = \frac{(S_{1\theta})^{1/2}}{d} \cdot \frac{1}{\frac{1}{\text{th}((S_{1\theta})^{1/2} \cdot d)} - \frac{1}{(S_{1\theta})^{1/2} \cdot d}} \cdot D_{1\theta} \quad (IV.7''')$$

avec:

- ρ = Densité de dislocation
- $Z_{1\theta}^D$ = Efficacité de capture des monomères de type θ par les dislocations. Ce terme permet notamment de tenir compte de l'interaction entre les autointerstitiels, et les dislocations.
- $S_{1\theta}$ = Force de tous les puits, excepté le type de puits considéré. Cette correction multi-puits permet de prendre en compte l'effet des autres puits de défaut sur un type de puits donné.
- d = Taille caractéristique de l'échantillon. Il s'agit soit du diamètre des grains lorsqu'on considère un échantillon massif, soit de l'épaisseur de la lame mince.

- Taux de capture d'un monomère par un amas $n\theta$ ($\beta_{n\theta}^{1\theta}$):

La fréquence à laquelle les monomères sont absorbés par un amas de taille n est obtenue en calculant le flux de monomères arrivant sur une sphère de rayon $r_{n\theta}^{1\theta}$ et en intégrant ce flux sur la surface de cette sphère. La grandeur $r_{n\theta}^{1\theta}$ est le rayon de capture d'un monomère par un amas $n\theta$. Il n'est pas égal au rayon de l'amas, et dépend de la taille et de la morphologie de celui ci (les amas interstitiels sont supposés être des boucles de dislocation, et les amas lacunaires peuvent être soit des boucles, soit des cavités). Le flux de monomères arrivant sur la sphère de rayon $r_{n\theta}^{1\theta}$ est calculé à partir de la solution stationnaire de l'équation de diffusion ($\delta C/\delta t = D.\Delta C = 0$, avec C la concentration locale) dans une sphère creuse de rayon intérieur, $r_{n\theta}^{1\theta}$, et de rayon extérieur, r_{ext} , tel que $r_{ext} \gg r_{n\theta}^{1\theta}$ (figure 25).

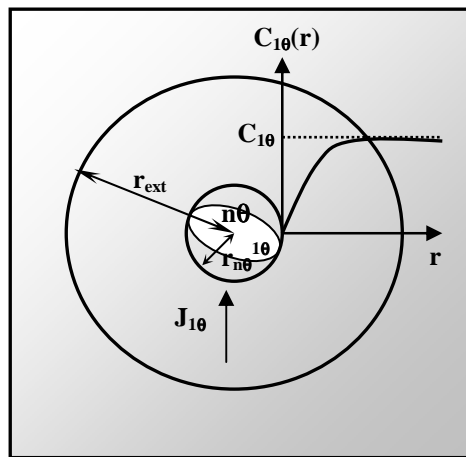


Figure 25: Schéma de principe de la méthode de calcul des coefficients d'absorption d'un monomère par un amas de DP

En posant comme conditions aux limites, $C(r_{n\theta}^{1\theta}) = 0$ et $C(r_{ext}) = C_{1\theta}$ l'expression du taux de capture est :

$$\beta_{n\theta}^{1\theta} = 4\pi \cdot r_{n\theta}^{1\theta} \cdot D_{1\theta} \cdot C_{1\theta} \quad (IV.8)$$

- Taux d'émission d'un monomère par un amas $n\theta$ ($\alpha_{n\theta}^{1\theta}$):

La fréquence d'émission d'un monomère par un amas de taille n est calculée en se plaçant à l'équilibre, c'est à dire lorsque la concentration en amas de taille donnée n'évolue plus. Dans ces conditions, pour chaque amas de taille n qui émet un monomère, il y a un amas de taille $(n-1)$ qui absorbe un monomère (figure 26).

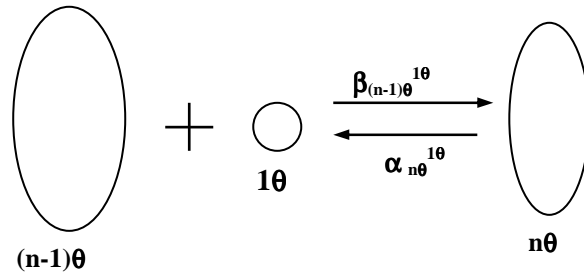


Figure 26: Schéma de principe de la méthode de calcul des coefficients d'émission d'un monomère par un amas de DP.

La relation entre le taux d'émission et le taux de capture est donc:

$$\beta_{(n-1)\theta}^{1\theta} C_{(n-1)\theta}^{eq} = \alpha_{n\theta}^{1\theta} C_{n\theta}^{eq} \text{ avec } C_{n\theta}^{eq} = (1/V_{at}) \cdot \exp(-E_{n\theta}^f/kT) \quad (IV.9)$$

où $E_{n\theta}^f$ est l'énergie de formation d'un amas de taille n . L'expression de la fréquence d'émission d'un monomère par un amas de taille n se déduit aisément de l'équation (IV.9).

$$\alpha_{n\theta}^{1\theta} = 4\pi \cdot r_{(n-1)\theta}^{1\theta} \cdot D_{1\theta} \cdot \frac{1}{V_{at}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{n\theta}^B}{kT}\right) \quad (IV.10)$$

Dans cette expression, $E_{n\theta}^B$ est l'énergie de liaison d'un DP de type θ dans un amas $n\theta$. Elle s'exprime en fonction des énergies de formation des amas ($E_{n\theta}^B = E_{1\theta}^f - (E_{n\theta}^f - E_{(n-1)\theta}^f)$). Afin de réduire le nombre de paramètres permettant de calculer $E_{n\theta}^B$, une expression ne faisant intervenir que l'énergie de liaison d'un dimère ($E_{2\theta}^B$) et l'énergie de formation d'un monomère ($E_{1\theta}^f$) est utilisée. Cette expression, fondée sur des calculs à l'échelle atomique [58], est la suivante:

$$E_{n\theta}^B = E_{1\theta}^f + \frac{E_{2\theta}^B - E_{1\theta}^f}{2^{2/3} - 1} \cdot (n^{2/3} - (n-1)^{2/3}) \quad (IV.11)$$

Les différents termes intervenant dans les équations (IV.2) à (IV.2'') ayant été explicités, un système d'équations différentielles est obtenu. Ce système est résolu numériquement à l'aide d'un algorithme de type prédicteur-correcteur [59]. Ce système comprend une équation par amas $n\theta$. Ainsi, un grand nombre d'équations doit être traité afin de prendre en compte des amas de taille importante. Afin de conserver des temps de calcul raisonnables, pour des amas constitués de plus de quelques dizaines de monomères, l'équation discrète (IV.2) est transformée en une équation continue de type Fokker-Planck décrivant l'évolution dans le temps de la densité de concentration, $C(x,t)$, où x est le nombre de monomères constituant un amas [50]. Les conditions initiales (à $t=0$) sont: $C_{1\theta} = C_{1\theta}^{eq}$ et $C_{n\theta} = 0$ pour $n > 1$.

IV.2.2. Paramètres utilisés

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, plusieurs paramètres doivent être introduits dans le modèle. Ces paramètres concernent les DP (énergie de migration, énergie de formation, ...), le matériau irradié (taille caractéristique, densité de dislocation, ...) et les conditions d'irradiations (température, taux de production de DP). Nous allons maintenant présenter les paramètres utilisés dans nos calculs.

Les paramètres concernant les DP sont ceux donnés par Hardouin-Duparc et al [50]. Ils ont été déterminés à partir d'irradiations aux électrons de 1 MeV réalisées dans un microscope électronique à haute tension situé au CEA de Saclay, et à partir de résultats donnés dans la littérature. Les valeurs des paramètres utilisés sont reportées dans le tableau 4. Pour chaque alliage, un jeu de paramètres différent est utilisé. Ainsi, la composition chimique de l'alliage et l'influence des solutés sur les DP sont prises en compte. Comme le montre le tableau 4, les paramètres d'entrée ne sont connus que pour l'alliage binaire FeCu et pour l'alliage FeCuMnNiP. Le modèle ne sera donc utilisé que dans ces deux cas.

Paramètre	FeCu	FeCuMnNiP
Energie de formation des lacunes (E_{1V}^f en eV)	1,6	1,6
Energie de migration des lacunes (E_{1V}^m en eV)	1,3	1,3
Coefficient pré-exponentiel pour la diffusion des lacunes (D_{1V}^0 en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	1	10^{-2}
Energie de liaison des bi-lacunes (E_{2V}^B en eV)	0,2	0,2
Efficacité de capture des lacunes (Z_{1V}^d)	1	1
Energie de formation des interstitiels (E_{1I}^f en eV)	4,3	4,3
Energie de migration des interstitiels (E_{1I}^m en eV)	0,3	1
Coefficient pré-exponentiel pour la diffusion des interstitiels (D_{1I}^0 en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Energie de liaison des bi-interstitiels (E_{2I}^B en eV)	1,2	0,2
Efficacité de capture des interstitiels (Z_{1I}^d)	1,2	1,2

Tableau 4: Valeurs des paramètres concernant les DP utilisées lors des calculs avec les modèles en dynamique d'amas.

En ce qui concerne les matériaux, les paramètres nécessaires sont la densité de dislocations, et la taille caractéristique (épaisseur de la lame dans le cas d'une lame mince ou diamètre des grains dans le cas d'un échantillon massif). Dans le cas des irradiations aux électrons, les échantillons se présentent sous forme de plaquettes de plusieurs centaines de micromètres d'épaisseur. Le matériau est donc considéré comme massif. Les paramètres utilisés sont reportés dans le tableau 5.

Paramètre	FeCu	FeCuMnNiP
Densité de dislocations (ρ en cm^{-2})	10^8	10^8
Taille des grains (d en cm)	10^{-1}	3.10^{-3}

Tableau 5: Valeurs des paramètres concernant les matériaux utilisés lors des calculs avec les modèles en dynamique d'amas dans le cas des irradiations aux électrons.

Lors des irradiations aux ions, les échantillons sont préalablement taillés sous forme de pointe. A l'extrémité de la pointe, le rayon est de quelques dizaines de nanomètres, très inférieur à la taille des grains. L'élimination des DP sur les surfaces est donc prépondérante. La morphologie d'une pointe n'étant pas prise en compte dans le modèle, les échantillons sont donc assimilés à des lames minces dont l'épaisseur est égale au diamètre de l'extrémité de la pointe (≤ 100 nm). Cette approximation n'a que peu d'influence sur les résultats. En effet des simulations Monte Carlo réalisées par C. Domain [60] ont permis de montrer que l'évolution de la population de DP sous irradiation était similaire dans une lame mince et dans une pointe assimilée à un cylindre dont le diamètre est égal à l'épaisseur de la lame mince (une épaisseur de 20 nm est utilisée dans les calculs). En ce qui concerne la densité de dislocations, elle reste la même que dans le cas des irradiations aux électrons.

Les derniers paramètres nécessaires à l'utilisation du modèle sont la température d'irradiation et le taux de création d'amas de DP. Lors des irradiations aux électrons, tous les DP sont créés sous forme de monomères. Le taux de création de DP est déterminé à partir des tables d'Oen [54]. Il est de l'ordre de 10^{-9} dpa.s⁻¹ pour chacune des irradiations électroniques. Les durées d'irradiation permettent d'atteindre des fluences de l'ordre 10^{-3} dpa. Les paramètres utilisés pour les irradiations aux électrons sont résumés dans le tableau 6.

Alliage	Energie (MeV)	T (°C)	Flux (dpa.s ⁻¹)	Fluence (dpa)
FeCu	3	290	$5,6.10^{-9}$	3.10^{-3}
FeCuMnNiP	2,5	300	$2,2.10^{-9}$	2.10^{-3}
	2,5	250	$2,1.10^{-9}$	$2,4.10^{-3}$
FeMnNiP	2,2	250	$1,9.10^{-9}$	$2,1.10^{-3}$
FeCuSi	2,2	220	2.10^{-9}	$1,8.10^{-3}$
JRQ	2,5	300	$2,2.10^{-9}$	2.10^{-3}

Tableau 6: Conditions d'irradiation aux électrons. Le flux et la fluence sont respectivement exprimés en dpa.s⁻¹ et en dpa, calculés à partir des tables d'Oen, pour une énergie de seuil de déplacement du fer égale à 40 eV.

En ce qui concerne les irradiations aux ions fer et hélium, la température était systématiquement de 300°C. La méthode de calcul décrite dans l'annexe 3 permet d'estimer le taux de production de cascades de déplacement et d'en déduire le taux de création de DP (en

dpa.s⁻¹) ainsi que la proportion de DP qui sont formés directement sous forme d'amas. Dans les deux cas, le taux de création de DP est de l'ordre de 10⁻⁵ dpa.s⁻¹, ce qui est nettement plus élevé que lors des irradiations aux électrons. Plus précisément, il est égal à 4,2.10⁻⁵ dpa.s⁻¹ pour les ions fer, et à 1,3. 10⁻⁵ dpa.s⁻¹ pour les ions hélium. Ces valeurs sont égales, respectivement à 30% et 50% de celles prévues par le modèle NRT¹ [61] dans des conditions d'irradiation similaires. Le taux de production calculé pour les ions hélium est plus proche du modèle NRT que celui calculé pour les ions fer car la proportion de cascades d'énergie élevée est plus importante lors de l'irradiation aux ions fer. En effet, les ions fer engendrent dix fois plus de cascades de déplacement d'énergie supérieure ou égale à 10 keV que les ions hélium (respectivement 5.10²² m⁻³.s⁻¹ et 4.10²¹ m⁻³.s⁻¹ pour les ions fer et hélium). Or le modèle NRT et la dynamique moléculaire (dont les résultats ont été utilisés dans notre estimation de G) divergent d'autant plus que l'énergie des cascades de déplacement est élevée [62, 63]. Ceci est dû au fait que les recombinaisons lacune-interstitiel ne sont pas prises en compte dans le modèle NRT. Ces recombinaisons sont d'autant plus importantes que l'énergie de la cascade de déplacement est élevée.

Les DP créés lors des irradiations aux ions ne se trouvent pas tous sous la forme de monomères. A l'issue de la phase de recombinaison des cascades de déplacement, certains peuvent être agglomérés. La figure 27 représente la proportion de DP créés directement sous formes de monomères ou sous forme d'amas durant les irradiations aux ions. Etant donné que les ions fer engendrent une proportion de cascades d'énergie supérieure à 1 keV, plus importante que les ions hélium, la fraction de DP créés directement sous forme d'amas est supérieure avec les ions fer. Par exemple, seulement 50% des lacunes sont créées sous forme de monomères lors d'une irradiation avec des ions fer, alors que cette fraction dépasse 80 % avec des ions hélium.

¹ Le modèle NRT (Norgett, Robinson et Torrens) repose sur l'hypothèse de collisions binaires. Selon ce modèle, le nombre de paires de Frenkel générées par un PKA d'énergie E est égal à:

$$K \cdot \frac{E}{2 \cdot E_d}$$

où K est un coefficient d'efficacité égal à 0,8 et E_d est l'énergie de seuil de déplacement d'un atome du réseau. Connaissant la distribution des PKA (annexe 3), le nombre de dpa NRT peut être calculé.

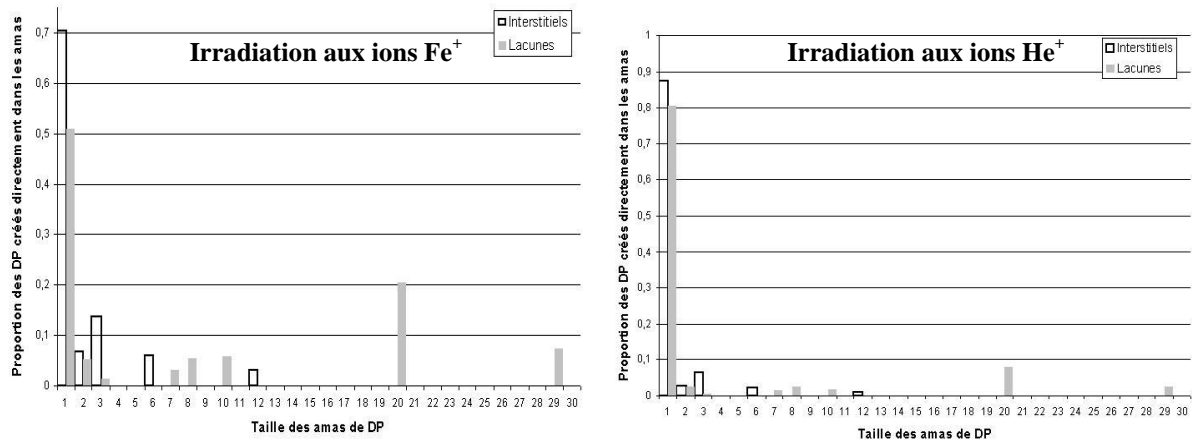


Figure 27: Fraction des DP créés directement sous forme d'amas de taille n lors des irradiations aux ions Fe⁺ de 150 keV et He⁺ de 1 MeV. Ces valeurs sont calculées à l'aide de la méthode décrite dans l'annexe 3.

L'ensemble des paramètres nécessaires à l'utilisation du modèle étant connu, ce dernier peut être utilisé pour déterminer l'évolution de la population de DP sous irradiation. Deux résultats seront particulièrement utilisés par la suite. D'une part, l'évolution de la concentration en DP libres (monomères) permettra d'estimer les coefficients de diffusion des solutés sous irradiation. D'autre part, la distribution de la densité numérique d'amas de DP en fonction de leur taille permettra d'établir une corrélation entre amas de DP et amas de solutés.

IV.3 Précipitation du cuivre

IV.3.1. Description du modèle

Le modèle présenté dans les sections précédentes a été couplé avec un modèle en dynamique d'amas traitant la précipitation du cuivre. Les précipités sont supposés sphériques et purs en cuivre. En considérant que seuls les monomères sont mobiles, l'équation régissant l'évolution dans le temps de la concentration d'un précipité constitué de n atomes ($n \geq 2$) est :

$$\frac{dC_n}{dt} = \beta_{(n-1)} \cdot C_{(n-1)} + \alpha_{(n+1)} \cdot C_{(n+1)} - (\alpha_n + \beta_n)C_n \quad (IV.12)$$

où β_n et α_n sont les fréquences d'absorption et d'émission d'un monomère par un précipité de taille n, et C_n est la concentration en amas de taille n.

Dans le cas des monomères, cette équation est légèrement différente, car elle prend en compte la réaction "2 monomères \leftrightarrow 1 dimère" ainsi que l'ensemble des échanges effectués avec les amas de taille supérieure.

$$\frac{dC_1}{dt} = \sum_{n=2}^{\infty} \alpha_n \cdot C_n - \sum_{n=2}^{\infty} \beta_n \cdot C_n - 2\beta_1 \cdot C_1 + \alpha_2 \cdot C_2 \quad (IV.12')$$

Un raisonnement similaire à celui présenté dans la section IV.2.1 permet de déterminer l'expression de la fréquence d'absorption d'un monomère par un précipité. Elle est proportionnelle au rayon du précipité, R_n , au coefficient de diffusion du cuivre, D_{Cu} , et à la concentration en monomères C_1 . Elle est donnée par:

$$\beta_n = 4\pi \cdot R_n \cdot D_{Cu} \cdot C_1 \quad (IV.13)$$

La fréquence d'émission, comme dans le cas des DP, est calculée à l'équilibre thermodynamique. Dans ces conditions, les échanges de monomères se compensent statistiquement, et α_n s'exprime en fonction de la fréquence d'absorption et des concentrations d'équilibre des amas:

$$\alpha_n = \beta_{(n-1)}^{eq} \cdot \frac{C_{(n-1)}^{eq}}{C_n^{eq}} \quad \text{avec} \quad C_n^{eq} \propto \exp\left(-\frac{\Delta G(n)}{k \cdot T}\right) \quad (IV.14)$$

où $\Delta G(n)$ est l'enthalpie libre associée à la formation d'un précipité contenant n atomes. L'expression de $\Delta G(n)$ est donnée par la théorie classique de la germination. En introduisant cette expression dans l'équation (IV.14), il vient finalement pour α_n :

$$\alpha_n = 4\pi \cdot R_{(n-1)} \cdot C_e \cdot D_{Cu} \cdot \exp\left(\frac{(36 \cdot \pi \cdot V_{at}^2)^{1/3} \cdot \sigma \cdot (n^{2/3} - (n-1)^{2/3})}{kT}\right) \quad (IV.15)$$

où C_e est la limite de solubilité du cuivre et σ est l'énergie d'interface des précipités.

Le couplage entre le modèle de précipitation du cuivre et celui donnant l'évolution de DP sous irradiation est réalisé par l'intermédiaire du coefficient de diffusion du cuivre. En effet, afin de prendre en compte la diffusion accélérée du cuivre, le coefficient de diffusion utilisé dans les équations (IV.13) et (IV.15) est le coefficient de diffusion sous irradiation. En supposant un mécanisme de diffusion lacunaire, il est égal à:

$$D_{Cu}^* = D_{Cu}^T \cdot \frac{C_V^*}{C_V^T} \quad \text{avec} \quad D_{Cu}^T = D_{Cu0} \cdot \exp\left(-\frac{Q}{k \cdot T}\right) \quad (IV.16)$$

où D_{Cu}^T est le coefficient de diffusion "classique", C_V^T est la concentration en lacunes à l'équilibre thermodynamique, et C_V^* est la concentration de lacunes sous irradiation, calculée à l'aide du modèle. Cette expression ne tient pas compte d'un éventuel mécanisme de diffusion du cuivre par l'intermédiaire des auto-interstitiels. Cependant, nous verrons par la suite, que la diffusion du cuivre via les auto-interstitiels peut être négligée.

Ainsi, les seuls paramètres nécessaires pour utiliser le modèle de précipitation sont, le coefficient de diffusion, la limite de solubilité et l'énergie d'interface. Les valeurs de ces paramètres, utilisées dans nos calculs sont présentées dans la section suivante.

IV.3.2. Paramètres utilisés

Il n'existe pas de mesures expérimentales de la limite de solubilité du cuivre dans le fer pour les températures auxquelles sont réalisées nos irradiations ($T \leq 300^\circ\text{C}$). Aussi, une loi de variation est-elle utilisée afin d'extrapoler la limite de solubilité à ces températures. Dans le cadre d'une solution quasi-régulière, la loi de variation est de la forme:

$$C_{eq} = \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Omega}{k \cdot T}\right) \quad (\text{IV.17})$$

ΔS est un terme d'entropie non configurationnelle et Ω est l'énergie d'ordre du système.

Les valeurs de ΔS et de Ω sont déterminées à partir de mesures de limite de solubilité expérimentales réalisées à plus haute température (figure 28). Plusieurs couples de valeurs (ΔS , Ω) donnent une loi de variation de la limite de solubilité en bon accord avec les résultats expérimentaux. Citons par exemple Miller et al [37], Christien et al [51] ou bien encore Miloudi [36]. Les valeurs du couple ($\Delta S/k$; Ω/k) proposées par ces auteurs sont respectivement: (1,2; 6498 K), (0,866, 6255 K) et (0,056; 5560 K). Ces trois jeux de paramètres donnent des extrapolations de la limite de solubilité du cuivre à 300°C très proches les unes des autres. Les valeurs obtenues sont respectivement égales à $4 \cdot 10^{-3}$; $4,3 \cdot 10^{-3}$ et $6,4 \cdot 10^{-3}$ %at. C'est cette dernière valeur qui a été utilisée dans nos calculs. La loi de variation correspondante est reportée sur la figure 28. Elle a été déterminée à partir de mesures expérimentales obtenues sur un alliage Fe-Cu_{0,2%} entre 450 et 575°C [36].

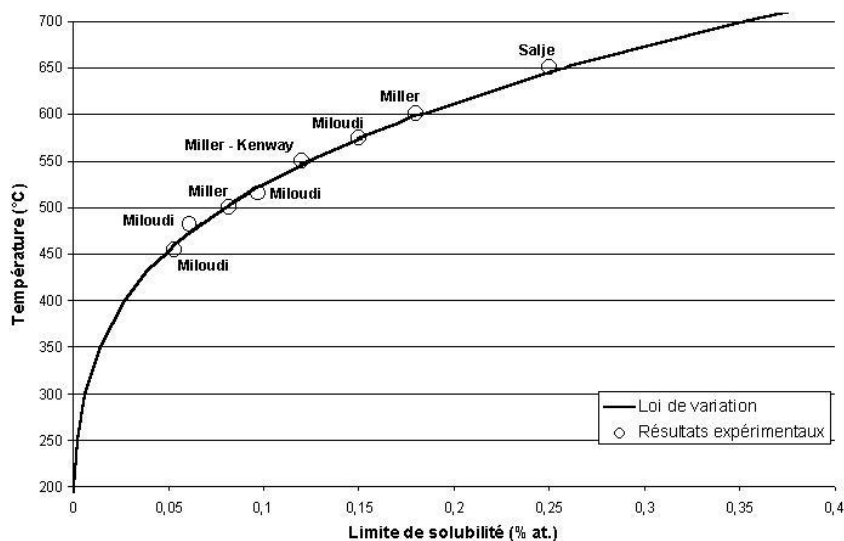


Figure 28: Comparaison entre la loi de variation de la limite de solubilité utilisée dans le modèle [36], et les mesures expérimentales. Ces mesures ont été réalisées par Miller [37], Miloudi [36], Kenway [39] et Salje [38].

L'énergie d'interface, σ , dépend des mêmes paramètres que la limite de solubilité. En effet, dans le cadre du modèle de la solution solide quasi-régulière, le formalisme développé par Cahn et Hilliard [64] aboutit à l'expression:

$$\sigma = \frac{0,54}{a} \cdot (\Omega - T \cdot (\Delta S + 2k)) \quad (\text{IV.18})$$

où a est le paramètre de maille du fer α .

Le dernier paramètre nécessaire à l'utilisation du modèle est le coefficient de diffusion du cuivre. Ce paramètre a été déterminé par Christien et Barbu afin d'ajuster les résultats fournis par le modèle avec différents résultats expérimentaux concernant la précipitation du cuivre dans des alliages FeCu et FeCuNi recuit entre 400 et 500°C [51]. Le coefficient de diffusion finalement retenu est égal à:

$$D_{\text{Cu}}^T (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}) = 0,63 \exp\left(-\frac{2,29(\text{eV})}{k \cdot T}\right)$$

Cette expression donne, à 300°C, une valeur $5 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Comme nous l'avons vu, le code MFVIC+P permet de traiter la précipitation accélérée homogène du cuivre sous irradiation. Il a été validé à partir de résultats expérimentaux obtenus dans des alliages fer cuivre fortement sursaturés ($C_{\text{Cu}} \approx 1\%$) irradiés aux électrons et aux neutrons [51]. Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé ce code afin d'obtenir des informations sur la précipitation homogène du cuivre sous irradiation, dans le cas de l'alliage binaire (Fe-Cu0,1%pds).

V. Conclusion du chapitre 1

Comme il a été dit précédemment, l'objectif de cette étude est d'obtenir des informations sur les mécanismes à l'origine de la formation des amas diffus sous irradiation, ainsi que sur le rôle joué par les différents solutés présents au sein de ces amas (Cu, Mn, Ni, P et Si). Au cours de ce premier chapitre, les moyens mis en oeuvre pour atteindre cet objectif ont été présentés.

Les matériaux étudiés ont été décrits. Ces matériaux sont complémentaires et de complexité croissante: de l'alliage modèle binaire (FeCu), à l'acier commercial (JRQ).

Afin de déterminer les mécanismes mis en jeu, les alliages sont irradiés dans des conditions contrôlées permettant de tester différentes hypothèses. D'une part, les irradiations aux électrons permettent de s'affranchir des cascades de déplacement et ainsi de mettre en

évidence le rôle de la diffusion accélérée. D'autre part, les irradiations aux ions engendrent un grand nombre de cascades de déplacement et, comme nous le verrons, la formation d'une densité numérique élevée d'amas de DP. Il est donc possible de tester deux autres hypothèses avancées dans l'introduction: la formation des amas de solutés au sein des cascades de déplacement, et la précipitation hétérogène des solutés sur de petits amas de DP.

Afin de caractériser l'évolution des matériaux sous irradiation, la combinaison d'outils expérimentaux et théoriques est incontournable. Du point de vue expérimental, la sonde atomique permet d'accéder à la distribution spatiale des solutés dans la matière, à l'échelle de l'atome. Cependant les limites de cette technique ne permettent pas l'observation directe des DP. C'est pourquoi un modèle en dynamique d'amas est également utilisé. Il fournit de nombreuses informations sur l'évolution de la population de DP sous irradiation. Ainsi, la confrontation entre expérience et modélisation nous permettra d'interpréter nos résultats et d'établir des corrélations entre DP et solutés. De plus, le modèle traite la précipitation accélérée homogène du cuivre, apportant ainsi des informations et des comparaisons supplémentaires lors de l'interprétation des résultats.

L'ensemble des moyens décrits dans ce chapitre, a dans un premier temps été utilisé pour décrire et comprendre l'évolution sous irradiation de l'alliage binaire Fe-Cu0,1% pds. Les résultats sont présentés dans le chapitre suivant.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 1

- [1] E.W. Müller, Z. Physik., **31**, 136 (1951)
- [2] E.W. Müller, J.A. Panitz et S.B. Mclane, Rev. Sci. Instrum., **39**, 83 (1968)
- [3] D. Blavette et A. Menand, Annales de Chimie, **11**, 132 (1986)
- [4] D. Blavette et A. Menand, Techniques de l'Ingénieur, **7**, 900 (1995)
- [5] M.K. Miller, A. Cerezo, M.G. Hetherington and G. D. W. Smith, "Atom Probe Field Ion Microscopy", Clarendon Press, Oxford (1996)
- [6] T. Tsong, "Atom Probe Field Ion Microscopy Field Emission and Surfaces and Interfaces at atomic resolution", Cambridge University Press (1990)
- [7] E.W. Muller et S.V. Krishnaswamy, Rev. Sci. Instrum., **45**, 1049 (1968)
- [8] A. Cerezo, T.J. Godfrey et G.D.W. Smith, Rev. Sci. Instrum., **59**, 862 (1988)
- [9] D. Blavette, J.M. Sarrau, B. Deconihout et A. Menand, Nature **363**, 432 (1993)
- [10] E. Bémont, Thèse de doctorat, Université de Rouen (2003)
- [11] M. G. Ingham et R. Gomer, J. Chem. Phys., **22**, 1279 (1954)
- [12] E.W. Müller et K. Bahadur, Phys. Rev., **102**, 624 (1956)
- [13] M.K. Miller, "Atom probe tomography – Analysis at the atomic level", Kluwer Academy/Plenum publishers (2000)
- [14] F. Vurpillot, A. Bostel et D. Blavette, Journ. Microsc, **196**, 332 (2000)
- [15] A. J. M. Moore, J. Phys. Chem. Sol., **23**, 907 (1962)
- [16] M. Dreschler et P. Wolf, Proc. 4th Int. Conf. Electron. Microscopy, Berlin (1958)
- [17] D.N. Seidman, Surf. Sci., **70**, 532 (1978)
- [18] S.S. Brenner et D.N. Seidman, Radiat. Effs, **24**, 73 (1975)
- [19] T.E. Schmid et R. W. Balluffi, Surf. Sci., **28**, 32 (1971)
- [20] B. Deconihout, Thèse de Doctorat, Université de Rouen (1993)
- [21] D. Blavette, Thèse d'état, Université de Rouen (1986)
- [22] G.H. Oetjen et P. Poschenrieder, Report IPP 9/15, Max Plank Institut für Plasma Physik Garching bei München (1974)
- [23] F. Danoix, M. Bouet, P. Pareige et A. Menand, Appl. Surf. Sci., **67**, 451 (1993)
- [24] P. Bas-Chambreland, Thèse de doctorat, Université de Rouen (1997)

- [25] A. Bostel, D. Blavette, A. Menand et J.M. Sarrau, Journ. Phys (Paris) **50**, C8, 501 (1989)
- [26] E. Bémont, A. Bostel, M. Bouet, G. Da Costa, S. Chambrelaud, B. Deconihout et K. Hono, Ultramicroscopy, **95**, 231-234 (2003)
- [27] B. Deconihout, L. Renaud, G. Da Costa, M. Bouet, A. Bostel et D. Blavette, Ultramicroscopy, **73**, 253-260 (1998)
- [28] L. Renaud, Thèse de doctorat, Université de Rouen (2001)
- [29] P. Pareige, Thèse de doctorat, Université de Rouen (1994)
- [30] F. Vurpillot, Thèse de doctorat, Université de Rouen (2001)
- [31] D. Blavette, F. Vurpillot, P. Pareige et A. Menand, Ultramicroscopy, **89**, 145-153 (2001)
- [32] M. Akamatsu-Jousset, Thèse de doctorat, Université d'Orsay (1994)
- [33] O. Khrushcheva, E.E Zhurkin, L. Malerba, C.S. Becquart, C. Domain et M. Hou, Nucl. Inst. and Meth. Phys., **B 202**, 68-75 (2003)
- [34] M. Hasegawa, Y. Nagai et Z. Tang, Communication orale, IGRDM 11, San Diego (2003)
- [35] M. Hasegawa, Y. Nagai, T. Toyama, K. Takadata, Z. Tang, K. Inoue et H. Ohkubo, Communication orale, IGRDM 11, San Diego (2003)
- [36] S. Miloudi, Thèse de doctorat, Université de Paris XI Orsay (1997)
- [37] M.K. Miller, K.F. Russel, P. Pareige, M.J. Starink et R.C. Thomson, Mater. Sci. Eng., **A520**, 49-54(1998)
- [38] G. Salje et M. Feller-Kniepmeir, J. Appl. Phys., **48**, 1833 (1977)
- [39] A.J. Kenway-Jackson, J. Mace, R.N. Thomas et W.J. Phythian, Rapport AEA-RS 4411 (1993)
- [40] R. Krummeich, "Dommage d'irradiation dans les aciers ferritiques: Etude à la sonde atomique des alliages modèles irradiés aux ions", Rapport final EDF/ERT-GPM-CNRS (2003)
- [41] Binary Alloy Phase Diagram, American Society for Metals (1986)
- [42] P. Moser, C. Corbel, P. Lucasson, P. Hautajarvi, Mater. Sci. Forum, **15-18**, 925 (1987)
- [43] M.H. Mathon, Thèse de doctorat, CEA Saclay, (1995)
- [44] G. Soum, H. Ahmed, F. Arnal et P. verdier, J. Microsc. Spectrosc. Electron., **11**, 313 (1986)
- [45] T.N. Lê, Thèse de doctorat, Ecole Polytechniques Palaiseau (1992)
- [46] L. Pages, E. Bertel, H. Joffre et L. Sklavenitis, Rapport CEA-R-3942 (1970)

- [47] J. F. Ziegler, J. P. Biersack et U. Littmark, Pergamon Press, New York (1985)
- [48] P. Pareige, F. Pérocheau, P. Auger, S. Jumel et H. Bernas, NIM B, **178**, 233-236 (2001)
- [49] P. Pareige, communication privée
- [50] A. Hardouin Duparc, C. Moingeon, N. Smetniansky-de-Grande et A. Barbu, Journ. Nucl. Mater., **302**, 143-155 (2002)
- [51] F. Christien et A. Barbu, Journ. Nucl. Mater., **324**, 90-96 (2004)
- [52] L.K. Mansur, J. Nucl. Mat., **216**, 97-123 (1994)
- [53] A. Barbu, Communication orale, IGRDM 11, San Diego (2003)
- [54] O. S. Oen, "Cross section for atomic displacements in solids by fast electrons", Oak Ridge (1973)
- [55] ASTM E521, Standard Practice for Neutron Radiation Damage Simulation by Charged-Particle Irradiation, Annual book of ASTM Standards, Vol. 12.02, American Society of Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
- [56] C. Domain, J. Ruste et C.S. Becquart, "Etude par simulation numérique du dommage d'irradiation. Application au fer pur et aux alliages fer-cuivre.", Rapport EDF (1998)
- [57] R. Bullough, M.R. Hayns et M.H. Wood, Journ. Nucl. Mater., **90**, 44 (1980)
- [58] N. Soneda et T. Diaz de la Rubia, Philos. Mag. **78 (5)**, 995 (1998)
- [59] A.C. Hindmarsh, LLNL report UCRL-88007 (1982)
- [60] C. Domain, Communication privée (2003)
- [61] M.J. Norgett, M.T. Robinson et I.M. Torrens, Nucl. Eng. Des. **33**, 50 (1975)
- [62] R.E. Stoller, G.R. Odette et B.D. Wirth, Journ. Nucl. Mater., **251**, 49-60 (1997)
- [63] R.E. Stoller, Journ. Nucl. Mater., **276**, 22-32 (2000)
- [64] J.W. Cahn et J.E Hilliard, J. Chem. Phys., **28**, 258 (1958)

CHAPITRE 2

ETUDE DE L'ALLIAGE BINAIRE FeCu0,1%

IDENTIFICATION DES MECANISMES PERTINENTS

I. Introduction

Plusieurs phénomènes peuvent expliquer la formation des amas de solutés sous irradiation. Ces différents phénomènes (précipitation homogène, hétérogène ou cascades de déplacement) sont décrits dans la première partie de ce chapitre.

Afin de trancher entre ces hypothèses, nous avons dans un premier temps étudié un cas simple, le système fer-cuivre. Deux alliages dont la teneur en cuivre est comparable à celle des aciers de cuves français (0,1%pds ce qui est la limite supérieure dans les aciers de cuve français) ont été étudiés. Leur microstructure avant et après irradiation est caractérisée par SAT. Dans chaque cas, l'analyse du volume reconstruit se fait de la même manière. Dans un premier temps, un algorithme de détection d'amas (voir annexe 4) est appliqué au volume reconstruit. Cet algorithme présente l'avantage de pouvoir détecter de très petits amas (quelques atomes seulement) qui ne sont pas facilement identifiables à l'œil nu sur les reconstructions tridimensionnelles. Deux cas de figure se présentent ensuite:

- Si des amas sont détectés, ils sont caractérisés en termes de taille, de composition, de densité numérique et de morphologie. La composition de la matrice est mesurée en retranchant les atomes appartenant aux amas, du nombre d'atomes total dans le volume analysé.

- Si aucun amas n'est détecté, la composition de la matrice ferritique est assimilée à la composition du volume analysé. De plus, un test statistique sur la distribution des solutés est réalisé. Le volume reconstruit est parcouru par un volume sonde contenant un nombre constant d'atomes (400 atomes). En dénombrant les atomes de cuivre présents à l'intérieur de ce volume sonde, la distribution du cuivre dans la solution solide est obtenue. Le test du χ^2 permet de comparer cette distribution à une distribution binomiale, et ainsi de voir si le cuivre est réparti de manière homogène ou pas.

Dans un premier temps, les deux alliages binaires ont été caractérisés dans l'état non irradié (état de référence). Dans chaque cas, les analyses en SAT indiquent que le cuivre est réparti de façon homogène au sein de la matrice. En effet, comme le montre la figure 1, obtenue sur l'alliage FeCu élaboré au CEN-Grenoble, aucun amas de cuivre n'est présent dans le matériau après le traitement d'homogénéisation.

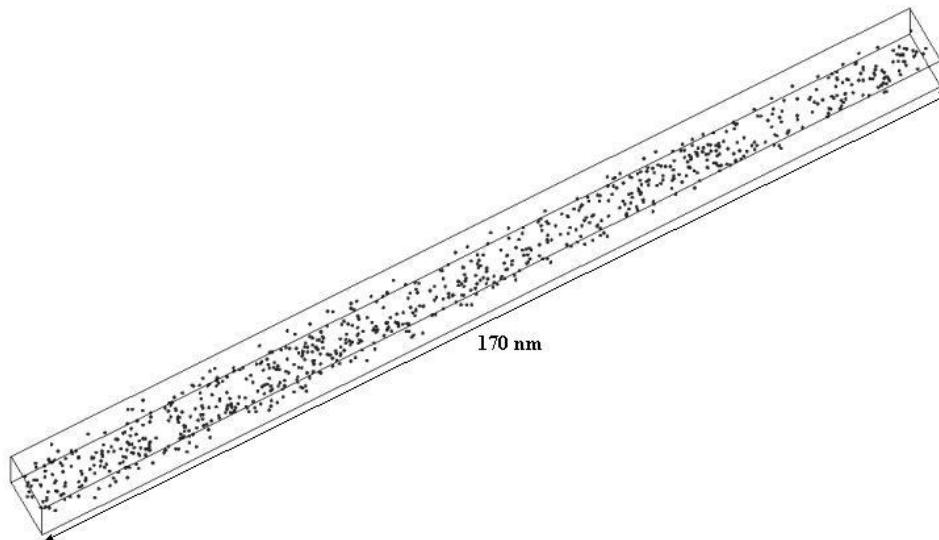


Figure 1: Reconstruction tridimensionnelle d'un petit volume de l'alliage Fe-Cu0,1% dans l'état de référence (non irradié), analysé en SAT. Seuls les atomes de cuivre sont visibles. Le cuivre est réparti de manière homogène dans le volume.

Cette observation est confirmée par l'étude statistique de la distribution des atomes de cuivre. En effet, le test du χ^2 ne permet pas de rejeter l'hypothèse d'une distribution binomiale (figure 2).

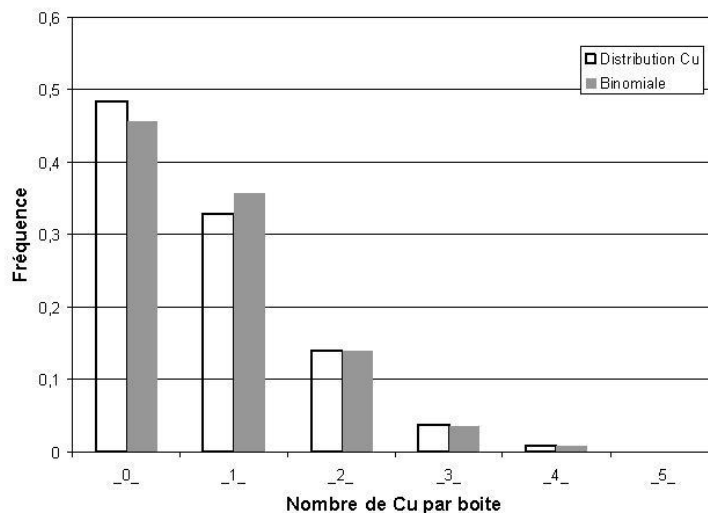


Figure 2: Comparaison entre la distribution expérimentale des atomes de cuivre et la distribution binomiale correspondante. La distribution expérimentale est obtenue en parcourant le volume analysé par un petit volume sonde contenant 400 atomes. Le test du χ^2 ne permet pas de rejeter l'hypothèse d'une distribution aléatoire du cuivre dans la matrice.

Les mesures de composition chimique réalisées sur les deux alliages indiquent que celui élaboré au CEN-Grenoble contient $(0,085 \pm 0,007)$ %at. de cuivre, et celui en provenance du CECM-Vitry en contient $(0,080 \pm 0,006)$ %at. Aux incertitudes près, ces deux valeurs sont égales et correspondent à la composition nominale (rappelons que 0,1%pds est équivalent à 0,088%at). Un peu de carbone (≈ 50 ppm at) est également détecté dans les deux cas. Ainsi, ces deux alliages ont une microstructure et une composition chimique identiques, aussi ne les distinguerons nous plus l'un de l'autre par la suite (nous parlerons de "l'alliage fer-cuivre").

L'alliage fer-cuivre a été irradié aux électrons de 3 MeV, aux ions fer d'énergie 150 keV et aux ions hélium de 1 MeV. Les résultats expérimentaux obtenus après chaque type d'irradiation sont détaillés dans la seconde partie du chapitre.

La troisième partie présente les résultats fournis par le modèle en dynamique d'amas. La confrontation de l'expérience avec les calculs théoriques nous permettra de proposer un mécanisme pouvant rendre compte de nos observations et d'expliquer la formation d'amas de cuivre sous irradiation à 300°C. Différentes durées d'irradiation ayant été utilisées dans le cas des ions fer, l'effet de la fluence sera également discuté dans cette section.

II. Les différents mécanismes envisagés

Cette section décrit les trois mécanismes envisagés pour expliquer la formation des amas de solutés dans les alliages faiblement sursaturés en cuivre sous irradiation à 300°C. L'intérêt des différents types d'irradiations réalisées afin de tester ces mécanismes est également présenté.

II.1 La précipitation homogène

Lorsqu'un matériau cristallin est irradié, quel que soit le type de particule incidente, un grand nombre de défauts ponctuels isolés sont créés. Ces DP participent à la diffusion des atomes constituant le matériau. Le coefficient de diffusion d'un élément sous irradiation, D^* , peut alors s'écrire sous la forme suivante:

$$D^* = \alpha_v \cdot D_v \cdot C_v^* + \alpha_I \cdot D_I \cdot C_I^*$$

Les deux termes du membre de droite intervenant dans cette expression ($\alpha_\theta \cdot D_\theta \cdot C_\theta$ où $\theta = V$ ou I) traduisent la diffusion du soluté par un mécanisme lacunaire et par un mécanisme

interstitiel. Les symboles α_θ sont des coefficients d'efficacité qui dépendent des diverses fréquences de saut [1] et qui ne sont pas connus expérimentalement. D_θ et C_θ^* sont respectivement les coefficients de diffusion et les concentrations sous irradiation des DP libres. Chaque terme du membre de droite peut également s'écrire:

$$D^T \frac{C_\theta^*}{C_\theta^T}$$

où, C_θ^T est la concentration d'équilibre des DP à la température T, et D^T est le coefficient de diffusion thermique du soluté. Celui-ci peut être déterminé expérimentalement pour la diffusion du soluté par mécanisme lacunaire. C'est par contre impossible pour le mécanisme interstitiel, dans la mesure où la concentration d'interstitiels à l'équilibre thermodynamique est quasiment nulle, du fait de leur énergie de formation très élevée (entre 3 et 7 eV selon [2-7]). Compte tenu des différentes inconnues dans ces expressions, nous retiendrons la forme suivante:

$$D^* = D^T \frac{C_v^*}{C_v} + \alpha_i D_i C_i \quad (\text{II.1})$$

La concentration de lacunes sous irradiation peut être de nombreux ordres de grandeur supérieure à celle d'équilibre à la même température. Ainsi, le terme de l'équation (II.1) correspondant à la diffusion des solutés par mécanisme lacunaire peut être beaucoup plus grand que le coefficient de diffusion thermique. Compte tenu de l'absence d'auto-interstitiels à l'équilibre thermique, le terme correspondant à la diffusion par mécanisme interstitiel dans l'équation (II.1) est quasi nul hors irradiation. Ainsi, les interstitiels peuvent également accélérer la diffusion d'un élément sous irradiation. L'augmentation du coefficient de diffusion d'un soluté sous irradiation peut fortement augmenter la cinétique de précipitation d'un élément en sursaturation dans une solution solide. Une phase d'équilibre, qui ne se forme pas en un temps raisonnable hors irradiation, peut apparaître rapidement sous irradiation, à des températures relativement basses. Ce phénomène est appelé précipitation accélérée homogène.

Nous avons vu dans le chapitre précédent, que la limite de solubilité du cuivre est extrêmement faible à 300°C (inférieure à 0,01 %at). Le cuivre se trouve donc toujours en sursaturation dans les aciers de cuve. Ainsi, il est possible que la sursaturation de DP mobiles engendrée par l'irradiation neutronique accélère suffisamment la diffusion du cuivre pour le faire précipiter à 300°C. Ce mécanisme de précipitation homogène accélérée pourrait également rendre compte de la présence du manganèse, du nickel et du silicium au sein des

amas observés dans les aciers de cuve. En effet, les travaux de Odette et al [8] suggèrent que la présence de ces éléments dans les amas de solutés est thermodynamiquement favorable à des températures inférieures ou égales à 300°C. Ces auteurs ont réalisé des simulations, par Monte Carlo cinétique d'échange, sur des alliages Fe-Cu_{0,13} à 0,26%at-Mn_{1,2} à 1,5 %at-Ni₀ à 1,2%at-Si₀ à 1%at, entre 260 et 290°C [9]. Ils montrent qu'à partir d'une solution solide homogène, des précipités se forment. Ils sont constitués d'un coeur de cuivre pur, entouré d'une région riche en manganèse, nickel et silicium. Ces trois éléments permettraient de minimiser l'énergie d'interface du précipité. Notons que les précipités ainsi obtenus n'ont pas l'aspect diffus observé en sonde atomique : ils ne contiennent pas de fer. Odette et al affirment que les données de diffusion de neutrons aux petits angles réalisée sur des alliages de composition similaires à celles simulées dans [9] ne révèlent pas la présence de fer au sein des précipités et sont donc en accord avec leurs calculs. Il faut cependant considérer que la détermination de la composition chimique de précipités de taille nanométrique par diffusion de neutrons aux petits angles est fortement sujette à caution. Ce désaccord sur la composition des amas de solutés mesurée avec des techniques différentes reste, à l'heure actuelle, un sujet de controverse.

Un second mécanisme ne faisant intervenir que les DP libres pourrait expliquer la formation des amas de solutés sous irradiation. Il s'agit de la ségrégation homogène induite par irradiation, pouvant aller jusqu'à la précipitation dans les solutions solides sous-saturées [10-14]. Ce phénomène est associé à l'existence de couplages entre flux de solutés et flux de DP. Dans un alliage, les échanges entre les DP et les différents éléments constituant l'alliage ne s'effectuent pas tous à la même fréquence. Un flux de DP peut par conséquent entraîner un flux de solutés (effet Kirkendal inverse). Ces flux se font le plus souvent en direction des puits de défauts ponctuels. Dans certains cas ils peuvent se faire en direction d'une hétérogénéité chimique non associée à un puits. Il suffit pour cela, que le taux de recombinaison « dans » l'hétérogénéité chimique soit plus important que dans la matrice environnante. En effet, la sursaturation de défauts est alors plus faible dans la zone ségrégée. L'origine de cette zone peut être purement statistique. Si le couplage entre flux de défauts ponctuels et flux de soluté est positif et si le soluté considéré est soluble, l'hétérogénéité initiale peut s'amplifier jusqu'à atteindre une forme stationnaire qui résulte de la compétition entre l'enrichissement dû au couplage entre flux et la force entropique qui tend à redissoudre toute fluctuation. Dans les solutions solides sursaturées, ce mécanisme peut avoir pour conséquence une modification de la cinétique de précipitation relevant du mécanisme

classique de précipitation homogène. Ce phénomène est qualifié de précipitation homogène induite car les phases formées ne sont pas nécessairement des phases d'équilibre à la température de l'irradiation.

La précipitation homogène induite par l'irradiation présente l'avantage d'expliquer plusieurs observations réalisées sur les amas de solutés formés par irradiation neutronique dans les aciers de cuve des réacteurs nucléaires. Tout d'abord, hormis le cuivre, les éléments présents dans les amas [15, 16] sont réputés solubles [17]. Du point de vue de la thermodynamique, ces amas ne devraient donc pas exister (si l'on exclut les résultats de Odette et al. [9]). En revanche, un couplage de flux entre DP et solutés peut très bien conduire à la formation de ces amas. De plus, la taille des amas diffus n'évolue pas, ou peu, avec la fluence [18], bien que la matrice ne soit pas appauvrie en solutés. Si les amas formés étaient thermodynamiquement stables, ils devraient croître avec le temps. En revanche, si ces objets sont hors équilibre, ils doivent se dissoudre en relâchant progressivement les atomes localement en sursaturation. Un équilibre dynamique peut ainsi s'instaurer entre le flux de solutés sortant et le flux entrant, amené par les DP, ce qui stabilise la taille des amas [19].

Afin de déterminer si un phénomène de précipitation homogène (induite ou accélérée) peut conduire à la formation d'amas riches en cuivre, l'alliage doit être irradié de telle manière que les conditions suivantes soient remplies:

(1) les collisions entre particule incidente et atome cible ne doivent pas engendrer de cascades de déplacement.

(2) l'évolution de la population de DP au cours de l'irradiation ne doit pas conduire à la formation d'une densité numérique élevée (comparable à la densité d'amas de solutés) d'amas de DP sur lesquels les solutés pourraient ségréger.

(3) la concentration de DP libres doit être suffisamment élevée pour accélérer la diffusion des solutés de manière significative et pour générer des flux de DP conséquents.

C'est pourquoi, l'alliage FeCu0,1% a été irradié aux électrons de 3 MeV. Dans l'annexe 3, il est montré que lors d'une collision, un électron de 3 MeV ne peut transmettre que 120 eV au maximum, à un atome de fer. L'énergie de seuil de déplacement d'un atome de fer dans la ferrite étant égale à 40 eV [20], trois atomes au maximum peuvent être déplacés lors d'une collision électron-atome de fer. Ainsi, avec de telles conditions d'irradiation, nous sommes

assurés de nous affranchir des phénomènes associés aux cascades de déplacement. De plus, nous montrerons qu'avec les flux électroniques utilisés lors de nos expériences, l'irradiation génère une concentration élevée de DP mobiles mais n'engendre pas une densité numérique élevée d'amas de DP. Ainsi ce type d'irradiation nous permettra de comprendre le rôle spécifique de la sursaturation de DP libres.

Depuis le début des années 90, de nombreuses irradiations aux électrons à des températures proches de 300°C ont été réalisées sur des alliages modèles afin d'obtenir des informations sur la précipitation homogène. Les principaux résultats obtenus sur les alliages binaires fer-cuivre fortement sursaturés (dont la teneur nominale en cuivre est nettement supérieure à 0,1% pds) montrent que dans ces conditions d'irradiation, le cuivre précipite [21, 24], mettant ainsi en évidence le phénomène de précipitation homogène. Les précipités observés sont similaires à ceux obtenus lors d'un traitement thermique à plus haute température (précipités sphériques et quasiment purs en cuivre) [18]. De plus, Christien et Barbu [25] ont montré qu'il était possible de reproduire, par le calcul, l'évolution de la taille et de la densité numérique des précipités de cuivre en fonction de la fluence, en supposant que le seul effet de l'irradiation électronique était d'accélérer la diffusion du cuivre par un mécanisme lacunaire. Il semble donc acquis que la sursaturation de DP engendrée par l'irradiation peut entraîner la précipitation homogène accélérée du cuivre dans les alliages fortement sursaturés. Il existe ainsi une correspondance entre la fluence atteinte sous irradiation aux électrons à 300°C, et la durée de recuit thermique à plus haute température: 3.10^{-4} dpa à 300°C sont équivalents à 9 h de recuit à 500°C [26].

En revanche, la précipitation du cuivre n'a jamais été mise en évidence dans des alliages fer-cuivre faiblement sursaturés ($C_{Cu} \leq 0,1\%$ pds) sous irradiation électronique à 300°C [18, 26].

II.2 Les cascades de déplacement

Il existe une différence notable entre les microstructures observées dans les alliages fer-cuivre faiblement sursaturés, après irradiation aux électrons et aux neutrons (ou aux ions), à des températures proches de 300°C. Alors qu'aucun amas riche en cuivre n'a jamais été observé expérimentalement après irradiation électronique, de nombreuses études ont mis en évidence la démixtion de la solution solide après irradiation aux neutrons ou aux ions [27, 28]. Cette différence semble indiquer que des mécanismes, autres que la précipitation homogène, sont responsables de la formation des amas riches en cuivre sous irradiation. Une

autre hypothèse peut être avancée. Il s'agit de la formation des amas de solutés au sein des cascades de déplacement.

Cette hypothèse a tout d'abord été émise par Pareige [18] afin d'expliquer les différences entre les microstructures observées dans les alliages fer cuivre faiblement sursaturés, après irradiation aux électrons et aux neutrons. Par la suite, Miloudi [29] a observé que le nombre d'atomes de solutés constituant les amas dans l'acier de cuve de CHOOZ était égal au nombre d'atomes de solutés initialement répartis dans une sphère de 3 à 4 nm de rayon. Cette sphère correspond approximativement à la taille de la zone affectée par une cascade de 10 à 20 keV. Il émet alors l'hypothèse que les amas de solutés se forment durant la phase de relaxation de la cascade. Notons qu'à l'issue de cette phase, la concentration en DP libres est localement très élevée (à la fin d'une cascade de 20 keV, par exemple, la concentration en lacunes libres dans la zone affectée par la cascade est de l'ordre de 0,01% [32]). Il n'est pas exclu que, avant que ces DP ne s'éliminent sur les amas de DP engendrés par la cascade, ou ne s'échappent de la zone affectée, ils permettent à une phase thermodynamiquement stable de précipiter très rapidement.

Des irradiations aux ions ont déjà été réalisées pour obtenir des informations sur le rôle spécifique des cascades de déplacement [30]. Pareige et al ont irradié un alliage Fe-Cu0,1%pds avec un flux élevé d'ions fer de 180 keV ($1,2 \cdot 10^{17}$ ions.m⁻².s⁻¹). Les irradiations ont été réalisées à température ambiante, pendant seulement cinq secondes, afin de s'affranchir de la diffusion à grande échelle du cuivre. Ces auteurs observent une évolution de la distribution des atomes de cuivre après irradiation. Alors que dans l'état initial, la distribution du cuivre est proche d'une distribution binomiale, dans l'état irradié, un grand nombre ($\approx 10^{23}$ m⁻³) de petits agrégats d'atomes de cuivre (4 atomes de cuivre détectés en moyenne) sont détectés. Pareige et al suggèrent que les cascades de déplacement pourraient promouvoir la formation d'amas riches en cuivre. Cependant, le calcul du nombre de cascades de déplacement d'énergie supérieure ou égale à 10 keV (annexe 3) engendrées dans ces conditions d'irradiation, montre qu'après cinq secondes, la densité numérique de cascades produites est très supérieure (environ deux ordres de grandeur) à la densité des agrégats de cuivre. Il ne semble donc pas y avoir de corrélation entre les cascades et les régions enrichies en cuivre. Concernant l'effet des cascades de déplacement à 300°C, aucun résultat expérimental n'existe. Seules des simulations numériques (dynamique moléculaire) ont été réalisées sur des alliages fer-cuivre faiblement sursaturés afin d'observer le comportement du

cuivre dans les cascades de déplacement [31]. En fin de cascade, il n'apparaît pas d'amas riches en cuivre, seuls des complexes cuivre-lacune sont observés.

Afin de déterminer l'effet des cascades de déplacement sur l'agglomération des atomes de cuivre sous irradiation à 300°C, nous avons réalisé des irradiations aux ions Fe⁺ de 150 keV et aux ions hélium de 1 MeV.

Concernant les ions fer, des irradiations de courte durée (17 secondes) ont été réalisées. La durée d'irradiation a été fixée de manière à satisfaire deux critères. En premier lieu, la durée d'irradiation doit être suffisamment courte pour limiter la diffusion à longue distance des atomes de cuivre. La diffusion du cuivre se trouvant fortement accélérée sous irradiation, il faut que les irradiations durent le moins longtemps possible. Cependant, l'irradiation doit durer assez longtemps pour que plusieurs cascades de déplacement se produisent dans un volume de la taille de ceux accessibles en sonde atomique. Le nombre de cascades d'énergie donnée produites par unité de temps et par unité de volume a été calculé précédemment (voir annexe 3). Le résultat obtenu est reporté sur la figure 3. Il apparaît que le taux de production des cascades d'énergie supérieure ou égale à 10 keV est de $5.10^{22} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. Ainsi dans un volume caractéristique de ceux analysés en sonde atomique (10^{-23} m^3), il se produit environ une cascade d'énergie supérieure ou égale à 10 keV toutes les deux secondes. Autrement dit, après 17 secondes, environ huit cascades ont eu lieu dans un volume analysé en sonde atomique.

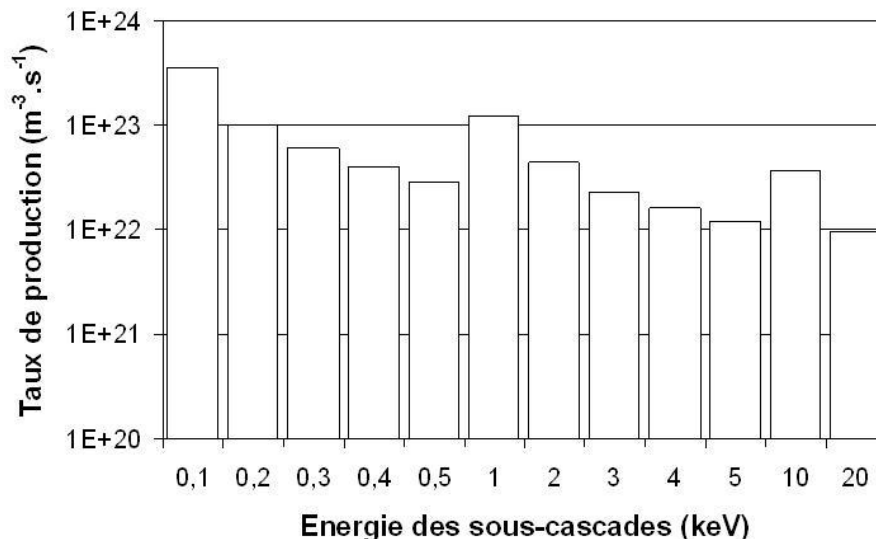


Figure 3: Nombre de cascades se produisant par unité de temps et par unité de volume lors des irradiations aux ions fer. Après 15 secondes d'irradiation, environ une dizaine de cascades d'énergie supérieure ou égale à 10 keV se sont produites dans un volume typique de SAT ($10 \times 10 \times 100 \text{ nm}^3$).

Concernant les ions hélium, le calcul décrit dans l'annexe 3 montre qu'ils produisent environ dix fois moins de cascades d'énergie supérieure ou égale à 10 keV que les ions fer (respectivement $4.10^{21} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ et $5.10^{22} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$). Ceci apparaît sur la figure 4 qui représente le spectre de sous-cascades calculé pour les ions hélium de 1 MeV. Ainsi la comparaison entre les microstructures observées après irradiation aux ions fer et aux ions hélium apportera des informations sur l'effet des cascades. En effet, nous verrons s'il existe une corrélation entre le nombre de cascades qui se produisent dans un volume donné et le nombre d'amas de cuivre formés.

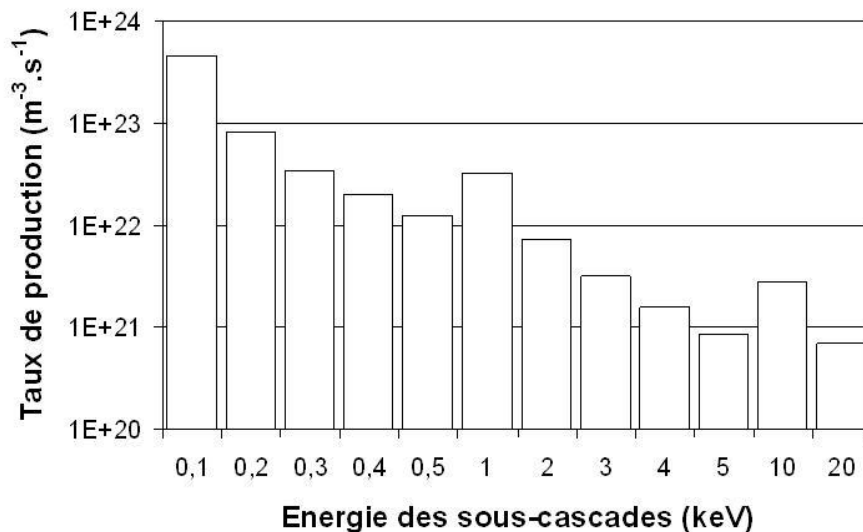


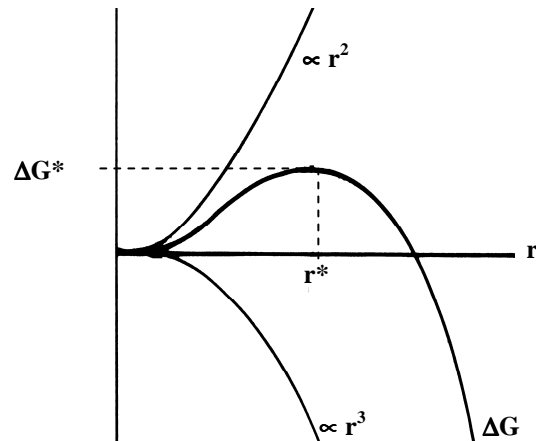
Figure 4: Nombre de cascades se produisant par unité de temps et par unité de volume lors des irradiations aux ions hélium.

Le fait de ne s'intéresser qu'aux cascades de déplacement d'énergie supérieure ou égale à 10 keV est justifié par la taille de la zone affectée par une cascade de déplacement. La taille de la zone affectée augmente avec l'énergie de la cascade. Le diamètre d'une région touchée par des cascades de 10 et 20 keV est respectivement de 3 et 5 nm [32]. Compte tenu de la concentration nominale en cuivre, ces régions contiennent respectivement 10 et 30 atomes de cuivre. Ainsi, si les amas de cuivre sont formés au sein des cascades de déplacement, dans chaque volume analysé en SAT, une dizaine d'amas contenant de 10 à 30 atomes de cuivre devraient être détectés (soit environ 5 à 15 atomes de cuivre détectés, compte tenu du rendement de détection de l'instrument). Pour des cascades d'énergie inférieure, un trop petit nombre d'atomes de cuivre se trouve dans le volume affecté pour pouvoir observer un éventuel amas.

II.3 La précipitation hétérogène

Finalement, un troisième mécanisme peut être envisagé pour expliquer la formation des amas de solutés sous irradiation. Il s'agit de la précipitation hétérogène sur de petits amas de DP (cavités et ou boucles de dislocation). Lors de la démixtion d'une solution solide, l'interface entre un germe et la matrice environnante tend à augmenter l'énergie du système. Le coût en énergie est proportionnel à la surface du germe. Le gain en énergie quant à lui est proportionnel à la force motrice de démixtion et au volume du germe. En dessous d'une taille critique, le terme surfacique est plus important que le terme volumique. Par conséquent, les germes de la seconde phase doivent franchir une barrière de potentiel (figure 5) avant de devenir stables. Si la précipitation est hétérogène, c'est à dire que les germes se forment sur des défauts cristallins, l'énergie d'interface germe-matrice se trouve réduite¹. Par conséquent, la hauteur de la barrière de potentiel se trouve diminuée et la germination en est facilitée.

Figure 5: Représentation schématique de la variation d'enthalpie libre (ΔG) associée à la formation d'un germe, en fonction du rayon (r) de ce germe. Lorsque le rayon est inférieur à une valeur critique (r^*), le coût en énergie (proportionnel à la surface du germe et donc à r^2) est supérieur au gain (proportionnel au volume et donc à r^3). Il existe donc une barrière de potentiel (ΔG^*) à franchir pour que le germe soit stable.



Ainsi, la présence d'amas de DP peut favoriser la précipitation des amas de solutés et augmenter le flux de germination par abaissement de la barrière de potentiel. La densité numérique des amas de solutés attendue dans ce cas est donc plus élevée que pour la précipitation homogène.

Comme dans le cas de la précipitation homogène, deux mécanismes différents peuvent conduire à la précipitation hétérogène des amas de solutés. Le premier mécanisme, que nous qualifierons de "précipitation hétérogène accélérée"² conduit uniquement à une séparation de

¹ Notons que les défauts peuvent également diminuer le terme d'énergie élastique associée au précipité. Toutefois ce terme est faible et n'est généralement pas pris en considération dans le cas du système FeCu.

² En toute rigueur, le terme de "précipitation hétérogène accélérée" n'est pas adéquat. En effet, il sous-entend que le seul effet de l'irradiation est d'accélérer la cinétique d'un phénomène qui se produirait également hors irradiation, pour peu que le système dispose du temps nécessaire. Or la précipitation hétérogène sur de petits amas de DP ne peut exister en l'absence d'irradiation, les amas de DP étant formés lors de cette dernière.

phases suivant les règles de la thermodynamique. Dans ce cas, les couplages de flux jouent un rôle mineur et les DP libres engendrés par l'irradiation ont pour principal effet d'accélérer la diffusion des solutés, et donc la cinétique de précipitation.

Le second mécanisme est la précipitation hétérogène induite [33, 34]. Sous irradiation, les DP libres, en sursaturation, diffusent dans la matière et vont s'éliminer sur les puits de défauts. Par conséquent, la concentration en DP à proximité de ces puits est inférieure à la concentration moyenne. Ce gradient de concentration permet d'entretenir un flux de DP en direction des puits (puisque sous irradiation, le matériau est continuellement alimenté en DP). Le flux de DP peut entraîner un flux de solutés (effet Kirkendal inverse). Ainsi, la concentration en soluté augmente à proximité des puits de défauts (ségrégation induite) et lorsque, localement, elle dépasse la limite de solubilité, une nouvelle phase apparaît (précipitation induite). Comme pour la précipitation homogène induite, ce mécanisme repose sur les fréquences d'échanges entre les atomes de solvant, de solutés et les DP libres, et ne dépend pas de paramètres thermodynamiques. En effet, ce mécanisme, purement cinétique est indépendant du caractère sous-saturé ou sursaturé de la solution solide. Ce mécanisme est schématisé sur la figure 6.

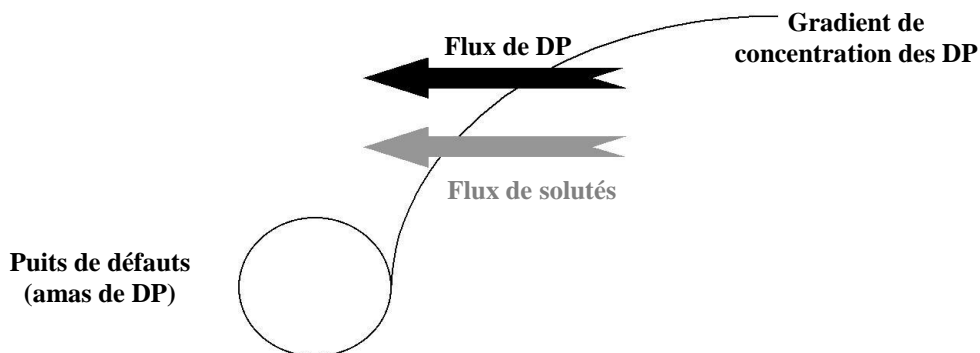


Figure 6: Schéma de principe du mécanisme de ségrégation induite. Les DP s'éliminant sur les puits de défauts, un gradient de concentration s'établit à proximité des puits. Il en résulte un flux de DP. Ce flux peut entraîner, à son tour, un flux de solutés.

Plusieurs observations plaident en faveur de cette hypothèse. D'un point de vue expérimental, plusieurs analyses de sonde atomique effectuées sur des aciers irradiés aux neutrons, ont révélé que les amas de solutés pouvaient se former sur des dislocations ou des interfaces entre carbure et matrice ferritique [35], autrement dit, sur des défauts cristallins.

De plus, les nombreuses études réalisées sur les amas de solutés formés sous irradiation montrent certains désaccords entre les différentes techniques expérimentales (sonde atomique (SA) [18, 36], diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) [37, 38], annihilation de positons (AP) [39], ...). Si les résultats fournis par l'ensemble de ces techniques sont en bon accord en ce qui concerne la taille (environ 2 nm de diamètre) et la densité numérique (de l'ordre de 10^{23} à 10^{24} m⁻³, augmente avec la fluence) des amas diffus, leur nature reste un sujet de controverse. En effet, sur les reconstructions de SA, ils apparaissent comme de petites atmosphères très diluées contenant une majorité de fer. L'interprétation des résultats de DNPA permet de conclure (si l'on fait confiance à l'analyse du rapport A¹ qui encore une fois n'est pas évidente) qu'il s'agit de précipités ne contenant pas de fer. L'AP suggère qu'il s'agit d'atomes de soluté recouvrant la surface de microcavités [40]. Or nous avons vu dans le chapitre 1 que lorsqu'un précipité pur en cuivre se situe sur une cavité, des biais sont introduits dans les reconstructions tridimensionnelles obtenues par SA: le précipité présente alors un aspect diffus et du fer est introduit artificiellement en son sein. Ainsi, si l'on suppose que les amas de solutés sont formés par précipitation hétérogène sur de petites cavités, il devient possible de concilier l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus par les différentes techniques expérimentales.

D'un point de vue plus théorique, à partir de résultats de cascades de déplacement fournis par la dynamique moléculaire, Odette et Wirth [41] ont pu obtenir, par simulation Monte Carlo, des amas de petite taille constitués d'atomes de cuivre situés à la périphérie d'amas lacunaires. Des résultats similaires ont également été obtenus par Domain et al. [32].

Afin de tester expérimentalement l'hypothèse de la précipitation hétérogène sur de petits amas de DP, le matériau doit être irradié de manière à ce que:

(1) Une densité numérique élevée d'amas de DP soit créée ($> 10^{23}$ m⁻³ afin que si des amas de cuivre se forment dessus, ils puissent être observés en SA).

(2) Les DP libres soient suffisamment nombreux pour permettre la diffusion accélérée du cuivre et/ou pour engendrer des flux de DP conséquents.

¹ La DNPA consiste à envoyer un faisceau de neutrons sur l'échantillon et à mesurer la distribution du faisceau diffusé dans un domaine angulaire de petite ouverture. La diffusion des neutrons par la matière résulte de deux interactions distinctes: l'interaction nucléaire avec le noyau des atomes et l'interaction magnétique avec le spin des électrons des couches non totalement remplies. Ces deux contributions peuvent être séparées en appliquant un champ magnétique à l'échantillon. Le rapport A est le quotient de l'intensité diffusée dans la direction perpendiculaire à ce champ, par l'intensité diffusée dans la direction parallèle.

L'alliage Fe-Cu0,1% pds a été irradié aux ions fer de 150 keV pendant des durées supérieures à 17 secondes et aux ions hélium de 1 MeV pendant 2500 secondes. Comme nous allons le voir ces conditions d'irradiation satisfont aux deux conditions énoncées ci-dessus. Notons que, dans le cas des ions fer, plusieurs durées d'irradiation (100, 840 et 2500 secondes) ont été choisies afin d'obtenir des informations sur l'effet de la fluence.

III. Résultats expérimentaux: Microstructure après irradiation

Les différents mécanismes cités précédemment font intervenir les DP mobiles, les cascades de déplacement et les amas de DP. Afin d'identifier le rôle spécifique de chacun de ces phénomènes, l'alliage binaire a été irradié aux électrons, aux ions fer et aux ions hélium. Les conditions d'irradiation sont rappelées dans le tableau 1.

Particule	Température (°C)	Durée (s)	Flux (dpa.s ⁻¹)	Fluence (dpa)
e- 3 MeV	290	5.10 ⁵	5,6.10 ⁻⁹	3.10 ⁻³
Fe ⁺ 150 keV	300	17, 100, 840 et 2500	4,2.10 ⁻⁵	7.10 ⁻⁴ à 0,1
He ⁺ 1MeV	300	2500	1,3.10 ⁻⁵	0,03

Tableau 1: Rappel des conditions dans lesquelles l'alliage binaire a été irradié.

Les résultats expérimentaux obtenus sur cet alliage après les différentes irradiations sont décrits dans les sections suivantes.

III.1 Irradiations aux électrons

Comme pour tous les alliages irradiés aux électrons, des mesures de microdureté ont été effectuées sur l'alliage binaire. Ces mesures révèlent un durcissement d'environ 30 Vickers après irradiation.

En ce qui concerne les analyses en SAT, elles ne permettent pas de mettre en évidence la précipitation du cuivre sous irradiation aux électrons. Ceci apparaît clairement sur la figure 7 où aucun amas de cuivre n'est détecté.

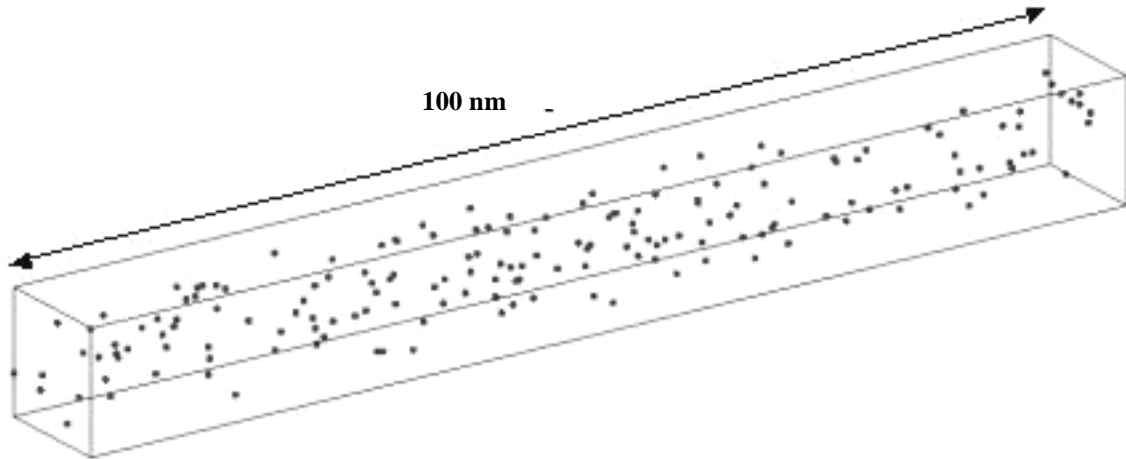


Figure 7: Reconstruction tridimensionnelle d'un petit volume de l'alliage Fe-Cu0,1% irradié aux électrons, analysé en SAT. Seuls les atomes de cuivre sont visibles. Le cuivre est réparti de manière homogène dans le volume.

De plus, la teneur en cuivre de la matrice irradiée, $(0,084 \pm 0,007) \% \text{at}$, est égale à celle du matériau de référence, aux incertitudes près ($20 \pm 20 \text{ ppm at}$ de carbone ont également été mesurés dans la matrice). D'autre part, l'étude statistique de la distribution du cuivre dans la matrice (figure 8) est compatible avec une distribution aléatoire.

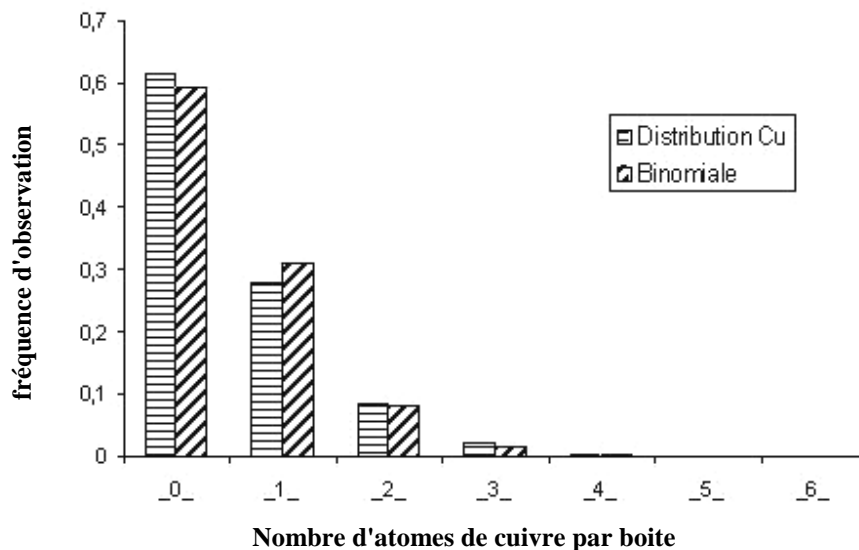


Figure 8: Comparaison entre la distribution expérimentale des atomes de cuivre, dans le matériau irradié aux électrons, et la distribution binomiale correspondante. La distribution expérimentale est obtenue en parcourant le volume analysé par un petit volume sonde contenant 400 atomes.

Ces résultats concordent avec les précédentes observations réalisées sur des alliages fer-cuivre faiblement sursaturés irradiés aux électrons à des températures proches de 300°C [18, 26]. Dans ces conditions d'irradiation, on n'observe pas de démixtion de la solution solide. Notons cependant que ces résultats ne signifient pas que tout le cuivre reste en solution solide.

Compte tenu de la très petite taille des volumes analysés en sonde atomique, le fait de ne pas observer de précipité de cuivre n'implique pas nécessairement qu'il ne s'en est pas formé. En effet, le volume total analysé en SAT sur l'alliage binaire irradié aux électrons est de $24\ 000\ \text{nm}^3$. Ainsi, si des précipités se sont effectivement formés, mais que leur densité numérique est inférieure à $4,2 \cdot 10^{22}\ \text{m}^{-3}$, il est très peu probable d'en intercepter un lors d'une analyse.

III.2 Irradiations aux ions fer

III.2.1. Irradiation pendant 17 secondes

Plusieurs échantillons de l'alliage FeCu0,1% pds irradié aux ions fer pendant 17 secondes (soit $7 \cdot 10^{-4}$ dpa au total) ont pu être analysés en SAT. Le volume de matière total analysé sur ce matériau est de $15\ 000\ \text{nm}^3$.

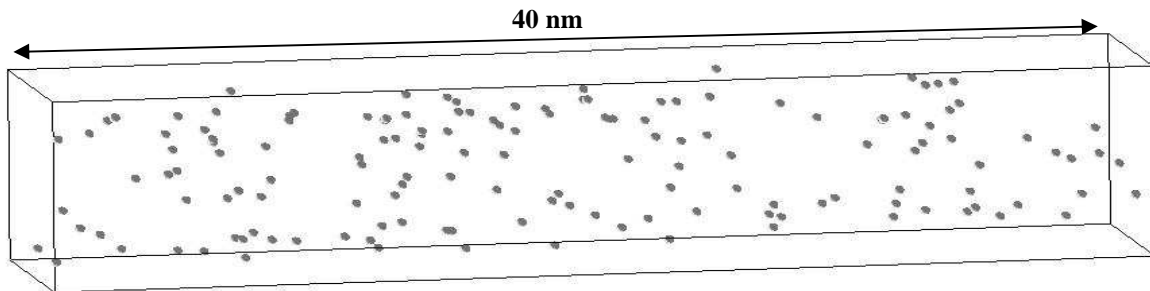


Figure 9: Reconstruction tridimensionnelle d'un petit volume de l'alliage Fe-Cu0,1% irradié aux ions fer durant 17 secondes, analysé en SAT. Seuls les atomes de cuivre sont visibles. Le cuivre est réparti de manière homogène dans le volume.

Comme dans le cas de l'irradiation électronique, la teneur en cuivre de la matrice n'évolue pas de manière significative durant l'irradiation. Elle est ici égale à $(0,10 \pm 0,01)\% \text{at.}$, ce qui est proche de celle du matériau de référence. De plus, l'étude statistique de la distribution des atomes de cuivre montre qu'ils restent répartis de manière aléatoire dans la matrice. Notons que la présence de carbone est détectée dans la matrice après irradiation aux ions durant 17 secondes ($0,018 \pm 0,003\ \% \text{at.}$). Cette valeur est nettement plus élevée que celles mesurées dans l'alliage de référence ou dans l'alliage irradié aux électrons.

A partir du taux de production de cascades déplacement calculé précédemment, le nombre de cascades d'énergie supérieure ou égale à 10 keV qui se produites dans l'ensemble des volumes analysés après 17 secondes d'irradiation est estimé à douze. Ainsi, le fait de ne pas observer d'amas de cuivre dans ces échantillons (figure 9) montre que si ces derniers sont formés au sein des cascades, l'efficacité d'une cascade (i.e. le nombre d'amas de cuivre

formés par cascade de déplacement) est inférieure à dix pourcents. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement.

III.2.2. Irradiations durant 100 secondes

Trois analyses ont été réalisées sur les échantillons irradiés durant 100 secondes, soit un volume total de 24 000 nm³. L'un des trois volumes analysés est représenté sur la figure 10. La reconstruction tridimensionnelle ne laisse apparaître aucun amas riche en cuivre. L'absence d'amas après 100 secondes d'irradiation a été mise en évidence dans deux des trois analyses.

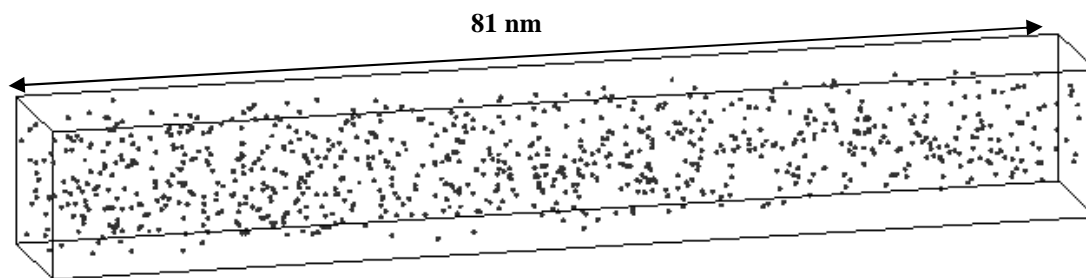


Figure 10: Reconstruction tridimensionnelle d'un des volumes de l'alliage Fe-Cu0,1% irradié aux ions fer durant 100 secondes. Seuls les atomes de cuivre sont représentés.

Le test du χ^2 effectué sur la distribution des atomes de cuivre dans ces deux volumes ne permet pas d'exclure une distribution binomiale au seuil de confiance de 95%. Ce résultat conforte l'idée selon laquelle, si les amas riches en cuivre sont formés au sein des cascades de déplacement, alors l'efficacité de ces dernières est faible. En effet, dans l'ensemble des deux volumes analysés ne contenant pas d'amas de cuivre (10 000 nm³ au total), environ cinquante cascades d'énergie supérieure ou égale à 10 keV se produites en 100 secondes. Autrement dit, l'efficacité des cascades de déplacement est inférieure à deux pourcent.

En revanche, lors de la troisième analyse, deux amas de cuivre ont été observés. Comme le montre la figure 11, ces 2 amas diffèrent radicalement l'un de l'autre.

Le premier amas détecté (figure 11-b) est une atmosphère diluée contenant seulement quelques atomes de cuivre (six atomes détectés, sachant que le rendement de détection de la sonde est environ de 50%). Le diamètre de cet amas est approximativement égal à cinq Angströms. Il n'est pas aisé de définir une interface entre la matrice et un tel objet. Par conséquent, la mesure de sa composition chimique s'avère très délicate. Il est cependant

possible de mesurer la composition chimique au sein d'une petite boîte parallélépipédique centrée sur cet objet. La teneur en cuivre locale est alors estimée à (46 ± 28) %at. Cette atmosphère contient donc une majorité de fer.

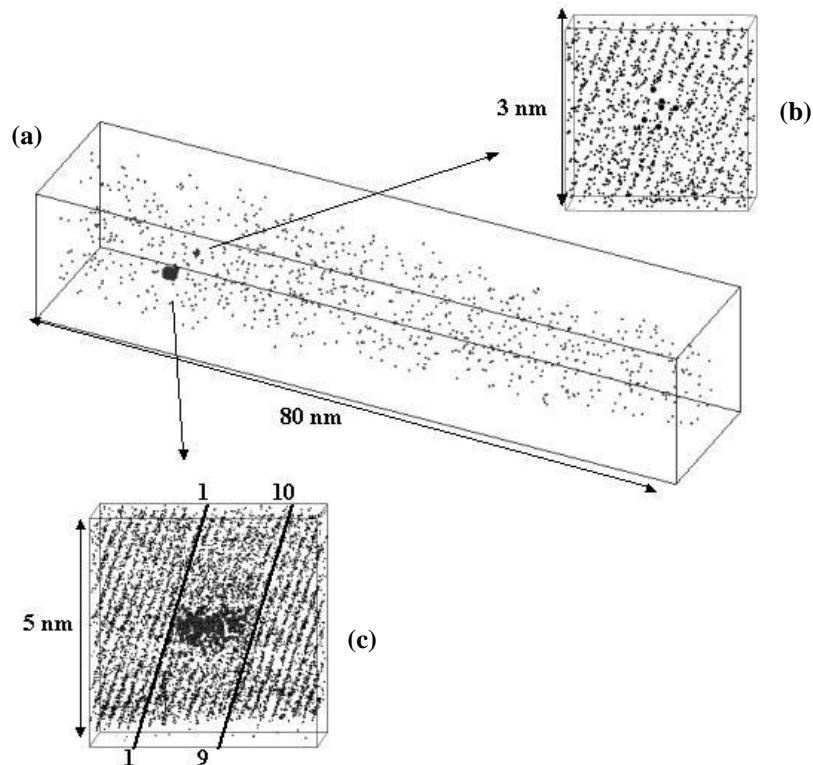


Figure 11: Reconstruction tridimensionnelle d'un volume de l'alliage Fe-Cu0,1% irradié aux ions fer durant 100 secondes (a). Seuls les atomes de cuivre sont représentés. Deux amas de cuivre sont visibles. Un zoom sur chacun de ces amas révèle qu'ils sont de nature différente. Le premier est une atmosphère diffuse contenant quelques atomes de cuivre (b) alors que le second est un précipité pur en cuivre situé sur une dislocation (c). Sur les deux zooms, sont également représentés les atomes de fer mettant en évidence les plans (110).

Le second amas détecté (figure 11-c) a une forme ellipsoïdale dont le plus grand axe est parallèle à la direction d'analyse. Cette morphologie obtenue sur la reconstruction tridimensionnelle est caractéristique d'un précipité sphérique pur en cuivre (voir chapitre 1, section III.2.4). En effet, la teneur en cuivre au coeur de ce précipité est égale à (96 ± 4) %at. La déformation du précipité est due au processus de l'évaporation par effet de champ [42]) n'affectant pas la longueur parallèle au sens de l'analyse, il est possible de déterminer son diamètre. Il est égal à 1,5 nm. Le décompte des plans atomiques de fer présents de part et d'autre de cet amas indique qu'il se trouve sur une dislocation coin. La formation d'un tel objet après uniquement 100 secondes d'irradiation semble peu probable. En effet, dans l'ensemble des résultats de SA reportés dans la littérature, concernant des alliages fer-cuivre faiblement sursaturés irradiés aux ions ou aux neutrons, il n'est pas fait mention de précipités purs en

cuivre, mais uniquement d'amas diffus [18, 27]. Il semble plus vraisemblable que ce précipité se soit formé durant la trempe successive au recuit d'homogénéisation.

Compte tenu du volume total analysé, la densité numérique des amas détectés est estimée à 8.10^{22} m^{-3} (cette valeur doit être considérée avec beaucoup de précautions, compte tenu du fait que seulement deux amas ont été observés). Si l'on considère que le précipité pur en cuivre était présent avant l'irradiation, il semble qu'en seulement 100 secondes, les premiers amas riches en cuivre apparaissent, leur densité numérique étant de l'ordre de 4.10^{22} m^{-3} . Ce résultat constitue une différence majeure avec les irradiations aux électrons. En effet, 100 secondes d'irradiation aux ions fer correspondent à une fluence de $4,2.10^{-3} \text{ dpa}$, tout à fait similaire à la fluence atteinte après $5,4.10^5$ secondes d'irradiation électronique (3.10^{-3} dpa). Or, rappelons que dans ce dernier cas, aucun amas de cuivre n'a été observé.

La composition chimique de la matrice est: $(0,082 \pm 0,005) \text{ \%at.}$ de cuivre et $(0,068 \pm 0,005) \text{ \%at}$ de carbone. Le fait que la teneur en cuivre de la matrice n'évolue pas s'explique car les atmosphères formées sous irradiation sont trop petites et trop peu nombreuses. En revanche, comme dans le cas des irradiations durant 17 secondes, une teneur élevée en carbone est mesurée (ce qui n'était pas le cas dans les échantillons de référence et ceux irradiés aux électrons).

III.2.3. Irradiations durant 840 secondes

L'alliage binaire a ensuite été irradié aux ions fer, à 300°C , pendant 840 secondes (soit une fluence de $3,5.10^{-2} \text{ dpa}$). Deux échantillons, irradiés dans ces conditions, ont été analysés en SAT, soit un volume total de $33\ 000 \text{ nm}^3$.

La composition chimique de la matrice ferritique à l'issue de l'irradiation, est alors égale à $(0,055 \pm 0,005) \text{ \% at}$ de cuivre et $(0,025 \pm 0,003) \text{ \% at}$ de carbone. Comme dans le cas des autres irradiations aux ions fer, la teneur en carbone est relativement élevée par rapport aux échantillons de référence. En revanche, la teneur en cuivre de la matrice est nettement inférieure à celle mesurée après 17 ou 100 secondes d'irradiation.

Cette diminution de la teneur en cuivre au sein de la matrice est due à la présence d'une densité numérique élevée (10^{24} m^{-3}) de petits amas riches en cuivre (figure 12).

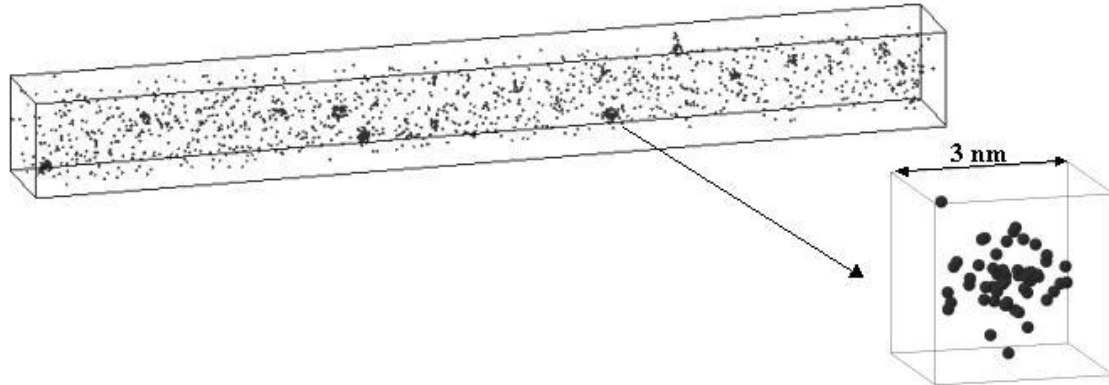


Figure 12: Reconstruction tridimensionnelle d'un petit volume de l'alliage FeCu0,1% irradié aux ions fer durant 840 secondes. Une densité numérique élevée de petits amas riches en cuivre est visible.

Le zoom sur l'un des amas, représenté sur la figure 12 montre clairement qu'il ne s'agit pas d'un précipité de cuivre avec une interface bien définie, mais d'un objet diffus, tout à fait semblable aux amas de solutés observés dans les aciers de cuves irradiés aux neutrons. L'ensemble des amas observés dans les échantillons irradiés pendant 840 secondes ont le même aspect. Les caractéristiques de ces amas sont résumées dans le tableau 2. Bien qu'ils mesurent tous environ 2 nm de diamètre, il existe une grande dispersion du nombre d'atomes de cuivre qu'ils contiennent (de 5 à 70) et de leur teneur en cuivre (de 19 à 82 %at.). En moyenne, ils contiennent une vingtaine d'atome de cuivre et leur composition chimique est: $(42\pm 4)\%$ at. de cuivre et $(58\pm 4)\%$ at. de fer. Bien qu'une quantité non négligeable de carbone ait été détectée dans la matrice, aucun atome de carbone ne se trouve dans les amas. Il n'y a pas de corrélation évidente entre la composition chimique des amas et le nombre d'atomes de cuivre dont ils sont constitués. Cependant, les plus gros amas (entre 60 et 70 atomes de cuivre) sont également les plus riches en cuivre (de 60 à 80% environ).

N° amas	Nombre d'atomes de Cu détectés	Teneur en cuivre (%at.) (fer = complément)	R _g (nm)
1	5	38±27	0,7
2	5	38±27	0,9
3	6	19±14	1
4	6	36±26	0,9
5	6	56±33	0,8
6	8	24±14	0,8
7	8	50±32	1
8	12	33±17	1,1
9	14	50±25	0,8
10	15	21±13	1,1
11	15	27±15	1
12	19	37±17	1,1
13	20	38±21	1,1
14	20	71±22	1
15	22	22±10	1,2
16	22	59±21	1,1
17	22	69±23	1,1
18	25	46±16	1,1
19	25	47±18	1,3
20	25	63±22	1
21	38	39±15	1,2
22	61	82±14	1,1
23	67	61±12	1,4
24	70	60±15	1,2
Moyenne	22	42±4	1

Tableau 2: Caractéristiques des amas riches en cuivre observés dans l'alliage binaire irradié aux ions fer pendant 840 secondes. Le rayon des amas (R_g) est le rayon de Guinier calculé à l'aide de la méthode décrite dans l'annexe 4.

Les plus petits amas (environ 5 atomes de cuivre) sont tout à fait semblables à celui observé dans les échantillons irradiés durant 100 secondes. Ceci suggère qu'il se forme continuellement des amas pendant l'irradiation. Les plus gros d'entre eux seraient alors ceux apparus les premiers et qui auraient grossi avec le temps.

III.2.4. Irradiations durant 2500 secondes

L'alliage binaire a également été irradié dans les mêmes conditions de flux et de température, mais durant 2500 secondes (0,1 dpa). Après irradiation, 27 000 nm³ de matière ont pu être analysés en SAT. La mesure de la composition chimique de la matrice irradiée indique que la teneur en cuivre (0,045±0,004 %at) continue de diminuer lorsque la fluence augmente, et que, comme dans tous les échantillons irradiés aux ions fer, la teneur en carbone est relativement élevée (0,079±0,005 %at).

Une nouvelle fois, la diminution de la concentration en cuivre de la matrice s'explique par la présence d'une densité numérique élevée ($5,5 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$) de petits amas riches en cuivre (figure 13). Notons que la densité numérique mesurée après 2500 secondes est inférieure (d'un facteur 2 environ) à celle mesurée dans l'alliage irradié pendant 840 secondes.

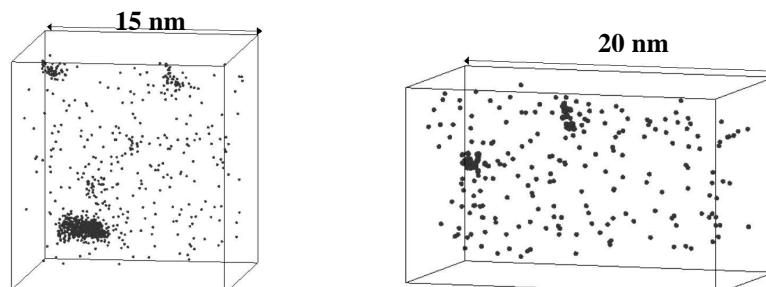


Figure 13: Reconstruction tridimensionnelle de deux des volumes de l'alliage Fe-Cu0,1% irradié aux ions fer durant 2500 secondes. Ici encore, une densité numérique élevée de petits amas riches en cuivre est visible.

Les caractéristiques des amas détectés lors des différentes analyses en SAT sont résumées dans le tableau 3.

N° amas	Nombre de Cu détectés	Teneur en cuivre (%at.)	R _g (nm)
1	5	6±5	1
2	8	30±17	0,7
3	11	9±5	0,5
4	11	13±7	1
5	12	4±2	1,5
6	18	29±15	1,2
7	21	27±15	1,4
8	21	14±6	0,8
9	30	50±20	1
10	36	41±14	1,2
11	43	39±16	1,3
12	51	38±12	1,1
13	331	61±8	2
14	540	79±4	1,8
Moyenne	81	38±3	1,2

Tableau 3: Caractéristiques des amas riches en cuivre observés dans l'alliage binaire irradié aux ions fer pendant 2500 secondes.

Les amas de cuivre observés sont très différents les uns des autres. De petites atmosphères constituées de seulement quelques atomes de cuivre, jusqu'à des particules de près de 4 nm de diamètre ont été détectées (ceci est clairement mis en évidence sur la figure 14). La teneur en cuivre de ces amas varie de 4 à 79 %at, leur composition moyenne étant de (38±3) %at de cuivre et (62±3)%at de fer. Comme dans le cas précédent, alors que du carbone est présent en grande quantité dans la matrice, aucun atome de carbone n'a été détecté dans les amas de cuivre.

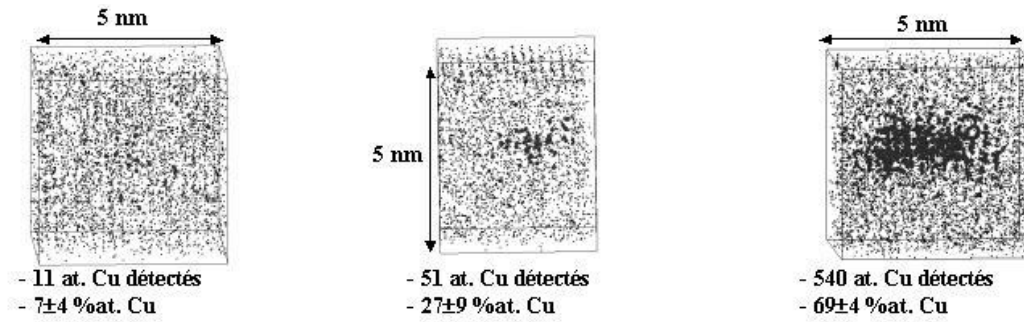


Figure 14: Zooms sur trois de ces amas observés. Il apparaît clairement que ces amas diffèrent les uns des autres Alors que certains sont de petites atmosphères diffuses, d'autres ressemblent à des précipités mesurant jusqu'à 4 nm de diamètre.

Ces amas contiennent 81 atomes de cuivre en moyenne, et leur rayon de Guinier moyen est de 1,2 nm. En comparaison des irradiations pendant 100 et 840 secondes, il semble donc que la taille des amas augmente avec la fluence. La figure 15 représente la teneur en cuivre des amas en fonction de leur taille (en nombre d'atome de cuivre). Ces deux grandeurs semblent corrélées. En effet, les amas sont d'autant plus riches en cuivre que leur taille est grande.

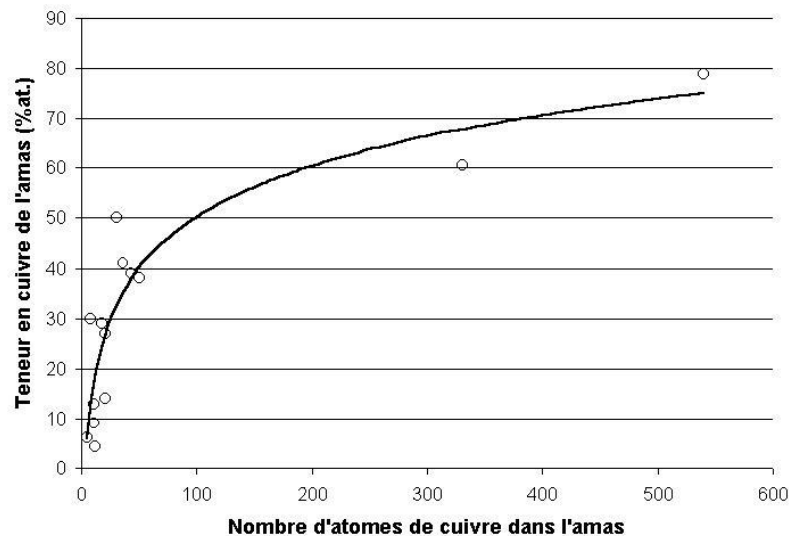


Figure 15: Teneur en cuivre des amas observés dans le matériau irradié aux ions fer durant 2500 secondes, en fonction de leur rayon.

Aux vues de ces résultats, il semble que, tant que la matrice n'est pas appauvrie en cuivre, de petits amas continuent à se former durant l'irradiation. En effet de petits agrégats de seulement quelques atomes, similaires à celui observé après 100 secondes, sont détectés ici encore. En parallèle, les amas formés en début d'irradiation croissent et s'enrichissent en cuivre.

III.3 Irradiations aux ions hélium

L'alliage binaire a finalement été irradié avec des ions hélium de 1 MeV pendant 2500 secondes. La fluence atteinte est de 3.10^{-2} dpa. Cette fluence est égale à celle atteinte après 840 secondes d'irradiation aux ions fer. Au total, six échantillons de sonde atomique ont été irradiés dans ces conditions. Cependant, un seul de ces échantillons a pu être analysé, ce qui limite la précision des résultats. Le volume analysé est égal à 6000 nm^3 .

La mesure de la composition chimique de la matrice, dans ce volume montre que, comme dans les échantillons irradiés aux ions fer, la teneur en carbone est élevée ($0,012 \pm 0,004 \text{ \%at}$). Concernant la teneur en cuivre, elle est très nettement inférieure à celle mesurée dans les échantillons de référence ($0,046 \pm 0,008 \text{ \%at}$). Comme le montre la figure 16, cette diminution de la teneur en cuivre dans la matrice s'explique, une nouvelle fois, par la présence d'une densité numérique élevée (8.10^{23} m^{-3}) de petits amas riches en cuivre.

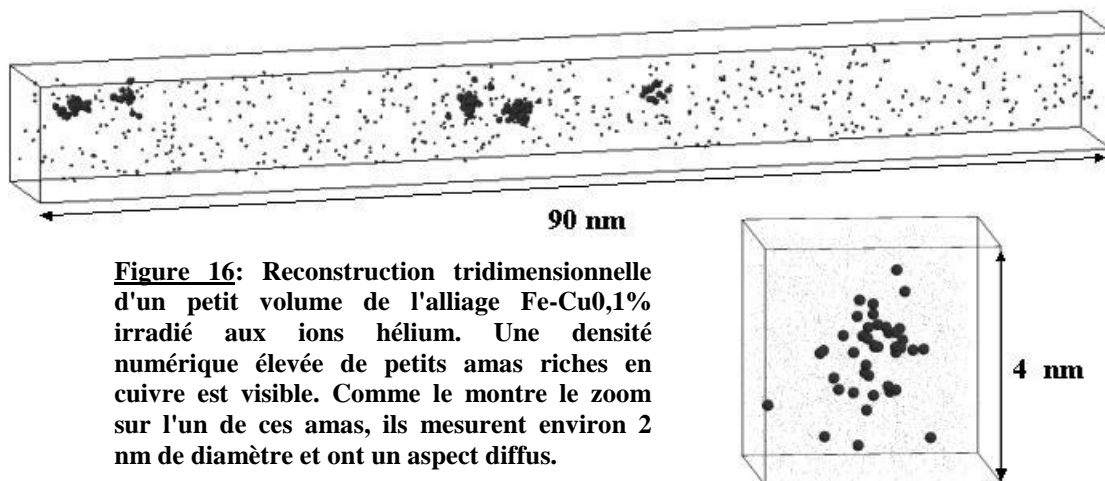


Figure 16: Reconstruction tridimensionnelle d'un petit volume de l'alliage Fe-Cu0,1% irradié aux ions hélium. Une densité numérique élevée de petits amas riches en cuivre est visible. Comme le montre le zoom sur l'un de ces amas, ils mesurent environ 2 nm de diamètre et ont un aspect diffus.

En moyenne, ces amas mesurent 2,4 nm de diamètre, ils contiennent 28 atomes de cuivre (de 9 à 41 selon les amas) et leur teneur en cuivre est de $25 \pm 5 \text{ \%at}$ (de 17 à 53 %at selon les amas).

Cette microstructure est tout à fait semblable à celle observée dans le même alliage irradié aux ions fer durant 840 secondes (i.e. à la même fluence). Notons que, le fait de diviser par dix le taux de production de cascades de déplacement n'influe pas sur la densité numérique des amas de cuivre. Dans le cas contraire, pour une même durée d'irradiation (2500 secondes), environ dix fois moins d'amas de cuivre auraient dû être observés sous irradiation aux ions hélium.

III.4 Bilan

L'ensemble des résultats obtenus sur l'alliage binaire est résumé dans le tableau 4. Parmi les différentes conditions d'irradiation, dans deux cas, on n'observe pas la présence d'amas enrichis en cuivre en fin d'irradiation. Il s'agit des irradiations aux électrons et des irradiations aux ions fer de courte durée (17 secondes). En revanche, à l'issue des irradiations aux ions fer ou hélium à fluence plus élevée (dès 100 secondes d'irradiation dans le cas des ions fer) des amas de cuivre sont observés. Notons également qu'une concentration élevée en carbone est mesurée dans la matrice après chaque irradiation aux ions.

Irradiation	Matrice (%at)		Amas de cuivre		
	Cu	C	Densité (m ⁻³)	Taille (atomes Cu)	Teneur en Cu (%at)
Electron	0,084 ± 0,007	0,002 ± 0,002	Non détecté		
Fe⁺ 17s	0,010 ± 0,01	0,018 ± 0,003	Non détecté		
Fe⁺ 100s	0,082 ± 0,005	0,068 ± 0,005	4.10 ²²	6	46 ± 28
Fe⁺ 840s	0,055 ± 0,005	0,025 ± 0,003	10 ²⁴	22	45 ± 4
Fe⁺ 2500s	0,045 ± 0,004	0,079 ± 0,005	5,5.10 ²³	81	38 ± 3
He⁺ 2500s	0,046 ± 0,008	0,012 ± 0,004	8.10 ²³	28	25 ± 5

Tableau 4: Bilan des résultats de sonde atomique obtenus sur l'alliage binaire après irradiation.

Ces résultats soulèvent plusieurs questions. Quel mécanisme peut expliquer la formation des amas de cuivre ? Quel est l'effet de la fluence ? Comment expliquer l'évolution de la teneur en carbone ? A l'aide du modèle en dynamique d'amas, nous tenterons d'apporter des éléments de réponse dans la partie IV de ce chapitre.

IV. Discussion

IV.1 Quel mécanisme conduit à la précipitation du cuivre sous irradiation aux ions ?

Plusieurs hypothèses ont été émises afin d'expliquer la formation des amas de solutés sous irradiation. Chacune d'entre elles va maintenant être examinée à la lumière de nos résultats expérimentaux et des calculs réalisés à l'aide du logiciel SRIM et du code MFVIC+P.

IV.1.1. Les cascades de déplacement

L'une des différences essentielles entre les irradiations aux ions et aux électrons est la formation de cascades de déplacement dans le premier cas. Puisque les analyses de SAT n'ont

révélé la présence d'amas de cuivre que dans les échantillons irradiés aux ions, il est naturel d'envisager que ces amas puissent être formés au sein des cascades.

Cependant, les irradiations aux ions fer durant 17 et 100 secondes ont montré que si tel est le cas, alors ce mécanisme n'est pas efficace. En effet, le nombre d'amas de cuivre observés expérimentalement est toujours très inférieur au nombre de cascades de déplacement d'énergie supérieure ou égale à 10 keV qui se sont produites dans les volumes analysés. Plus précisément, le volume total analysé sur les échantillons irradiés aux ions fer pendant 17 et 100 secondes est égal à $3,9 \cdot 10^{-23} \text{ m}^3$ (respectivement $1,5 \cdot 10^{-23} \text{ m}^3$ et $2,4 \cdot 10^{-23} \text{ m}^3$ pour les irradiations de 17 et 100 secondes). Le calcul du taux de production de cascades de déplacement réalisé à l'aide de SRIM ($5 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ cascades d'énergie supérieure ou égale à 10 keV dans le cas des ions fer de 150 keV) permet d'estimer le nombre de cascades qui ont eu lieu dans ce volume à environ 135. Un unique amas de cuivre a été observé dans l'ensemble des analyses réalisées sur le matériau irradié dans ces conditions¹. Ainsi, *si les amas de solutés sont formés au sein des cascades de déplacement, l'efficacité de ces dernières est inférieure à 1% (environ 0,75%)*.

Revenons maintenant aux irradiations aux ions hélium qui engendrent dix fois moins de cascades que les ions fer ($4 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ cascades d'énergie supérieure ou égale à 10 keV). Dans le volume analysé par SAT après ces irradiations (6000 nm^3), il s'est produit environ 60 cascades de déplacement. Compte tenu de l'efficacité des cascades calculée précédemment, un amas de cuivre au maximum, aurait du être observé dans ce volume si la cascade de déplacement est le phénomène responsable de la formation des amas de soluté. Or dans ce volume, cinq amas de cuivre ont en réalité été interceptés. Une conclusion s'impose alors: *l'hypothèse de la formation des amas de solutés au sein des cascades de déplacement est incapable de rendre compte de la densité numérique d'amas de cuivre observés après irradiation aux ions hélium*. Le même raisonnement appliqué aux irradiations aux ions fer pendant 840 secondes conduit à la même conclusion.

¹ En réalité, deux amas de cuivre ont été observés dans les échantillons irradiés pendant 100 secondes. Cependant, nous avons montré que l'un d'entre eux était très certainement présent avant que le matériau ne soit irradié.

IV.1.2. La précipitation homogène

La formation des amas de solutés au sein des cascades de déplacement ne permet pas de rendre compte du nombre d'amas de cuivre observés dans les échantillons irradiés aux ions. Il faut faire appel à un autre mécanisme pour interpréter les résultats expérimentaux. Le second mécanisme envisagé est la précipitation homogène (accélérée ou induite), due à la sursaturation de DP mobiles sous irradiation. Afin de discuter cette hypothèse, le modèle en dynamique d'amas est nécessaire. A l'aide de ce dernier, l'évolution des concentrations en DP mobiles (monomères uniquement) sous irradiation peut être estimée.

Les résultats obtenus dans le cas des irradiations aux ions fer sont reportés sur la figure 17.

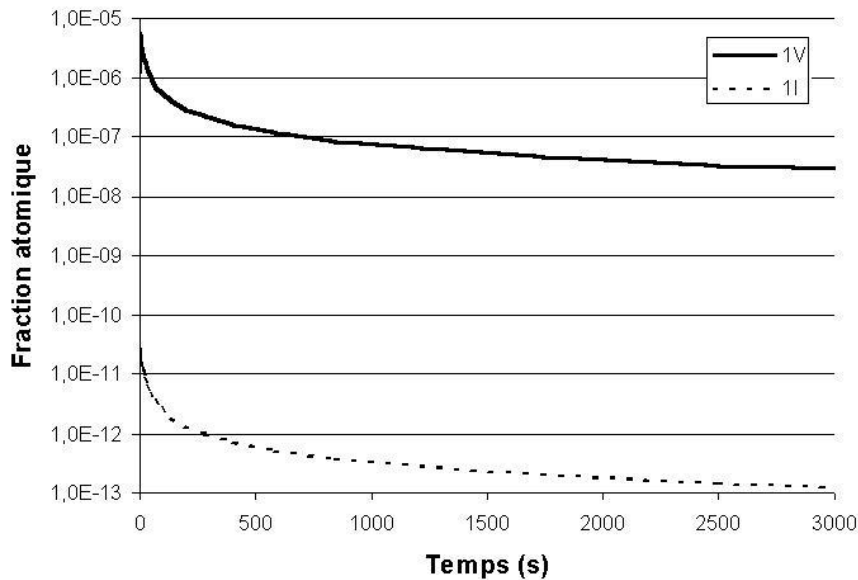


Figure 17: Evolution de la fraction atomique des monomères (lacune et interstitiel) en fonction du temps durant l'irradiation aux ions fer de 150 keV. L'évolution des lacunes est représentée en trait plein, et celle des interstitiels en pointillés.

Il apparaît que les auto-interstitiels, beaucoup plus mobiles que les lacunes atteignent les puits de défauts dès les tous premiers instants de l'irradiation. Leur concentration commence à diminuer dès 0,1 seconde, pour atteindre une valeur de $1,4 \cdot 10^{-13}$ après 2500 secondes. Les lacunes, moins rapides que les interstitiels atteignent les puits après environ 1,5 secondes puis leur concentration diminue jusqu'à une valeur de $3,4 \cdot 10^{-8}$. Durant l'irradiation aux ions fer, un véritable état stationnaire n'est jamais atteint. Les concentrations en lacunes et en interstitiels évoluent durant toute la durée de l'irradiation. Toutefois, hormis durant les cent premières secondes d'irradiation, la concentration en DP libres évolue peu. Les fractions atomiques sont de l'ordre de 10^{-7} pour les lacunes et 10^{-13} pour les interstitiels.

La figure 18 montre l'évolution de la fraction atomique de monomères durant l'irradiation aux ions hélium. Qu'il s'agisse des interstitiels ou des lacunes, le même comportement que lors des irradiations aux ions fer est observé. Leur concentration passe d'abord par un maximum ($1,1 \cdot 10^{-10}$ après 0,1 seconde pour les interstitiels et $4,8 \cdot 10^{-6}$ après 5 secondes pour les lacunes), le temps pour les DP d'atteindre les puits. Elles diminuent ensuite durant toute l'irradiation pour atteindre $4,6 \cdot 10^{-13}$ pour les interstitiels et $1,2 \cdot 10^{-7}$ pour les lacunes. Ces valeurs sont légèrement supérieures à celles calculées dans le cas des irradiations aux ions Fe^+ (de $1,7 \cdot 10^{-10}$ à $1,4 \cdot 10^{-13}$ pour les interstitiels et de $5,6 \cdot 10^{-6}$ à $3,4 \cdot 10^{-8}$ pour les lacunes). Cependant les ordres de grandeurs des fractions atomiques de DP sont sensiblement les mêmes que dans le cas des ions fer. Ainsi, le coefficient de diffusion du cuivre doit être légèrement plus élevé sous irradiation aux ions hélium, sans pour autant être beaucoup plus grand.

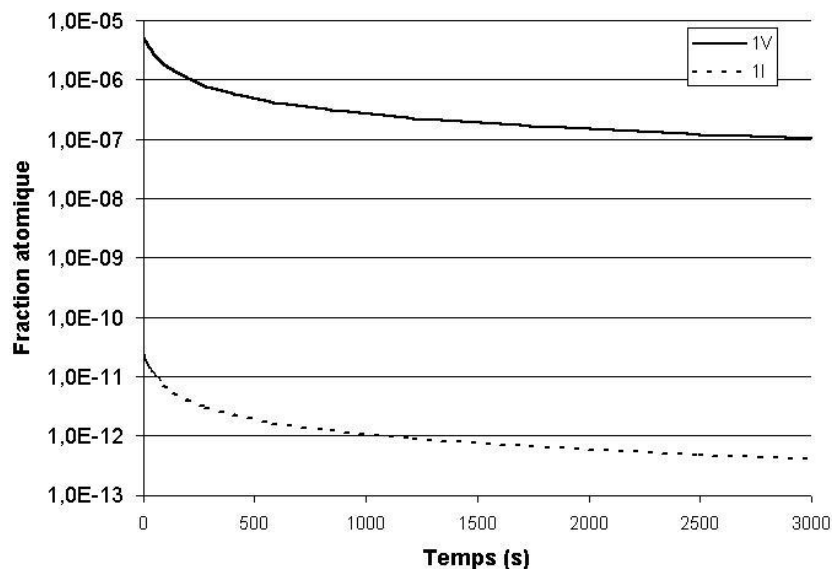


Figure 18: Evolution de la fraction atomique des monomères (lacune et interstitiel) en fonction du temps durant l'irradiation aux ions hélium. L'évolution des lacunes est représentée en trait plein, et celle des interstitiels en pointillés.

A partir de ces résultats et de l'équation (II.1), le coefficient de diffusion du cuivre sous irradiation peut être estimé. Pour une fraction atomique de lacunes égale à 10^{-7} , le terme correspondant à la diffusion du cuivre par un mécanisme lacunaire est égal à $6 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Concernant la diffusion via les auto-interstitiels, il faut estimer le coefficient α_I . L'effet de taille du cuivre dans le fer alpha est relativement faible. En effet, le paramètre de la maille cubique centré est égal respectivement à 2,86 Å et 2,89 Å pour le fer et le cuivre. Par conséquent, nous pouvons supposer que le cuivre ne modifie pas la fréquence de saut des auto-interstitiels. Dans ce cas, α_I est égal à $\frac{1}{2}$ [1, 25] et le coefficient de diffusion du cuivre

via les auto-interstitiels vaut $2.10^{-23} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Ces résultats amènent deux remarques. Premièrement la diffusion du cuivre par mécanisme interstitiel est négligeable devant la diffusion lacunaire. L'hypothèse d'un mécanisme purement lacunaire dans le code MFVIC+P (voir chapitre 1) est donc justifiée. Deuxièmement, le coefficient de diffusion du cuivre sous irradiation est très nettement supérieur au coefficient de diffusion thermique (d'un facteur 10^7 environ). Il est donc envisageable que la diffusion accélérée du cuivre sous irradiation permette la formation d'amas de cuivre par précipitation homogène. Afin de préciser ce point, intéressons nous maintenant aux irradiations aux électrons.

La figure 19 représente l'évolution des fractions atomiques de monomères (lacunes et interstitiels) en fonction du temps.

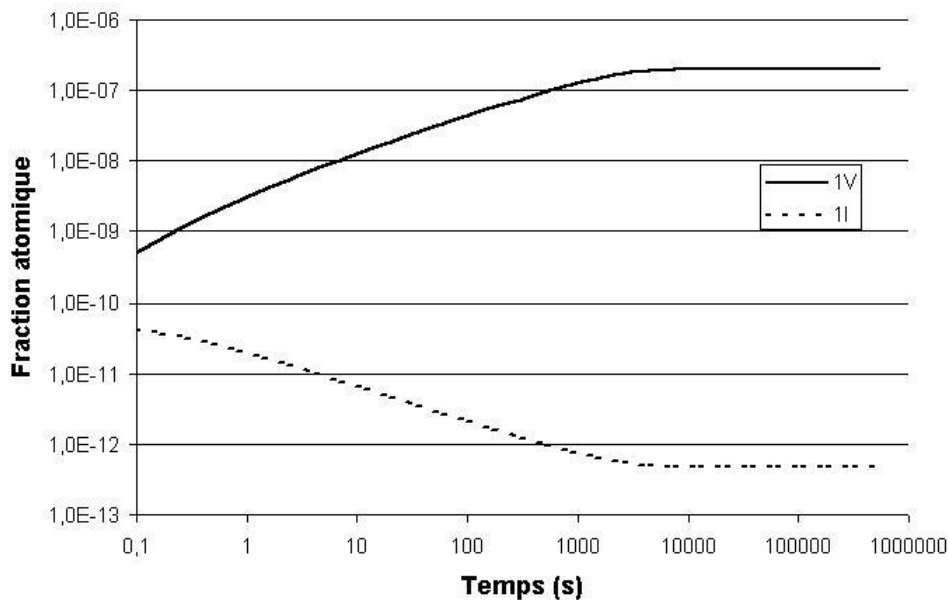


Figure 19: Evolution de la fraction atomique des monomères en fonction du temps durant l'irradiation aux électrons. L'évolution des lacunes est représentée en trait plein, et celle des interstitiels en pointillés.

Ici encore, les auto-interstitiels, beaucoup plus mobiles que les lacunes, atteignent les puits les premiers. Après un dixième de seconde environ, la concentration en interstitiels commence à décroître. Tant que les lacunes n'ont pas atteint les puits de défauts, leur concentration augmente car les interstitiels ne sont pas suffisamment nombreux pour que les recombinaisons mutuelles compensent la création de lacunes. Cependant elles atteignent à leur tour les puits après 7500 secondes environ, et un régime stationnaire s'instaure. Il est à noter que dans le cas des irradiations aux électrons, les DP mettent plus longtemps à atteindre les puits que lors des irradiations aux ions. Ceci est dû au fait que les irradiations aux électrons sont réalisées sur des échantillons massifs (plaquettes de $800 \mu\text{m}$ d'épaisseur, grains

millimétriques), alors que dans le cas des ions, les échantillons de sonde atomique (assimilés à des lames minces de moins de 100 nm d'épaisseur) sont directement irradiés. Les DP atteignent donc la surface beaucoup plus rapidement dans ce cas.

Durant le régime stationnaire, autant de DP libres sont créés et éliminés. Les fractions atomiques de lacunes et d'interstitiels libres sont alors respectivement de $X_v=2.10^{-7}$ et $X_i=4,8.10^{-13}$. La durée totale de l'irradiation étant de l'ordre 5.10^5 secondes, on peut considérer que les fractions atomiques de DP sont constantes durant toute l'irradiation. Ces concentrations sont du même ordre de grandeur que dans le cas des irradiations aux ions. Le cuivre doit donc diffuser à la même vitesse sous irradiation aux électrons et aux ions. En effet, l'équation (II.1) donne $D_{Cu}^* \approx 9.10^{-18} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, ce qui est très proche des valeurs calculées dans le cas des irradiations aux ions.

Or les analyses de SAT effectuées sur les échantillons irradiés aux électrons ne révèlent pas le présence d'amas de cuivre. Ainsi, une valeur très élevée du coefficient de diffusion du cuivre ($\approx 10^{-17} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$) ne permet pas la formation d'une densité numérique élevée d'amas de cuivre par précipitation homogène, dans un alliage faiblement sursaturé, irradié à des températures proches de 300°C , pendant 5.10^5 secondes. *La précipitation homogène du cuivre n'est donc vraisemblablement pas à l'origine de la formation des amas de cuivre observés dans les échantillons irradiés aux ions.* En effet, les ions engendrent une concentration de DP mobiles similaire à celle calculée dans le cas des électrons, et les irradiation durent beaucoup moins longtemps (2500 secondes au maximum).

Nous avons utilisé le code MFVIC+P afin de préciser quel est l'effet de la sursaturation de DP libres sur l'évolution du cuivre sous irradiation.

Examinons tout d'abord le cas des irradiations aux électrons. La figure 20 représente l'évolution de la concentration en cuivre de la matrice en fonction de la durée d'irradiation. Une très légère diminution de la teneur en cuivre est observée. En fin d'irradiation la concentration en cuivre calculée est égale à 0,075%at. pour une teneur initiale de 0,080%at. Cette valeur est un peu inférieure à la mesure expérimentale ($0,084\pm 0,005$ %at.). Toutefois, compte tenu des incertitudes sur les compositions mesurées dans l'alliage de référence et l'alliage irradié, ces deux valeurs sont en bon accord.

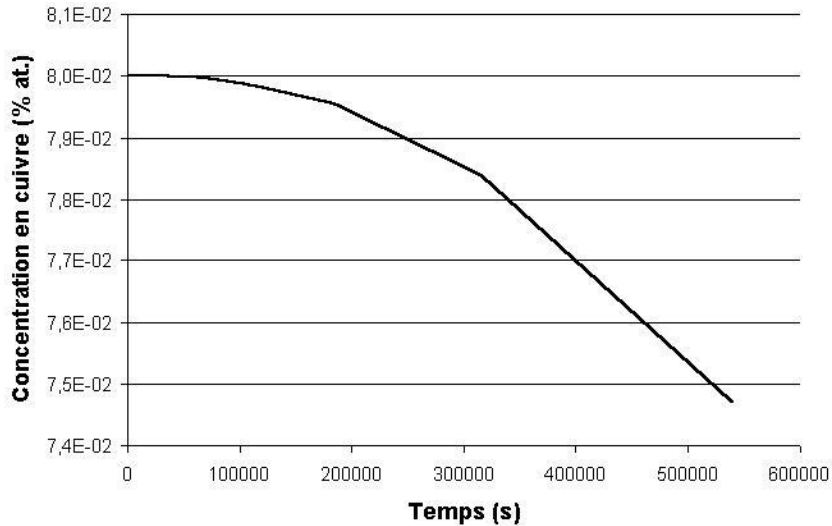


Figure 20: Evolution de concentration en cuivre au sein de la matrice ferritique en fonction de la durée d'irradiation, calculée à l'aide de MFVIC+P.

Selon le modèle, la diminution de la concentration en cuivre s'explique par la formation d'une très faible densité numérique de précipités. L'évolution de la densité numérique¹ en fonction de la durée d'irradiation est représentée sur la figure 21. Elle augmente rapidement pendant une vingtaine de secondes. S'en suit une phase de croissance durant laquelle la densité numérique de précipités évolue très peu. En fin d'irradiation, elle est égale à 5.10^{16} m^{-3} . Cette valeur est bien trop faible pour que des précipités puissent être observés en sonde atomique.

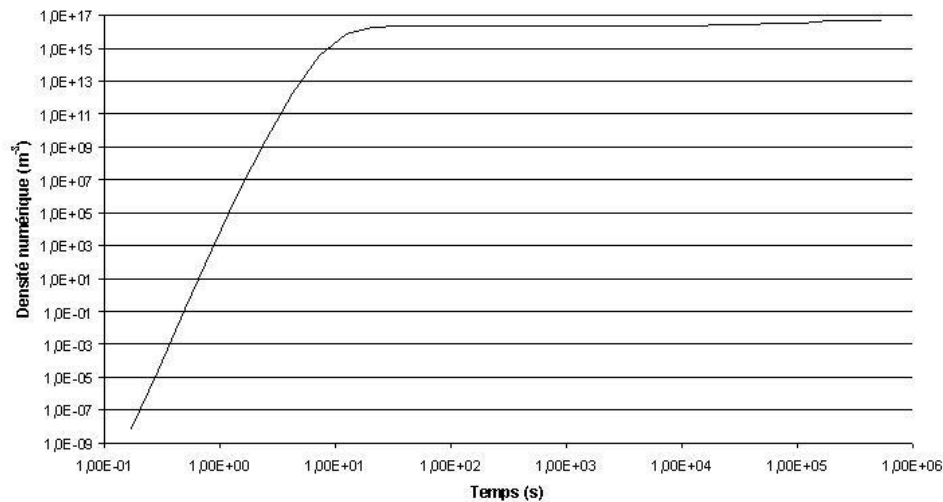


Figure 21: Evolution de la densité numérique des précipités de cuivre en fonction de la durée d'irradiation aux électrons.

¹ Seuls les précipités contenant au moins dix atomes de cuivre sont pris en compte dans le calcul de la densité numérique afin de pouvoir comparer les résultats du modèle et les résultats expérimentaux. En effet, les plus petits amas détectés en sonde atomique contiennent cinq atomes de cuivre. Etant donné que le rendement de détection de la sonde est environ de 50%, la taille réelle des plus petits précipités détectés est de 10 atomes de cuivre.

Comme le montre la figure 22, représentant l'évolution du rayon moyen des précipités en fonction du temps, après l'étape de germination, le rayon moyen des précipités augmente jusqu'à atteindre environ 60 nm.

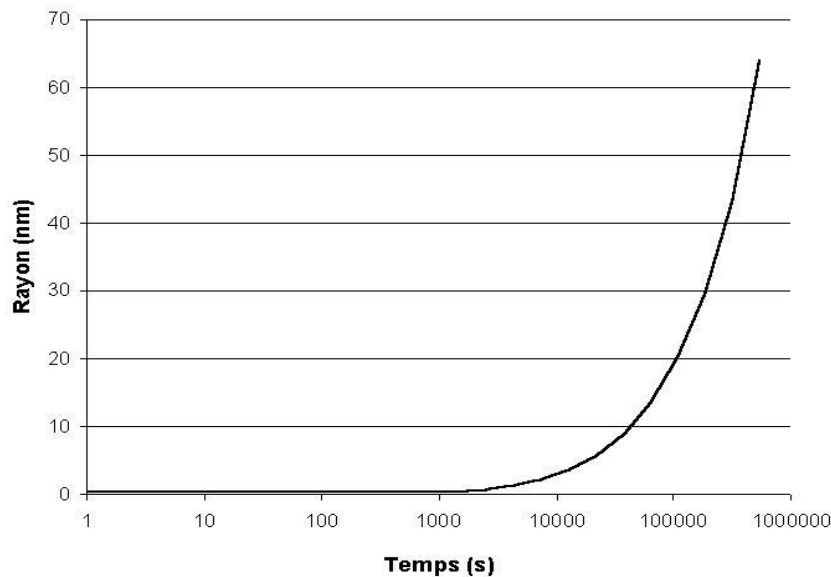


Figure 22: Evolution de la taille des précipités de cuivre en fonction de la durée d'irradiation aux électrons.

Ainsi, l'irradiation aux électrons à 290 °C engendre bien un mécanisme de précipitation homogène accélérée du cuivre, mais une très faible densité numérique de gros précipités est formée dans ces conditions. Ces précipités sont si peu nombreux que l'évolution de la composition chimique de la matrice est très faible, ce qui explique qu'aucune évolution ne soit observée par sonde atomique. Au final, les résultats expérimentaux et théoriques sont en bon accord.

Les résultats fournis par le modèle peuvent s'interpréter de la manière suivante. Lors de la démixtion d'une solution solide, le flux de germination (J), c'est à dire le nombre de germes stables formés par unité de temps et par unité de volume est proportionnel à [43, 44]:

$$J \propto \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k \cdot T}\right)$$

où k est la constante de Boltzmann, T la température et ΔG^* est la barrière de potentiel que doit franchir un germe pour devenir stable. La hauteur de la barrière de potentiel dépend de l'énergie d'interface (σ) et de la force motrice de démixtion (Δg). Pour un germe sphérique, elle est donnée par la relation:

$$\Delta G^* = \frac{16 \cdot \pi \cdot \sigma^3}{3 \Delta g^2}$$

La force motrice de démixtion comprend deux termes, un terme élastique (Δg_e) et une contribution chimique (Δg_c). Le terme élastique est proportionnel au carré de l'écart paramétrique entre la phase mère (α) et la seconde phase qui précipite (β). Dans le cas du système fer cuivre, le cuivre précipite dans un premier temps, sous forme cubique centrée [45, 46] dont le paramètre de maille ($a_{Cu} = 2,89 \text{ \AA}$ [47]) est très proche de celui du fer α ($a_{Fe} = 2,86 \text{ \AA}$). La contribution élastique est donc très faible et peut être négligée. Quant au terme d'origine chimique, selon le modèle de la solution solide régulière, il est donné par la relation suivante:

$$\Delta g_c = \frac{k \cdot T}{V_\beta} \left[C_\beta \cdot \ln \left(\frac{C_0}{C_\alpha} \right) + (1 - C_\beta) \cdot \ln \left(\frac{1 - C_0}{1 - C_\alpha} \right) \right]$$

où V_β est le volume atomique de la phase nouvellement formée, C_β est la concentration en soluté dans la phase β , C_0 est la concentration nominale de l'alliage et C_α est la limite de solubilité du soluté dans la phase α . Pour une température donnée, Δg_c est donc une fonction croissante de C_0 . Ainsi, plus C_0 sera petite, plus Δg_c sera faible, plus la barrière de potentiel sera élevée. Par conséquent, le flux de germination sera d'autant plus faible que la concentration nominale est basse.

L'alliage binaire, étudié ici, étant faiblement sursaturé, le flux de germination reste très faible. Ainsi, seule une faible densité numérique de germes stables apparaît sous irradiation. Ces quelques germes croissent avec le temps et la microstructure obtenue en fin d'irradiation est celle prévue par le modèle (faible densité numérique de gros précipités).

Dans le cas des irradiations aux ions, nous avons vu que les concentrations de DP mobiles, i.e. qui participent à la diffusion du cuivre, sont similaires à celles calculées dans le cas des irradiations aux électrons. Nous en avons déduit que les amas observés dans le matériau irradié aux ions n'étaient vraisemblablement pas formés par précipitation homogène. *L'utilisation du modèle dans le cas des irradiations aux ions confirme cette conclusion, du moins en ce qui concerne la précipitation homogène accélérée du cuivre.*

En effet, ici encore, le modèle prédit que la densité numérique des amas de cuivre formés par ce mécanisme reste très faible durant toute l'irradiation. Après 2500 secondes d'irradiation aux ions fer, elle est de l'ordre de $1,1 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$. Ces précipités apparaissent dès le début de l'irradiation et leur nombre n'évolue quasiment plus par la suite. De plus, la durée d'irradiation aux ions étant beaucoup plus courte, ces précipités n'ont pas le temps de grossir. Alors que

leur rayon moyen dépasse 60 nm après $5 \cdot 10^5$ secondes d'irradiation aux électrons, il n'est que de 0,4 nm environ à la fin de l'irradiation aux ions fer (figure 23).

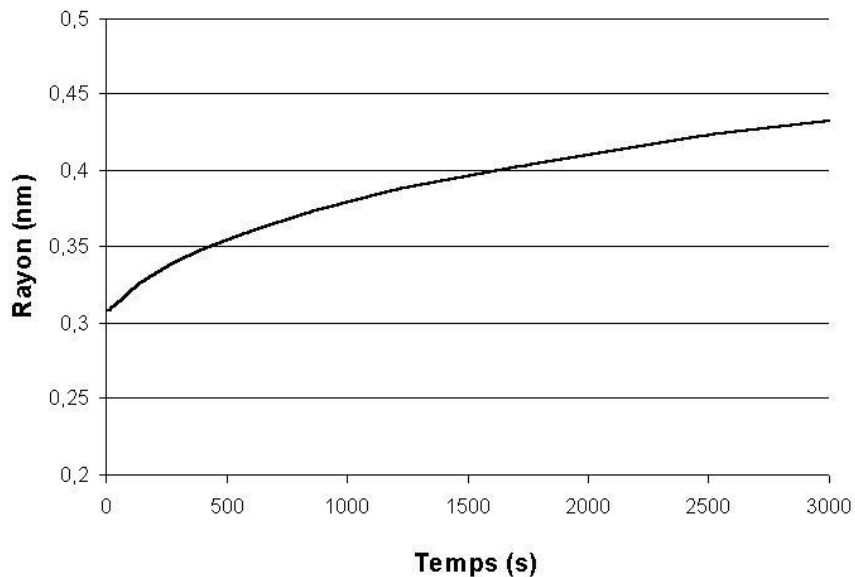


Figure 23: Evolution de la taille des précipités de cuivre en fonction de la durée d'irradiation aux ions fer.

Compte tenu du fait que les précipités sont relativement petits et très peu nombreux, la teneur en cuivre de la matrice, calculée par le modèle, n'évolue quasiment pas au cours de l'irradiation. Elle est toujours égale à la teneur nominale (0,08%) après 2500 secondes.

En ce qui concerne les irradiations aux ions hélium, le modèle prévoit une évolution tout à fait comparable à celle prédite pour les irradiations aux ions fer. Une très faible densité numérique ($1,1 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$) de petits précipités apparaît très rapidement (dès les premières secondes), puis n'évolue plus. La seule différence avec les ions fer provient de l'évolution de la taille de ces précipités. La concentration de lacunes libres étant légèrement plus élevée dans le cas des ions hélium, la mobilité du cuivre est un peu plus grande. La croissance des précipités s'en trouve donc accélérée. En fin d'irradiation, leur rayon moyen est égal à 0,95 nm (figure 24) alors que sous irradiation aux ions fer, à la même fluence, il n'est que de 0,4 nm.

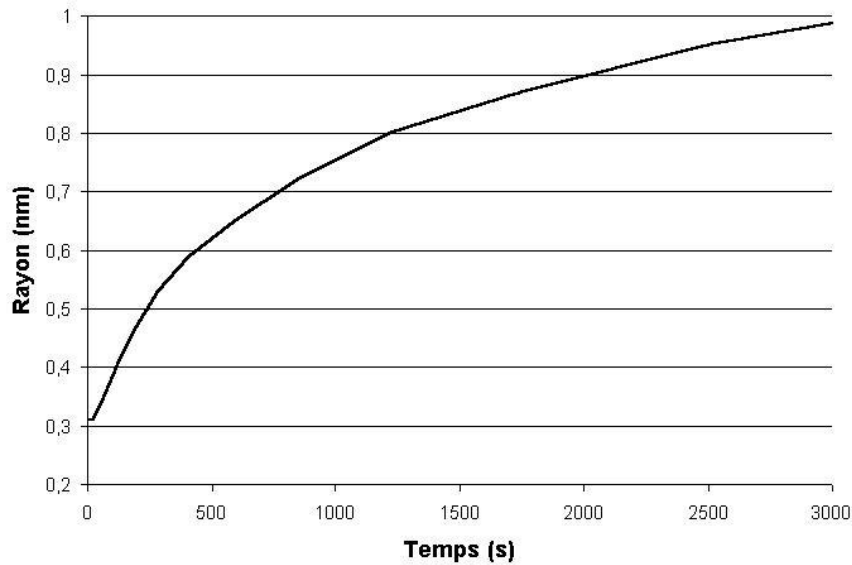


Figure 24: Evolution de la taille des précipités de cuivre en fonction de la durée d'irradiation aux ions hélium.

Toutefois, ces précipités sont encore trop petits et trop peu nombreux pour que la teneur en cuivre de la matrice évolue de manière perceptible. En fin d'irradiation, elle est, en effet, toujours égale à 0,08% at.

IV.1.3. La précipitation hétérogène

La comparaison entre les irradiations aux ions fer (17 et 100 secondes) et les irradiations aux ions hélium d'une part, et la comparaison entre les irradiations aux ions et les irradiations aux électrons d'autre part, ont permis de montrer que ni les cascades de déplacement, ni la précipitation homogène ne peuvent rendre compte de la formation d'une densité numérique élevée d'amas de cuivre sous irradiation aux ions. Un autre phénomène est donc responsable de la formation de ces amas, ce qui nous amène à la troisième hypothèse envisagée: la précipitation hétérogène. Afin de tester cette hypothèse, un autre résultat fourni par le modèle en dynamique d'amas est utilisé: la densité numérique des amas de DP à différents moments de l'irradiation.

La figure 25 représente la densité d'amas de DP en fonction de leur taille en fin d'irradiation aux électrons. L'énergie de liaison des bi-interstitiels étant plus élevée que celle des bi-lacunes (voir chapitre 1, tableau 4), la densité numérique d'amas interstitiels (boucles de dislocation) est plus élevée que celle des amas lacunaires (cavités). Elle est maximale pour des amas de 3,4 nm de rayon, ce qui correspond à environ 630 interstitiels. Le point essentiel est que pour les deux types de défauts, la densité d'amas reste extrêmement faible. En effet, la densité

d'amas contenant plus de cinq monomères en fin d'irradiation est de $2,4 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-3}$ pour les lacunes et $4 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ pour les interstitiels.

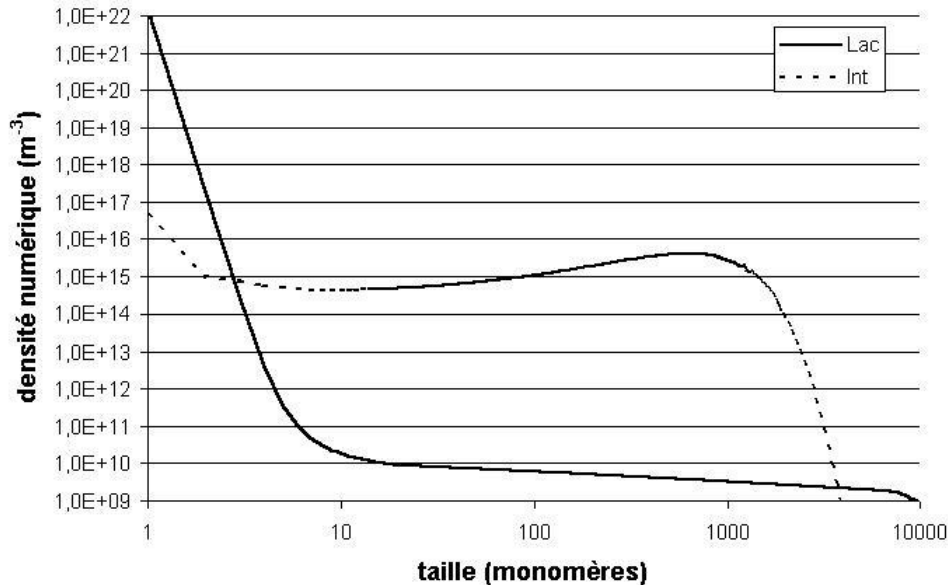


Figure 25: Distribution de taille des amas de DP à la fin de l'irradiation aux électrons. L'évolution des lacunes est représentée en trait plein, et celle des interstitiels en pointillés.

Ainsi, si un mécanisme de précipitation hétérogène sur les amas de DP conduit à la formation d'amas de cuivre sous irradiation aux électrons, la densité numérique des amas de cuivre ainsi formés doit être si faible que la probabilité de les observer en SAT est quasiment nulle¹.

En revanche, le modèle donne des résultats radicalement différents dans le cas des irradiations aux ions. La figure 26 représente la distribution de taille des amas de DP sous irradiation aux ions pour une fluence de 0,03 dpa, soit 840 secondes d'irradiation aux ions fer (figure 26a) et 2500 secondes d'irradiation aux ions hélium (figure 26b).

Alors qu'après l'irradiation aux électrons, la densité numérique d'amas de DP reste très faible, les ions fer engendrent la formation d'un très grand nombre d'amas de DP. La densité numérique d'amas lacunaires est en effet égale à $4,2 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$ et celle des boucles interstitielles est de $5,5 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$ après 840 secondes (ne sont pris en compte que les amas constitués d'au moins cinq monomères). De plus la taille moyenne des amas formés dans ces conditions n'est que de quelques dizaines de monomères, très nettement inférieure à la taille moyenne des amas formés sous irradiation électronique.

¹ Rappelons que le volume analysé est SAT est typiquement de $10 \times 10 \times 100 \text{ nm}^3$. Ainsi pour observer un précipité par analyse en moyenne, la densité numérique de précipités doit être de l'ordre de 10^{23} m^{-3} .

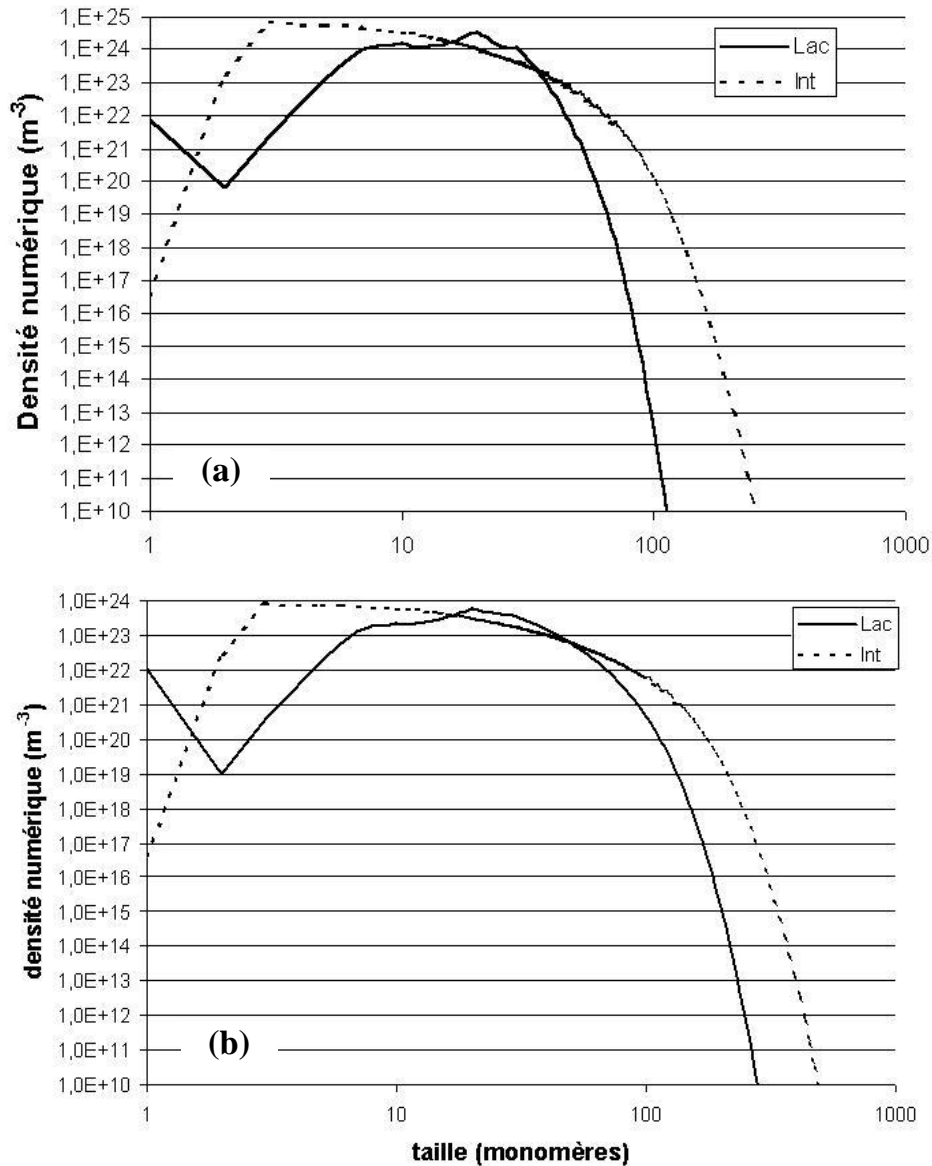


Figure 26: Distribution de taille des amas de DP sous irradiation aux ions (a) fer et (b) hélium, pour une fluence de 0,03 dpa. La densité des amas lacunaires est représentée en trait plein, et celle des amas interstitiels en pointillés.

Comme dans le cas des irradiations aux ions Fe⁺, une densité numérique très élevée de petits amas de DP est présente ($1,2 \cdot 10^{25}$ pour les interstitiels et $1,4 \cdot 10^{25}$ pour les lacunes) après irradiation aux ions hélium. En comparaison avec les résultats obtenus sur l'alliage irradié aux ions fer à la même fluence (i.e. pendant 840 secondes), les amas de DP sont légèrement moins nombreux et un peu plus grands. En effet, alors qu'après 840 secondes d'irradiation aux ions fer, les amas lacunaires et interstitiels contiennent, en moyenne, 19 et 14 monomères respectivement, leurs tailles respectives sont de 26 et 22 monomères dans le cas des irradiations aux ions hélium.

Ces différences de tailles et de densités numériques sont dues au fait que les irradiations aux ions fer engendrent une proportion de cascades de déplacement d'énergie élevée plus importante que les ions hélium. Dans le cas des ions fer, un plus grand nombre d'amas de DP sont donc créés directement. De plus la proportion de DP créés sous forme de monomères est plus élevée avec les ions hélium, un plus grand nombre de monomères peut donc s'éliminer sur les amas et les faire grossir.

Qu'il s'agisse des irradiations aux ions hélium ou aux ions fer, la comparaison entre les résultats théoriques et les résultats expérimentaux montre que le matériau contient toujours plus d'amas de DP que d'amas de cuivre (notons que le rapport des densités numériques d'amas de cuivre et d'amas de DP n'est pas constant durant toute la durée de l'irradiation). En effet les irradiations aux ions hélium engendrent la formation de 8.10^{23} m^{-3} amas de cuivre et plus de 10^{25} m^{-3} amas de DP. Concernant les ions fer, la figure 27 représente l'évolution des densités numériques d'amas de DP (calculées à l'aide du modèle en dynamique d'amas) et d'amas de cuivre (mesurée en SAT) en fonction de la durée d'irradiation. Ici encore le nombre d'amas de DP est toujours très supérieur au nombre d'amas de cuivre.

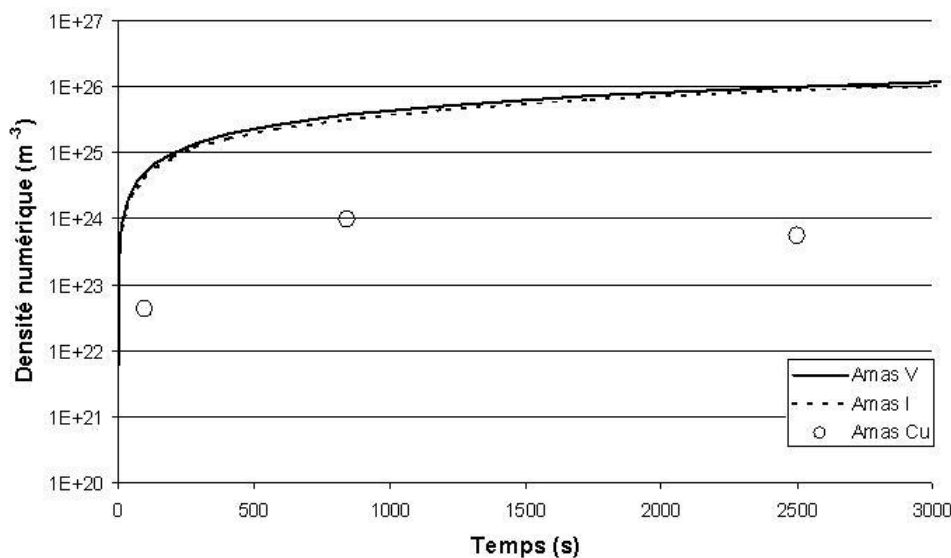


Figure 27: Evolution de la densité numérique d'amas de DP (calculée avec le modèle) et d'amas riches en cuivre (mesurée en sonde atomique), en fonction de la durée d'irradiation aux ions fer.

Autrement dit, les amas de DP sont suffisamment nombreux pour que chaque amas de cuivre se situe sur l'un d'entre eux. Compte tenu de cette remarque et des observations précédentes, il apparaît que *le seul phénomène permettant d'expliquer la présence des amas de cuivre dans l'alliage irradié aux ions fer et hélium est la précipitation hétérogène sur les*

petits amas de DP. Ce mécanisme permet également d'expliquer pourquoi l'irradiation aux électrons n'engendre pas une densité numérique élevée d'amas de cuivre.

Remarque: Rôle des cascades de déplacement

Dans le mécanisme proposé ci-dessus, les cascades ne semblent pas intervenir. Seuls les DP libres et les amas de DP jouent un rôle dans la formation des amas riches en cuivre. En réalité, les cascades de déplacement participent de manière indirecte à la formation des amas de cuivre. En effet, si l'on reprend les conditions d'irradiation aux ions fer ($\Phi = 4,2 \cdot 10^{-5}$ dpa.s⁻¹, T= 300°C et l'alliage est assimilé à une lame mince) mais que l'on considère que l'ensemble des DP sont créés sous forme de monomères, alors après 2500 secondes, les densités numériques d'amas de DP sont respectivement égales à $1,6 \cdot 10^{20}$ m⁻³ et à $1,3 \cdot 10^{21}$ m⁻³ pour les lacunes et les interstitiels. Ainsi, en l'absence de cascades, les amas de DP sont trop peu nombreux pour qu'une densité numérique élevée d'amas riches en cuivre soit observée dans ces conditions.

Toutefois, les cascades de déplacement ne sont pas indispensables. En l'absence de cascades, certaines conditions d'irradiation (fort flux d'électrons par exemple) permettent d'obtenir une densité numérique élevée d'amas de DP. A l'aide du modèle en dynamique d'amas, nous avons calculé la densité numérique d'amas lacunaires et interstitiels en fin d'irradiation dans un alliage FeCu0,1% pds pour différentes conditions de flux et de fluence. L'alliage est assimilé à un matériau massif, dont le diamètre des grains est de 1 mm. La température est toujours égale à 300°C. La totalité des DP est créée sous forme de monomères (i.e. il n'y a pas de cascades de déplacement). Les résultats sont reportés sur la figure 28. Il apparaît que lorsque le taux de création de DP est important ($> 10^{-3}$ dpa.s⁻¹), des densités numériques d'amas de DP de l'ordre de 10^{23} m⁻³ sont atteintes. Chacun de ces amas est un site de germination potentiel pour le cuivre. Ainsi, même en l'absence de cascades, un grand nombre d'amas riches en cuivre doit pouvoir précipiter. Notons toutefois que pour des flux inférieurs à 10^{-3} dpa.s⁻¹, les cascades de déplacement jouent un rôle important, puisque même pour les fluence les plus élevées (1 dpa), la densité numérique d'amas de DP reste faible.

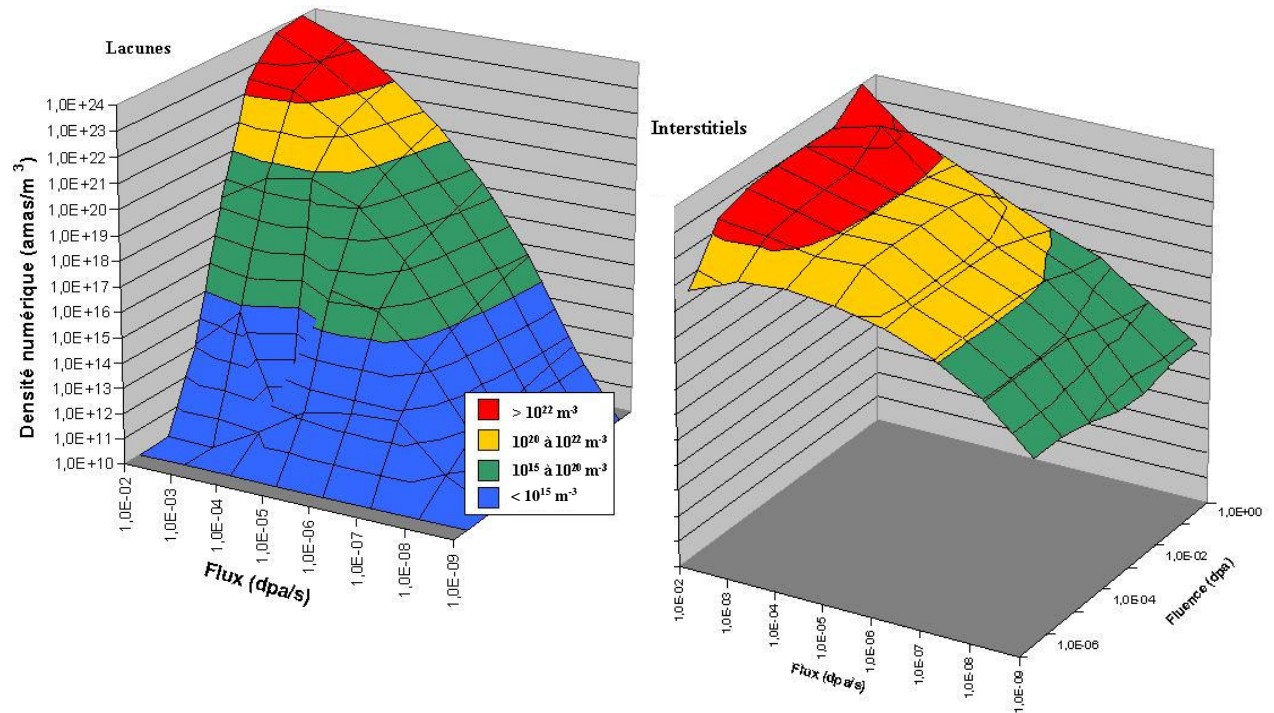


Figure 28: Densité d'amas de DP en fin d'irradiation calculée avec le code MFVIC, pour différentes conditions de flux et de fluence. La température d'irradiation est égale à 300°C. Tous les DP sont créés sous forme de monomères.

IV.1.4. Conclusion partielle

L'utilisation du modèle en dynamique d'amas et la réalisation d'irradiations spécifiques nous ont permis d'éliminer plusieurs hypothèses avancées pour expliquer la formation des amas riches en cuivre dans les alliages faiblement sursaturés, irradiés à des températures proches de 300°C. Il est maintenant clair que, ni la précipitation homogène, ni les cascades de déplacement ne peuvent engendrer une densité numérique élevée de petits amas de cuivre. Seule la précipitation hétérogène du cuivre sur de petits amas de DP permet de rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux.

La nature des amas de DP sur lesquels le cuivre précipite reste indéterminée. En effet, les amas lacunaires seuls et les amas interstitiels seuls sont suffisamment nombreux pour l'ensemble des amas de cuivre se forment sur un même type d'amas de DP.

IV.2 Quels est le rôle des couplages de flux ?

Le fait que la formation des amas riches en cuivre ait pour origine un phénomène de précipitation hétérogène étant admis, deux scénarios sont envisageables. Si la démixtion de la solution solide est gouvernée par la thermodynamique, la précipitation est simplement accélérée par l'irradiation (précipitation hétérogène accélérée). Dans ce cas, le rôle des amas de DP est uniquement d'abaisser la barrière de potentiel que doit franchir un germe pour devenir stable. La concentration élevée de DP libres n'a alors, pour seul effet, que d'accélérer la diffusion du cuivre, et donc, la cinétique de précipitation. Le second scénario envisageable est la précipitation hétérogène induite. La force motrice dans ce cas, n'est plus de nature thermodynamique. La démixtion est contrôlée par les flux de DP s'éliminant sur les amas de DP, qui interviennent alors en tant que puits de défauts.

Afin d'essayer de trancher entre ces deux mécanismes encore envisageables (précipitation hétérogène accélérée ou induite), nous avons essayé d'estimer le nombre de DP libres absorbés par les amas de DP à l'aide du modèle en dynamique d'amas. La fréquence à laquelle un amas de défauts de type θ ($\theta = I$ ou V) absorbe les DP libres de type θ' ($\beta_{n\theta}^{\theta'}$) a été définie dans le chapitre précédent. Elle est donnée par l'expression suivante:

$$\beta_{n\theta}^{1\theta'} = 4\pi \cdot r_{n\theta}^{1\theta'} \cdot D_{1\theta'} \cdot C_{1\theta'}$$

où $r_{n\theta}^{1\theta'}$ est le rayon de capture d'un monomère de type θ' par un amas $n\theta$, $D_{1\theta'}$ et $C_{1\theta'}$ sont respectivement, le coefficient de diffusion et la concentration en monomère de type θ' .

A un instant, t , la fréquence d'absorption moyenne des monomères de type θ' par un amas de type θ est donnée par la relation:

$$\beta_{\theta}^{1\theta'} = \frac{\sum_n \beta_{n\theta}^{1\theta'} \cdot C_{n\theta}}{\sum_n C_{n\theta}}$$

Pendant un intervalle de temps, dt , en moyenne, un amas de type θ absorbe donc $dN_{\theta}^{1\theta'}$ monomères de types θ' , $dN_{\theta}^{1\theta'}$ étant égal à:

$$dN_{\theta}^{1\theta'} = \beta_{\theta}^{1\theta'} \times dt$$

Ainsi, le nombre de monomères de type θ' capturés par un amas de type θ entre deux instants, t_1 et t_2 , est donné par l'expression:

$$N_{\theta}^{1\theta'} = \int_{t_1}^{t_2} \beta_{\theta}^{1\theta'} \cdot dt = 4 \cdot \pi \cdot D_{1\theta'} \cdot \int_{t_1}^{t_2} \frac{\sum_n r_{n\theta}^{1\theta'} \cdot C_{n\theta}}{\sum_n C_{n\theta}} \cdot C_{1\theta'} \cdot dt$$

L'évolution en fonction du temps de la concentration en DP libres et agglomérés étant donnée par le modèle, il est possible de calculer le nombre moyen de monomères absorbés par un amas de type θ à différents instants.

Dans l'hypothèse où la précipitation hétérogène des amas de cuivre est un phénomène purement induit, N_{θ}^{10} représente la valeur par excès du nombre d'atomes de soluté qui peuvent être amenés dans un amas de soluté. En effet, dans ce cas, chaque DP ne peut amener qu'un seul atome de cuivre au maximum. Ce DP est ensuite absorbé par le puits. De plus ce calcul ne prend pas en compte la possibilité qu'un atome de soluté soit émis par un amas. Ainsi, si le nombre moyen d'atomes de cuivre dans les amas est supérieur au nombre moyen de DP libres ayant atteint les puits, la précipitation du cuivre ne peut pas être purement induite. En revanche, si la précipitation du cuivre est simplement accélérée, un seul DP peut participer à la diffusion de nombreux atomes de cuivre avant d'être lui-même éliminé.

Le nombre moyen d'atomes de cuivre dans les amas de cuivre est donné par les résultats de sonde atomique. Toutefois, le rendement de détection de cet instrument étant de l'ordre de 50%, nous considèrerons que le nombre réel d'atomes de cuivre dans chaque amas est égal au double du nombre d'atomes détectés (l'incertitude sur le nombre d'atomes de cuivre présents au sein des amas de cuivre ne permet pas un calcul précis).

Les valeurs moyennes du nombre d'atomes de cuivre amenés dans un amas de cuivre et du nombre de DP mobiles absorbés par amas de DP sont reportées dans le tableau 5, pour différents intervalles de temps, lors des irradiations aux ions fer.

Temps (s)	Sur amas I		Sur amas V		Amas Cu
	<i>I/amas</i>	<i>V/amas</i>	<i>I/amas</i>	<i>V/amas</i>	<i>Cu/amas</i>
0 à 100	55	38	45	32	12
100 à 840	51	40	39	33	32
840 à 2500	32	25	24	21	118

Tableau 5: Nombre moyen de lacunes et d'interstitiels absorbés par chaque amas lacunaire et interstitiel comparé avec le nombre d'atomes de cuivre arrivés dans un amas de cuivre entre différents instants de l'irradiation.

Ces résultats apportent plusieurs informations. Tout d'abord, que ce soit via les interstitiels ou les lacunes, la précipitation induite du cuivre ne peut pas être rejetée, pendant les 840 premières secondes d'irradiation. En effet, jusqu'à cet instant, le nombre de lacunes ou

d'interstitiels absorbés par les amas de DP est toujours supérieur au nombre d'atomes de cuivre amenés dans les amas de cuivre. Ceci est vrai pour les amas lacunaires et les amas interstitiels.

Ainsi, pour les irradiations durant 100 et 840 secondes, la précipitation hétérogène du cuivre peut être soit purement induite, soit accélérée, ou bien les deux mécanismes peuvent intervenir simultanément. La seule possibilité pour trancher définitivement entre les deux serait de réaliser des irradiations à plus haute température. En effet, si la température est suffisamment élevée pour que la limite de solubilité du cuivre soit supérieure à 0,1%pds (soit $T > 500^{\circ}\text{C}$), la force motrice à l'origine de la précipitation accélérée est nulle. Dans ce cas, si des amas de cuivre étaient observés, seule la précipitation induite pourrait expliquer leur présence.

En revanche, entre 840 et 2500 secondes d'irradiation, en moyenne, il est arrivé plus d'atomes de cuivre dans un amas de cuivre, que de DP n'ont été absorbés par amas de DP. A fluence plus élevée, la précipitation purement induite ne permet pas d'expliquer, à elle seule, le nombre d'atomes de cuivre présents dans les amas de cuivre. Un autre mécanisme intervient certainement.

IV.3 Quel est l'effet de la fluence ?

Les résultats obtenus lors des irradiations aux ions fer montrent que lorsque la fluence augmente:

- La teneur en cuivre de la matrice diminue continuellement. Cette diminution est plus rapide aux faibles fluences. Comme le montre la figure 29, la matrice s'appauvrit plus en cuivre durant les 840 premières secondes d'irradiation, que durant les 1660 secondes suivantes. Après 2500 secondes, la concentration en cuivre de la matrice (0,045%at) est encore très supérieure à la concentration d'équilibre à 300°C ($6,4 \cdot 10^{-3}$ %at).

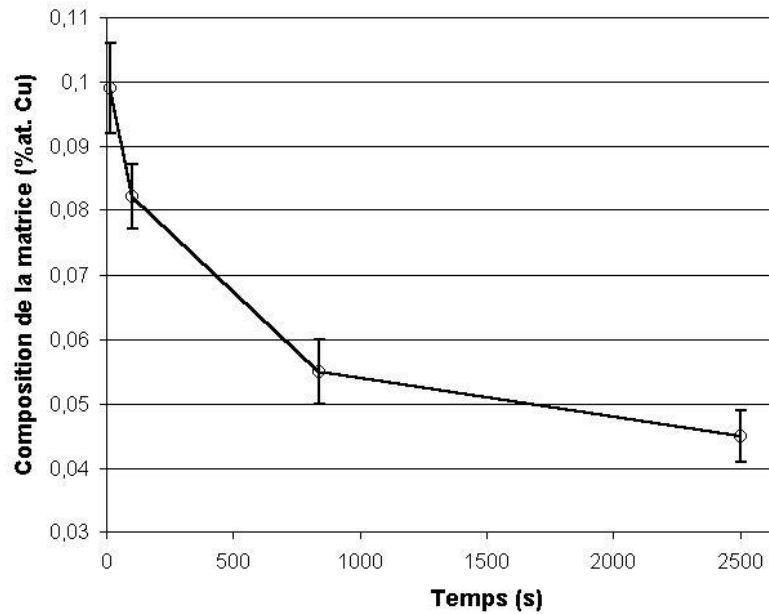


Figure 29: Evolution de la teneur en cuivre de la matrice (mesurée en sonde atomique) en fonction de la durée d'irradiation aux ions fer.

- Des amas de cuivre apparaissent rapidement (100 secondes) puis leur taille moyenne augmente avec la fluence. Toutefois de petits amas (contenant moins de dix atomes de cuivre), similaires à celui observé après 100 secondes d'irradiation, sont toujours présents après 840 et 2500 secondes.
- La densité numérique des amas de cuivre augmente avec la fluence jusqu'à 840 secondes, mais après 2500 secondes d'irradiation, la densité mesurée ($5,5 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$) est inférieure à celle obtenue après 840 secondes (10^{24} m^{-3}).

Ces résultats indiquent que la germination des amas de cuivre est très rapide. Dès les premières centaines de secondes, un grand nombre de germes sont formés. Ceci est rendu possible par les amas de DP, dont la densité numérique est rapidement très élevée (après 100 secondes d'irradiation, les densités numériques d'amas lacunaires et interstitiels sont toutes deux de l'ordre de 10^{24} m^{-3}), et éventuellement par le fait qu'un grand nombre de DP mobiles est absorbé par chaque amas de DP en début d'irradiation.

Nous pouvons également remarquer que de petits amas de cuivre contenant seulement quelques atomes sont présents aux fluences les plus élevées (840 et 2500 secondes). Ainsi, il semble que de nouveaux germes apparaissent continuellement. La germination continue des

amas de cuivre permet d'expliquer l'évolution de leur densité numérique jusqu'à 840 secondes d'irradiation.

Parallèlement à cela, la taille moyenne des amas de cuivre augmente avec la fluence. Alors qu'ils ne contiennent que quelques atomes de cuivre après 100 secondes, des amas de plusieurs centaines d'atomes de cuivre détectés sont présents après 2500 secondes. Entre ces deux durées, le rayon moyen varie de 0,5 à 1,2 nanomètres. Ainsi un phénomène de croissance des amas est observé lorsque la fluence augmente. Entre 840 et 2500 secondes, nous avons vu que la croissance de ces amas ne peut être due à un mécanisme purement induit. Ainsi, une fois les germes des amas de cuivre formés, la croissance de ces amas (thermodynamiquement stables dans le cas du cuivre) pourrait être assurée, en partie du moins, par un processus plus classique.

Cependant, au bout de 2500 secondes, la densité numérique des amas de cuivre est inférieure à celle mesurée après 840 secondes. Sauf à considérer que les différences entre les densités numériques ne sont pas significatives compte tenu de la petite taille des volumes analysés par sonde atomique, l'existence d'un autre phénomène doit être envisagée. Or, nous avons vu qu'après 2500 secondes, de gros amas sont détectés (jusqu'à 4 nanomètres de diamètre). La dissolution des plus petits amas au profit des plus gros, par un phénomène de coalescence pourrait être à l'origine de la diminution de la densité numérique des amas de cuivre.

IV.4 Pourquoi la teneur en carbone est-elle élevée après irradiation aux ions ?

Un dernier résultat expérimental reste à comprendre. Dans le matériau de référence, ainsi que dans l'alliage irradié aux électrons, la teneur en carbone de la matrice est de l'ordre de cinquante ppm atomiques. En revanche, après irradiation aux ions fer, des teneurs en carbone variant de 200 à 800 ppm atomiques, selon les analyses, sont mesurées. Ce carbone est réparti de manière homogène dans les volumes analysés et ne se retrouve jamais dans les amas de cuivre. Comment expliquer la teneur élevée en carbone dans les échantillons irradiés aux ions fer ?

Une première hypothèse est la carburation des échantillons dans l'enceinte de l'implanteur. Rien ne permet d'infirmer ou de confirmer cette hypothèse.

Toutefois, si l'on considère que l'alliage contient quelques dizaines de ppm atomiques de carbone dès le départ, une autre possibilité peut être envisagée. Afin de pouvoir analyser l'alliage après irradiation aux ions, il est nécessaire de préparer, au préalable, les échantillons sous forme de pointe pour sonde atomique. Les dimensions de cette pointe sont relativement petites (une centaine de nanomètres de diamètre au maximum, à l'extrémité). Par conséquent, l'effet des surfaces sur l'élimination des DP est très important. De plus, il a été vu dans l'annexe 3, que le taux de création de DP n'est pas homogène dans toute l'épaisseur de la pointe. Il est maximal à proximité du centre de la pointe, et minimal à proximité des surfaces. Compte tenu de ces deux effets (taux de création de DP non homogène et élimination importante des DP sur les surfaces), il est raisonnable de penser qu'à l'échelle de l'échantillon, il existe un gradient de concentration de DP. La concentration serait alors maximale au centre de l'échantillon (c'est à dire dans la zone analysée en sonde atomique). Sous l'effet de ce gradient de concentration, un flux de DP depuis la zone analysée en sonde atomique jusqu'aux surfaces s'instaure. Ce flux de DP pourrait entraîner un flux d'atomes de carbone. Si le couplage entre les deux flux est négatif (i.e. les deux flux sont opposés), il devient alors possible d'enrichir en carbone la région située au centre de la pointe (figure 30).

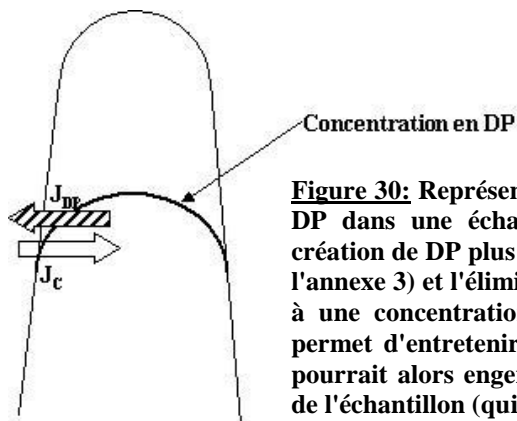


Figure 30: Représentation schématique du profil de concentration des DP dans une échantillon de sonde atomique irradié. Le taux de création de DP plus élevé au centre de l'échantillon (voir la figure 6 de l'annexe 3) et l'élimination des DP mobiles sur les surfaces aboutissent à une concentration plus élevée au centre de la pointe. Ce profil permet d'entretenir un flux de DP vers les surfaces. Ce flux de DP pourrait alors engendrer un flux d'atomes de carbone vers le centre de l'échantillon (qui est la zone analysée).

Assimilons l'échantillon à un cylindre de 60 nanomètres de diamètre (D) et de longueur L . La zone analysée en sonde atomique est un cylindre d'environ 10 nanomètres de diamètre (d) et de même longueur (L), situé au centre de l'échantillon. En supposant que le carbone détecté dans la zone analysée (en concentration X_C) était initialement réparti de manière homogène dans l'ensemble de l'échantillon, la concentration initiale en carbone (X_C^0) est donnée par l'expression:

$$X_C^0 = X_C \frac{d^2}{D^2}$$

La concentration en carbone maximale mesurée dans la zone analysée, après irradiation aux ions fer est de 800 ppm atomiques. La concentration initiale en carbone, est alors égale à environ 20 ppm at. Cette valeur est inférieure à la concentration en carbone mesurée dans le matériau non irradié. Le mécanisme proposé ne peut donc être exclu.

Ce mécanisme permet de surcroît, d'expliquer pourquoi aucun atome de carbone n'a été détecté dans les amas de cuivre. En effet, il est maintenant établi que le cuivre précipite de manière hétérogène sur les amas de DP. Or les amas de DP sont des puits de défauts. Il existe donc un flux de DP libres en direction de ces amas. Ainsi, si le couplage entre les flux de carbone et de DP est négatif, la solution solide doit être appauvrie en carbone à proximité des amas de DP. Par conséquent, il est peu probable que cet élément soit présent dans les amas de cuivre.

Afin de déterminer si l'enrichissement en carbone est dû à la carburation des échantillons dans l'implanteur ou bien à des couplages de flux, il faudrait, lors d'une prochaine irradiation, mettre des pointes "hors faisceau" dans l'implanteur.

V. Conclusion du chapitre 2

L'objectif des travaux présentés dans ce chapitre était de déterminer quelles hypothèses pouvaient expliquer la formation des amas diffus de solutés sous irradiation à des températures proches de 300°C dans les alliages faiblement sursaturés en cuivre. Pour cela un cas simple a été étudié: le système fer cuivre.

Cet alliage a été irradié aux électrons de 3 MeV pendant plusieurs jours, aux ions fer de 150 keV pendant 17, 100, 840 et 2500 secondes et aux ions hélium de 1 MeV pendant 2500 secondes. La microstructure après irradiation a été caractérisée par SAT. Des amas de cuivre ont été observés uniquement après les irradiations aux ions fer de 100 secondes ou plus et après les irradiations aux ions hélium.

Afin d'interpréter les résultats des calculs ont été réalisés avec le logiciel SRIM et un modèle en dynamique d'amas (MFVIC+P). Un certain nombre d'hypothèses envisagées au départ ont ainsi pu être éliminées.

La comparaison entre les irradiations aux ions fer de courte durée (17 et 100 secondes) et les irradiations aux ions hélium a apporté des informations sur le rôle des cascades de déplacement. Il a été montré que *les amas de cuivre, ou du moins les premiers germes de ces amas, ne se forment pas au sein des cascades, durant la phase de recombinaison*. La comparaison entre irradiations aux électrons et aux ions a montré que *la précipitation homogène du cuivre, qu'elle soit accélérée ou induite, n'expliquait pas de manière satisfaisante, la présence des amas de cuivre après irradiation aux ions*. Le code MFVIC+P a permis de confirmer cette observation dans le cas de la précipitation homogène accélérée. Finalement, *le seul phénomène permettant d'expliquer l'ensemble des résultats obtenus sur l'alliage irradié aux électrons et aux ions, est la précipitation hétérogène sur de petits amas de DP*.

Excepté à la fluence la plus élevée (2500 secondes aux ions fer), il n'a pas été possible de déterminer si la précipitation est purement induite, simplement accélérée ou si les deux mécanismes interviennent conjointement. La nature des amas de DP sur lesquels précipite le cuivre n'a pu être identifiée.

Le phénomène à l'origine de la formation des amas riches en cuivre ayant été identifié dans le cas d'un système binaire fer-cuivre, nous avons ensuite cherché à savoir s'il est également responsable de la formation des amas de solutés observés dans les aciers de cuve. D'autre part, nous avons cherché à obtenir des informations sur l'influence des différents solutés, habituellement présents dans ces amas (Cu, Mn, Ni, P, et Si). Pour cela, des alliages plus complexes ont été étudiés. Les résultats obtenus sont présentés dans le chapitre suivant.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 2

- [1] A. Barbu et A.B. Lidiard, *Phil. Mag. A*, **74**, **3**, 709-722 (1996)
- [2] N. Soneda, T. Diaz de la Rubia, *Phil. Mag.*, **78**, **5**, 998 (1998)
- [3] Landolt-Börnstein, *Numerical Data and Functionnal Relationships in Science and Technology*, **25**, Atomic Defects in Metals, Springer
- [4] R.A. Jonhson, *Phys. Rev.*, **134**, **5A**, A1329 (1964)
- [5] R.E. Stoller et G.R. Odette, *Journ. Nucl. Mater.*, **251**, 49 (1997)
- [6] R. Vascon, N.V. Doan, *Radiat. Eff. Def. Solids*, **140**, 375 (1996)
- [7] C.S. Becquart, C. Domain, A. Legris et J.C. Van Duysen, *Journ. Nucl. Mater.*, **280**, 73 (2000)
- [8] G.R. Odette, C.L. Liu et B.D. Wirth, *Microstructure Evolution During Irradiation*, *Mater. Res. Soc. Proc.*, **B7** (1996)
- [9] C.L. Liu, G.R. Odette, B.D. Wirth et G.E. Lucas, *Mater. Sci. and Engin.*, **A328**, 202-209 (1997)
- [10] R. Cauvin et G. Martin, *Journ. Nucl. Mater.*, **83**, 67 (1979)
- [11] R. Cauvin et G. Martin, *Phys. Rev. B*, **23**, 3322 (1981)
- [12] R. Cauvin et G. Martin, *Phys. Rev. B*, **23**, 3333 (1981)
- [13] R. Cauvin et G. Martin, *Phys. Rev. B*, **25**, 3385 (1982)
- [14] P. Bellon et G. Martin, *Solid State Pheneomena*, **30&31**, 107-148 (1993)
- [15] M.K. Miller, K.F. Russel, M.A. Sokolov et R.K. Nanstad, *Journ. Nucl. Mater.*, **320**, 177-183 (2003)
- [16] R.G. Carter, N. Soneda, K. Dohi, J.M. Hyde, C.A. English et W.L. Server, *Journ. Nucl. Mater.*, **298**, 211-224 (2001)
- [17] *Binary Alloy Phase Diagram*, American Society for Metals (1986)
- [18] P. Pareige, Thèse de doctorat, Université de Rouen (1994)
- [19] A. Barbu, Thèse de doctorat (1979)
- [20] ASTM E521, *Standard Practise for Neutron Radiation Damage Simulation by Charged-Particle Irradiation*, Annual book of ASTM Standards, Vol. 12.02, American Society of Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
- [21] A. Barbu, T.N. Lé, N. Lorenzelli, F. Maury et C.H. de Novion, *Ann. Chim. Fr.*, **16**, 325-331 (1991)

- [22] A. Barbu, T.N. Lé, N. Lorenzelli, F. Maury et C.H. de Novion, *Mat. Sci.Forum*, **97-99**, 351-358 (1992)
- [23] M. Akamatsu, J.C. Van Duysen, P. Pareige et P. Auger, *Effects of Radiation on Materials: 17th International Symposium, ASTM STP* (1995)
- [24] S. Ishino, Y. Chimi, Bagiyono, T. Tobita, N. Ishikawa, M. Suzuki et I. Awase, *Journ. Nucl. Mater.* **323**, 354-359 (2003)
- [25] F. Christien et A. Barbu, *Journ. Nucl. Mater.*, **324**, 90-96 (2004)
- [26] M.H. Mathon, Thèse de doctorat, Université de Paris XI Orsay (1995)
- [27] P. Auger, P. Pareige, M. Akamatsu et D. Blavette, *Journ. Nucl. Mater.*, **225**, 225-230 (1995)
- [28] M. Akamatsu, J.C. Van Duysen, P. Pareige et P. Auger, *Journ. Nucl. Mater.*, **225**, 192-195 (1995)
- [29] S. Miloudi, Thèse de doctorat, Université de Paris XI Orsay (1997)
- [30] P. Pareige, F. Pérocheau, P. Auger, S. Jumel et H. Bernas, *NIM B*, **178**, 233-236 (2001)
- [31] C.S. Becquart, C. Domain, J.M. Raulot et J.C. van Duysen, *Journ. Nucl. Mater.*, **294**, 274-287 (2001)
- [32] C. Domain, J. Ruste et C.S. Becquart, "Etude par simulation numérique du dommage d'irradiation. Application au fer pur et aux alliages fer-cuivre." (1998)
- [33] G. Martin, R. Cauvin et A. Barbu, *Transformations During Irradiation*, Eds. F. Dolfi, 47 (1983)
- [34] A. Barbu et G. Martin, *Solid State Phenomena*, **30&31**, 179-228 (1993)
- [35] P. Pareige, B. Radiguet, A. Suvorov, M. Kozodaev, E. Krasikov, O. Zabusov et J.P. Massoud, à paraître dans *Surf. Interf. Analys.*
- [36] R. Krummeich et P. Pareige, *Rapport final GPM CNRS / EDF* (2003)
- [37] P.A. Beaven, F. Frisius, R. Kampmann, R. Wagner et J.R. Hawthorne, *ASTM STP*, **1011**, Philadelphie, 243 (1989)
- [38] G. Solt, F. Frisus, W.B. Waeber et P. Tipping, *ASTM STP*, **1175**, Philadelphie, 444 (1993)
- [39] Y. Nagai, Z. Tang, M. Hasegawa, T. Kanai et M. Saneyasu, *Phys. Rev. B*, **63**, 134 (2001)
- [40] M. Hasegawa, Y. Nagai, T. Toyama, K. Takadate, Z. Tang, K. Inoue et H. Ohkubo, *Communication orale, IGRDM 11, San Diego* (2003)
- [41] G.R. Odette et B.D. Wirth, *Journ. Nucl. Mater.*, **251**, 157-171 (1997)
- [42] F. Vurpillot, Thèse de doctorat, Université de Rouen (2001)

[43] R. Becker et W. Döring, Ann. Physik, **24**, 719 (1935)

[44] J.B. Zeldovich, Acta Physicochimica URSS, **18**, 1 (1945)

[45] P.J. Othen, M.L. Jenkins, G.D.W. Smith et W.J. Phythian, Phil. Mag. Lett., **64**, 383 (1991)

[46] P.J. Othen, M.L. Jenkins et G.D.W. Smith, Phil. Mag. A, **70**, 1 (1994)

[47] F. Maury, N. Lorenzelli, M.H. Mathon, C.H. de Novion et P. Lagarde, J. Phys.:Condens. Matter, **6**, 569 (1994)

CHAPITRE 3

ETUDE DES ALLIAGES COMPLEXES

EFFET DE LA COMPOSITION CHIMIQUE

I. Introduction

Il a été montré dans le chapitre précédent que la précipitation hétérogène est selon toute vraisemblance à l'origine de la formation des amas de cuivre dans les alliages binaires, faiblement sursaturés, irradiés à des températures proches de 300°C.

La même démarche que précédemment (irradiations aux électrons et aux ions à des températures proches de 300°C, analyse par sonde atomique et confrontation des résultats avec le modèle en dynamique d'amas¹, quand cela est possible) a été appliquée à des alliages plus complexes. L'objectif de ces travaux est double. D'une part, il s'agit de vérifier que la précipitation hétérogène permet également d'expliquer la formation d'amas de solutés en présence d'éléments autres que le cuivre. D'autre part, ces expériences doivent fournir des informations quant à l'effet des différents solutés sur la cinétique de précipitation.

Tout d'abord, un matériau faiblement allié, FeCuMnNiP, a été étudié dans le but d'obtenir des informations sur les effets du manganèse, du nickel et du phosphore, par comparaison avec les résultats obtenus sur l'alliage binaire. Ensuite, un alliage FeMnNiP a été irradié. L'étude de cet alliage doit fournir des renseignements sur le rôle spécifique du cuivre, par comparaison avec l'alliage FeCuMnNiP. De plus, tous les solutés étant en sous saturation dans cet alliage, à cette température [1], l'observation d'amas dans ce cas serait un argument décisif en faveur d'un rôle important des couplages entre flux de défauts ponctuels et d'atomes de soluté dans le mécanisme de précipitation hétérogène (précipitation hétérogène induite par l'irradiation). Les résultats théoriques et expérimentaux obtenus sur ces deux alliages sont présentés puis discutés dans la partie II de ce chapitre.

¹ Dans la plus part des cas, seul le code MFVIC a été utilisé lors de l'étude des alliages complexes.

L'alliage FeCuMnNiP a également été irradié aux électrons à plus basse température. Deux autres alliages (FeCuSi et acier JRQ) contenant une proportion plus importante de cuivre ont, eux aussi été irradiés aux électrons, respectivement à 220 et 300 °C. L'objectif de ces différentes irradiations est d'obtenir des informations sur l'effet de la température d'irradiation, de la teneur nominale en cuivre et sur l'influence des solutés autres que le cuivre, le manganèse, le nickel et le phosphore. Les résultats sont présentés dans la partie III.

II. Effet du cuivre, du manganèse, du nickel et du phosphore

II.1 Alliage FeCuMnNiP

L'effort a tout d'abord porté sur l'alliage FeCuMnNiP pour lequel les paramètres contrôlant la formation des amas de défauts ponctuels sont connus [2]. Dans un premier temps, cet alliage a été analysé par sonde atomique dans l'état non irradié, afin de s'assurer que le traitement thermique auquel il a été soumis (24 heures à 820 °C suivi d'une trempe à l'air) conduit bien à une microstructure homogène. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 1. Aucun amas de solutés n'est présent avant l'irradiation.

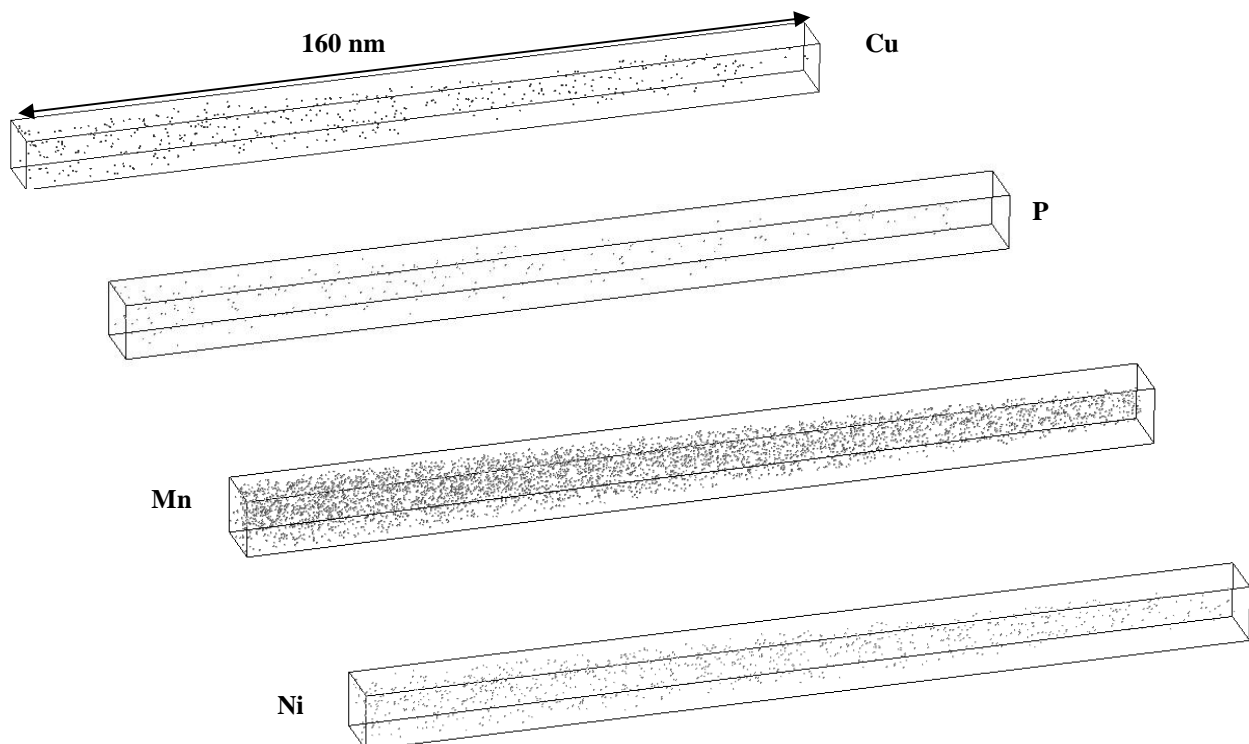


Figure 1: Reconstruction tridimensionnelle d'un petit volume de l'alliage FeCuMnNiP. Chaque image représente le même volume, avec un soluté différent à chaque fois. Les atomes de Cu, de P, de Mn et de Ni sont distribués de manière homogène dans la matrice.

L'étude statistique de la distribution des solutés confirme que le cuivre, le nickel et le phosphore sont distribués de manière aléatoire au sein de la matrice. Concernant la distribution du manganèse, le test du χ^2 révèle un écart significatif avec une distribution binomiale lors de certaines analyses. Bien qu'aucun amas ne soit présent dans le matériau de référence, de petites fluctuations de concentration en manganèse subsistent après le traitement d'homogénéisation.

La composition chimique de la matrice a été mesurée au moyen de sondes atomiques compensées en énergie (tableau 1). A titre de comparaison, la composition visée lors de l'élaboration de l'alliage est également rappelée dans ce tableau.

	P	Mn	Ni	Cu
Composition visée	0,018	1,52	0,76	0,10
Matrice référence	0,023±0,019	1,10±0,13	0,74±0,11	0,091±0,040

Tableau 1: Composition chimique de l'alliage FeCuMnNiP dans l'état non irradié (référence). La composition nominale est également rappelée. Les valeurs sont données en pourcentage atomique. Le fer est le complément.

La composition chimique de la matrice du matériau de référence est en bon accord avec les résultats attendus. Seule la teneur en manganèse est légèrement inférieure à la teneur visée. Bien que le fer à partir duquel a été élaboré cet alliage contienne environ 90 ppm atomique de carbone, cet élément n'a pas été détecté.

Cet alliage a ensuite été irradié aux électrons de 2,5 MeV, aux ions fer de 150 keV, et aux ions hélium de 1 MeV. La température d'irradiation était toujours égale à 300°C. Les conditions d'irradiation sont rappelées dans le tableau 2.

Particule	Durée	dpa.s⁻¹	dpa
e-	13,2 jours	$2,2 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Fe⁺	17 s	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-4}$
	2500 s	$4,2 \cdot 10^{-5}$	0,1
He⁺	2500 s	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$

Tableau 2: Rappel des conditions d'irradiation de l'alliage FeCuMnNiP.

L'évolution de la microstructure suite à ces différentes irradiations est décrite dans les sections suivantes. Les résultats fournis par le modèle en dynamique d'amas pour chacune de ces irradiations sont également présentés.

II.1.1. Irradiations aux électrons à 300°C

L'objectif de ces irradiations est de s'assurer que, comme dans l'alliage binaire, la précipitation homogène ne conduit pas à la formation de petits amas de solutés.

II.1.1.1. Evolution de la population de DP

L'évolution de la population de DP dans ces conditions d'irradiation a été calculée avec le modèle en dynamique d'amas. L'évolution de la concentration en DP libres au cours du temps est représentée sur la figure 2.

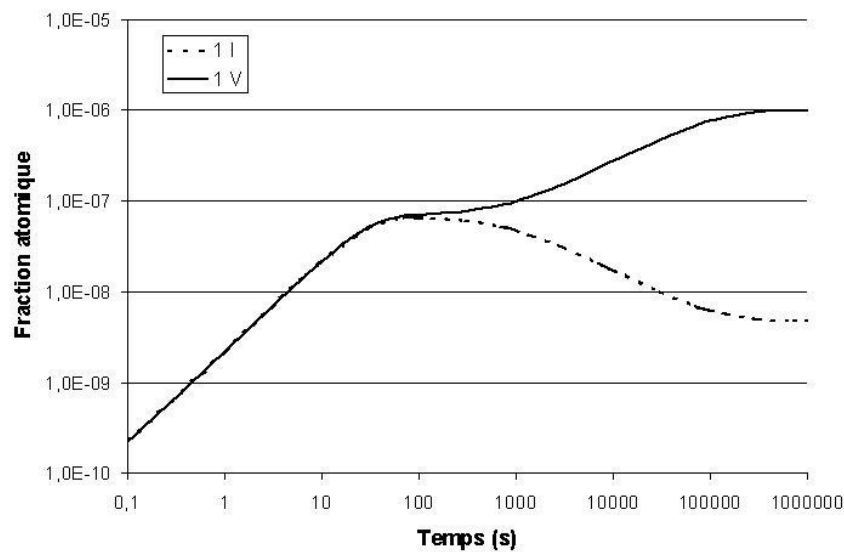


Figure 2: Evolution de la fraction atomique de DP libres en fonction de la durée d'irradiation. Les fractions atomiques des lacunes et des interstitiels sont représentées respectivement, en trait plein, et en pointillés.

Il a été montré dans le chapitre 1 que la présence des solutés est prise en compte de manière indirecte dans le modèle, en modifiant les valeurs paramètres intervenant dans le coefficient de diffusion des monomères et dans l'énergie de formation des amas de DP¹. Dans le cas de l'alliage FeCuMnNiP, les coefficients de diffusion des lacunes ($D_V=3,8.10^{-18} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$) et des interstitiels ($D_I=6,5.10^{-16} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$) à 300°C, sont inférieurs à ceux utilisés dans l'alliage FeCu ($D_V=3,8.10^{-16} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et $D_I=9,2.10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$). Par conséquent, les DP mettent plus de temps à atteindre les puits de défauts. Alors que, dans l'alliage binaire, la concentration en mono-interstitiels diminuait dès la première seconde d'irradiation, dans le cas présent, les concentrations en lacunes et en interstitiels augmentent toutes deux pendant les premières

¹ Rappelons que ces paramètres ont été déterminés à partir de résultats expérimentaux obtenus par MET sur les alliages FeCu et FeCuMnNiP irradiés aux électrons.

dizaines de secondes. S'en suit une brève période où les recombinaisons mutuelles stabilisent les fractions atomiques de lacunes et d'interstitiels ($X_I=X_V=5,1.10^{-8}$). Puis après environ 100 secondes d'irradiation, les interstitiels finissent par atteindre les puits de défauts et leur concentration diminue. Dans le même temps, la concentration en lacunes augmente jusqu'à ce qu'à leur tour, elles atteignent les puits (après 700 000 secondes). Un état stationnaire est alors atteint, où les fractions atomiques de lacunes et d'interstitiels sont respectivement égales à $9,9.10^{-7}$ et à $4,8.10^{-9}$. Bien que l'état stationnaire ne soit atteint qu'au bout de 7.10^5 secondes, les concentrations en DP libres évoluent peu durant la majeure partie de l'irradiation (lorsque $t=7.10^4$ s, $X_V=6,7.10^{-7}$ et $X_I=7,1.10^{-9}$, ce qui est très proche des valeurs calculées à l'état stationnaire). Nous pouvons donc estimer les coefficients de diffusion des solutés en supposant que la concentration en DP est constante et égale à la valeur calculée à l'état stationnaire, durant toute l'irradiation. Les coefficients de diffusion sont calculés à partir de l'équation (II.1) du chapitre précédent. Ne disposant pas d'information sur la valeur de α_I , nous poserons: $\alpha_I=1$. Du fait de cette approximation, les résultats reportés dans le tableau 3 ne sont qu'une estimation de l'ordre de grandeur des coefficients de diffusion des solutés sous irradiation. L'objectif ici, est simplement de montrer que l'irradiation aux électrons permet la diffusion accélérée des solutés. En effet, les coefficients de diffusion thermiques à 300 °C, également reportés dans le tableau 3, sont très nettement inférieurs aux coefficients de diffusion sous irradiation.

Soluté	$D^{300^\circ\text{C}} (\text{m}^2.\text{s}^{-1})$	$D^* (\text{m}^2.\text{s}^{-1})$
Cu	$5,1.10^{-25}$	6.10^{-17}
Mn	$3,3.10^{-25}$	4.10^{-17}
Ni	$5,6.10^{-26}$	6.10^{-18}
P	$2,0.10^{-26}$	2.10^{-18}

Tableau 3: Coefficient de diffusion des solutés dans le fer α à 300°C et sous irradiation électronique. Ces coefficients sont calculés à partir des valeurs du terme préexponentiel (D_0) et de l'énergie d'activation (Q) données dans [3] pour le cuivre, dans [4] pour le manganèse et le nickel et dans [5] pour le phosphore.

Le second résultat est la distribution de taille des amas de DP à différents instants de l'irradiation. La densité d'amas de DP en fonction de leur taille, en fin d'irradiation est représentée sur la figure 3. A l'issue de l'irradiation, les densités numériques d'amas lacunaires et interstitiels sont respectivement égales à : $1,4.10^{16}\text{m}^{-3}$ et $4,8.10^{17}\text{m}^{-3}$. Ces valeurs sont très nettement inférieures à la densité numérique nécessaire pour qu'un objet puisse être observé en sonde atomique. Si des amas de solutés sont observés dans ces conditions d'irradiation, la précipitation hétérogène ne pourra donc pas en être à l'origine.

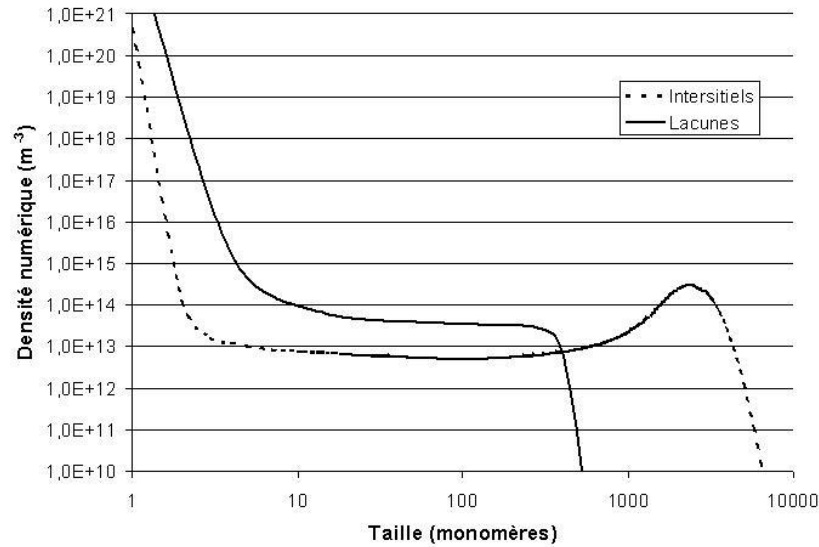


Figure 3: Distribution de taille des amas de défauts ponctuels en fin d'irradiation aux électrons ($\approx 10^6$ secondes). Les amas lacunaires et les amas interstitiels sont représentés respectivement en trait plein et en pointillés.

II.1.1.2. Evolution de la microstructure

Après irradiation, l'alliage durcit d'une vingtaine de Vickers environ. Concernant la composition chimique de la matrice (tableau 4), les mesures ne révèlent aucune évolution significative par rapport à l'état de référence. Compte tenu des incertitudes sur les mesures, les teneurs en solutés sont les mêmes avant et après irradiation.

	P	Mn	Ni	Cu
Matrice	0,015±0,006	1,15±0,05	0,74±0,04	0,082±0,013

Tableau 4: Composition chimique de la matrice mesurée dans l'alliage FeCuMnNiP irradié aux électrons à 300°C. Les valeurs sont données en pourcentage atomique.

Comme dans l'alliage Fe-0,1%Cu, aucun amas riche en cuivre n'est observé. Le cuivre, le nickel et le manganèse forment une solution solide homogène dans l'ensemble des volumes analysés par SAT (figure 4). L'étude statistique de la distribution de ces solutés ne montre pas d'évolution significative par rapport au matériau de référence. Le cuivre et le nickel restent répartis de manière aléatoire dans tous les échantillons, et comme dans le matériau de référence, de petites fluctuations de concentration de manganèse sont observées dans certaines analyses.

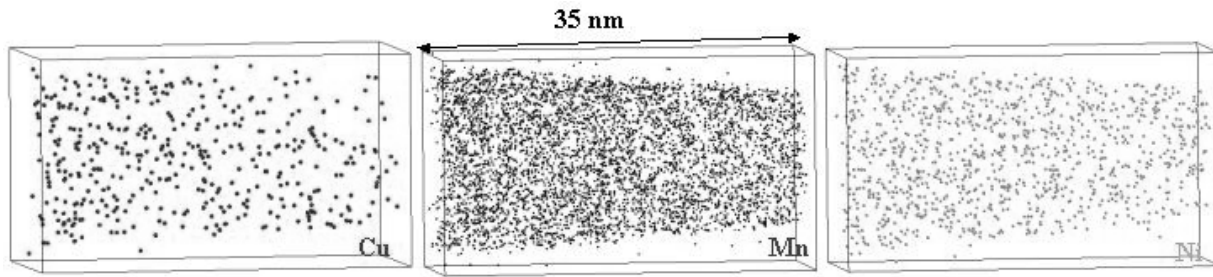


Figure 4: Répartition des atomes de cuivre, de manganèse et de nickel dans l'alliage FeCuMnNiP analysé en sonde atomique, après irradiation aux électrons à 300°C.

Ici encore, les irradiations aux électrons à 300 °C ne permettent pas de former une densité numérique élevée de petits amas riches en cuivre dans les alliages faiblement sursaturés. Compte tenu du volume de matière analysée, si des amas riches en cuivre se sont formés, leur densité numérique est inférieure à 9.10^{21} m^{-3} . Ainsi, comme dans le cas de l'alliage binaire, il apparaît que la précipitation homogène, si elle a lieu, ne permet pas de former une densité numérique élevée d'amas riches en cuivre dans un alliage faiblement sursaturé, irradié à 300°C.

En revanche, il apparaît une différence significative entre les distributions du phosphore avant et après irradiation. Le test du χ^2 montre clairement que la distribution du phosphore diffère d'une distribution binomiale dans le second cas. L'évolution de la distribution des atomes de phosphore s'explique par la présence d'une densité numérique élevée ($\approx 2.10^{23} \text{ m}^{-3}$) d'amas très diffus de phosphore. Ces amas, qui peuvent être qualifiés d'atmosphères tant ils sont diffus, sont représentés sur la figure 5.

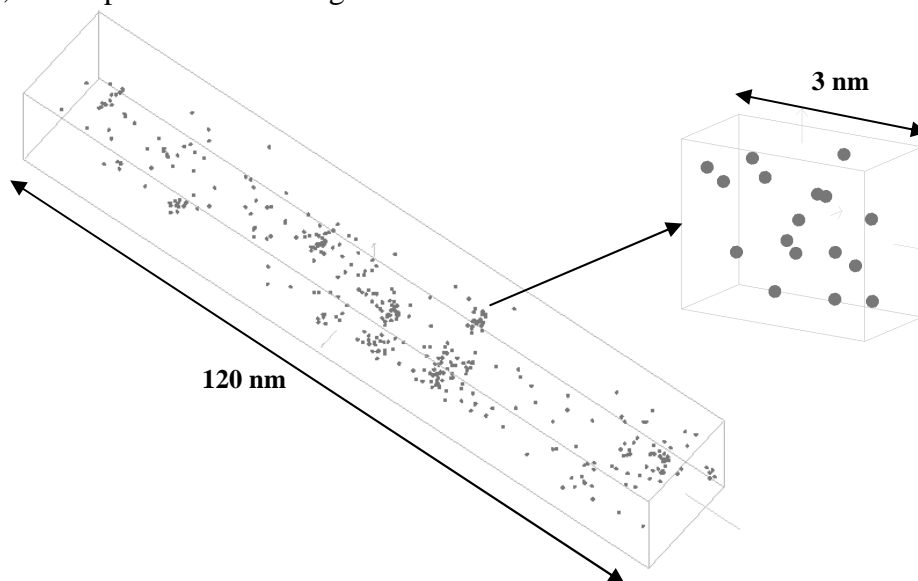


Figure 5: Distribution des atomes de phosphore dans l'alliage FeCuMnNiP irradié aux électrons. Un grand nombre d'amas diffus de phosphore est visible. L'aspect diffus de ces atmosphères apparaît sur le zoom réalisé sur l'une d'elles.

Ces atmosphères ne possèdent pas de morphologie particulière. Il s'agit de petites régions de deux à dix nanomètres de diamètre, dans lesquelles la teneur en phosphore est comprise entre 0,1 et 1 % atomique. Bien que ces valeurs puissent sembler relativement faibles, elles correspondent à un facteur d'enrichissement¹ important, compris entre 7 et 70. Ces atmosphères ne sont pas enrichies de manière significative en solutés autres que le phosphore. En effet, les concentrations moyennes en cuivre, en nickel et en manganèse au sein de ces objets sont respectivement égales à: $(0,15 \pm 0,02)\%at$, $(0,95 \pm 0,04)\%at$ et $(1,24 \pm 0,05)\%at$, ce qui est très proche des concentrations mesurées dans la matrice.

Les tables de contingence sont un outil statistique qui permet de déterminer si deux éléments différents ont tendance à être associés ou pas dans la solution solide. Le principe est le suivant. Le volume analysé est parcouru par un volume élémentaire contenant un nombre d'atomes constants. Le nombre d'atomes de solutés présents au sein de chaque volume élémentaire est dénombré. Pour chaque soluté, un nombre d'atome seuil est fixé arbitrairement. Si le nombre d'atomes de ce soluté dans un volume élémentaire est supérieur au seuil, on considère alors que ce volume contient du soluté. Dans le cas contraire, il n'en contient pas. Il est ainsi possible de déterminer la fréquence à laquelle deux solutés de natures différentes sont présents simultanément dans un même volume. La comparaison entre cette fréquence et celle calculée dans le cas d'une distribution aléatoire des solutés permet de déterminer s'ils ont tendance à s'associer ou pas.

Cet outil a été utilisé dans les volumes contenant des atmosphères de phosphore. Il confirme que les atomes de cuivre, de manganèse ou de nickel n'ont pas d'affinité particulière pour les atmosphères de phosphore.

II.1.2. Irradiations aux ions Fe^+

L'alliage FeCuMnNiP a ensuite été irradié aux ions fer. Deux durées d'irradiations différentes ont été choisies. Tout d'abord des irradiations pendant 17 secondes ont été réalisées afin d'observer l'effet spécifique des cascades de déplacement. Ensuite l'alliage a été irradié durant 2500 secondes afin d'obtenir des informations sur le rôle des amas de DP.

¹ Le facteur d'enrichissement d'un soluté dans un amas, généralement noté F, est défini par le rapport de la concentration de ce soluté dans l'amas et de sa concentration dans la matrice.

II.1.2.1. Evolution de la population de DP

Les conditions d'irradiation aux ions fer dans le cas présent, sont les mêmes que pour l'alliage binaire. Le taux de création de cascades d'énergie supérieure ou égale à 10 keV est de l'ordre de $5.10^{22} \text{ m}^{-3}.\text{s}^{-1}$. L'évolution de la fraction atomique de DP libres dans ces conditions est reportée sur la figure 6.

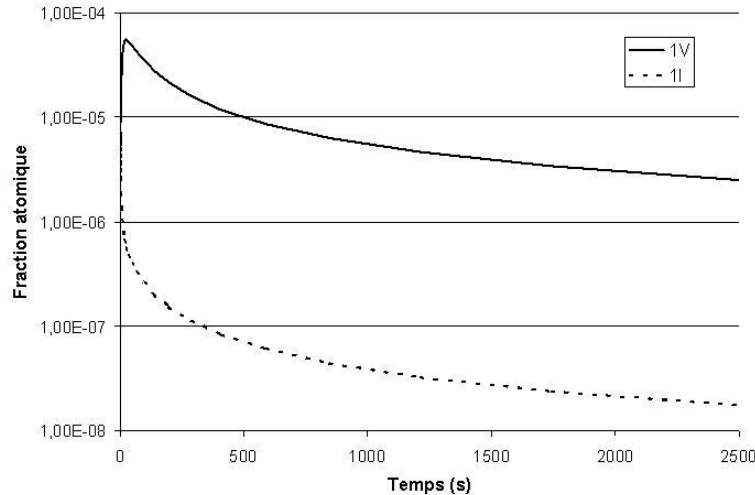


Figure 6: Evolution de la fraction atomique de DP libres en fonction de la durée d'irradiation. Les fractions atomiques des lacunes et des interstitiels sont représentées respectivement en trait plein, et en pointillés.

Comme dans le cas des irradiations aux électrons, l'évolution des concentrations en mono-interstitiels et en mono-lacunes est plus lente que dans l'alliage FeCu. Cependant, la taille des échantillons de sonde atomique étant petite, les DP atteignent les puits de défauts (i.e. les surfaces) assez rapidement. Après moins d'une seconde, la concentration en interstitiels commence à décroître. Elle continue à diminuer durant la totalité de l'irradiation. Après 2500 secondes, la fraction atomique d'interstitiels est égale à $1,7.10^{-8}$. Les lacunes, un peu moins rapides mettent plus de temps à atteindre les puits. Leur concentration augmente donc pendant une vingtaine de secondes (après 20 secondes, $X_V = 5,5.10^{-5}$). Ensuite, la fraction atomique de lacunes diminue continuellement jusqu'à une valeur égale à $2,5.10^{-6}$ après 2500 secondes. Ces valeurs sont un peu plus élevées que celles calculées pour l'irradiation électronique. Par conséquent la diffusion des solutés doit être légèrement plus rapide sous irradiation aux ions, notamment en début d'irradiation.

En ce qui concerne les amas de DP, comme dans le cas de l'alliage binaire, leur densité numérique après 2500 secondes d'irradiation est très élevée, de l'ordre de 10^{26} m^{-3} (figure 7). Les amas lacunaires et interstitiels sont constitués d'une vingtaine de monomères en moyenne.

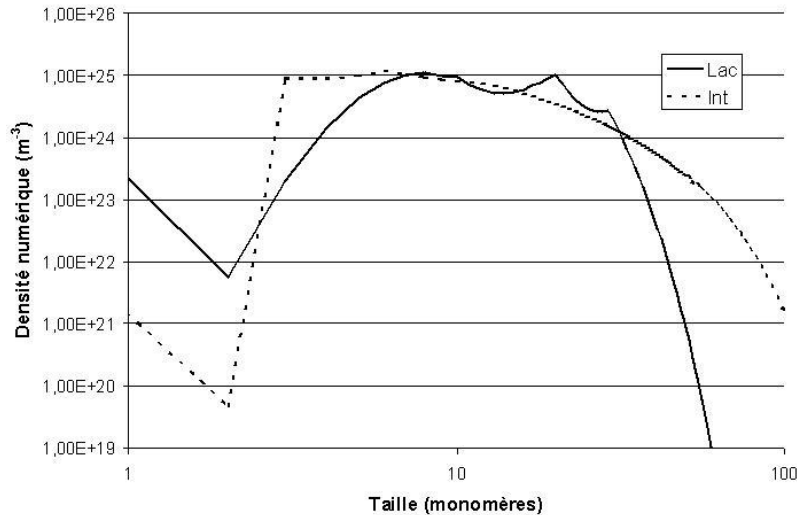


Figure 7: Distribution de taille des amas de défauts ponctuels après 2500 secondes d'irradiation aux ions fer de 150 keV. Les amas lacunaires et les amas interstitiels sont représentés respectivement en trait plein et en pointillés.

Ainsi, la principale différence entre les irradiations aux électrons et aux ions est la présence d'un grand nombre de petits amas de DP dans le second cas.

II.1.2.2. Evolution de la microstructure

II.1.2.2.1. Irradiations durant 17 secondes

Sur l'ensemble des échantillons irradiés aux ions fer durant 17 secondes, un seul a pu être analysé en sonde atomique. Le volume analysé est égal à $11\,000 \text{ nm}^3$. Compte tenu du taux de production de cascades de déplacement d'énergie supérieure ou égale à 10 keV ($\approx 5 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$), environ huit cascades se sont produites dans ce volume.

Nous avons vu précédemment que le volume affecté par une cascade de déplacement est une sphère de 3 à 5 nanomètres de rayon pour des cascades de 10 à 20 keV [6]. Compte tenu de la concentration nominale en solutés, de 10 à 40 atomes de cuivre, et plusieurs dizaines d'atomes de nickel et de manganèse se situent à l'intérieur du volume affecté par une cascade. Ainsi, si les cascades peuvent engendrer des amas de solutés, ils devraient être détectés en sonde atomique. En revanche, le phosphore est trop dilué pour que le nombre d'atomes de

phosphore présents au sein du volume affecté par une cascade puisse former un amas observable, compte tenu du rendement de détection de la sonde atomique.

La reconstruction tridimensionnelle du volume analysé par sonde atomique après 17 secondes d'irradiation (figure 8) ne laisse apparaître aucun amas de solutés. L'étude statistique de la distribution des solutés ne révèle aucune différence significative par rapport à la distribution obtenue dans l'alliage non irradié. Cette observation est en accord avec les conclusions du chapitre précédent. Une nouvelle fois, il apparaît que les cascades de déplacement n'influencent pas la répartition des solutés. Les cascades de déplacement n'ont plus d'effet sur le manganèse et le nickel que sur le cuivre.

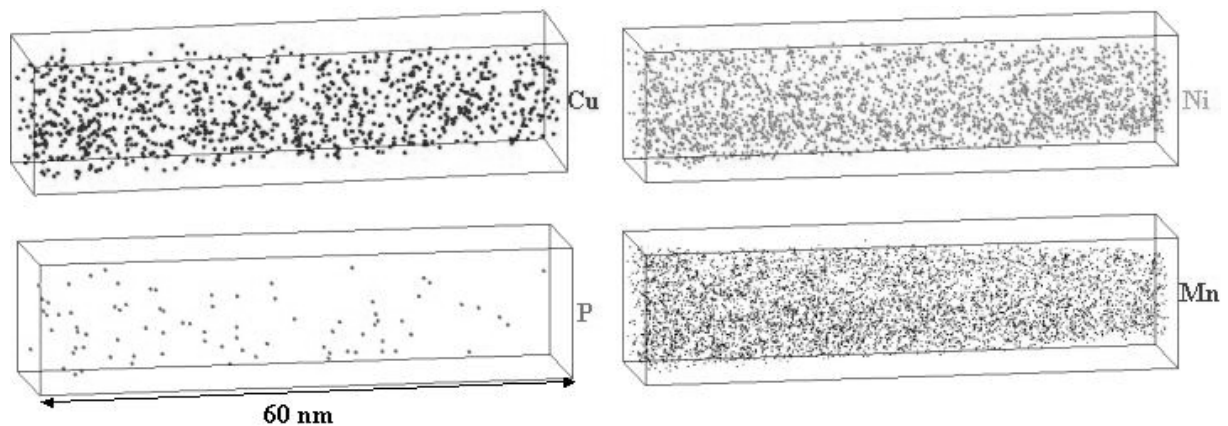


Figure 8: Distribution des atomes de solutés dans l'alliage FeCuMnNiP irradié aux ions fer durant 17 secondes. Chaque image représente le même volume, avec un soluté différent à chaque fois.

Cette unique analyse a été réalisée avec une sonde atomique non compensée en énergie. Par conséquent, la mesure de la composition chimique de la matrice (tableau 5) est assez peu précise. Les concentrations en manganèse, en nickel et en cuivre ont tendance à être surestimées et ne peuvent être exploitées. En revanche, le carbone et le phosphore ne présentent pas de problème de convolution de pics sur le spectre de masse. Les concentrations mesurées sont donc relativement fiables¹. Il apparaît que, comme dans l'ensemble des irradiations aux ions, la teneur en carbone est très élevée. Ce point a déjà été discuté dans le chapitre précédent.

¹ Ceci reste vrai tant que les concentrations sont au minimum de l'ordre de la centaine de ppm at. Pour des concentrations inférieures, le bruit de fond relativement élevé des sondes atomiques non compensées en énergie altère considérablement la précision des mesures.

	C	P	Mn	Ni	Cu
Matrice	0,065±0,010	0,015±0,010	1,55±0,03	1,70±0,03	0,17±0,01

Tableau 5: Composition chimique de la matrice mesurée dans l'alliage FeCuMnNiP irradié aux ions fer durant 17 secondes. Les mesures sont réalisées en SAT (non compensée en énergie). Les valeurs sont données en pourcentage atomique.

II.1.2.2.2. Irradiations durant 2500 secondes

L'alliage FeCuMnNiP a ensuite été irradié aux ions fer à plus haute fluence. Comme dans le cas des irradiations durant seulement 17 secondes, seules des analyses en SAT non compensée en énergie ont pu être réalisées. Au total, un volume égal à 18000 nm³ a été analysé. La composition chimique moyenne de la matrice est reportée dans le tableau 6.

	C	P	Mn	Ni	Cu
Matrice	0,22±0,01	0,01±0,01	1,83±0,03	1,70±0,03	0,13±0,01

Tableau 6: Composition chimique de la matrice mesurée dans l'alliage FeCuMnNiP irradié aux ions fer durant 2500 secondes. Les mesures sont réalisées en SAT (non compensée en énergie). Les valeurs sont données en pourcentage atomique.

Ici encore, les concentrations en manganèse, en nickel et en cuivre sont surestimées, du fait de la faible résolution en masse de la sonde atomique non compensée en énergie. La teneur en phosphore est du même ordre de grandeur que la limite de détection de l'instrument. Il n'est donc pas possible de tirer quelque conclusion sur l'évolution des concentrations de ces éléments dans la matrice. Concernant le carbone, sa concentration est très élevée après irradiation aux ions. En reprenant le calcul réalisé dans le chapitre précédent (paragraphe IV.4.3), on trouve une teneur initiale en carbone égale à 60 ppm at. Bien que le carbone n'ait pas été détecté dans l'alliage de référence, la valeur calculée ici est inférieure à la teneur nominale en carbone du fer utilisé pour l'élaboration de l'alliage (90 ppm at). Un éventuel couplage de flux entre les DP et le carbone ne peut donc être exclu.

La figure 9 représente la reconstruction obtenue par SAT sur l'un des volumes de l'alliage FeCuMnNiP analysés après irradiation aux ions.

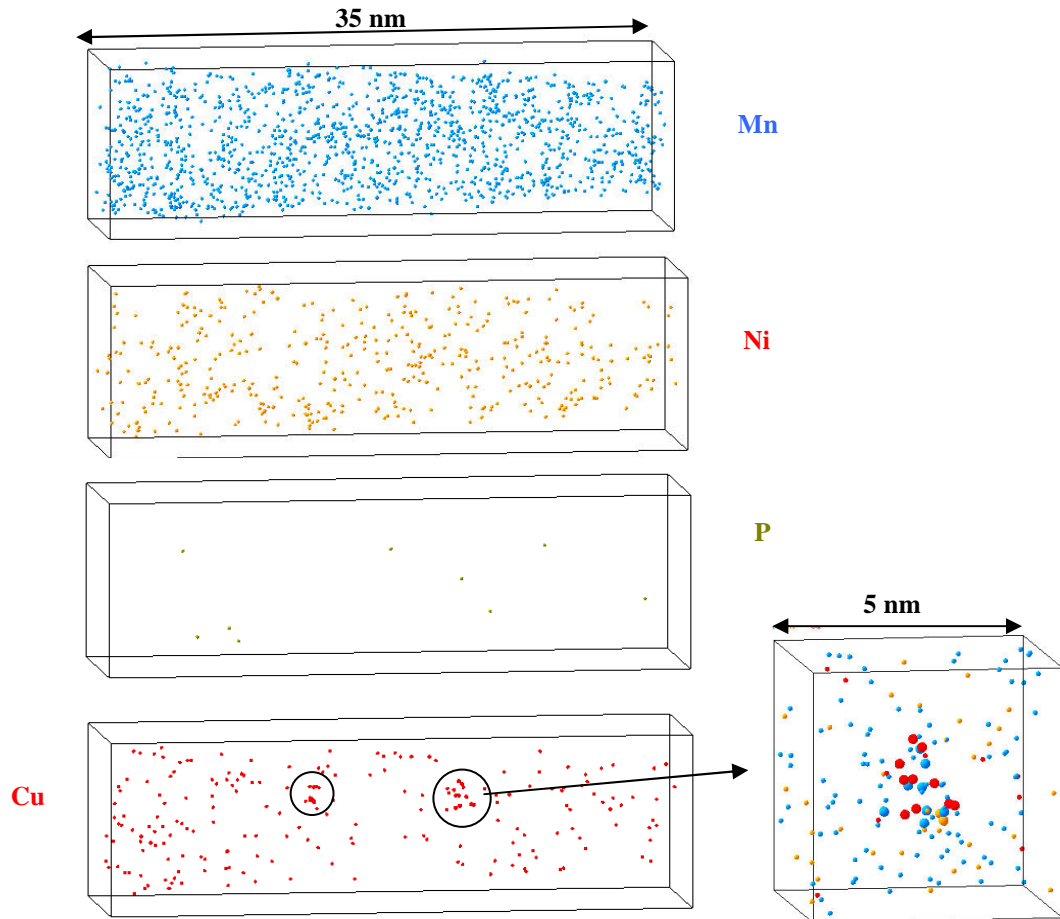


Figure 9: Répartition tridimensionnelle des atomes de solutés dans un petit volume d'alliage FeCuMnNiP irradié aux ions fer durant 2500 secondes. De petits amas riches en cuivre sont visibles (cercles noirs). Un zoom sur l'un de ces amas montre qu'ils sont également enrichis en manganèse et en nickel.

La représentation des atomes de cuivre révèle la présence de deux amas. Un zoom sur l'un de ces amas montre qu'il contient également du manganèse et du nickel. Alors que les amas observés dans l'alliage binaire irradié dans les mêmes conditions sont très différents les uns des autres (voir chapitre 2), dans le cas présent, tous les amas sont semblables. Ils sont de très petite taille (leur rayon de Guinier moyen est égal à 0,7 nm) et ont un aspect diffus. Ils sont constitués de quinze à vingt atomes de solutés (Cu, Mn et Ni) et d'une majorité de fer. Compte tenu de la difficulté de définir une interface entre un tel type d'objet et la matrice environnante, la mesure de la composition de ces amas s'avère très délicate. Aussi avons nous choisi de mesurer la composition chimique dans une boîte cubique d'un nanomètre de côté. Les valeurs extrêmes ainsi que la composition moyenne déterminées de cette façon sont reportées dans le tableau 7. Les facteurs d'enrichissement, déterminés à partir des valeurs moyennes, figurent également dans ce tableau. Compte tenu des incertitudes élevées sur les

mesures de composition de la matrice dans le cas présent, la matrice de l'alliage non irradié est utilisée comme référence pour le calcul des facteurs d'enrichissement.

	Mn	Ni	Cu
Concentrations extrêmes (%at)	4 à 12	5 à 9	9 à 14
Concentrations moyennes (%at)	7 ± 3	7 ± 3	12 ± 4
Facteur d'enrichissement (F)	6,2	9,3	129

Tableau 7: Composition chimique et facteurs d'enrichissement des amas de solutés observés dans l'alliage FeCuMnNiP irradié aux ions fer durant 2500 secondes. Ces concentrations sont mesurées dans un cube de un nanomètre de côté, centré sur les amas. Le complément est le fer.

Ces valeurs montrent que, comme dans les aciers de cuve irradiés aux neutrons, les amas de solutés sont enrichis en cuivre, en manganèse et en nickel. Notons qu'après irradiation aux ions, aucun atome de phosphore n'est détecté dans ces amas.

La présence de ces amas constitue une différence avec ce qui est observé dans le même alliage irradié aux électrons ou aux ions fer pendant 17 secondes. Comme dans le cas de l'alliage binaire, des amas de solutés sont observés uniquement après irradiation aux ions et à fluence élevée.

Compte tenu du volume total analysé sur cet alliage après irradiation aux ions durant 2500 secondes, la densité numérique d'amas est estimée à $2,2 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$. Cette valeur est près de trois fois inférieure à la densité numérique d'amas de cuivre mesurée dans l'alliage binaire FeCu irradié dans les mêmes conditions. De plus, dans le cas présent, les amas sont beaucoup plus petits (quinze à vingt atomes de solutés) que dans le binaire FeCu (80 atomes de cuivre détectés en moyenne). La comparaison entre les résultats obtenus sur ce matériau et ceux obtenus sur le binaire FeCu0,1% irradié dans les mêmes conditions indique que la cinétique de précipitation est considérablement ralentie dans l'alliage le plus complexe.

Hormis la présence d'amas enrichis en cuivre, en manganèse et en nickel, il existe une seconde différence entre les microstructures observées après irradiations aux électrons et aux ions à 300°C, dans l'alliage FeCuMnNiP. Alors que les irradiations aux électrons engendrent une densité numérique élevée d'atmosphères de phosphore, cet élément reste au sein de la matrice sous irradiation aux ions fer. Il ne se retrouve ni dans de petites atmosphères, ni dans les amas de solutés observés.

Remarque:

Sur la figure 9, seule la représentation des atomes de cuivre révèle la présence d'amas. Bien que ces amas soient également enrichis en manganèse et en nickel, ils ne sont pas visibles sur les reconstructions tridimensionnelles où sont représentés ces éléments. Ceci est dû au fait qu'ils contiennent un trop petit nombre d'atomes. En effet, dans un cube de un nanomètre de côté (volume utilisé pour estimer la composition chimique des amas de solutés), environ 50 atomes sont détectés, au total. Une concentration de 7%at (valeurs moyennes des teneurs en nickel et en manganèse dans les amas) correspond à trois ou quatre atomes seulement. Compte tenu du fait que les concentrations en nickel et en manganèse dans la matrice sont élevées, en comparaison de la concentration en cuivre, il n'est pas possible de visualiser les amas de solutés par l'intermédiaire du manganèse ou du nickel.

De même, l'algorithme de détection d'amas identifie bien les régions riches en cuivre. En revanche, il ne permet pas de retrouver ces mêmes régions, pourtant enrichies en manganèse et en nickel, à partir de ces deux éléments.

Le seul moyen de mettre en évidence l'évolution de la répartition des atomes de manganèse et de nickel sous irradiation est d'étudier de manière statistique la distribution de ces solutés (figure 10). En effet, un écart significatif par rapport à une distribution binomiale apparaît alors. Comme le montre la figure 10, le nombre de régions contenant peu ou pas d'atomes de soluté est plus élevé que ce qui est attendu pour une distribution aléatoire, et un étalement des distributions vers les teneurs élevées est observé.

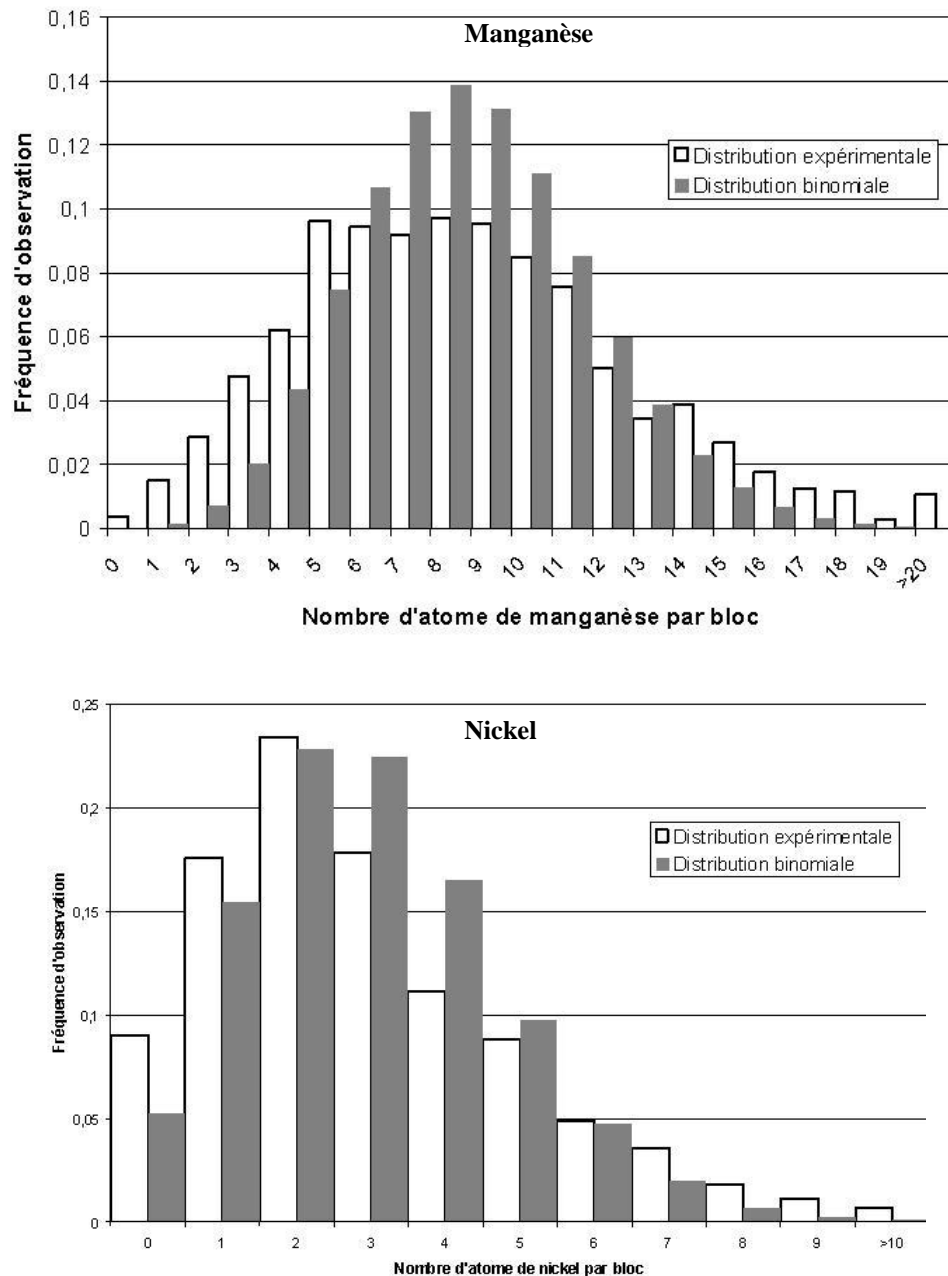


Figure 10: Comparaison entre les distributions expérimentales des atomes de manganèse et de nickel dans l'alliage FeCuMnNiP irradié aux ions fer pendant 2500 secondes et les distributions binomiales correspondantes. Les distributions expérimentales sont obtenues en parcourant le volume analysé par un petit volume sonde contenant 400 atomes.

II.1.3. Irradiation aux ions He⁺

L'alliage FeCuMnNiP a finalement été irradié aux ions hélium de 1 MeV. Rappelons qu'avec ce type d'irradiation, le taux de création de DP est comparable à celui obtenu avec des ions fer de 150 keV (de l'ordre de 10^{-5} dpa.s⁻¹). De plus les ions hélium permettent d'obtenir un taux de création de DP homogène dans toute l'épaisseur des échantillons de sonde

atomique, et de limiter le nombre de cascades de déplacement d'énergie supérieure ou égale à 10 keV .

II.1.3.1. Evolution de la population de DP

L'évolution de la population de DP dans ces conditions d'irradiation a été calculée à l'aide du modèle en dynamique d'amas. Les résultats sont relativement proches de ceux obtenus lors des irradiations aux ions fer.

Concernant les monomères (figure 11), les fractions atomiques de lacunes et d'interstitiels évoluent de la même manière que sous irradiation aux ions fer. Les DP atteignent les puits de défauts assez rapidement (durant la première seconde pour les interstitiels et après quelques dizaines de secondes pour les lacunes) puis leur concentration diminue au cours du temps, jusqu'à la fin de l'irradiation. Les fractions atomiques, après 2500 secondes, sont respectivement de $5,4 \cdot 10^{-8}$ et $9,7 \cdot 10^{-6}$ pour les interstitiels et les lacunes. Ces valeurs sont légèrement plus élevées que dans le cas des irradiations aux ions fer. Deux raisons expliquent cette différence. Tout d'abord, une plus grande proportion de DP sont créés sous forme de monomères avec les ions hélium. De plus, la densité numérique d'amas de DP engendrée par les ions hélium est inférieure à celle produite par les ions fer. Par conséquent, le nombre de puits sur lesquels peuvent s'éliminer les monomères est inférieur dans le cas des ions hélium.

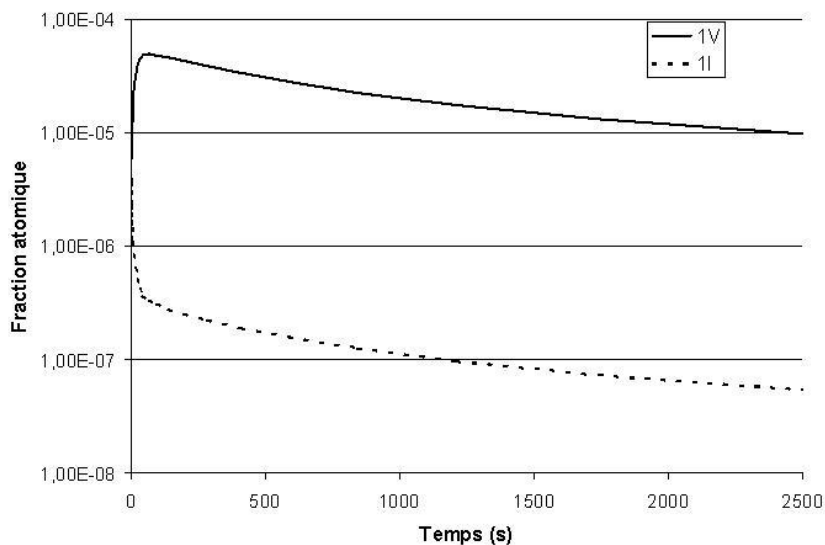


Figure 11: Evolution de la fraction atomique de DP libres en fonction de la durée d'irradiation aux ions hélium de 1 MeV. Les fractions atomiques des lacunes et des interstitiels sont représentées respectivement en trait plein, et en pointillés.

Remarque:

Comme nous venons de le voir, les irradiations aux ions hélium engendrent une concentration de lacunes plus élevée que les irradiations aux ions fer ou aux électrons. La diffusion du cuivre est donc plus rapide sous irradiation aux ions hélium. Afin de s'assurer que le cuivre ne peut pas précipiter par un mécanisme accéléré dans ce cas, le code MFVIC+P a été utilisé. Les résultats (évolution de la densité numérique et du rayon moyen des amas de cuivre en fonction de la durée d'irradiation) sont reportés sur la figure 12. Ils indiquent clairement que la précipitation accélérée homogène ne peut former une densité numérique élevée de petits amas de cuivre.

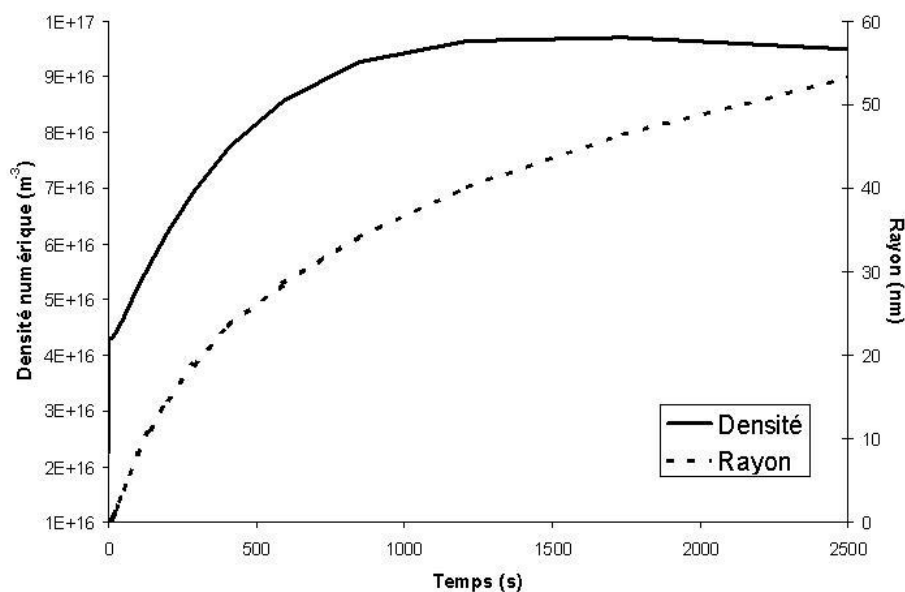


Figure 12: Evolution du rayon moyen (en pointillé) et de la densité numérique (trait plein) des amas de cuivre formés par précipitation accélérée sous irradiation aux ions hélium (calculés avec le code MFVIC+P).

A l'issue de l'irradiation, les densités numériques d'amas lacunaires et interstitiels sont toutes deux de l'ordre de $10^{25} m^{-3}$ (figure 13). Ces valeurs sont inférieures à celles obtenues pour les ions fer. Ceci est principalement dû au fait que les ions hélium produisent beaucoup moins de cascades de déplacement. Or il a été vu dans le chapitre précédent que pour des taux de création de DP inférieurs à $10^{-3} dpa.s^{-1}$, en l'absence de cascades de déplacement, la densité numérique d'amas de DP reste faible pour des fluences de l'ordre de 0,1 dpa. Ainsi, pour un flux de l'ordre de $10^{-5} dpa.s^{-1}$, les amas de DP sont essentiellement dus aux cascades de déplacement. Par conséquent, la densité numérique d'amas de DP, est d'autant plus faible que le nombre de cascades produites est petit.

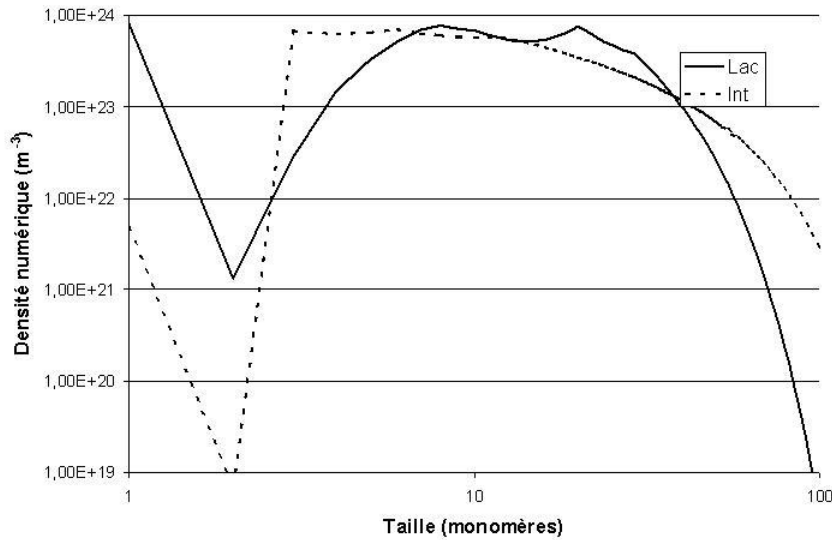


Figure 13: Distribution de taille des amas de défauts ponctuels en fin d'irradiation aux ions hélium. Les amas lacunaires et les amas interstitiels sont respectivement représentés en trait plein et en pointillés.

En résumé, les ions hélium produisent un grand nombre de DP libres (légèrement plus que les irradiations aux ions fer) et une densité numérique élevée de petits amas de DP. Bien que les amas de DP soient moins nombreux que lors des irradiations aux ions fer, il y en a suffisamment pour que des objets qui se formeraient sur ces amas soient détectés en sonde atomique.

II.1.3.2. Evolution de la microstructure

La composition chimique de la matrice irradiée (tableau 8) ne diffère pas de manière significative de celle de l'alliage de référence. Seule une légère diminution de la teneur en phosphore est mesurée. Pour la première fois, aucune trace de carbone n'est détectée dans un alliage irradié aux ions.

	P	Mn	Ni	Cu
Matrice	0,010±0,003	1,29±0,04	0,82±0,03	0,10±0,01

Tableau 8: Composition chimique de la matrice mesurée dans l'alliage FeCuMnNiP irradié aux ions hélium durant 2500 secondes. Les valeurs sont données en pourcentage atomique.

Cependant, comme le montre la figure 14 la microstructure de l'alliage FeCuMnNiP a évolué lors de l'irradiation. Il apparaît sur les reconstructions tridimensionnelles que de petits

amas enrichis en cuivre ainsi que de petites atmosphères de phosphore sont présents dans le matériau irradié. Ces deux types d'objets ne sont pas associés. Leurs densités numériques sont respectivement de $2,1 \cdot 10^{23}$ et $8 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$. Notons que la densité d'amas riches en cuivre après irradiation aux ions hélium est la même qu'après irradiation aux ions fer, alors que les ions hélium produisent dix fois moins de cascades de déplacement. Cette observation est en accord avec le fait que les amas de solutés ne sont pas formés au sein des cascades.

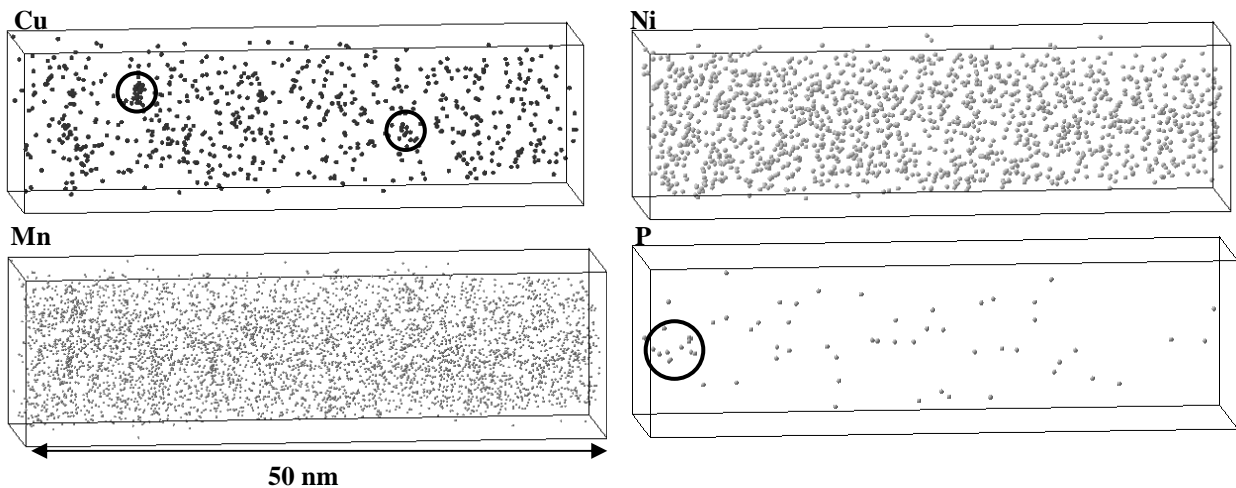


Figure 14: distribution des atomes de solutés (Cu, Ni, Mn et P) dans l'alliage FeCuMnNiP irradié aux ions He⁺. Deux petits amas de cuivre et une atmosphère de phosphore sont visibles (cercles noirs).

Les amas riches en cuivre et les atmosphères de phosphore ont été étudiés en détail. Comme le montre la figure 15, ils ne sont constitués que de quelques atomes.

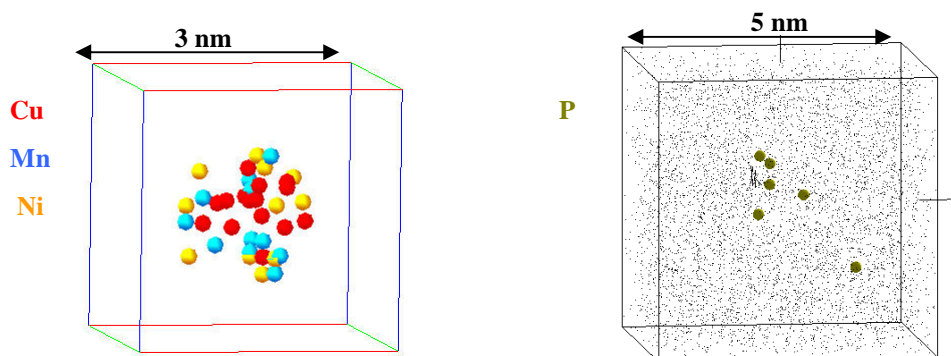


Figure 15: Zoom sur un petit amas enrichi en cuivre et sur une zone légèrement enrichie en phosphore

Les compositions chimiques moyennes des amas de cuivre (mesurées dans un cube de un nanomètre de côté) et de phosphore, ainsi que les facteurs d'enrichissement des différents solutés sont reportés dans le tableau 9.

		Mn	Ni	P	Cu
Amas P	Composition	1,1±0,3	1,1±0,3	0,55±0,23	0,14±0,12
	F	1	1,3	55	1,4
Amas Cu	Composition	5,2±1,5	5,9±1,6	n.s.	12,2±2,4
	F	4	7,2	0	122

Tableau 9: Composition chimique moyenne (en %at) et facteurs d'enrichissement (F) correspondants des objets observés dans l'alliage FeCuMnNiP irradié aux ions He⁺ (fer=complément).

Les amas riches en cuivre sont constitués d'une dizaine d'atomes de cuivre et quelques atomes de manganèse et de nickel répartis dans une zone de 0,8 nm de rayon en moyenne. Ils contiennent une majorité de fer. Ils sont tout à fait semblables à ceux observés après irradiation aux ions fer à 300°C. Leur présence confirme que ces objets ne se forment que lorsque la densité numérique d'amas de DP est élevée, sous irradiation à 300°C, dans les alliages faiblement sursaturés en cuivre.

Par comparaison avec l'alliage binaire irradié dans les même conditions, ici encore la cinétique de précipitation semble plus lente. En effet, la densité numérique d'amas de solutés est environ cinq fois plus faible dans l'alliage complexe que dans l'alliage binaire. De plus les amas observés dans l'alliage complexe contiennent moins de solutés.

Notons qu'ici encore, la détection des amas se fait par l'intermédiaire du cuivre. La détection d'amas à partir du nickel ou du manganèse ne permet pas de les identifier. Toutefois, comme pour les irradiations aux ions fer, l'étude statistique de la distribution du manganèse et du nickel montre un étalement des distributions.

Les atmosphères de phosphore, quant à elles, sont constituées d'un peu moins de dix atomes de phosphore (nous parlons ici du nombre d'atomes détectés et non pas réel). Elles ne sont enrichies qu'en phosphore. Leurs teneurs en autres solutés sont proches de la composition de la matrice.

La présence de ces atmosphères constitue une différence avec ce qui est observé dans le même alliage irradié aux ions fer, où le phosphore reste en solution solide. Notons toutefois que, dans le cas présent, leur densité numérique est inférieure à 10^{23} m^{-3} . Compte tenu du volume total qui a pu être analysé par sonde atomique après irradiation aux ions fer ($\approx 18\,000 \text{ nm}^3$), en moyenne, une seule atmosphère aurait dû être interceptée. Il est donc possible que

ces objets se trouvent également dans l'alliage irradié aux ions fer mais qu'ils n'aient pas été interceptés lors des analyses.

De part leur composition chimique et leur aspect diffus, ces atmosphères ressemblent fortement à celles observées dans le même alliage irradié aux électrons. Cependant elles sont nettement plus petites, et légèrement moins riches en phosphore. Ceci peut s'expliquer par les différences de durées d'irradiations. Les irradiations électroniques durent plusieurs jours, ce qui laisse plus de temps aux atmosphères pour se former. En effet la distance moyenne parcourue par un atome, donnée par la relation $d=(6 \times D^* \times t)^{1/2}$, est six fois plus élevée pour un atome de phosphore lors des irradiations aux électrons que lors des irradiations aux ions.

II.1.4. Bilan

La même procédure que celle utilisée pour l'étude de l'alliage FeCu a été appliquée à l'alliage FeCuMnNiP. L'utilisation du modèle en dynamique d'amas et la réalisation d'irradiations aux électrons et aux ions ont permis de montrer que les mécanismes mis en jeu dans la formation des amas riches en cuivre étaient de même nature dans les deux alliages. En effet, dans les deux cas, des amas de cuivre ne sont observés qu'après irradiations aux ions de "longues" durées. Les irradiations aux électrons ont permis de confirmer qu'une forte sursaturation de DP libres ne conduit pas à la formation d'une densité numérique élevée d'amas riches en cuivre par précipitation homogène. Les irradiations aux ions fer de courte durée (17 secondes) et la comparaison entre irradiations aux ions fer et hélium durant 2500 secondes confirment que les amas de solutés ne se forment pas au sein des cascades de déplacement. Seule la précipitation hétérogène, sur de petits amas de DP permet d'expliquer la présence des amas enrichis en cuivre. Comme dans les aciers de cuve irradiés aux neutrons, les amas observés ici sont enrichis en manganèse et en nickel. Ils sont cependant plus petits que les amas observés dans les aciers de cuve.

Il est à noter que concernant ces deux éléments, aucun amas de manganèse et de nickel sans cuivre n'a été détecté, quelles que soient les conditions d'irradiation. Cependant nous avons vu que la détection de petits amas enrichis en manganèse ou en nickel - visuellement ou à l'aide de l'algorithme de détection d'amas - n'est pas réalisable compte tenu du trop petit nombre de ces atomes présents dans les amas de solutés et de la teneur en manganèse et en nickel de la

matrice. Toutefois l'étude statistique de la distribution de ces solutés montre des fluctuations de concentration, dans les alliages irradiés aux ions.

Cette étude a également permis de mettre en évidence le comportement particulier d'un autre élément: le phosphore. Cet élément forme des atmosphères diffuses sous irradiation. Ces atmosphères ne sont enrichies en aucun autre soluté. De plus lorsque des amas riches en cuivre et des atmosphères de phosphore sont observés dans le même échantillon, ces deux types d'objets ne sont pas associés.

Finalement, l'étude de l'alliage complexe apporte des informations supplémentaires sur l'influence des solutés. En effet, il a été montré que la cinétique de précipitation est considérablement ralentie en présence de manganèse, de nickel et de phosphore.

II.2 Alliage FeMnNiP

Le second alliage étudié afin de déterminer l'influence des différents solutés est un alliage FeMnNiP. L'objectif dans ce cas, est de déterminer l'influence du cuivre par comparaison avec l'alliage FeCuMnNiP. De plus, cet alliage présente un intérêt particulier dans la mesure où les teneurs nominales en manganèse et en nickel sont inférieures aux limites de solubilités [1] de ces éléments à 300°C. La formation éventuelle d'amas de solutés dans cet alliage ne pourrait donc s'expliquer que par un mécanisme induit.

La composition chimique de la matrice avant irradiation est indiquée dans le tableau 10. Comme dans le cas de l'alliage FeCuMnNiP, la teneur en nickel est en bon accord avec la teneur nominale et la concentration en manganèse est légèrement inférieure à la concentration attendue. Concernant le phosphore, seuls 20 ppm atomique ont été mesurés, ce qui est très inférieur à la concentration de cet élément dans le fer utilisé lors de l'élaboration de l'alliage.

	C	P	Mn	Ni
Composition nominale	/	0,018	1,52	0,76
Matrice non irradiée	0,003±0,001	0,002±0,001	1,19±0,03	0,72±0,02

Tableau 10: Composition chimique de la matrice de l'alliage FeMnNiP non irradié. La composition chimique visée est également rappelée.

Comme le montre la figure 16, le manganèse, le nickel et le phosphore se trouvent en solution solide avant irradiation. L'étude statistique des distributions de nickel et de phosphore

ne montre pas de différence significative entre les distributions expérimentales et une loi binomiale. Concernant le manganèse, comme dans le cas de l'alliage FeCuMnNiP, des écarts significatifs par rapport à une distribution aléatoire sont mesurés dans certaines analyses.

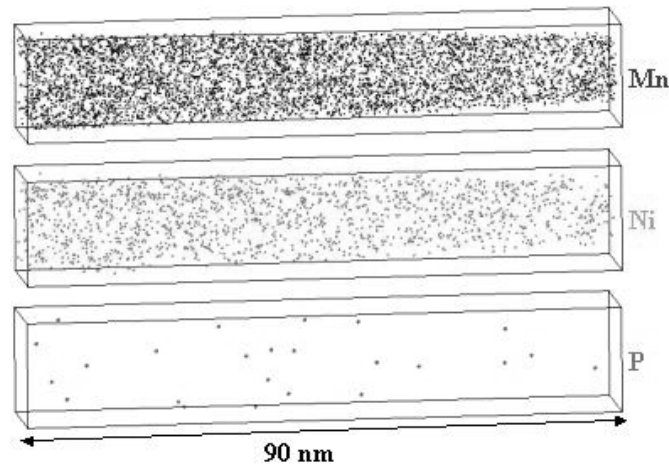


Figure 16: Reconstruction tridimensionnelle de l'alliage FeMnNiP non irradié Chaque volume représente la distribution d'un soluté différent (Mn, Ni et P).

Cet alliage a été irradié aux électrons, aux ions fer et aux ions hélium. Les conditions d'irradiation sont rappelées dans le tableau 11. Notons que les irradiations aux ions ont été réalisées à 300°C alors que les irradiations aux électrons se sont déroulées à une température inférieure (250°C).

Particule	Température (°C)	Durée	dpa.s ⁻¹	dpa
e ⁻	250	13,2 jours	1,9.10 ⁻⁹	2,1.10 ⁻³
Fe ⁺	300	2500 s	4,2.10 ⁻⁵	0,1
He ⁺	300	2500 s	1,3.10 ⁻⁵	3,2.10 ⁻²

Tableau 11: Rappel des conditions d'irradiation de l'alliage FeMnNiP.

Les paramètres du modèle en dynamique d'amas permettant de décrire l'évolution de la population de DP sous irradiation ne sont pas connus pour cet alliage. Le calcul des densités d'amas de DP en fin d'irradiation, pour les conditions données dans le tableau 11, a été effectué avec les paramètres correspondant à l'alliage FeCuMnNiP. Seule l'absence de cuivre distingue cet alliage de celui étudié précédemment. Or le cuivre a pour effet de stabiliser légèrement les amas interstitiels (l'énergie de liaison des bi-interstitiels est égale à 0,8 eV dans le fer pur et à 1,2 eV dans l'alliage binaire) [2]. Les densités d'amas de DP réelles dans l'alliage FeMnNiP doivent donc être légèrement inférieures à celles calculées. Les résultats indiquent, comme attendu, que sous irradiation aux électrons, la densité d'amas de DP reste très faible ($\approx 10^{19} \text{ m}^{-3}$ pour les amas interstitiels et $\approx 10^{18} \text{ m}^{-3}$ pour les amas lacunaires) alors

que sous irradiation aux ions fer et aux ions hélium, des densités numériques très élevées (entre 10^{25} et 10^{26} m^{-3}) d'amas lacunaires et interstitiels sont présentes dans le matériau. Ainsi, une fois encore la comparaison entre irradiation aux électrons et aux ions peut fournir des informations sur l'influence des amas de DP. La présence d'amas enrichis en manganèse ou en nickel dans l'alliage irradié aux ions serait une preuve indiscutable de la ségrégation induite sur les amas de DP.

Les résultats expérimentaux vont maintenant être décrits.

II.2.1. Evolution de la composition chimique de la matrice

La composition de la matrice ferritique mesurée en sonde atomique est donnée dans le tableau 12.

	C	P	Mn	Ni
Electrons	0	n.s.	1,01±0,01	0,90±0,02
Ions Fe⁺	0,075±0,004	0,003±0,001	1,09±0,02	0,75±0,01
Ions He⁺	0,005±0,002	0,003±0,001	1,12±0,02	0,72±0,02

Tableau 12: Composition chimique de la matrice de l'alliage FeMnNiP irradié aux électrons de 2,2 MeV à 250 °C et aux ions fer et hélium à 300 °C. "n.s." est l'abréviation de "non significatif" (i.e. cet élément a été détecté mais l'incertitude sur la mesure est supérieure à la mesure elle-même).

Ces mesures de compositions ne révèlent pas de variations importantes de la teneur en manganèse, d'un type d'irradiation à l'autre. En comparaison de la teneur mesurée dans l'alliage non irradié la matrice paraît légèrement appauvrie en manganèse après les trois irradiations.

Les concentrations en nickel dans les alliages irradiés aux ions sont égales à celle du matériau non irradié. La teneur en nickel est plus élevée après irradiation aux électrons que dans les 2 autres cas. Ceci peut s'expliquer par des hétérogénéités de la composition à plus grande échelle.

Concernant le phosphore, les matrices irradiées aux ions fer et aux ions hélium en contiennent autant que la matrice non irradiée. En revanche, la concentration en phosphore dans la matrice de l'alliage irradié aux électrons est extrêmement faible. Seuls quelques

atomes de phosphore sont présents dans la matrice dans ce cas, ce qui ne permet pas de donner un résultat significatif.

Finalement, du carbone en proportion relativement importante est présent dans les échantillons irradiés aux ions fer. Dans les échantillons irradiés aux ions hélium, la concentration en carbone est de l'ordre de 50 ppm at, ce qui est inférieur à la teneur nominale. Notons que dans l'alliage FeCuMnNiP irradié aux ions, des teneurs élevées en carbone ont été mesurées principalement dans les échantillons irradiés aux ions fer. Parmi les différentes hypothèses avancées pour expliquer l'évolution des concentrations en carbone sous irradiation aux ions (voir chapitre 2), la carburation des échantillons pendant l'irradiation, notamment dans l'implanteur du CSNSM semble donc la plus probable. En effet, si l'augmentation de la teneur en carbone était due à un couplage négatif entre flux de DP et de carbone, des concentrations élevées devraient être mesurées dans tous les échantillons.

II.2.2. Evolution de la distribution du phosphore

La figure 17 représente différents volumes de l'alliage FeMnNiP après qu'il ait été irradié aux électrons, ou aux ions. Seuls les atomes de phosphore sont représentés. Comme dans le cas de l'alliage FeCuMnNiP, un grand nombre ($1,1 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$) d'atmosphères diffuses de phosphore sont observées dans l'alliage irradié aux électrons, ce qui explique la très faible teneur en phosphore dans la matrice dans ce cas (tableau 12).

Ces atmosphères sont plus petites que celles observées dans l'alliage FeCuMnNiP irradié aux électrons à 300°C. Elles ne sont constituées que d'une dizaine d'atomes de phosphore détectés. Les différences de concentration en phosphore dans ces deux alliages, avant irradiation pourraient expliquer les différences de tailles des atmosphères. Leur teneur en phosphore est égale à $3,2 \pm 1,1 \text{ \%at}$. Ces atmosphères contiennent également un peu de manganèse ($1,6 \pm 0,8 \text{ \%at}$ soit $F=1,3$) et de nickel ($1,7 \pm 0,8 \text{ \%at}$ soit $F=2,4$) mais dans des proportions relativement proches de celles de la matrice. Compte tenu des incertitudes, il est difficile de dire si elles sont réellement enrichies en manganèse et en nickel. Les tables de contingence suggèrent que non, puisqu'elles ne révèlent pas de corrélation significative entre la présence de phosphore et la présence de manganèse ou de nickel.

En revanche, ni les ions hélium, ni les ions fer ne semblent engendrer de tels objets. Ici encore, il semble que les irradiations aux ions ne durent pas suffisamment longtemps pour que ces atmosphères se forment en grand nombre.

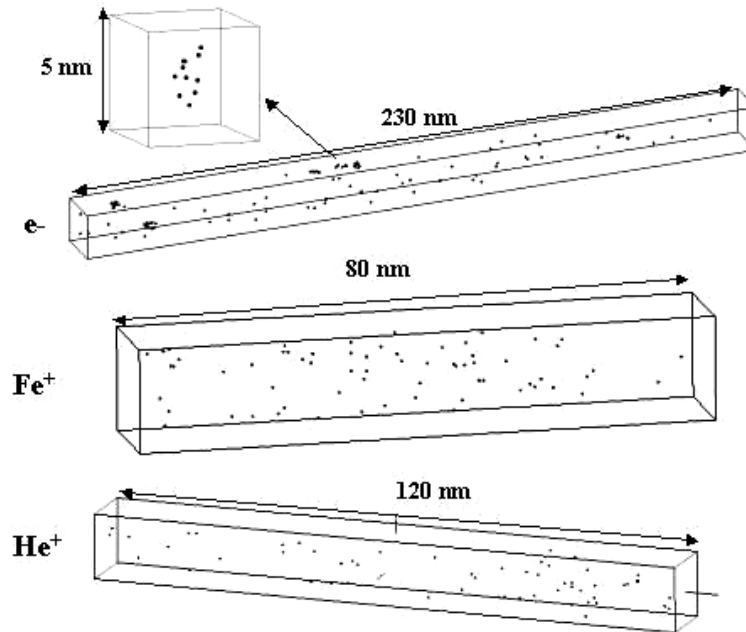


Figure 17: Distributions des atomes de phosphore dans l'alliage FeMnNiP irradié aux électrons, aux ions fer et aux ions hélium.

II.2.3. Evolution de la distribution du manganèse et du nickel

Les figures 18 et 19 montrent respectivement la répartition du manganèse et du nickel dans les trois volumes représentés sur la figure 17. Ces reconstructions ne permettent pas de mettre en évidence la présence d'amas enrichis en manganèse et ou en nickel. L'algorithme de détection d'amas (annexe 4) appliqué à ces différents volumes n'identifie aucun rassemblement de solutés. Cependant nous avons vu que la détection d'amas à partir de ces éléments s'avère délicate.

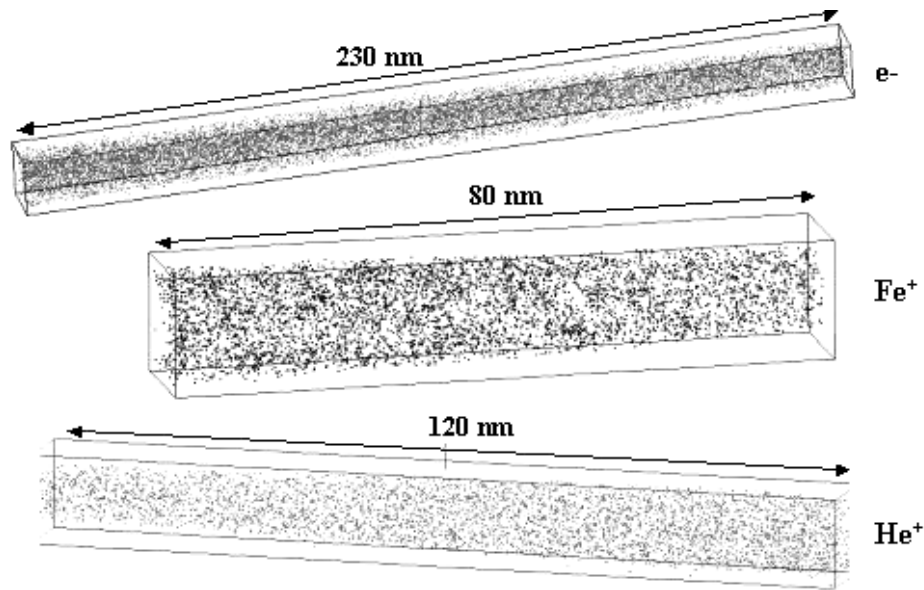


Figure 18: Distributions des atomes de manganèse dans l'alliage FeMnNiP irradié aux électrons, aux ions fer et aux ions hélium.

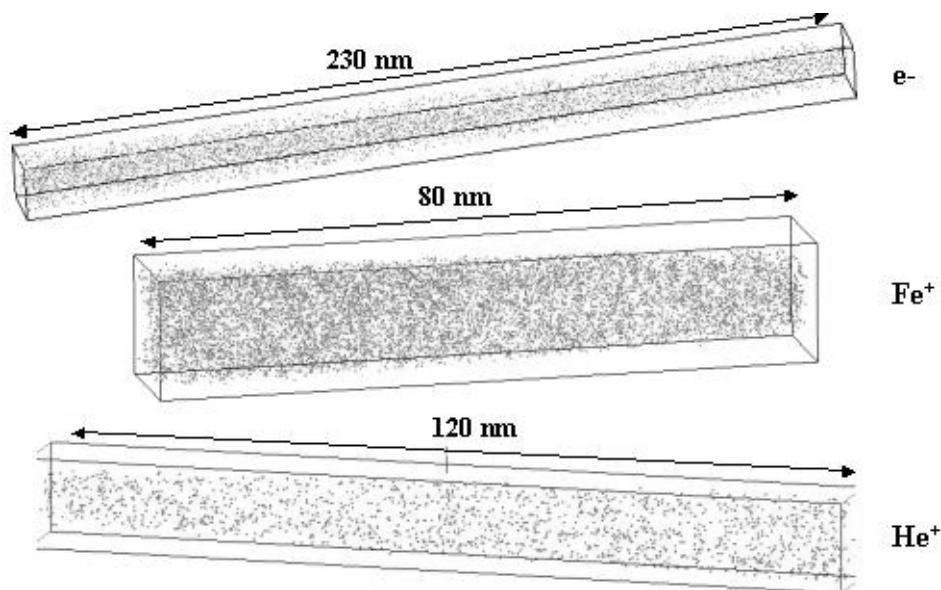


Figure 19: Distributions des atomes de nickel dans l'alliage FeMnNiP irradié aux électrons, aux ions fer et aux ions hélium.

Afin d'affiner l'étude de la répartition des atomes de nickel et de manganèse, la distribution spatiale de ces solutés a été analysée au moyen de tests statistiques. Les distributions expérimentales ont été comparées à une distribution binomiale avec le test du χ^2 . Les résultats obtenus, analyse par analyse sont reportés dans le tableau 13.

	Mn	Ni
Non irradié	Nr - R	Nr - Nr
Electrons	Nr - R - Nr	Nr -R- Nr
Ions fer	R - R - R	Nr - R - Nr
Ions hélium	R - Nr	R - Nr

Tableau 13: Résultats du test du χ^2 effectué sur les distributions de manganèse et de nickel dans l'alliage FeMnNiP irradié aux électrons, aux ions fer et aux ions hélium. "R" signifie que l'hypothèse d'une distribution binomiale est rejetée au seuil de confiance de 95%. "Nr" signifie que le test du χ^2 ne permet pas de rejeter l'hypothèse d'une distribution binomiale.

Concernant le nickel, des fluctuations de concentration sont observées après irradiation, et ce, quelles que soient les conditions d'irradiation (électrons ou ions), alors que cet élément est systématiquement réparti de manière aléatoire dans le matériau de référence. Concernant le manganèse, des fluctuations de concentration sont présentes dans au moins une analyse, dans tous les cas. Notons que la distribution du manganèse n'est jamais aléatoire après irradiation aux ions fer.

Ces résultats ne permettent pas de conclure sans ambiguïté quant à l'effet des irradiations sur le manganèse et le nickel. Afin d'améliorer la statistique, les histogrammes des distributions globales (c'est à dire les distributions obtenues, pour un type d'irradiation donné, en additionnant toutes les distributions calculées sur plusieurs analyses) ont été étudiés. Ils sont représentés sur la figure 20. Les valeurs du test du χ^2 dans chaque cas sont également indiquées sur cette figure.

Ces histogrammes montrent que globalement, le nickel est réparti de manière aléatoire dans le matériau de référence. Après irradiation, de petites régions légèrement enrichies en nickel sont détectées, y compris dans le cas des irradiations aux électrons.

En ce qui concerne le manganèse, il n'est jamais distribué aléatoirement. La comparaison entre les différents histogrammes montre un étalement des distributions vers les concentrations élevées (au maximum 15 atomes, soit environ 4 %at), principalement dans les échantillons irradiés aux ions (ellipses noires sur la figure). La présence des amas de DP, qui accentuent les flux de DP, pourrait favoriser les fluctuations de concentration de manganèse.

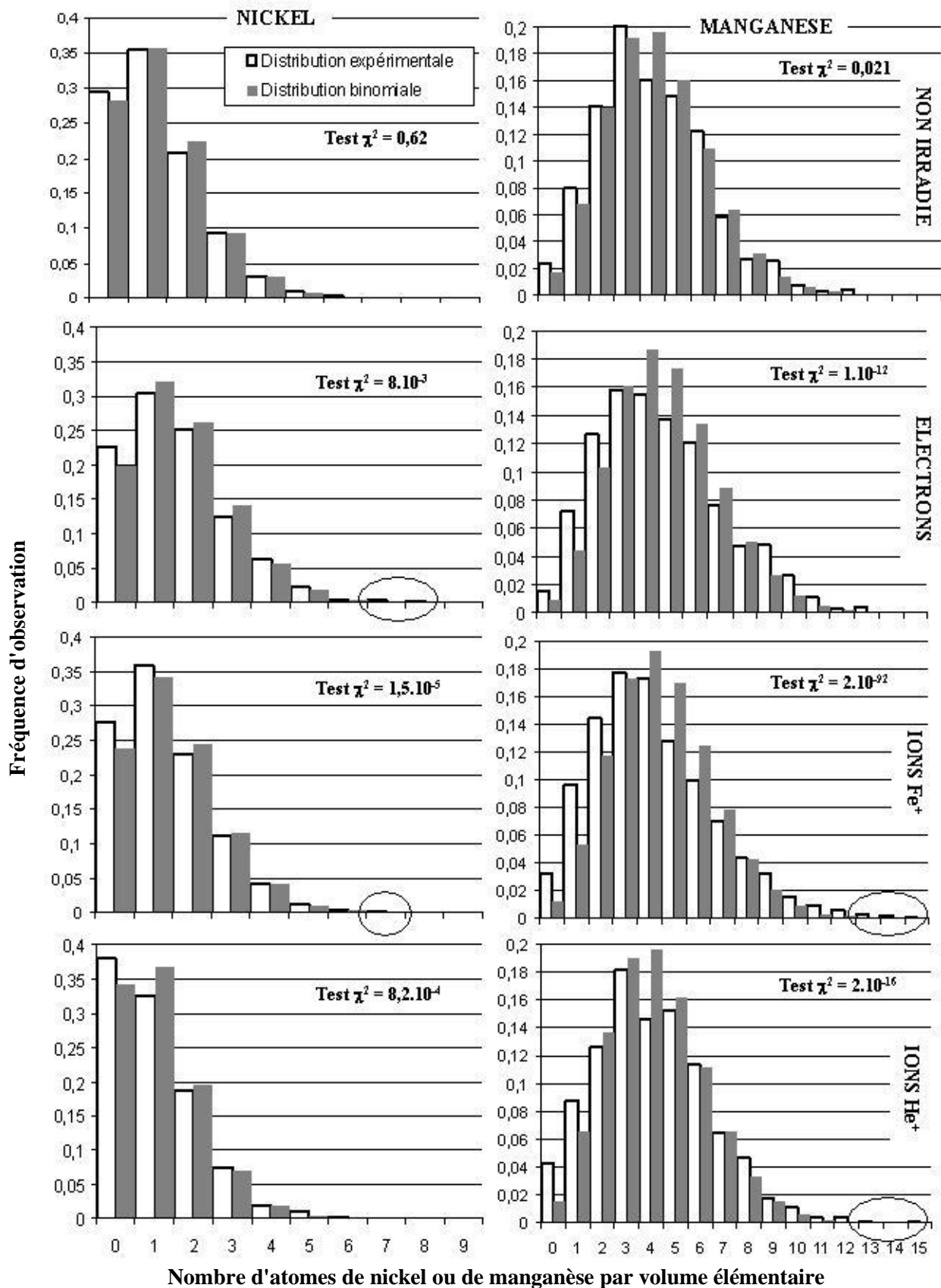


Figure 20: Distribution des atomes de manganèse et de nickel dans la matrice de l'alliage FeMnNiP dans l'état de référence, après irradiation aux électrons, aux ions fer et aux ions hélium. Chacune de ces distributions est comparée à la loi binomiale correspondante et la valeur du test du χ^2 est indiquée (l'hypothèse d'une distribution aléatoire est rejetée si test χ^2 est inférieur à 0,05).

Il semble donc que les différentes irradiations aient tendance à engendrer de petites fluctuations de composition dans la solution solide. Notons toutefois que cet effet reste faible. Nous pouvons également remarquer que les tables de contingence ne révèlent pas d'association particulière entre le manganèse et le nickel, y compris dans les analyses où des fluctuations de concentration de ces deux éléments sont détectées simultanément.

II.2.4. Bilan

Les différentes irradiations réalisées sur l'alliage FeMnNiP ont montré que, comme dans le cas de l'alliage FeCuMnNiP, le phosphore a tendance à se rassembler sous forme d'atmosphères sous irradiation. Cet effet n'a été observé que lors des irradiations électroniques. En revanche, il n'a pas été possible de mettre en évidence la présence d'amas de nickel ou de manganèse. De petites fluctuations de concentrations de ces éléments ont pu être observées dans certaines analyses. Cependant l'amplitude de ces fluctuations reste très faible et les tables de contingences ne révèlent pas de corrélation entre les fluctuations de nickel et les fluctuations de manganèse. Il semble donc que les conditions d'irradiation utilisées ici n'aient que peu d'effet sur le nickel et le manganèse.

II.3 Résumé et discussion

L'ensemble des résultats obtenus sur les alliages FeCuMnNiP et FeMnNiP apporte de nombreuses informations sur le comportement des différents solutés sous irradiation. Ils soulèvent également de nombreuses questions.

Tout d'abord, il a été montré dans l'alliage FeCuMnNiP, que les amas riches en cuivre ne se forment que lors des irradiations aux ions de longue durée (2500 secondes), autrement dit, lorsque la densité numérique d'amas de DP est élevée. Ce résultat confirme les conclusions précédemment déduites de l'étude de l'alliage binaire: ni la précipitation homogène, ni les cascades de déplacement ne sont à l'origine des amas de solutés (ceci est confirmé par le code MFVIC+P dans le cas de la précipitation accélérée homogène du cuivre sous irradiation aux ions hélium). Ici encore, tout indique que la précipitation des amas de solutés est hétérogène, sur les amas de DP.

La comparaison entre les résultats obtenus sur les alliages binaires et FeCuMnNiP irradiés aux ions indique également que la présence des solutés, autres que le cuivre, ralentit la cinétique de précipitation des amas. En effet, pour des conditions d'irradiation similaires, les amas observés dans l'alliage binaire sont systématiquement plus nombreux, et sont constitués d'un plus grand nombre d'atomes de solutés. Cet effet ne peut être imputé au carbone dont la teneur en fin d'irradiation aux ions fer est très élevée dans les deux alliages, et dont la concentration en fin d'irradiation aux ions hélium est plus élevée dans l'alliage binaire.

Compte tenu du modèle en dynamique d'amas, une cinétique de précipitation plus lente dans l'alliage le plus complexe est compatible, aussi bien avec un mécanisme de précipitation accélérée, qu'avec un mécanisme de précipitation induite par l'irradiation. En effet, les coefficients de diffusion des DP utilisés dans le cas de l'alliage FeCuMnNiP sont différents de ceux utilisés pour l'alliage binaire [2]. A 300°C, les interstitiels et les lacunes diffusent moins vite dans l'alliage le plus complexe. La diffusion des solutés est donc plus lente dans l'alliage le plus complexe. Ceci apparaît sur la figure 21 qui représente le rapport du produit $D_\theta C_\theta$ dans l'alliage binaire, sur le produit $D_\theta C_\theta$ dans l'alliage FeCuMnNiP (D_θ et C_θ sont respectivement les coefficients de diffusion et les fractions atomiques de DP libres de type $\theta = i$ ou v). Comme le montre cette figure, la diffusion des solutés qu'elle soit lacunaire ou interstitielle, elle est toujours plus rapide dans l'alliage FeCu¹

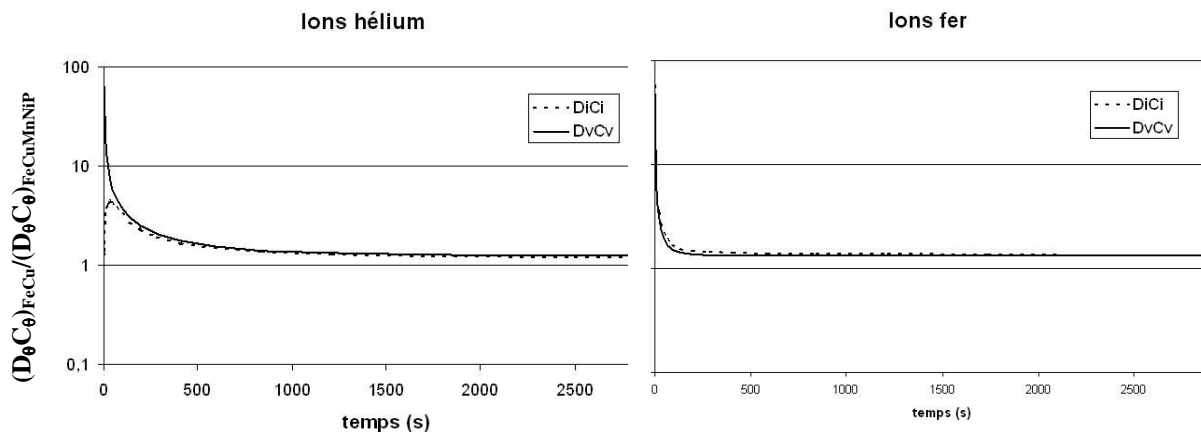


Figure 21: Rapport entre les produits $D_\theta C_\theta$ ($\theta=i$ ou v) dans l'alliage FeCu et dans l'alliage FeCuMnNiP, en fonction des durées d'irradiation aux ions Fe^+ et He^+ . Une valeur supérieure à 1 indique que la diffusion est plus rapide dans l'alliage binaire.

¹ Rappelons que le coefficient de diffusion d'un soluté peut s'exprimer par $D = \alpha_i D_i C_i + \alpha_v D_v C_v$.

Ainsi, dans l'hypothèse où la précipitation hétérogène est simplement accélérée par l'irradiation, la cinétique de précipitation doit être plus lente dans l'alliage le plus complexe, ce qui correspond à nos observations expérimentales.

Cependant, certains résultats de la littérature nous laissent penser que les amas de solutés observés dans nos échantillons aux ions ne sont pas dus à de la précipitation accélérée. Plusieurs auteurs ont étudié l'effet du manganèse et du nickel sur la cinétique de précipitation du cuivre dans des alliages fortement sursaturés, irradiés aux électrons. Rappelons que dans ce cas, la précipitation du cuivre peut être décrite par un processus de précipitation accélérée [3].

Concernant le manganèse, de nombreuses études ont été réalisées sur des alliages binaires (FeCu) et ternaires (FeCuMn) fortement sursaturés en cuivre ($C_{Cu}=1,5\%$). Il a ainsi été montré que sous irradiation aux électrons à 300°C, le manganèse augmente la taille des précipités de cuivre et entre, à hauteur de 5 à 10%, dans ces précipités [7]. En revanche, il ne semble pas avoir d'influence sur la cinétique de précipitation du cuivre à 300°C [8, 9].

Concernant le nickel, Maury et al [10] ont montré que cet élément ne modifie ni la cinétique de précipitation du cuivre, ni la taille des précipités, dans les alliages fortement sursaturés en cuivre irradiés aux électrons à 300°C. Les précipités observés dans ce cas contiennent environ 3% de nickel.

Ainsi, la présence de nickel ou de manganèse n'a pas d'influence sur la cinétique de précipitation du cuivre lorsque celle-ci est accélérée par l'irradiation. Ceci ne correspond pas à ce qui est observé dans nos échantillons irradiés aux ions. A moins que le ralentissement observé dans notre cas ne soit dû au phosphore, il semble que le mécanisme à l'origine de la formation des amas de solutés sous irradiation aux ions ne soit pas simplement un phénomène accéléré.

Si un mécanisme induit est responsable de la formation des amas de solutés, le nombre d'atomes de solutés constituant ces amas dépend du nombre de DP absorbés par les amas de DP. Pour une même durée d'irradiation, le nombre de DP absorbés par chaque amas de DP est donc inférieur dans l'alliage FeCuMnNiP que dans l'alliage binaire. A titre d'exemple, le

nombre moyen de DP absorbés par amas de DP lors des irradiations aux ions fer dans les deux alliages est reporté dans le tableau 14.

	Sur les amas interstitiels		Sur les amas lacunaires	
	interstitiels	lacunes	interstitiels	lacunes
FeCu	140	100	110	85
FeCuMnNiP	100	60	80	50

Tableau 14: Nombre moyen de DP libres absorbés par chaque amas de DP durant 2500 secondes d'irradiation aux ions fer dans les alliages FeCu et FeCuMnNiP. Ces valeurs sont déterminées à partir des résultats du modèle en dynamique d'amas, en reprenant le calcul montré dans le chapitre 2.

Notons que dans le cas de l'alliage FeCuMnNiP, le nombre de DP absorbés par chaque amas est toujours supérieur au nombre d'atomes de solutés dans les amas de solutés (18 atomes détectés en moyenne). Si l'on considère le rapport entre le nombre de DP absorbés par amas de DP dans les deux alliages, pour un même type d'irradiation, et le rapport entre le nombre de solutés dans les amas de solutés (tableau 15), il apparaît que dans les irradiations aux ions fer, ces rapports sont différents. Cependant nous avons vu dans le chapitre précédent que pendant les irradiations aux ions fer à plus haute fluence (0,1 dpa), un autre mécanisme (croissance "classique", coalescence ?) intervenait certainement. En revanche, dans le cas des irradiations aux ions hélium (0,03 dpa), les rapports des nombres moyens de DP absorbés et des nombres moyens de solutés présents dans les amas de solutés (17 dans l'alliage FeCuMnNiP et 28 dans l'alliage binaire) sont en bon accord.

	Sur les amas interstitiels		Sur les amas lacunaires		Nombre de solutés
	interstitiels	lacunes	interstitiels	lacunes	
Ions Fe⁺	0.7	0.6	0.7	0.6	0.2
Ions He⁺	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6

Tableau 15: Quotient du nombre moyen de DP absorbés par amas de DP dans l'alliage FeCuMnNiP par le nombre moyen de DP absorbés par amas de DP dans l'alliage FeCu pour les irradiations aux ions fer et hélium. Ce quotient est comparé avec le rapport du nombre moyen d'atomes de solutés détectés dans les amas de solutés, dans les deux matériaux.

Ces remarques suggèrent que la précipitation hétérogène induite pourrait être à l'origine de la formation des amas de solutés observés dans l'alliage FeCuMnNiP.

Dans ce cas, même en l'absence de cuivre, le manganèse et le nickel, en sousaturation dans nos matériaux, aux températures considérées, doivent ségréger. Or les irradiations réalisées sur l'alliage FeMnNiP n'ont pas permis de mettre en évidence la présence d'amas de solutés.

Ce résultat suggère que le cuivre joue un rôle important dans la formation des amas de solutés. Toutefois, nous avons vu que seulement quelques atomes de manganèse et de nickel sont présents au sein des amas observés dans l'alliage FeCuMnNiP. Par conséquent, la détection de ces amas par l'intermédiaire du manganèse ou du nickel s'avère très difficile. Il n'est donc pas exclu que de petits rassemblements de nickel et/ou de manganèse soient présents dans l'alliage FeMnNiP irradié, mais qu'ils n'aient pas été détectés. Ces enrichissements locaux expliqueraient les fluctuations de concentration en manganèse et en nickel observées dans cet alliage après irradiation.

Compte tenu du fait que ces fluctuations sont très petites et que nous n'avons pas pu établir de corrélation entre les fluctuations de nickel et celles de manganèse, il n'est pas possible de trancher sans ambiguïté sur l'effet des irradiations sur la distribution de ces éléments. Par conséquent, l'hypothèse d'un mécanisme induit ne peut être ni validée, ni rejetée à partir de ces résultats. Afin de trancher de manière définitive sur l'existence d'un tel phénomène, de nouvelles irradiations sur l'alliage FeMnNiP devraient être réalisées. Par exemple, des irradiations aux ions hélium, qui créent un grand nombre de DP tout en limitant les cascades de déplacement, à plus haute fluence permettraient de voir si les fluctuations de concentration observées ici se développent ou pas. Un flux plus élevé serait également souhaitable. En effet, un amas de solutés en sousaturation, formé par un mécanisme induit atteint une taille d'équilibre qui résulte de la compétition entre l'apport des solutés par couplage de flux avec les DP, et le départ de ces solutés, dû au gradient de concentration de solutés local. Un flux d'ions plus important permettrait d'accroître les flux de DP et donc d'augmenter la taille d'éventuels amas, ce qui faciliterait leur détection.

Finalement, les différentes irradiations réalisées sur les alliages FeCuMnNiP et FeMnNiP révèlent le comportement particulier du phosphore sous irradiation. Des atmosphères diffuses de phosphore sont systématiquement observées dans les deux alliages après irradiation aux électrons. La morphologie de ces atmosphères indique qu'il ne s'agit pas de ségrégations sur les dislocations ou sur des joints de grains. Nous avons vu que les irradiations aux électrons n'engendrent pas de cascades de déplacement et ne créent qu'une faible densité numérique d'amas de DP. Ainsi, les hypothèses de la formation de ces atmosphères lors de phase de relaxation des cascades ou par précipitation hétérogène peuvent être rejetées. La précipitation homogène est probablement à l'origine de ces atmosphères.

Toutefois, la limite de solubilité du phosphore dans le fer α à 300°C est faible (d'après Suzuki [11], $\ln(C_{eq}) = -5130/T + 5,75$, soit 0,04 %at à 300°C), mais elle reste supérieure à la teneur nominale des alliages étudiés ici. Sauf à considérer que l'extrapolation à 300°C de la limite de solubilité du phosphore, d'après Suzuki, est inexacte, la précipitation accélérée du phosphore n'est donc certainement pas à l'origine de ces atmosphères. L'hypothèse la plus probable pour expliquer la présence des atmosphères de phosphore est donc la précipitation homogène induite. De nombreuses études sur la ségrégation intergranulaire du phosphore dans des alliages ferritiques irradiés aux neutrons ou vieillis thermiquement montrent que l'irradiation a un effet notable sur les taux de recouvrement du phosphore aux joints de grains [12, 13]. Pour des températures d'irradiation comprises entre 150 et 300°C, la ségrégation du phosphore serait induite par les flux d'interstitiels en sursaturation, vers les puits de défauts [14, 15]. Un mécanisme similaire pourrait expliquer la présence des atmosphères de phosphore dans nos échantillons irradiés aux électrons. Dans ce cas, les flux d'interstitiels seraient engendrés par de petites hétérogénéités chimiques dues aux fluctuations statistiques. Toutefois, cette hypothèse soulève plusieurs problèmes. Tout d'abord, dans les échantillons irradiés aux électrons, ces atmosphères ne sont pas enrichies en solutés autres que le phosphore. Autrement dit, elles ne sont pas associées à des fluctuations de concentration. De plus, ces atmosphères n'ont été détectées que dans un cas lors des irradiations aux ions. Or la présence d'amas de DP sous irradiation aux ions favorise les flux de DP. Dans l'hypothèse d'un phénomène induit, des enrichissements locaux de phosphore devraient être observés sous irradiation aux ions. Finalement, il n'est pas possible de conclure sur le mécanisme à l'origine de la formation des atmosphères de phosphore. Une étude spécifique du comportement de cet élément sous irradiation devrait être réalisée pour en apprendre plus.

II.4 Conclusion partielle

En conclusion, les irradiations effectuées sur l'alliage FeCuMnNiP ont permis de confirmer que sous irradiation à 300°C, la précipitation du cuivre est très probablement due à un mécanisme de précipitation hétérogène. Comme dans les aciers de cuve irradiés aux neutrons, les amas riches en cuivre sont également enrichis en manganèse et en nickel. Ils sont cependant plus petits (moins de vingt atomes de solutés) que ceux présents dans les aciers de cuve.

Il a aussi été montré, par comparaison entre les microstructures formées sous irradiation dans les alliages FeCuMnNiP et FeCu, que la présence des solutés autres que le cuivre ralentit considérablement la cinétique de précipitation. Dans l'hypothèse où la précipitation hétérogène des amas de solutés est induite par l'irradiation, la différence de cinétique peut s'expliquer par le fait que les DP, plus lents dans l'alliage le plus complexe, s'éliminent moins vite sur les amas de DP.

Toutefois, l'existence d'un phénomène induit n'a pu être mise en évidence. Dans le cas de l'alliage FeCuMnNiP, il n'est pas possible de trancher clairement entre la précipitation induite et la précipitation accélérée d'une phase CuMnNi thermodynamiquement stable [16]. Les fluctuations de concentrations détectées dans l'alliage FeMnNiP après irradiation ne permettent pas non plus d'infirmer ou de confirmer un effet des couplages de flux sur la démixtion de la solution solide. La réalisation d'irradiation à flux et fluence plus importants sur cet alliage pourrait fournir de plus amples informations.

Finalement ces irradiations ont mis en évidence le comportement particulier du phosphore sous irradiation. Cet élément semble interagir très fortement avec les DP libres puisqu'il forme des atmosphères principalement sous irradiation aux électrons. Il n'a cependant pas été possible de préciser le mécanisme à l'origine de la formation de ces atmosphères.

III. Influence de la température d'irradiation et de la teneur en cuivre

III.1 Introduction

Nous avons ensuite cherché à savoir quelle pouvait être l'influence de la température d'irradiation ainsi que l'effet de la teneur en cuivre et de solutés autres que le manganèse le nickel ou le phosphore.

L'effet de la température d'irradiation a principalement été étudié à partir de l'alliage FeCuMnNiP. Il a en effet été irradié aux électrons dans des conditions identiques à celle utilisées précédemment (électrons de 2,5 MeV - $\approx 10^{-9}$ dpa.s⁻¹ - $\approx 10^{-3}$ dpa), à l'exception de la température qui a été fixée à seulement 250 °C.

Concernant l'effet de la concentration initiale en cuivre, deux autres alliages ont été utilisés. Le premier est un alliage ternaire contenant 0,2%at de cuivre et également du silicium. Cet alliage a été irradié aux électrons à une température de 220°C jusqu'à une fluence de $1,8 \cdot 10^{-3}$ dpa. Hormis la teneur en cuivre, la température d'irradiation diffère également de celle à laquelle ont été irradiés les différents matériaux jusqu'à maintenant. Ceci est dû au fait qu'il existe déjà des résultats expérimentaux sur un alliage similaire irradié aux électrons à 300°C [17]. Ainsi, l'étude réalisée ici doit aussi fournir des informations sur l'effet de la température. De plus ces irradiations doivent fournir des informations sur le comportement du silicium sous irradiation aux électrons.

Le second est l'acier industriel JRQ. Rappelons que cet acier a une microstructure (bainitique) plus complexe que celle des alliages modèles. Il contient 0,12%at de cuivre, du manganèse et du nickel dans les mêmes proportions que l'alliage modèle FeCuMnNiP ainsi qu'un grand nombre d'éléments d'addition. Il a été irradié à 300°C, avec des électrons de 2,5 MeV, sous un flux de $2,2 \cdot 10^{-9}$ dpa.s⁻¹, jusqu'à une fluence de $2 \cdot 10^{-3}$ dpa. L'objectif dans ce cas, est de déterminer l'effet d'une petite augmentation de la teneur nominale en cuivre et des nombreux solutés présents dans un acier commercial.

Les résultats obtenus sur ces trois alliages sont les suivants.

III.2 Alliage FeCuMnNiP irradié aux électrons à 250°C

Après irradiation à 250°C, l'alliage FeCuMnNiP durcit d'environ 20 Vickers. Cette valeur est la même que celle mesurée dans le même alliage irradié aux électrons à 300 °C. Il semble donc qu'un écart de 50°C n'ait que peu d'influence sur le durcissement.

Il n'en est pas de même en ce qui concerne l'évolution de la microstructure. En effet, les mesures de composition chimique (tableau 16) montrent un appauvrissement significatif de la teneur en cuivre et de la teneur en phosphore. Dans le même alliage, irradié aux électrons à 300°C, la totalité du cuivre se trouvait encore en solution solide.

	C	P	Mn	Ni	Cu
non irradié	-	0,023±0,019	1,10±0,13	0,76±0,05	0,091±0,004
irradié 250°C	0,008±0,005	0,008±0,005	1,30±0,07	0,84±0,05	0,059±0,014

Tableau 16: Composition chimique de la matrice de l'alliage FeCuMnNiP irradié aux électrons à 250°C.

L'origine de la diminution de la concentration en cuivre et en phosphore au sein de la matrice apparaît sur la figure 22. Alors que le manganèse et le nickel semblent toujours être distribués de manière homogène dans le matériau, de très petits amas de cuivre ainsi que des atmosphères de phosphores sont observés.

La reconstruction du volume analysé montre qu'il n'y a pas de corrélation entre la présence des atmosphères de phosphore, et la présence des amas enrichis en cuivre. Ces 2 types d'objets sont situés à des endroits différents du matériau.

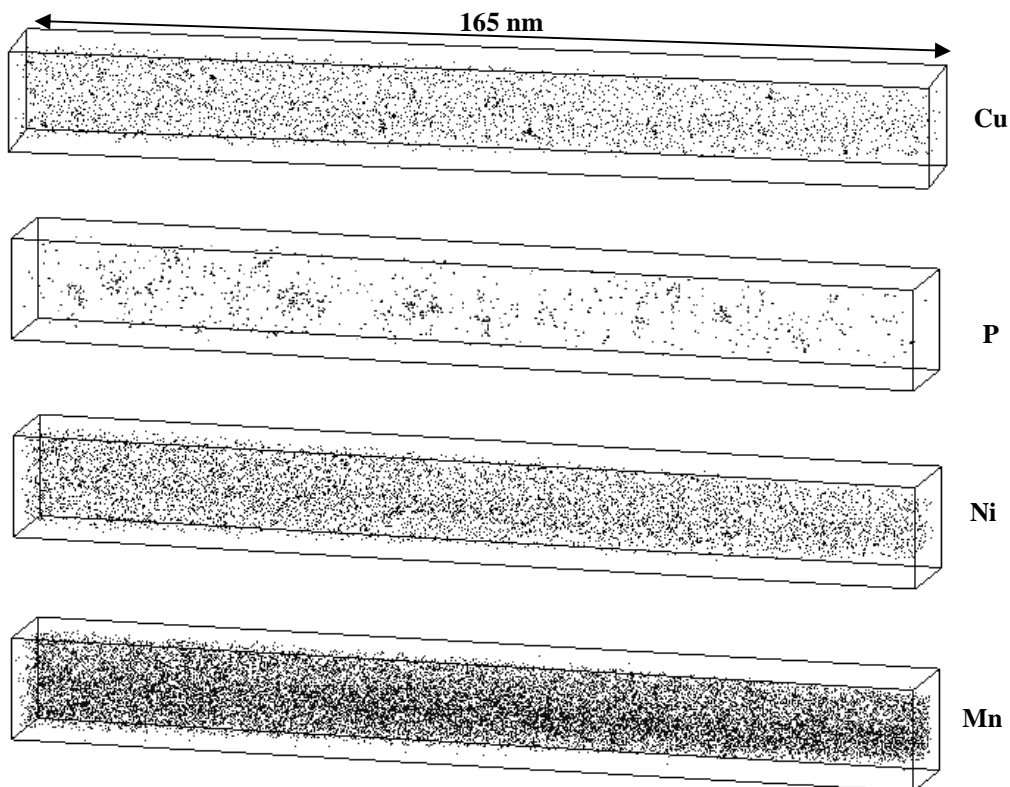


Figure 22: Reconstruction tridimensionnelle d'un petit volume de l'alliage FeCuMnNiP, irradié aux électrons de 2,5 MeV. La température d'irradiation est de 250°C. Des atmosphères de phosphore, ainsi que de petits amas de cuivre sont visibles.

Concernant le phosphore, les atmosphères observées regroupent de 10 à 30 atomes de phosphore dans des régions de 2 à 10 nm de diamètre. La teneur en phosphore de ces atmosphères est comprise entre 0,1 et 2 % atomiques. Elles ne sont pas enrichies en solutés

autre que le phosphore. Leur densité numérique est de l'ordre de $4,2 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$. Ces atmosphères sont tout à fait semblables à celles observées dans le même alliage irradié aux électrons à 300°C .

En ce qui concerne les amas de cuivre, ils mesurent entre 0,5 et 1 nanomètre de rayon (en moyenne, $R_G = 0,8 \text{ nm}$). Un zoom sur ces amas (figure 23) révèle qu'ils ne contiennent que quelques atomes de cuivre (entre 5 et 20 atomes détectés) et également quelques atomes de nickel et de manganèse.

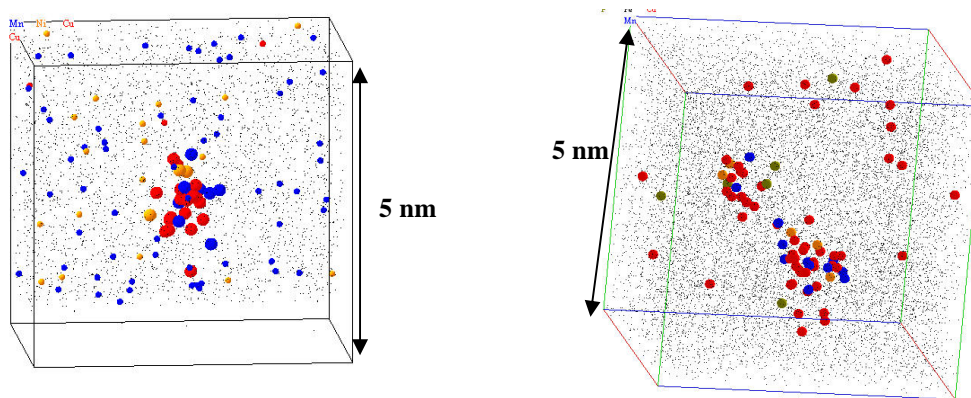


Figure 23: Zooms sur de petits amas de cuivre (rouge). Ces amas contiennent également du nickel (orange) et du manganèse (bleu).

Les compositions chimiques de ces amas, mesurées dans un cube de un nanomètre de coté, sont représentées sur la figure 24. Ils contiennent tous une majorité de fer. Il existe une grande dispersion des teneurs en cuivre, en manganèse et en nickel de ces amas. Elles varient, en effet, de 7 à 18% pour le cuivre, de 0 à 7% pour le manganèse et de 0 à 10% pour le nickel. Trois de ces amas contiennent également un peu de phosphore (amas 8, 9 et 17 sur la figure 24). Leur composition chimique moyenne est égale à: $(13 \pm 2)\%$ at Cu, $(4 \pm 1)\%$ at Mn, $(4 \pm 1)\%$ at Ni et $(0,3 \pm 0,3)\%$ at P. Hormis les traces de phosphore détectées dans certains de ces amas, ils sont tout à fait similaires à ceux observés dans le même alliage irradié aux ions.

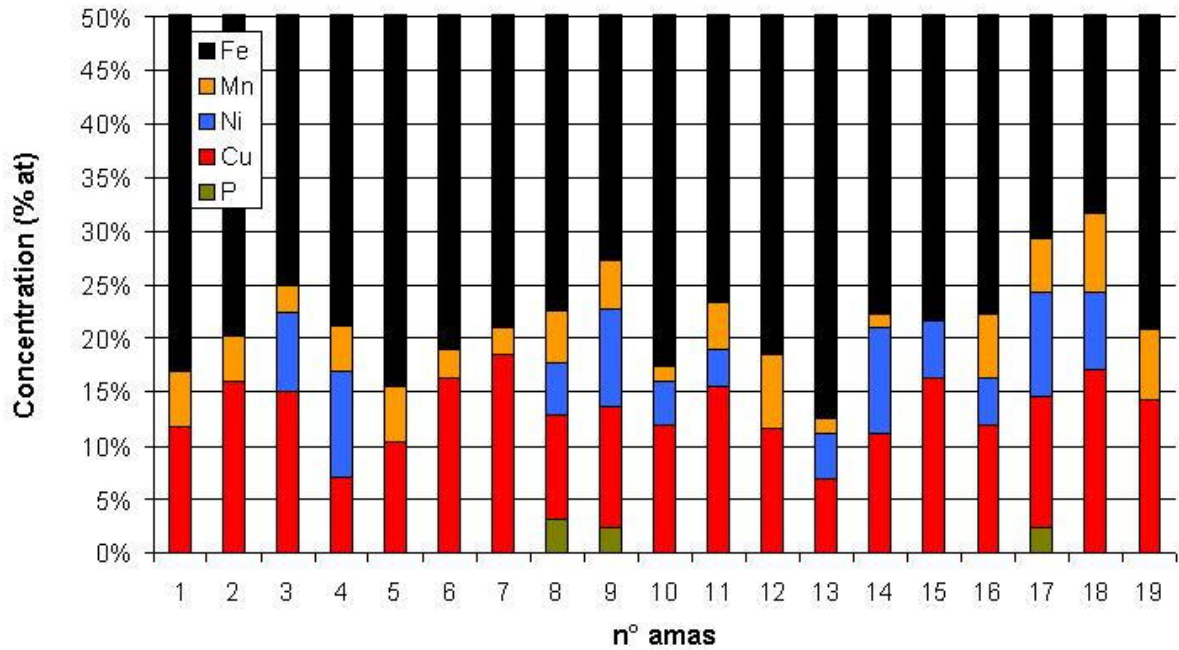


Figure 24: Composition chimique des amas riches en cuivre observés dans l'alliage FeCuMnNiP irradié aux électrons à 250°C.

Compte tenu du volume total analysé sur cet alliage, la densité numérique des amas riches en cuivre est estimée $3,3 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$. A partir de la densité numérique d'amas, du nombre moyen d'atomes de cuivre localisés dans les amas et de la concentration en cuivre de la matrice, un bilan de matière peut être effectué. Ce bilan montre, qu'au total, dans l'alliage irradié, il manque environ 25% du cuivre initialement présent dans le matériau. Il semble donc que la densité numérique d'amas est sous estimée, ou bien que des amas plus gros sont présents dans le matériau mais n'ont pas été détectés lors des analyses.

La présence de ces amas constitue une différence notable avec ce qui est observé dans le même alliage irradié aux électrons à des flux et fluence similaires, mais à température plus élevée (300°C). En effet, dans ce cas, aucun amas riche en cuivre n'avait été observé.

Comment expliquer ces différences de microstructures lorsque la température d'irradiation varie de 50°C ? Les irradiations aux électrons ne créent pas de cascades de déplacement. Le modèle en dynamique d'amas indique que dans ces conditions d'irradiation, les densités d'amas de DP (figure 25) restent très faibles ($1,2 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ pour les lacunes et $1,7 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ pour les interstitiels). Ces densités sont inférieures, de plusieurs ordres de grandeur, aux densités d'amas de cuivre. Ainsi, seule la précipitation homogène peut être à l'origine de la formation des amas riches en cuivre.

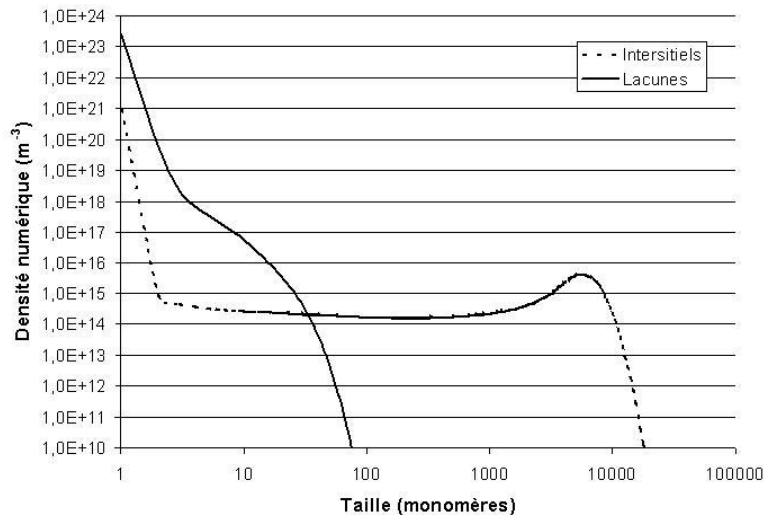


Figure 25: Distribution de taille des amas de défauts ponctuels en fin d'irradiation aux électrons. Les amas lacunaires et les amas interstitiels sont respectivement représentés en trait plein et en pointillés.

La question qui se pose alors est de savoir pourquoi la précipitation homogène du cuivre engendre une densité numérique élevée d'amas de soluté à 250°C, mais pas à 300°C. Deux choses différencient les irradiations aux électrons à 250 et 300°C. Il s'agit de la force motrice de germination ainsi que de la mobilité des espèces chimiques.

Les coefficients de diffusion des DP sont d'autant plus faibles que la température est basse. Ainsi, s'il existe des flux de DP, ils doivent être moins importants à 250°C qu'à 300°C. Il est donc peu probable qu'un phénomène induit permettent la précipitation du cuivre à 250°C, dans la mesure où un tel phénomène n'a pas été observé à 300°C.

Le coefficient de diffusion du cuivre dépend de la température, mais également de la sursaturation en DP. Afin d'estimer le coefficient de diffusion du cuivre, nous avons utilisé le modèle en dynamique d'amas. La figure 26 représente l'évolution de la fraction atomique de DP libres en fonction du temps.

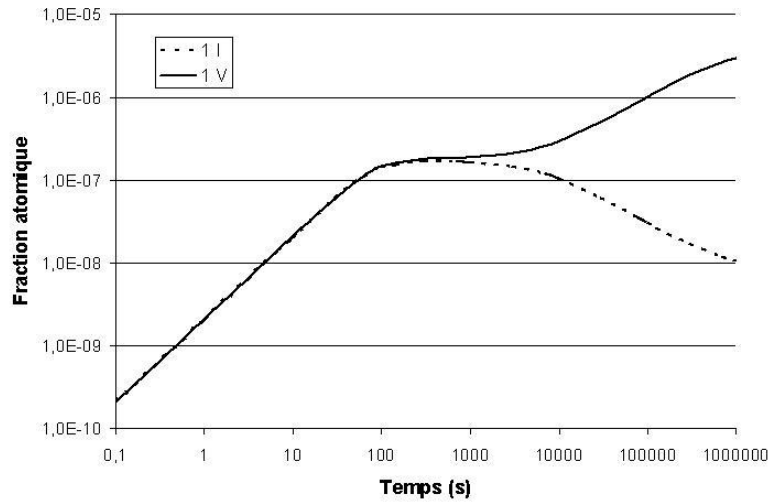


Figure 26: Evolution de la fraction atomique de DP libres en fonction de la durée d'irradiation aux électrons à 250 °C. Les fractions atomiques des lacunes et des interstitiels sont représentées respectivement, en trait plein, et en pointillés.

Sous irradiation électronique à 250°C, l'évolution des concentrations de DP est qualitativement la même qu'à 300°C. Cependant, à 250°C, l'évolution est trop lente pour qu'un véritable état stationnaire soit atteint. Toutefois, à partir de 100 000 secondes, les fractions atomiques de monomères évoluent peu jusqu'à la fin de l'irradiation. En fin d'irradiation les fractions atomiques de lacunes et d'interstitiels sont respectivement égales à: $X_V = 3.10^{-6}$ et $X_I = 1,1.10^{-8}$.

A partir des résultats donnés sur la figure 26, le coefficient de diffusion du cuivre a été calculé à chaque instant de l'irradiation, en supposant que la diffusion du cuivre est purement lacunaire (figure 27). Ce coefficient de diffusion est du même ordre de grandeur à 250 ($D_{Cu}^* \approx 4.10^{-17} \text{ m}^2.s^{-1}$) et 300°C ($D_{Cu}^* \approx 6.10^{-17} \text{ m}^2.s^{-1}$). Ce n'est donc pas la cinétique qui peut expliquer les différences de microstructure entre les irradiations aux électrons à ces deux températures.

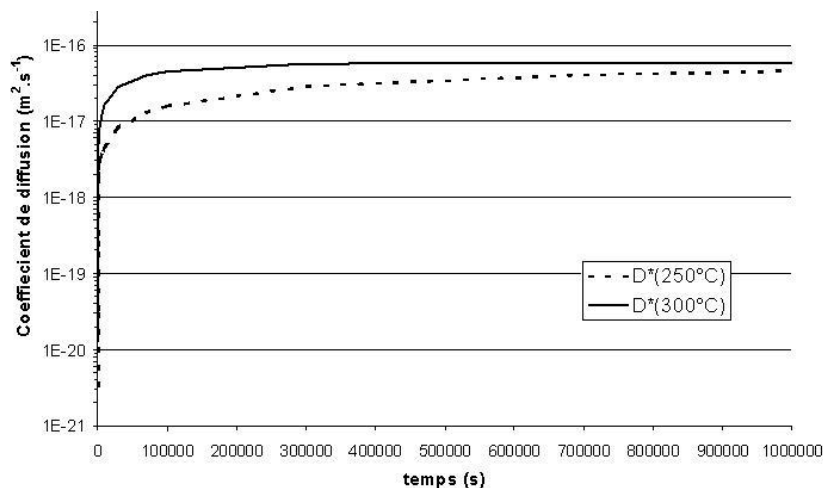


Figure 27: Coefficient de diffusion du cuivre, par mécanisme lacunaire, sous irradiation aux électrons à 250 et à 300°C.

La seconde distinction entre les deux irradiations est la force motrice de germination, qui est plus élevée à 250 qu'à 300°C. Par conséquent, la barrière d'énergie que doit franchir un germe critique est plus basse à 250°C. En reprenant le calcul explicité dans le chapitre 2 (paragraphe IV.2.4), nous avons calculé le terme $\exp(-\Delta G^*/k.T)$ à 250 et à 300 °C. Pour réaliser ce calcul, nous avons considéré des précipités sphériques, purs en cuivre. La limite de solubilité du cuivre et l'énergie d'interface d'un précipité de cuivre utilisées sont les mêmes que celles introduites dans le code MFVIC+P. Ce calcul, qui n'a d'autre ambition que d'estimer qualitativement l'effet de la température, montre qu'il existe un rapport 3.10^4 entre le terme $\exp(-\Delta G^*/k.T)$ à 250 et à 300°C. Ainsi, le flux de germination des amas de cuivre (proportionnel à $\exp(-\Delta G^*/k.T)$) à 250°C est très nettement supérieur qu'à 300°C. Cet écart peut expliquer les différences de microstructure observées entre les deux irradiations aux électrons. L'utilisation du code MFVIC+P permettrait de conclure de manière définitive sur un phénomène de précipitation accélérée homogène. Ce calcul n'a pas encore été réalisé à ce jour.

Les amas observés à 250°C sont également enrichis en manganèse et en nickel. Ici encore, il n'est pas possible de déterminer s'il s'agit d'une précipitation accélérée d'une phase ternaire CuMnNi, thermodynamiquement stable à des températures inférieures ou égales à 300°C ou si un phénomène induit est responsable de la présence de ces solutés. Il est en effet possible que dans les régions enrichies en cuivre, les recombinaisons mutuelles entre lacunes et interstitiels soient plus importantes que dans le reste de la solution solide, permettant ainsi d'entretenir un flux de DP qui entraînerait le manganèse et le nickel.

III.3 Alliage FeCuSi

Cet alliage contient 1,19%at de silicium. Cet élément est généralement détecté dans les amas diffus formés sous irradiation neutronique dans les aciers de cuve des réacteurs nucléaires. De plus, il contient nettement plus de cuivre que ceux étudiés jusqu'à maintenant (0,2%pds). La composition chimique de la matrice de cet alliage, mesurée par sonde atomique, est reportée dans le tableau 17. Notons que du phosphore est détecté. Toutefois, les quantités mesurées (≈ 50 ppm at) sont trop faibles pour donner une concentration précise.

Après irradiation, l'alliage durcit de 30 Vickers. Ce durcissement est le plus élevé de tous ceux mesurés jusqu'alors. Comme indiqué dans le tableau 17, après irradiation, la

concentration en silicium dans la matrice n'a pas évolué, et la matrice est appauvrie en cuivre. Comme dans le matériau de référence, du phosphore est détecté.

	Si	Cu
Nominale	1,19	0,18
Référence	1,12±0,02	0,20±0,01
Irradié	1,08 ± 0,02	0,08 ± 0,01

Tableau 17: Composition de la matrice dans l'alliage FeCuSi à l'état non irradié et à l'état irradié (complément=fer). La composition nominale est également rappelée.

Avant irradiation, la totalité des solutés est distribuée de manière homogène au sein de la solution solide. Ce n'est plus le cas pour le cuivre et le phosphore, dans le matériau irradié. La figure 28 montre clairement que la microstructure de ce matériau a évolué durant l'irradiation.

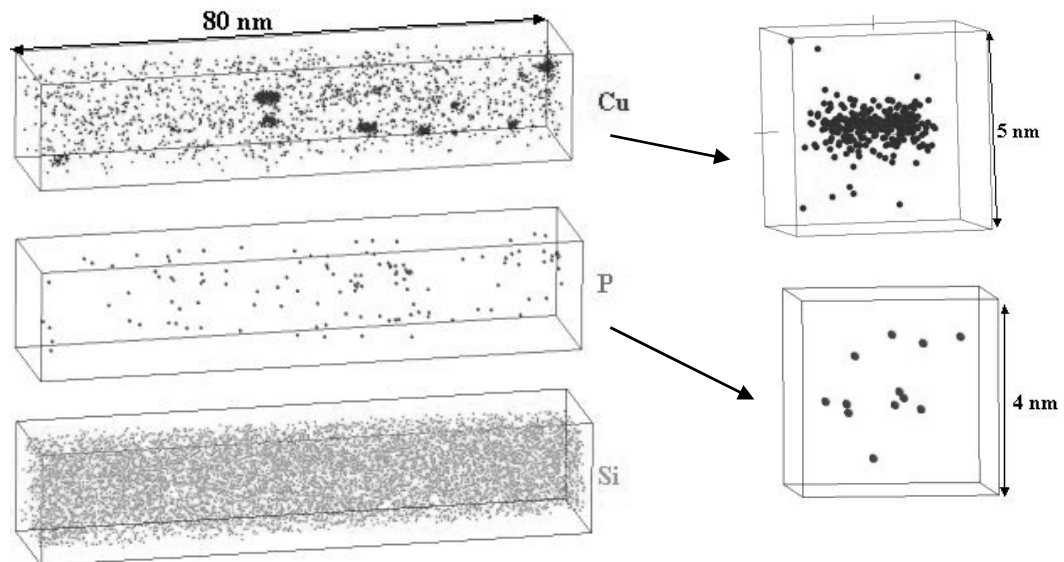


Figure 28: Répartition des solutés dans l'alliage FeCuSi irradié aux électrons. Une forte densité d'amas de cuivre ainsi que des zones enrichies en phosphore sont observées.

Une forte densité d'amas de cuivre ($8 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$) est observée. Ces amas mesurent de 1 à 3 nanomètres de diamètre. En moyenne, ils sont constitués de $(40 \pm 2)\%$ de cuivre, $(1,4 \pm 0,5)\%$ de silicium ainsi que de fer. Notons que la teneur en silicium mesurée dans les amas est similaire à celle de la matrice. D'un amas à l'autre, il existe des variations importantes de la concentration en cuivre (de 10 à 60 %at environ). Les amas sont d'autant plus enrichis que leur diamètre est élevé (figure 29).

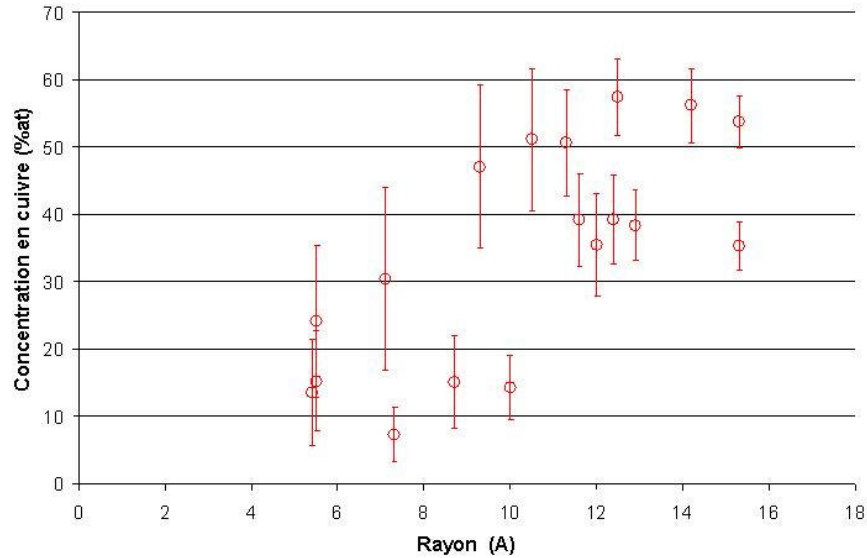


Figure 29: Teneur en cuivre des amas observés dans l'alliage FeCuSi irradié aux électrons à 220°C, en fonction de leur taille.

L'évolution de la teneur en cuivre des amas correspond à ce qui est généralement observé par sonde atomique dans les alliages fer cuivre fortement sursaturés recuits à environ 500°C (tableau 18). Les précipités dont le diamètre est inférieur à environ quatre nanomètres ne sont pas purs en cuivre. Ainsi, les amas détectés dans le cas présent sont semblables à ceux formés par un mécanisme de germination-croissance classique.

Auteur	Alliage	Technique	Vieillessement thermique	Rayon (nm)	Teneur en cuivre (%)
Goodman [18]	Fe-Cu1,4%	MI - SA	1 h @ 500°C	0,75	50
			3 h	1,2	50
			9 h	3	75
			40 h	5	90
			120 h	7,5	95
Worral [19] Buswell [20]	Fe-Cu1,1%	MI-SA-MET-DNPA	3 h @ 500°C	1,4	55
			10' @ 550°C	2,1	70
			2 h	5	95
Pareige [21]	Fe-Cu1,34%	MI-SA	2,5 h @ 500°C	1-1,5	35 (1)
Mathon [9]	Fe-Cu1,34%	DNPA	2,5 h @ 500°C	1	100 (1)

Tableau 18: Teneur en cuivre des précipités de cuivre observés dans des alliages binaires après vieillissement thermique. (1) Les compositions chimiques des précipités mesurées par Mathon (DNPA) et par Pareige (SA) sur le même alliage diffèrent notablement. Dans le cas de la DNPA, la valeur du rapport A est en réalité inférieure à celle correspondant à un précipité pur en cuivre, si on suppose que l'interface précipité matrice est abrupte. Toutefois Mathon interprète ce résultat par la présence d'une interface précipité matrice épaisse et rugueuse. Dans ce cas, la valeur du rapport A s'accorde avec un précipité pur en cuivre de 1 nm de diamètre.

Miloudi [17] a irradié aux électrons un alliage similaire (Fe-0,2%Cu-0,6%Si) dans les mêmes conditions de flux et de fluence mais à température plus élevée (300°C). Par sonde atomique, il observe une densité numérique (5.10^{23} m^{-3}) légèrement inférieure à celle mesurée ici de petits précipités (1 nm de diamètre en moyenne) de cuivre. La différence entre les densités numériques à 220 et à 300°C est vraisemblablement due à la différence de force motrice. A 220°C, il est plus facile de faire précipiter le cuivre, d'où une densité numérique plus élevée. Comme dans le cas présent, ces précipités ne sont pas enrichis en silicium. En revanche, les précipités formés à 300°C ne contiennent pas de fer. Cet effet de la température est difficilement explicable. Pour une même fluence, la démixtion de la solution solide est peut être plus avancée à 300°C (Miloudi ne retrouve que 0,05%at de cuivre en solution solide contre 0,08% dans le cas présent), et les précipités ont atteint leur composition d'équilibre. Cependant, des précipités de un nanomètre de diamètre, purs en cuivre, ne sont généralement pas observés par sonde atomique (tableau 18).

Le phosphore quant à lui, n'est plus distribué de manière aléatoire. Comme le montre la figure 28, quelques (5.10^{22} m^{-3}) petites atmosphères de phosphore sont présentes après irradiation. Ces atmosphères, comprenant une dizaine d'atomes de phosphore, peuvent contenir jusqu'à 1% de phosphore, mais ne sont enrichies ni en cuivre, ni en silicium.

Concernant le silicium, l'étude statistique de distribution spatiale de cet élément montre qu'il reste distribué de manière homogène dans le matériau après irradiation.

Ces résultats montrent clairement que lorsque la force motrice est suffisante, la précipitation homogène accélérée du cuivre conduit à des microstructures similaires à celle observées dans les alliages fortement sursaturés en cuivre, vieillis thermiquement à plus haute température. D'autres part, ils confirment que le phosphore est très sensible à la sursaturation de DP engendrés par l'irradiation électronique. Ils indiquent également que ces conditions d'irradiation n'ont pas d'effet sur le silicium.

III.4 Acier JRQ

Le dernier matériau étudié est l'acier commercial JRQ. La composition de la matrice dans le matériau de référence et dans le matériau irradié est donnée dans le tableau 19.

Eléments	Nominale	Référence	Irradié
Cu	0,12	0,13±0,01	0,11±0,01
Mn	1,42	1,12±0,02	0,83±0,002
Ni	0,79	0,92±0,02	0,69±0,002
P	0,030	0,020±0,004	0,010±0,003
Si	0,47	0,51±0,02	0,54±0,04
Al	0,029	0,024±0,004	0,024±0,004
Cr	0,13	0,11±0,01	0,09±0,01
Mo	0,295	0,10±0,01	0,08±0,01
V	0,002	0,002±0,001	0,002±0,001
C	0,74	0,005±0,002	n.s
S	0,007	0,007±0,002	0,006±0,002

Tableau 19: Composition de la matrice dans l'acier JRQ à l'état de référence et à l'état irradié. La teneur nominale est également rappelée.

Dans l'acier non irradié, les proportions de carbone, de molybdène et de manganèse dans la matrice sont inférieures à la teneur nominale. Ceci s'explique par la précipitation de carbures durant les traitements thermiques auxquels est soumis cet acier. L'un de ces carbures a pu être analysé. Sa composition correspond à une stœchiométrie M_3C : 24,7% C-1,9% Cr-0,1% V-11,1% Mn-3,2% Ni-1,7% Mo-Fe=bal. (en %at). Cette stœchiométrie M_3C , ainsi que les teneurs en éléments métalliques mesurées sont en bon accord avec les valeurs citées dans la littérature pour les carbures présents dans cet acier [9]. Dans les échantillons irradiés, une diminution des concentrations en manganèse, en nickel et en phosphore dans la matrice est observée, en comparaison avec l'acier de référence.

Dans les échantillons non irradiés, les reconstructions tridimensionnelles des volumes analysés ne révèlent pas la présence d'amas de solutés, ni de ségrégation de phosphore. Ceci n'est plus le cas une fois que l'acier a été irradié. En effet, comme le montrent les figures 30 à 32, différents objets sont observés après irradiation.

Tout d'abord, de petits amas (2,1 nanomètres de diamètre, en moyenne) riches en cuivre ont été observés. Le trop petit nombre d'amas détectés (trois au total) ne permet pas de donner une densité numérique précise. Elle est estimée à environ 10^{23} m^{-3} . L'un de ces amas est représenté sur la figure 30. Dans ce cas, du phosphore est associé au cuivre.

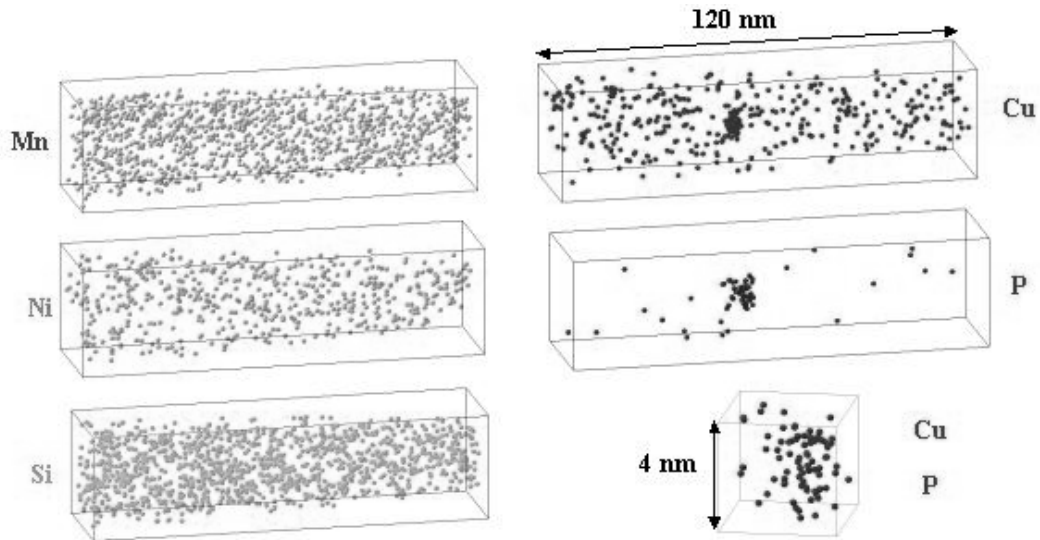


Figure 30: Répartition des solutés dans l'acier JRQ irradié. Un amas riche en cuivre et en phosphore est visible.

La composition moyenne de ces amas est: 35 ± 6 % Cu, 5 ± 3 % Ni et $3,5 \pm 2$ % P. Du manganèse et du silicium sont également détectés au sein des amas mais en quantité trop faible pour être significative. Ces résultats concordent avec ceux de M.H. Mathon [9] qui a montré en diffusion de neutrons aux petits angles et par des mesures de résistivité électrique, que le cuivre précipitait dans l'acier JRQ dans les mêmes conditions d'irradiation.

En comparaison des résultats obtenus dans l'alliage FeCuMnNiP irradié dans les mêmes conditions, il semble que pour une concentration nominale en cuivre très légèrement supérieure à 0,1%at, la force motrice soit suffisante pour que le cuivre précipite de manière homogène. Il ne faut cependant pas perdre de vue que cet acier contient de nombreux autres solutés qui peuvent influencer la précipitation du cuivre. Le silicium notamment pourrait favoriser la germination du cuivre. Miloudi [17] a, en effet, montré, par sonde atomique, que la densité numérique de précipités de cuivre formés sous irradiation électronique dans un alliage Fe-Cu_{0,2}%-Si_{0,3}% est deux fois plus élevée que dans un alliage Fe-Cu_{0,2}% irradié dans les même conditions (électrons, 300°C).

La représentation des atomes de phosphore dans le même volume montre que cet élément se retrouve une nouvelle fois sous forme d'amas indépendants lors d'une irradiation électronique. Cet amas est représenté sur la figure 31.

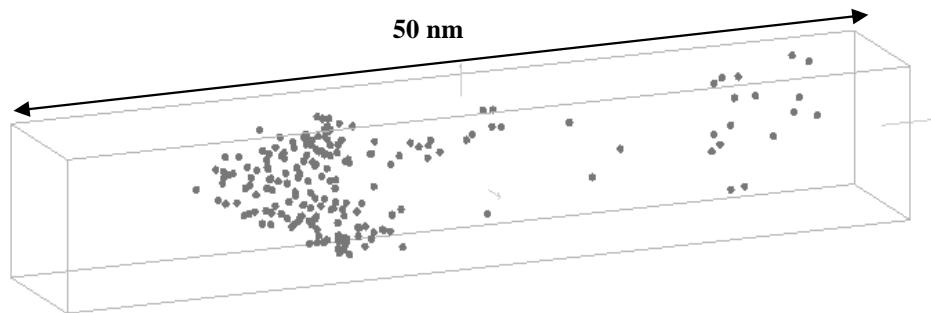


Figure 31: Amas de phosphore observé dans l'acier JRQ irradié.

Cet amas est de forme aplatie (1 à 2 nm d'épaisseur). Il contient (3 ± 1) %at de phosphore. Les autres solutés présents dans cet amas le sont dans des proportions similaires à celle de la matrice.

Enfin, deux ségrégations de phosphore ont été observées durant la même analyse. Ces ségrégations sont représentées sur la figure 32. Il apparaît clairement que l'une des deux est également enrichie en carbone.

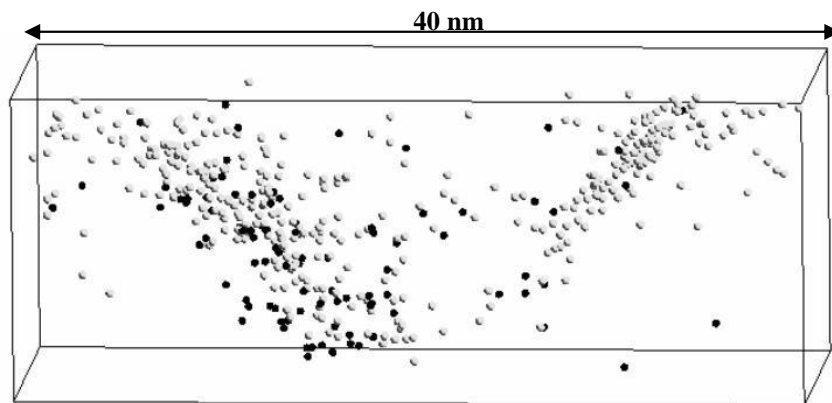


Figure 32: Ségrégations de phosphore (en gris) observées dans l'acier JRQ irradié. Le carbone est également représenté (en noir)

Dans les deux cas, ces ségrégations sont linéaires et traversent le volume analysé. De tels objets ne peuvent s'expliquer que par la présence du phosphore au voisinage du coeur de dislocations. Les compositions chimiques de ces deux ségrégations ont été mesurées dans un cylindre de un nanomètre de diamètre. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 20.

Eléments	Ségrégation 1		Ségrégation 2	
	% atomique	F	% atomique	F
Cu	0.19±0.08	2	n.s.	-
Mn	1.15±0.19	2	1.9±0.6	4
Ni	0.64±0.14	1	1.3±0.5	2
P	0.93±0.17	55	2.5±0.6	147
Si	0.49±0.12	1	0.85±0.4	2
Al	n.s.	-	n.s.	-
Cr	0.09±0.05	1	n.s.	-
Mo	0.43±0.12	2	0.5±0.3	2
V	n.s.	-	0	-
C	0,32±0.10	40	n.s.	-
S	0	-	n.s.	-

Tableau 20: Composition des 2 ségrégations de phosphore (en % atomique). Pour chaque élément le facteur d'enrichissement est indiqué. Il apparaît en rouge lorsqu'il est supérieur ou égal à 2.

Il est difficile de tirer des conclusions à partir de ces observations. D'une part, bien que de tels objets n'aient pas été observés dans l'acier non irradié, il n'est pas certain qu'ils n'étaient pas déjà présents dans le matériau. En effet, la probabilité d'intercepter une dislocation lors d'une analyse en sonde atomique est faible. D'autre part les compositions chimiques des deux ségrégations diffèrent notablement l'une de l'autre.

Toutefois, dans l'hypothèse où ces ségrégations sont induites par l'irradiation, nous pouvons remarquer que les éléments habituellement présents dans les amas de solutés (Cu, Mn, Ni et Si) ont un facteur d'enrichissement supérieur ou égal à deux dans au moins l'une des deux. Il semble donc que ces éléments puissent être entraînés vers les puits de défauts par les DP mobiles. Cet effet est cependant nettement moins marqué que pour le phosphore ($F > 50$ dans les deux dislocations), qui semble interagir fortement avec les DP en sursaturation. Ces observations sont en bon accord avec ce qui a été dit précédemment sur le comportement du phosphore, du manganèse, du nickel et du cuivre sous irradiation.

III.5 Conclusion partielle

Les irradiations électroniques réalisées à plus basse température sur l'alliage FeCuMnNiP et sur les alliages contenant plus de 0,1% de cuivre (FeCuSi et JRQ) avaient pour but de déterminer l'effet de la précipitation homogène du cuivre sur la microstructure lorsque la

force motrice augmente légèrement, et d'obtenir des informations sur l'effet des solutés autres que le manganèse, le nickel et le phosphore.

Il apparaît qu'à 300°C, une faible augmentation de la teneur nominale en cuivre (0,13%at dans l'acier JRQ) aboutit à la formation d'amas de solutés sous irradiation aux électrons. De même lorsque la concentration nominale en cuivre reste inférieure 0,1%at, une diminution de la température d'irradiation permet également au cuivre de précipiter de manière homogène (alliage FeCuMnNiP irradié à 250°C). Ces résultats sont résumés sur la figure 33.

Dans les deux cas, les amas de cuivre sont semblables à ceux observés sous irradiation aux ions. Ils sont notamment enrichis en manganèse et en nickel.

Les résultats obtenus sur l'acier JRQ confirment qu'il existe une forte interaction entre les DP et le phosphore.

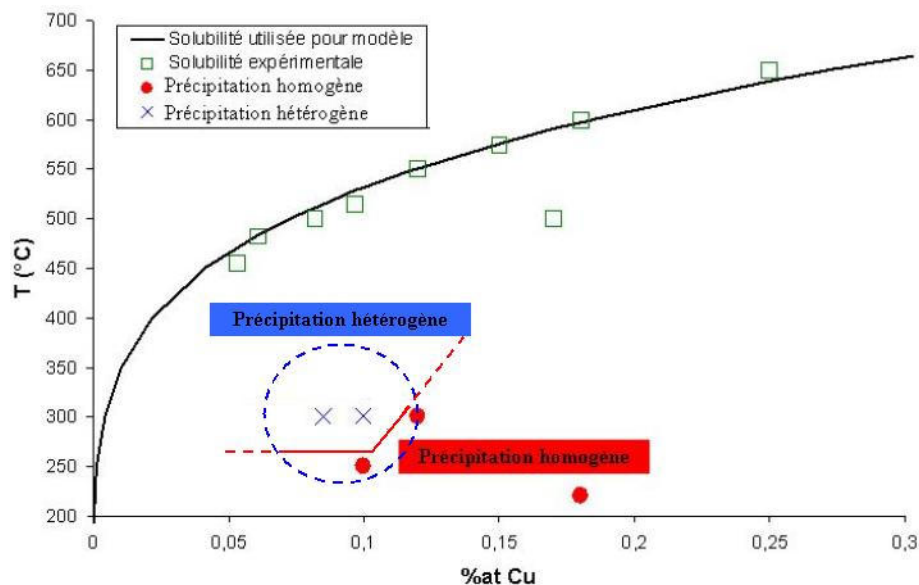


Figure 33: Bilan des mécanismes conduisant à la formation d'amas riches en cuivre sous irradiation. Pour des températures de l'ordre de 300°C et des teneurs en cuivre inférieures à 0,1% at, la force motrice est insuffisante pour que la précipitation homogène du cuivre soit à l'origine d'une densité numérique élevée d'amas riches en cuivre.

IV. Conclusion du chapitre 3

Ce chapitre présentait les résultats obtenus sur des alliages plus complexes. Tout d'abord, les travaux réalisés sur les alliages FeCuMnNiP et FeMnNiP ont été décrits.

L'étude de l'évolution de la microstructure de l'alliage FeCuMnNiP sous irradiation a fourni des résultats semblables à ceux obtenus sur l'alliage binaire (chapitre 2): des amas riches en cuivre sont observés uniquement après irradiation aux ions (Fe^+ et He^+) à fluence élevée (2500 secondes). Ces résultats et l'utilisation du modèle en dynamique d'amas ont permis de confirmer que la précipitation des amas de solutés à 300°C , dans les alliages faiblement sursaturés en cuivre, est vraisemblablement hétérogène, sur les amas de DP. Les amas de solutés observés dans l'alliage FeCuMnNiP sont enrichis en cuivre mais aussi en manganèse et en nickel. Ils sont plus petits et moins nombreux que ceux détectés dans l'alliage FeCu. La cinétique de précipitation de ces amas, est fortement réduite par la présence de manganèse et/ou de nickel et/ ou de phosphore.

Concernant l'alliage FeMnNiP, aucun amas MnNi n'a été détecté, quelles que soient les conditions d'irradiation. Cependant, une légère évolution de la distribution spatiale des solutés sous irradiation a été mesurée.

Ces analyses n'ont pas permis de mettre en évidence un effet des couplages entre flux de DP et flux de solutés. Il n'a pas été possible de déterminer avec certitude, si un mécanisme induit ou accéléré est responsable de la formation des amas de solutés. Pour trancher entre ces deux possibilités, il serait intéressant d'irradier l'alliage FeMnNiP (dans lequel tous les solutés sont en sousaturation à 300°C) aux ions, à flux et fluence plus élevés, pour voir si les fluctuations de concentrations observées s'amplifient.

Des irradiations aux électrons ont également été réalisées, à plus basse température sur l'alliage FeCuMnNiP, et à des températures de 220 et 300°C sur des alliages contenant plus de $0,12\%$ at de cuivre. Ces irradiations permettent d'augmenter la force motrice de précipitation du cuivre. Dans ce cas, de nombreux amas riches en cuivre sont observés. Il sont très probablement formés par précipitation homogène, vraisemblablement accélérée, du cuivre. L'utilisation du code MFVIC+P reste à faire pour confirmer ce point. Dans les alliages contenant également du manganèse et du nickel, les amas de cuivre sont légèrement enrichis en ces deux éléments.

Finalement, l'ensemble de ces expériences a montré le comportement particulier du phosphore. Il n'a cependant pas été possible de déterminer par quel mécanisme cet élément forme des atmosphères sous irradiation.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 3

- [1] Binary Alloy Phase Diagram, American Society for Metals (1986)
- [2] A. Hardouin Duparc, C. Moingeon, N. Smetniansky-de-Grande et A. Barbu, *Journ. Nucl. Mater.*, **302**, 143-155 (2002)
- [3] F. Christien et A. Barbu, *Journ. Nucl. Mater.*, **324**, 90-96 (2004)
- [4] R.C. Weast et M.J. Astle, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 61th Eds. CRC Press, Boca Raton, Floride (1981)
- [5] R.G. Faulkner, Shenhua Song, P.E.J. Flewitt, M. Victoria et P. Marmy, *Journ. Nucl. Mater.*, **255**, 189-209 (1998)
- [6] C. Domain, J. Ruste et C.S. Becquart, "Etude par simulation numérique du dommage d'irradiation. Application au fer pur et aux alliages fer-cuivre.", Rapport EDF (1998)
- [7] F. Maury, N. Lorenzelli, M.H. Mathon, C.H. de Novion et P. Lagarde, *Journ. Phys.:Condens. Mater*, **6**, 569-588 (1994)
- [8] M.H. Mathon, F. Maury, A. Barbu, N. Smetniansky, N. Lorenzelli, C.H. de Novion, F. Boue, *Journal de Physique IV* (1994)
- [9] M.H. Mathon, Thèse de doctorat, CEA Saclay, (1995)
- [10] F. Maury, N. Lorenzelli, C.H. de Novion, *Journ. Nucl. Mater.*, **183**, 217-220 (1991)
- [11] Suzuki, Z. *Metallkd*, **83**, 3 (1992)
- [12] R.G. Faulkner, S.H. Song et P.E.J. Flewitt, *Journ. Nucl. Mater.*, **283-287**, 147-151 (2000)
- [13] B.A. Gurovich, E.A. Kuleshova, Ya.I. Shtrombakh, O.O. Zabusov et E.A. Krasicov, *Journ. Nucl. Mater.*, **279**, 259-272 (2000)
- [14] J. Kameda, Y. Nishiyama et T.E. Bloomer, *Surf. Interface Anal.*, **31**, 522-531 (2001)
- [15] R.G. Faulkner, S.H. Song, P.E.J. Flewitt, M. Victoria et P. Marmy, *Journ. Nucl. Mater.*, **255**, 189-209 (1998)
- [16] G.R. Odette, C.L. Liu et B.D. Wirth, *Microstructure Evolution During Irradiation*, *Mater. Res. Soc. Proc.*, **B7** (1996)
- [17] S. Miloudi, Thèse de doctorat, Université de Paris XI Orsay (1997)
- [18] S.R. Goodman, S.S. Brenner et J.R. Low, *Met. Trans.*, **4**, 2363 (1973)
- [19] G.M. Worall, J.T. Buswell, C.A. English et G.D. Smith, *Journ. Nucl. Mater.*, **148**, 107 (1987)
- [20] J.T. Buswell, C.A. English, M.G. Hetherington, W.J. Phytian, G.D.W. Smith et G.M. Worall, 14th Int. Symp. on Effects on Radiations in Materials, Andover, Massachusetts, ASTM-STP 1046, **2**, 127 (1988)
- [21] P. Pareige, Thèse de doctorat, Université de Rouen (1994)

CHAPITRE 4

APPLICATION AUX ACIERS DE CUVES IRRADIES AUX NEUTRONS

I. Introduction

Les travaux réalisés jusqu'à maintenant sur différents alliages modèles ont apporté des informations sur les mécanismes responsables de la formation des amas de solutés sous irradiation. Compte tenu des résultats fournis par le modèle en dynamique d'amas, il semble que la présence des amas de DP favorise la germination des amas de solutés. Dans les alliages faiblement sursaturés en cuivre ($C_0 \leq 0,1\%$) et irradiés à des températures proches de 300°C , chaque amas de solutés précipiterait de manière hétérogène sur un amas de DP. Dans le cas d'alliages dont la teneur nominale en cuivre est plus élevée, la précipitation homogène engendrerait également une densité numérique élevée d'amas de solutés (Cu, Mn et Ni) à ces températures.

L'objectif de ce chapitre est de vérifier si le mécanisme proposé dans le cas des alliages modèles (précipitation hétérogène) est aussi en mesure d'expliquer l'évolution, sous irradiation neutronique, de la microstructure des aciers industriels des cuves des réacteurs nucléaires. La première partie de ce chapitre est un rappel bibliographique. Différents résultats expérimentaux concernant l'évolution de la microstructure des aciers de cuves irradiés aux neutrons y sont résumés. Nous montrerons, dans la seconde partie, comment estimer le dommage primaire engendré par les irradiations aux neutrons, dans le cas du réacteur nucléaire de Chooz A. La connaissance du spectre de neutrons et de premiers atomes frappés (PAF) permettra de calculer l'évolution de la population de DP dans ces conditions. Finalement, les observations expérimentales et les résultats théoriques seront comparés et discutés dans la troisième partie.

II. Rappels bibliographiques

L'évolution de la microstructure des aciers des cuves des réacteurs nucléaires sous irradiation neutronique a fait l'objet de nombreuses études. L'objectif de ce paragraphe n'est pas de donner une liste exhaustive de ces résultats, mais d'en extraire ceux qui donnent un maximum de données et qui, dans notre cas, couvrent une gamme étendue de conditions d'irradiation (flux et fluence) et de compositions chimiques (teneur en cuivre notamment). Les

résultats présentés ici ont été obtenus par Carter [1], Frisius [2], Pareige [3 -5], Fukuya [6], English [7] et Miller [8].

II.1 Compositions chimiques des aciers

Les résultats rappelés dans ce paragraphe concernent différents aciers. Le nom sous lequel il y sera fait référence par la suite¹, ainsi que leurs compositions chimiques sont reportées dans le tableau 1. Ces aciers sont tous des matériaux utilisés dans la conception des cuves de réacteurs nucléaires.

Les cuves des réacteurs américains sont constituées de plaques forgées soudées les unes aux autres. Les aciers Oconee, SA508, SA533 et A533 sont des matériaux utilisés dans la conception des plaques forgées. Les aciers nommés Linde1092, Linde80, Weld et KS-01 sont des métaux utilisés dans les joints soudés. La conception des cuves françaises est différente. Dans leur partie cylindrique, elles sont constituées de trois viroles forgées. Ces viroles sont assemblées entre elles par des soudures circonférentielles. L'acier 16MND5 est le matériau utilisé dans la conception des viroles. Finalement, l'acier KRB provient de la cuve de la centrale de Grundremmingen en Allemagne.

Référence acier	C	S	P	Si	Cr	Mo	Mn	Ni	Cu
Oconee	1,11	-	0,025	0,41	0,36	0,36	0,72	0,72	0,017
SA508-3	0,88	0,012	0,014	0,47	0,10	0,28	1,41	0,71	0,035
SA533B-1	0,88	0,012	0,014	0,39	-	0,28	1,43	0,56	0,052
SA508C1.3	1,10	0,005	0,014	0,43	0,043	0,30	1,48	0,61	0,052
16MND5	0,74	0,009	0,021	0,63	0,17	0,22	1,26	0,53	0,078
A533B-(A)	0,56	0,026	0,025	0,50	0,085	0,31	1,21	0,55	0,10
KRB	1	0,021	0,023	0,43	0,40	0,36	0,72	0,71	0,14
A533B-(B)	0,79	0,029	0,020	0,57	0,12	0,29	1,46	0,52	0,14
Linde 1092	0,60	0,016	0,025	0,42	0,05	0,31	1,24	0,95	0,18
Weld	0,42	0,030	0,030	1,01	0,06	0,23	1,50	0,56	0,24
Linde 80	0,37	0,021	0,030	1,20	0,11	0,23	1,64	0,55	0,26
KS-01	0,28	-	0,031	0,36	0,50	0,41	1,67	1,17	0,33

Tableau 1: Compositions chimiques nominales de différents aciers de cuve. Les concentrations sont données en % atomiques. Le complément est le fer. Plusieurs éléments présents en faibles proportions dans certains aciers ne sont pas reportés dans ce tableau (Al, V, Co). Les teneurs en éléments qui distinguent particulièrement les alliages les uns des autres sont en gras.

¹ Les noms sous lesquels sont référencés les différents matériaux dans le tableau 1 ne correspondent pas toujours à leur dénomination réelle.

Un large panel de concentrations en cuivre est couvert par l'ensemble de ces aciers (de moins de 0,1 à plus de 0,3%at). Deux d'entre eux se distinguent par leurs faibles teneurs en manganèse (Oconee et KRB). Deux autres (Weld et Linde80) ont des teneurs en silicium particulièrement élevées. Finalement les aciers Linde1092 et KS-01 sont fortement chargés en nickel. Par comparaison avec les autres matériaux, ces aciers peuvent éventuellement fournir des informations sur l'effet des solutés habituellement présents dans les amas diffus.

II.2 Conditions d'irradiation et évolution de la microstructure

Les conditions d'irradiation des différents matériaux sont reportées dans le tableau 2. L'ensemble des irradiations a été réalisé à des températures proches les unes des autres (entre 270 et 290°C). En revanche, les flux et les fluences diffèrent largement d'une irradiation à l'autre. Nous distinguerons les irradiations à bas flux ($\approx 10^{15} \text{ n.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) réalisées dans des réacteurs à eau pressurisée et les irradiations à haut flux ($\approx 5.10^{16} \text{ n.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) réalisées dans des réacteurs expérimentaux. Concernant les fluences, elles couvrent deux ordres de grandeur (de 10^{22} n.m^{-2} à 10^{24} n.m^{-2}). Ceci permettra d'obtenir des informations sur l'effet de la fluence.

Auteurs	Acier	Condition d'irradiation		
		Flux ($\text{n.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)	Fluence (n.m^{-2})	Température (°C)
Carter [1]	SA508-3	5.10^{16}	$1,13.10^{22}$	290
	SA533B-1	5.10^{16}	$1,13.10^{22}$	290
			$2,74.10^{23}$	
	Linde 1092	5.10^{16}	$2,74.10^{23}$	290
Linde 80	$2,74.10^{23}$			
Frisius [2]	SA508C1.3	5.10^{16}	7.10^{23}	290
Pareige [3, 4]	16MND5	1.10^{15}	$4,7.10^{22}$	270
		1.10^{15}	$2,5.10^{23}$	
		$1,6.10^{15}$	$6,6.10^{23}$	
		$2,9.10^{15}$	$1,2.10^{24}$	
		$3,1.10^{15}$	$1,6.10^{24}$	
Fukuya [6]	A533B-(A)	$7,8.10^{14}$	$3,1.10^{23}$	290
		5.10^{16}	$6,8.10^{23}$	
	A533B-(B)	$2,3.10^{16}$	$3,3.10^{23}$	
		5.10^{16}	$5,8.10^{23}$	
English [7]	KRB	$8,5.10^{16}$	$8,4.10^{21}$	280
			$2,7.10^{22}$	
Pareige [5]	Weld	5.10^{15}	$1,5.10^{23}$	290
		7.10^{15}	$6,6.10^{22}$	290
			$3,47.10^{23}$	280
Miller [8]	KS-01	-	8.10^{22}	290

Tableau 2: Conditions dans lesquelles ont été irradiés les différents aciers. Les flux et les fluences indiqués concernent les neutrons d'énergie supérieure ou égale à 1 MeV.

Les principaux résultats obtenus par les différents auteurs vont maintenant être décrits brièvement. Ils sont résumés dans le tableau 3.

Carter et al [1] ont étudié quatre aciers différents. Deux d'entre eux sont faiblement sursaturés en cuivre. Ces matériaux ont été irradiés sous un flux neutronique élevé dans un réacteur expérimental. Leur microstructure a ensuite été caractérisée au moyen de différentes techniques: la sonde atomique (SA), la diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) et la microscopie électronique en transmission (FEGSTEM - Field Emission Gun Scanning Transmission Electron Microscopy). Les résultats reportés dans le tableau 2 montrent que des amas de solutés sont présents dans tous les cas. Notons toutefois que dans le cas des alliages à faible teneur en cuivre, aucun amas de soluté n'a été détecté par SA. Seule la DNPA a révélé la présence de petits objets (1,5 nm de diamètre) formés sous irradiation. Les auteurs émettent l'hypothèse qu'ils sont constitués de cuivre, de manganèse et de nickel. Dans ce cas l'interprétation de la valeur du rapport A ($A=1,5$ et $2,3$ pour l'acier SA533-B1 irradié à $1,13 \cdot 10^{22} \text{ n.m}^{-2}$ et $2,74 \cdot 10^{23} \text{ n.m}^{-2}$ respectivement, et $A=2$ pour l'acier SA508-3) conduit aux densités numériques reportées dans le tableau 2. Concernant les aciers Linde1092 et Linde80, l'ensemble des techniques utilisées par les auteurs révèle la présence d'amas de solutés. Les densités numériques reportées dans le tableau 2 sont celles obtenus par SA. Les densités déterminées par DNPA dépendent de l'interprétation du rapport A ($A=3,1$ pour l'acier linde80 et $A=2,7$ pour l'acier linde1092). Dans l'hypothèse où les amas contiennent du cuivre, du manganèse, du nickel, du silicium et du fer (ce qui est observé en SA), les densités numériques déterminées par SA et par DNPA sont en bon accord. Les analyses réalisées par FEGSTEM sur ces quatre matériaux indiquent la ségrégation du phosphore aux joints de grains après irradiation.

Frisius et al [2] ont également étudié un acier à faible teneur en cuivre ($\approx 0,05\% \text{ at}$). Cet acier a été irradié dans le réacteur expérimental de Geesthacht jusqu'à une fluence de $7,8 \cdot 10^{23} \text{ n.m}^{-2}$. Il a ensuite été analysé par DNPA. Les résultats montrent que des défauts d'environ deux nanomètres de diamètre se sont formés durant l'irradiation. Les auteurs estiment la densité numérique de ces objets à environ $7,8 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$. Bien qu'ils ne donnent pas de composition chimique pour les défauts formés, il apparaît que la valeur du rapport A (2,6) est très proche de celles mesurées dans l'ensemble des aciers analysés en DNPA après irradiation neutronique.

Pareige et al [3, 4] ont mené une étude sur l'acier de la cuve du réacteur A de la centrale de Chooz. Dans le cadre du programme de surveillance de ce réacteur [9], des conteneurs renfermant des éprouvettes de type Charpy V sont suspendus sous le coeur du réacteur. Ces éprouvettes sont taillées dans le même matériau que celui constituant la cuve (acier 16MND5). Pareige et al ont étudié par sonde atomique classique (i.e. unidimensionnelle) différents échantillons prélevés sur les éprouvettes destinées aux essais mécaniques. Selon leur position dans les conteneurs, ces échantillons sont irradiés à des flux compris entre 10^{15} et $3.10^{15} \text{ n.m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (voir tableau 2). Ces flux sont légèrement plus élevés que le flux reçu par la peau interne de la cuve ($\approx 7.10^{14} \text{ n.m}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Les fluences auxquelles sont soumis les échantillons dépendent de la durée d'exposition. Dans le cadre de l'étude menée par Pareige, elles sont comprises entre $2,5.10^{23} \text{ n.m}^{-2}$ (2 ans d'exposition) et $1,6.10^{24} \text{ n.m}^{-2}$ (16 ans d'exposition). Les résultats de sonde atomique obtenus sur ces alliages montrent qu'il se forme une densité numérique élevée de petits amas de solutés (Mn, Ni, Si et Cu). Ces amas contiennent une majorité de fer. Leur diamètre (≈ 2 à 3 nm) et leur composition chimique (voir tableau 2) n'évoluent pas avec la fluence. Au contraire, leur densité numérique croît lorsque la dose reçue augmente.

Fukuya et al [6] ont étudié deux aciers moyennement sursaturés en cuivre ($0,1\% < C_{\text{Cu}} < 0,2\%$) au moyen de la SA, de la DNPA et d'un dispositif FEGSTEM. Ces matériaux ont été soumis à différentes conditions d'irradiation. Trois échantillons ont été irradiés sous un flux neutronique élevé ($>10^{16} \text{ n.m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) dans le réacteur expérimental de l'université de Chicago. Le quatrième échantillon provient du programme de surveillance des cuves américaines. Il a été irradié à plus faible flux, dans un réacteur à eau pressurisé. Les densités numériques et les diamètres reportés dans le tableau 2 ont été déterminés par les auteurs à partir de l'interprétation des résultats de DNPA (le rapport A est compris entre 2,7 et 3,1 selon les échantillons). Les analyses de SA montrent que les amas formés sous irradiation contiennent du cuivre, du manganèse, du nickel, du silicium et de 60 à 80% de fer. Selon les auteurs, ces amas sont constitués d'un cœur riche en cuivre entouré d'une région enrichie en manganèse et en nickel. Ils sont plus petits et plus nombreux lorsque le flux est élevé. Bien que les amas de solutés ne contiennent pas de phosphore, le dispositif FEGSTEM révèle la présence de régions d'environ 2 nm enrichies en phosphore uniquement, dans les deux alliages, pour les irradiations aux fluences les plus élevées (environ $6.10^{23} \text{ n.m}^{-2}$).

L'acier de cuve de la centrale de Gundremmingen (référéncé KRB dans le tableau 2) située Allemagne a été étudiée par English et al [7] au moyen d'un dispositif FEGSTEM et de la DNPA. Cet acier a été irradié sous un flux de neutrons égal à $8,5 \cdot 10^{16} \text{ n.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Après irradiation, ces auteurs concluent à la présence de particules de 2 à 3 nanomètres de diamètre au sein de la matrice ferritique. Selon les auteurs, ces particules contiennent du cuivre, du manganèse et du nickel, mais pas de fer. Dans l'hypothèse de la présence de telles particules, l'interprétation des résultats de DNPA donne des densités numériques de $1,7 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ et $3,2 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ pour des fluences respectivement égales à $8,4 \cdot 10^{22}$ et $2,7 \cdot 10^{22} \text{ n.m}^{-2}$. Ces densités numériques, relativement faibles, sont à rapprocher des résultats de Burke et al [10] obtenus sur le même acier par SA. En effet les analyses de Burke et al ne révèlent pas la présence d'amas de solutés. La non détection d'amas en SA peut s'expliquer par leur trop faible densité numérique.

Pareige et al [5] ont étudié deux matériaux différents. Le premier est un métal de base très faiblement sursaturé en cuivre (Ocone). Ce matériau a été irradié dans un réacteur à eau pressurisé jusqu'à environ $1,5 \cdot 10^{23} \text{ n.m}^{-2}$. Les analyses de SA effectuées sur ce matériau ne révèlent pas la présence d'amas de solutés. Leur densité numérique est en tout cas, inférieure à 10^{22} m^{-3} . En revanche, de petites atmosphères de phosphore sont présentes dans ce matériau. Elles sont légèrement enrichies en silicium et en carbone. Les échantillons de l'acier référencé Weld ont été irradiés dans les réacteurs à eau pressurisée de Rancho-Seco et de Pt-Beach-2 (Etats-Unis). Les conditions d'irradiation des deux échantillons étaient les même en terme de flux et de température. Seules les fluences atteintes diffèrent ($6,6 \cdot 10^{22}$ et $3,5 \cdot 10^{23} \text{ n.m}^{-2}$). Ils ont tous deux été analysés par SA. Les analyses révèlent la présence d'amas de solutés riches en cuivre, en manganèse, en nickel et en silicium, mais contenant également du fer (de 70 à 80 %at) dans ces deux matériaux. Les auteurs n'observent pas de différence de taille ou de composition chimique des amas entre les deux types d'échantillons. En revanche la densité numérique d'amas augmente avec la fluence.

Les travaux réalisés par Miller et al [8] concernent un acier de soudure (KS-01) présent dans certaines centrales américaines. Cet acier est particulièrement chargé en cuivre et en nickel (voir tableau 1). Il a été irradié dans le réacteur expérimental de l'université de Chicago jusqu'à une faible fluence ($8 \cdot 10^{22} \text{ n.m}^{-2}$). Les auteurs ont ensuite caractérisé sa microstructure par SA. Les analyses révèlent la présence d'une densité numérique élevée ($3 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$) d'amas de solutés d'environ 5 nanomètres de diamètre. Ces amas sont particulièrement riches en

manganèse et en nickel, en comparaison des résultats concernant les autres matériaux (voir tableau 3). Selon Miller, le cœur de ces amas est plus riche en cuivre et en nickel. Le manganèse s'étend sur une plus grande région. Des amas de phosphore d'environ dix nanomètres de diamètre ont également été détectés, mais en moindre quantité ($\approx 10^{23} \text{ m}^{-3}$). Ces derniers ne sont pas enrichis en solutés autres que le phosphore.

Auteurs	Acier	Technique	Amas de solutés		
			Densité (m^{-3})	Diamètre (nm)	Composition chimique (%at, Fe=bal)
Carter [1]	SA508-3	SA DNPA FEGSTEM	3.10^{22}	1,5	(47-70)Cu-(24-38)Mn-(0-15)Ni
	SA533B-1		3.10^{22}	1,5	(37-46)Cu-(53-55)Mn-(7-9)Ni
			1.10^{23}	1,4	(47-70)Cu-(24-38)Mn-(0-15)Ni
	Linde 1092		1.10^{24}	2,1	15Cu-10Mn-5Ni-2Si [SA] 15Cu-10Mn-5Ni-2Si [(DNPA)]
	Linde 80		1.10^{24}	2,1	(20-33)Cu-(2-5)Mn-(5-11)Ni-(2-4)Si [SA] 26Cu-3,5Mn-8Ni-3Si [DNPA]
Frisius [2]	SA508C1.3	DNPA	$7,8.10^{23}$	2	-
Pareige [3, 4]	16MND5	SA	Non détecté		
			$3,3.10^{23}$	3	0,9Cu-7,4Mn-4,7Ni-2,7Si
			$5,7.10^{23}$	3	1,5Cu-3,6Mn-4,2Ni-3,8Si
			9.10^{23}	4	0,9Cu-3,8Mn-3,6Ni-4,8Si
			$1,1.10^{24}$	3	-
Fukuya [6]	A533B-(A)	SA DNPA FEGSTEM	$4,1.10^{23}$	2,6	15Cu-8Mn-7Ni-4Si
			$9,5.10^{23}$	2,1	11Cu-4Mn-7Ni-2Si
	A533B-(B)		$1,1.10^{24}$	2,1	11Cu-4Mn-7Ni-2Si
			$1,3.10^{24}$	2,1	9Cu-5Mn-6Ni-3Si
English [7]	KRB	FEGSTEM DNPA	$1,7.10^{22}$	2 à 3	62Cu-16,5Mn-21,5Ni
			$3,2.10^{22}$	2 à 3	
Pareige [5]	Oconee	SA	Non détecté ($< 10^{22} \text{ m}^{-3}$)		
	Weld		10^{23}	2 à 3	7,8Cu-4,9Mn-4,2Ni-1,5Si-1,2P
			3.10^{23}	2 à 3	5,8Cu-5,2Mn-5,1Ni-2,9Si-0,4P
Miller [8]	KS-01	SA	3.10^{24}	5,2	17Cu-32Mn-32Ni-2Si-0,2P

Tableau 3: Résumé des résultats expérimentaux reportés dans la littérature sur différents aciers de cuve irradiés aux neutrons.

II.3 Bilan

Les résultats décrits ci-dessus montrent que la fluence a un effet important sur les densités numériques d'amas de DP. En effet, l'évolution des densités numériques d'amas est très fortement corrélée avec la fluence reçue par le matériau. Comme le montre la figure 1, il y a d'autant plus d'amas que la dose de neutrons reçue par le matériau et élevée.

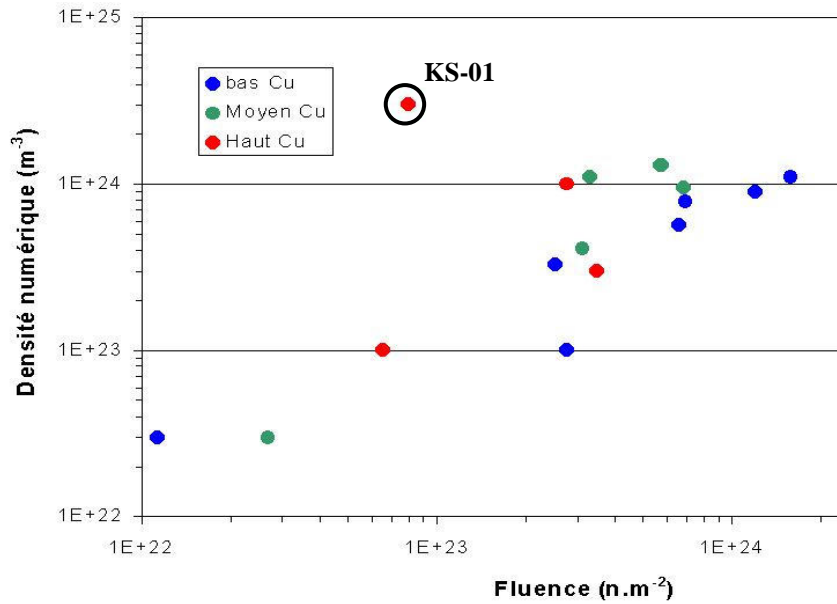


Figure 1 Evolution de la densité numérique des amas de solutés observés dans les aciers de cuve irradiés aux neutrons, en fonction de la fluence reçue. Les résultats obtenus sur les aciers à basse teneur en cuivre (<0,1 %at), à teneur moyenne en cuivre (0, à 0,2 %at) et à haute teneur en cuivre (>0,2 %at) sont représentés respectivement en bleu, en vert et en rouge.

Il apparaît également sur la figure 1, que pour une même fluence, les densités numériques d'amas de solutés sont généralement un peu plus élevées lorsque la teneur nominale en cuivre du matériau est plus importante (points verts et rouges sur la figure). Cet effet est particulièrement accentué dans le cas de l'acier KS-01 qui est le plus chargé de tous en cuivre mais aussi en nickel et en manganèse (voir tableau 1). L'effet de la composition chimique sur les densités numériques est toutefois moins net que l'effet de la fluence.

En revanche, la fluence a peu (voire pas) d'effet sur la taille et les compositions chimiques des amas de solutés (figure 2). Notons toutefois que des études en DNPA indiquent que la taille des amas de solutés augmente légèrement avec la dose reçue. Ici encore, l'acier KS-01 se distingue des autres. Bien qu'il ait été irradié à faible fluence, les amas de solutés observés dans ce matériau sont notablement plus gros que dans les autres aciers.

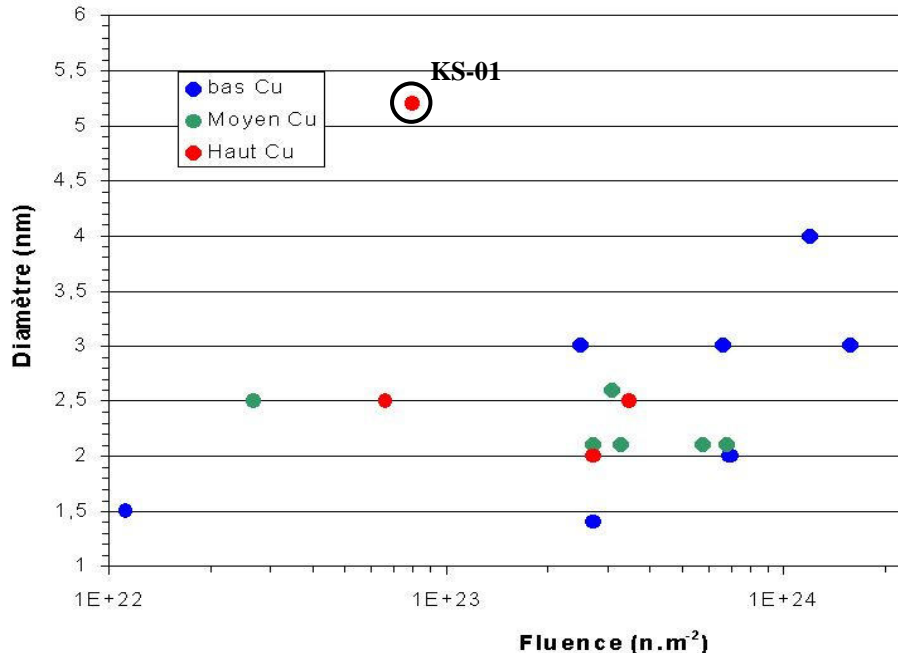


Figure 2: Diamètre des amas de solutés en fonction de la fluence.

Concernant l'effet du flux, ces résultats apportent peu d'informations dans la mesure où aucun de ces matériaux n'a été irradié à une même fluence, sous des flux très différents. Toutefois, Fukuya suggère qu'il existe un effet de flux. Selon lui, les amas sont plus petits et plus nombreux lorsque le flux neutronique est plus élevé.

Ces observations sont classiques et bien connues. Nous avons essayé de confronter ces observations expérimentales (en particulier les effets du flux et de la fluence) à nos conclusions tirées des chapitres précédents. Pour cela, selon la même logique que dans le cas des irradiations aux ions, il faut dans un premier temps estimer les concentrations en DP libres ou agglomérés sous irradiation neutronique. Ces calculs sont présentés dans la partie suivante.

III. Evolution de la population de DP dans un acier de cuve sous irradiation neutronique

Le code MFVIC a été utilisé pour estimer l'évolution de la population de DP sous irradiation neutronique. L'utilisation de ce programme nécessite des paramètres, tels ceux intervenant dans le calcul des coefficients de diffusion des DP et des énergies de formation des amas de DP (voir tableau 4 du chapitre 1). Ces paramètres ne sont pas connus pour les aciers de cuve. Cependant, la composition chimique de l'alliage FeCuMnNiP étudié précédemment est proche de celles des aciers de cuve. Ainsi, en première approximation, le même jeu de paramètres a été utilisé dans le cas présent.

Les microstructures hétérogènes des différents aciers de cuve ne permettent pas une connaissance précise des paramètres décrivant le matériau (densité de dislocation et taille de grain). Nous avons donc utilisé une valeur moyenne de la densité de dislocation caractéristique des aciers industriels (10^{12} m^{-2}). La même taille de grains que dans le cas de l'alliage FeCuMnNiP a été utilisée ($30 \mu\text{m}$). Notons que pour une densité de dislocations de 10^{12} m^{-2} et des grains micrométriques, l'élimination de DP sur les dislocations est prépondérante par rapport à l'élimination sur les joints de grains et la taille des grains influe peu sur l'évolution de la population de DP.

Finalement, l'utilisation du code MFVIC nécessite de connaître, les taux de production de DP et d'amas de DP. Afin d'évaluer ce dommage primaire, nous avons utilisé les résultats de calculs réalisés au par C. Domain, du centre de recherches d'Electricité de France, "Les Renardières" [11]. Ces calculs concernent l'irradiation de la cuve du réacteur A de la centrale nucléaire Chooz.

III.1 Réacteur A de la centrale de Chooz

Dans un réacteur nucléaire, les matériaux sont soumis à un flux de neutrons dont l'énergie varie de quelques dixièmes d'électronvolt à plus d'une dizaine de mégaelectronvolts. Un réacteur donné se caractérise donc par son spectre de neutrons. La figure 3 représente le spectre de neutrons que recevait la face interne de la cuve du réacteur de Chooz A.

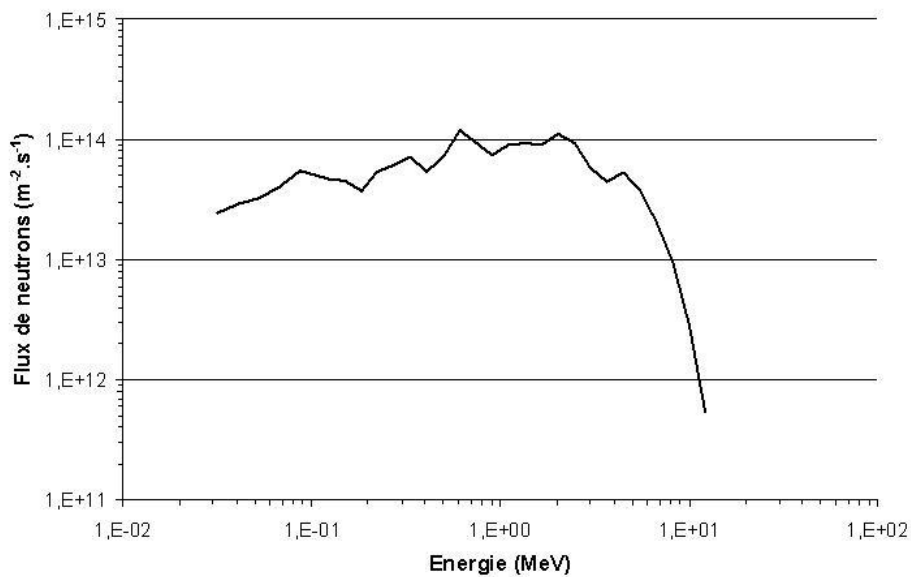


Figure 3: Spectre de neutron du réacteur de Chooz A.

Lors de leur parcours dans le matériau, les neutrons dont l'énergie est supérieure à environ un keV peuvent transmettre suffisamment d'énergie à un atome pour le déplacer de son site d'origine. Pour des neutrons plus énergétiques ($E > 100$ keV), l'énergie transmise lors des collisions élastiques peut être suffisamment élevée pour engendrer des cascades de déplacements. Le code SPECTER développé par L. Greenwood [12] permet de calculer le spectre de neutrons et d'en déduire le spectre d'énergie des PAF. Le calcul du spectre de PAF engendré par le spectre de neutron de Chooz a été réalisé par C. Domain [11]. Le résultat est reporté sur la figure 4.

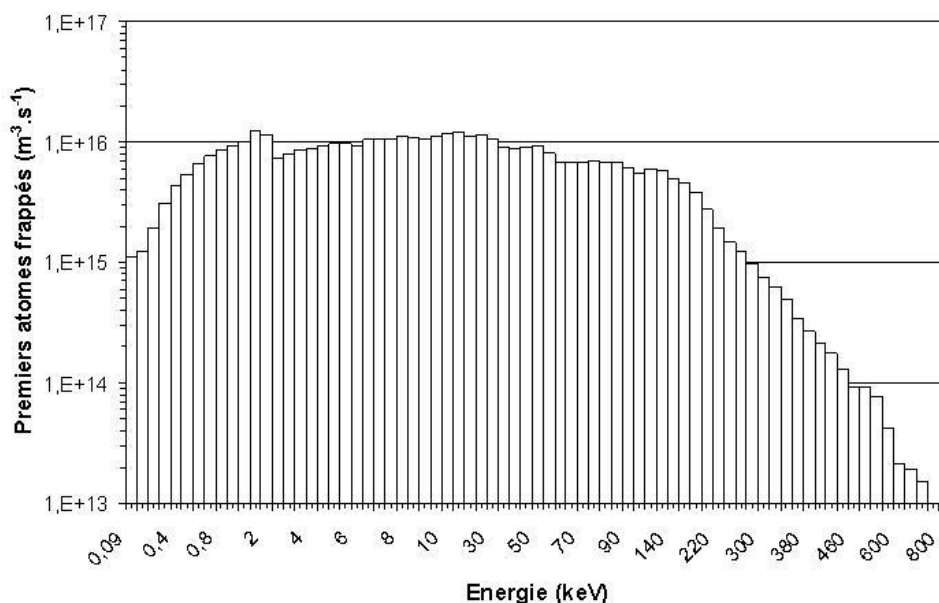


Figure 4: Spectre de PAF déduit du spectre de neutrons de la figure 3. Ce spectre a été obtenu par C. Domain à l'aide du code SPECTER.

A partir du spectre de PAF, la méthode décrite dans l'annexe 3 permet de déterminer le spectre des sous cascades. Rappelons brièvement que les collisions causées par tous les PAF d'énergie supérieure à 20 keV sont déterminées à l'aide du logiciel SRIM [13]. Chaque PAF d'énergie supérieure ou égale à 20 keV est ainsi remplacé par la distribution de second, troisième... atome frappé qu'il engendre. Cette opération est répétée jusqu'à ce qu'il ne reste plus que des sous cascades d'énergie inférieures ou égales à 20 keV. La distribution de sous cascades ainsi obtenue est représentée sur la figure 5. L'allure de la distribution de sous cascades est similaire à celle obtenue pour les irradiations aux ions fer. La différence majeure est un facteur d'échelle. Les ions fer engendrent environ 10^4 fois plus de sous cascades par seconde et par unité de volume que les neutrons pour des flux de particules similaires ($7 \cdot 10^{14}$ n.m⁻².s⁻¹ pour Chooz ($E < 1$ MeV) et $5 \cdot 10^{14}$ ions.m⁻².s⁻¹ pour les irradiations aux ions fer). La différence dans le nombre de sous cascades engendrées par ces deux types de particules

provient du fait que le nombre de collisions subies par un neutron qui se déplace dans un matériau ferritique est relativement faible. A titre d'exemple, la distance moyenne parcourue par des neutrons d'énergie supérieure à 1 MeV dans un matériau ferritique est de l'ordre de 4 cm.

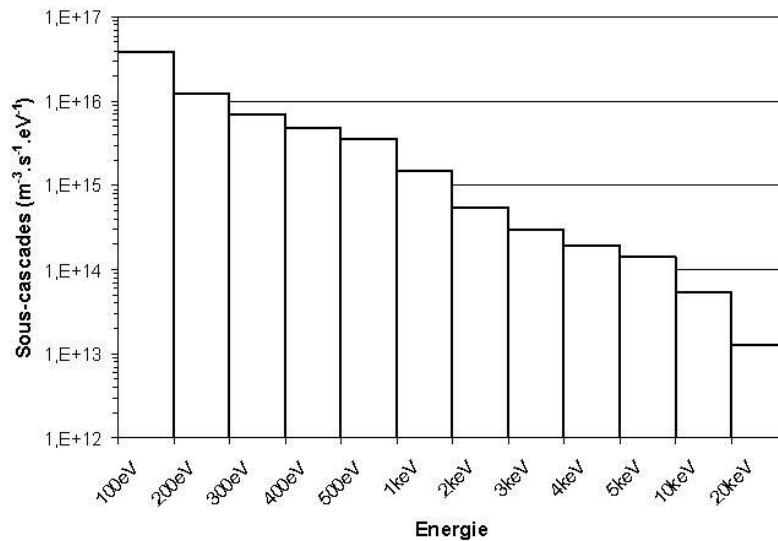


Figure 5: Spectre de sous-cascades calculés en appliquant la méthode décrite dans l'annexe 3 au spectre de PAF représenté sur la figure 2.

Le taux de création de DP résultant de ce spectre de sous cascades est calculé à partir des résultats de dynamique moléculaire donnés par Domain et al [14]. Sa valeur est estimée à environ 5.10^{-10} dpa.s⁻¹. La proportion des DP créés sous forme de monomères ou d'amas est reportée sur la figure 6. Comme dans le cas des irradiations aux ions fer, environ 50% des lacunes et 30% des interstitiels se retrouvent directement sous forme d'amas.

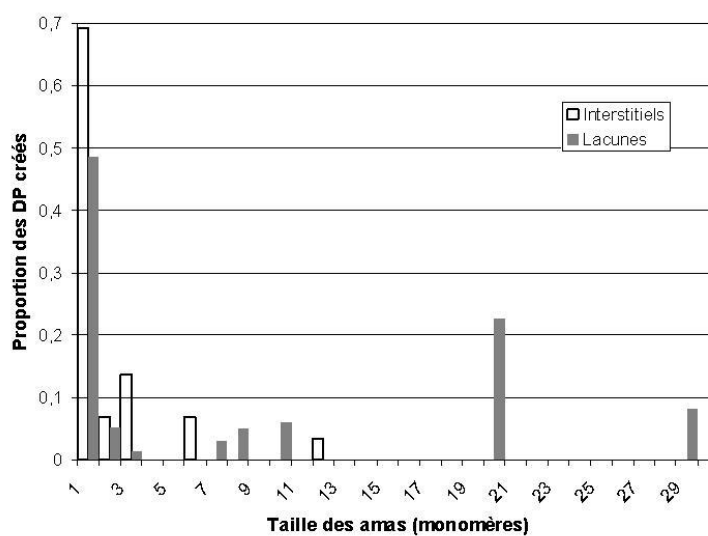


Figure 6: Proportion de DP créés sous forme de monomères ou d'amas sous irradiation aux neutrons, dans un acier de cuve.

Ces paramètres (taux de création de DP et proportion de DP créés sous les formes libre ou agglomérée) ont été introduits dans le code MFVIC. La température d'irradiation était de 270°C dans le cas de la cuve du réacteur A de la centrale de Chooz. Il est ainsi possible d'estimer l'évolution des concentrations en DP libres et en amas de DP au cours des années de service du réacteur. Afin de faciliter la comparaison entre ces irradiations et celles réalisées à flux plus élevé, les résultats sont reportés sur les figures 8 à 10, plus loin dans le texte.

A titre d'exemple, la distribution d'amas de DP pour une fluence 0,1 dpa (similaire à la fluence atteinte après 2500 secondes d'irradiation aux ions fer) est reportée sur la figure 7. L'allure de la distribution est similaire à celle obtenue lors des irradiations aux ions durant 2500 secondes. Les densités numériques d'amas de DP sont du même ordre de grandeur sous irradiation aux neutrons ($\approx 5.10^{25} \text{ m}^{-3}$) que sous irradiation aux ions fer ($\approx 10^{26} \text{ m}^{-3}$).

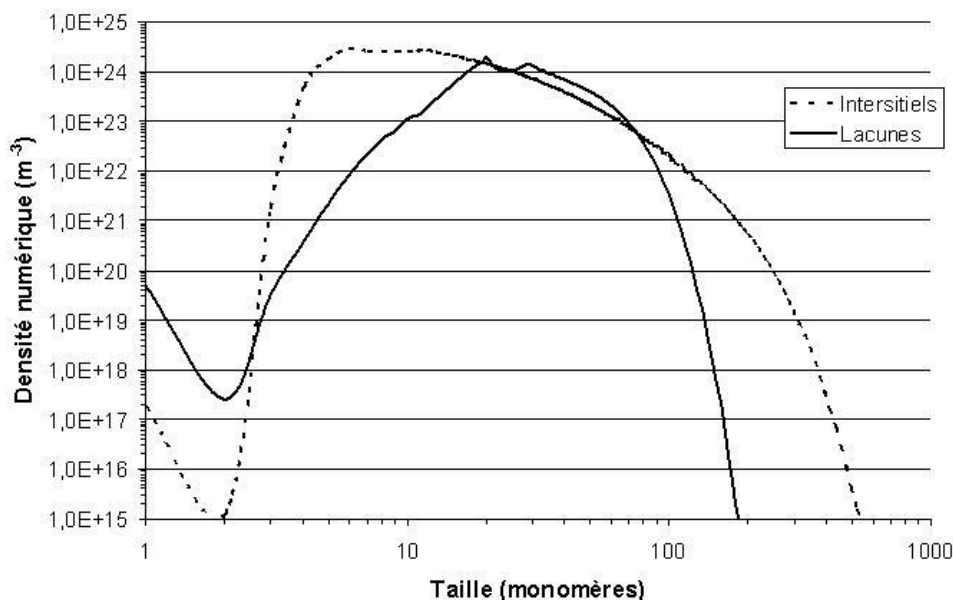


Figure 7: Distribution de taille des amas de DP après calculée après 6 ans d'irradiation. La fluence atteinte (0,1 dpa ou $2.10^{23} \text{ n.m}^{-2}$) est alors égale à celle obtenue après 2500 secondes d'irradiation aux ions fer.

Les différences majeures entre les irradiations aux ions et aux neutrons concernent les DP libres. Tout d'abord, après 0,1 dpa, les fractions atomiques de lacunes et d'interstitiels sont respectivement égales à environ 10^{-10} et 10^{-12} pour les irradiations aux neutrons (voir figure 10). Ces valeurs sont très nettement inférieures à celle calculées dans le cas des irradiations aux ions (2.10^{-8} pour les interstitiels et $2,5.10^{-6}$ pour les lacunes) et ce, malgré le fait que l'élimination des DP libres soit plus importante dans le second cas (effet des surfaces dans un échantillon de sonde atomique et température d'irradiation légèrement plus élevée). A partir

de ces valeurs, il est intéressant de comparer la distance que peut parcourir un atome pendant les deux types d'irradiation (jusqu'à une même fluence). La distance parcourue par un atome pendant un intervalle de temps, t , est égale à $(6 \times D^* \times t)^{1/2}$ où D^* est le coefficient de diffusion sous irradiation. En supposant un mécanisme de diffusion purement lacunaire et en utilisant les concentrations lacunaires citées précédemment, on montre que, pour une dose de 0,1 dpa, un atome de cuivre a parcouru environ 1 μm dans les deux cas, les différences de concentrations lacunaires étant compensées par les différences de durées d'irradiation. Ainsi, les irradiations aux ions sont en mesure de reproduire convenablement les phénomènes impliquant la diffusion accélérée des solutés.

La seconde différence concernant les DP libres sous irradiation aux neutrons et aux ions est le nombre de DP libres absorbés par amas pour un même nombre de dpa (tableau 4). Sous irradiation neutronique, ce nombre est nettement plus élevé, qu'il s'agisse des interstitiels ou des lacunes. Par conséquent, les phénomènes induits doivent être nettement moins accentués dans le cas des irradiations aux ions. Ceci pourrait expliquer le fait que les amas de solutés observés dans l'alliage FeCuMnNiP irradié pendant 2500 secondes sont plus petits (une quinzaine d'atomes de solutés environ) que ceux observés sous irradiation neutronique (≈ 2 nanomètres de diamètre).

	Nombre de DP éliminés par amas	
	interstitiels	lacunes
Fe	180	110
Neutrons	1085	900

Tableau 4: Comparaison entre le nombre moyen de DP libres absorbés par chaque amas de DP après 0,1 dpa sous irradiation aux neutrons et aux ions fer.

Bien que qualitatives, ces quelques comparaisons montrent que, les irradiations aux ions fer permettent de reproduire correctement certains aspects de l'irradiation neutronique (densité d'amas de DP, diffusion accélérée) mais qu'il existe tout de même des différences entre les deux types d'irradiation.

III.2 Application aux autres conditions d'irradiation - Effet de flux

L'évolution des DP sous irradiation neutronique a pu être estimée dans le cas de l'acier de cuve du réacteur de Chooz, à partir du spectre de PAF calculé par Domain. Cependant plusieurs résultats expérimentaux présentés précédemment concernent des irradiations

réalisées dans des conditions différentes (le flux notamment est plus élevé dans le cas des réacteurs expérimentaux) et qui plus est dans des réacteurs dont nous ne connaissons pas le spectre de neutrons. La question qui se pose alors est la suivante: comment estimer le dommage primaire dans ces différents cas ?

Stoller et Greenwood [15] ont calculé le spectre de neutrons et de PAF pour quatre réacteurs différents (deux réacteurs expérimentaux, un réacteur à eau pressurisée et le réacteur à fusion nucléaire ITER) à l'aide du code SPECTER. Bien que les spectres neutroniques de ces quatre réacteurs diffèrent notablement les uns des autres, les spectres de PAF normalisés (i.e. ramenés à un neutron incident) sont quasiment tous similaires¹. Les différences entre les spectres d'énergie des neutrons ne conduisent pas à des différences significatives dans la nature du dommage primaire. Nous supposons donc que les résultats concernant les proportions de DP créés sous forme de monomères ou d'amas, obtenus à partir du spectre de neutrons de Chooz sont applicables aux irradiations dans les autres réacteurs. Afin de calculer l'évolution de la population de DP sous irradiation à flux plus élevé, seuls le taux de création de DP est modifié dans les paramètres utilisés. Il est estimé à partir d'une simple règle de proportionnalité, sachant que dans le cas de Chooz, environ 7.10^{14} n.m⁻² s⁻¹ (E>1MeV) correspondent à 5.10^{-10} dpa.s⁻¹.

Lors de la description des conditions d'irradiation (tableau 2), nous avons distingué les irradiations à bas flux ($\approx 10^{15}$ n.m⁻².s⁻¹) et à haut flux ($\approx 5.10^{16}$ n.m⁻².s⁻¹). Le calcul de l'évolution de la population de DP sur la face interne de la cuve de Chooz est caractéristique des irradiations à bas flux. Afin d'obtenir des informations sur l'effet du flux, l'évolution de la population de DP a également été calculée pour les irradiations à haut flux. Le taux de création de DP est alors égal à environ 4.10^{-8} dpa.s⁻¹. Les résultats obtenus sont reportés sur les figures 8 à 10.

La figure 8 représente l'évolution de la concentration d'amas de DP en fonction de la durée d'irradiation pour les irradiations à flux élevé et à flux faible. L'échelle de temps des irradiations à flux élevé est dilatée de sorte que les fluences coïncident. Dans les deux cas, les densités d'amas de DP évoluent de la même manière. Elles augmentent avec la durée d'irradiation. Pour une fluence de 4.10^{23} n.m⁻² (soit 20 ans d'irradiation à bas flux et environ 3

¹ Seul le spectre de PAF engendré dans le réacteur ITER diffère des trois autres. Ceci est dû aux neutrons très énergétiques issus des réactions de fusion.

mois à haut flux), elles sont de l'ordre de 10^{26} m^{-3} dans les deux cas. Il existe toutefois un léger effet de flux. Les densités numériques d'amas interstitiels et lacunaires sont légèrement plus élevées à haut flux. Cependant cette différence n'est pas très importante. A haut flux, pour une même fluence il y a environ 5 fois plus d'amas lacunaires et trois fois plus d'amas interstitiels.

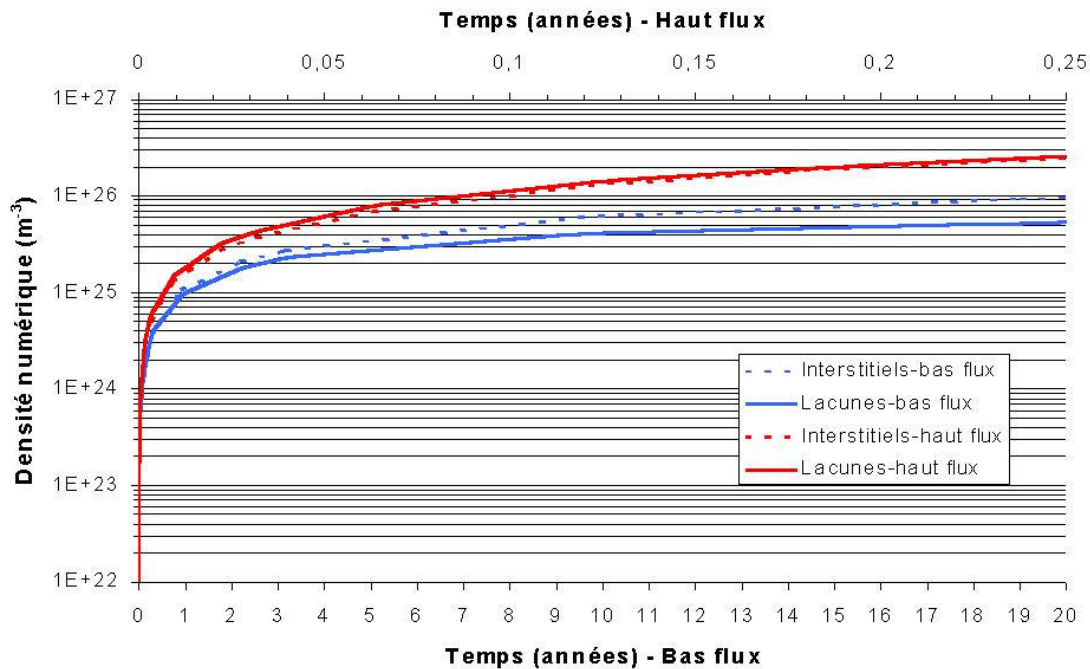


Figure 8: Evolution de la densité numérique d'amas de DP en fonction de la durée d'irradiation. Les courbes bleues concernent les irradiations à bas flux (10^{15} n.m^{-2} ou $5.10^{-10} \text{ dpa.s}^{-1}$) et les courbes rouges les irradiations à hauts flux ($8.10^{16} \text{ n.m}^{-2}$ ou $4.10^{-8} \text{ dpa.s}^{-1}$). L'échelle de temps des irradiations à haut flux est dilatée de sorte que les fluences coïncident.

La figure 9 représente l'évolution des fractions atomiques de monomères en fonction de la durée d'irradiation pour les irradiations à flux élevé et à flux faible. Dans les deux cas, les concentrations en lacunes et en interstitiels passent par un maximum en tout début d'irradiation. Les DP atteignent ensuite les puits de défauts et leurs concentrations diminuent progressivement. L'état stationnaire n'est jamais atteint. Cependant, les variations de concentrations sont d'autant plus faibles que la fluence est élevée. Contrairement à ce qui est observé pour les densités numériques d'amas de DP, l'effet du flux sur les concentrations de DP libres est important. A fluence égale, les concentrations en interstitiels et en lacunes sont environ vingt fois plus grande lors des irradiations à haut flux. La mobilité des solutés est donc nettement plus élevée.

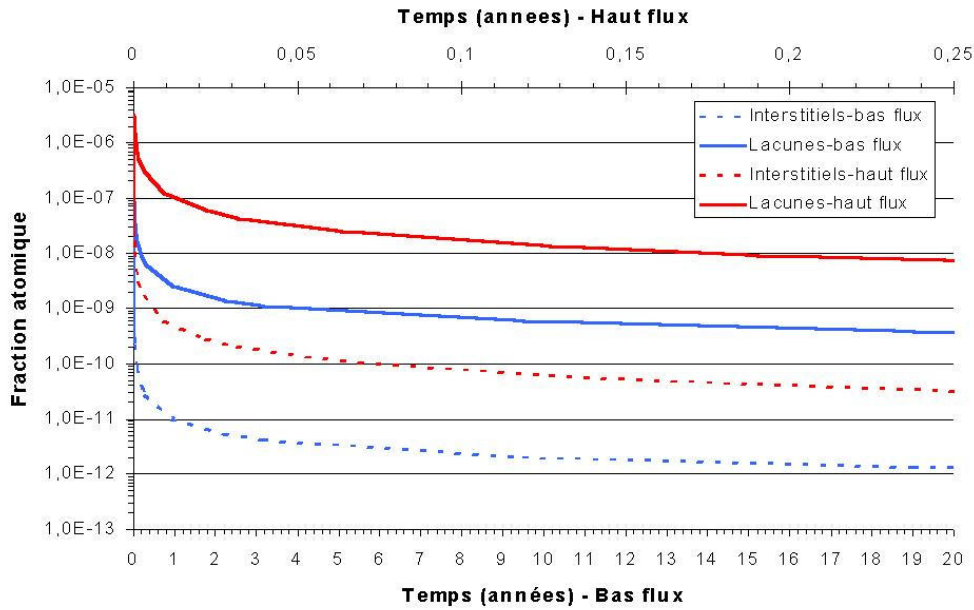


Figure 9: Evolution de la concentration en DP libres en fonction de la durée d'irradiation. Les courbes bleues concernent les irradiations à bas flux et les courbes rouges les irradiations à hauts flux.

Finalement, nous avons calculé le nombre moyen de monomères absorbés par amas de DP. Les résultats sont reportés sur la figure 10. A fluence égale, environ trois fois plus de lacunes et deux fois plus d'interstitiels sont absorbés par les amas de DP à bas flux. Ceci est dû au fait que les DP libres disposent de plus de temps pour atteindre les puits de défauts lorsque le flux est faible.

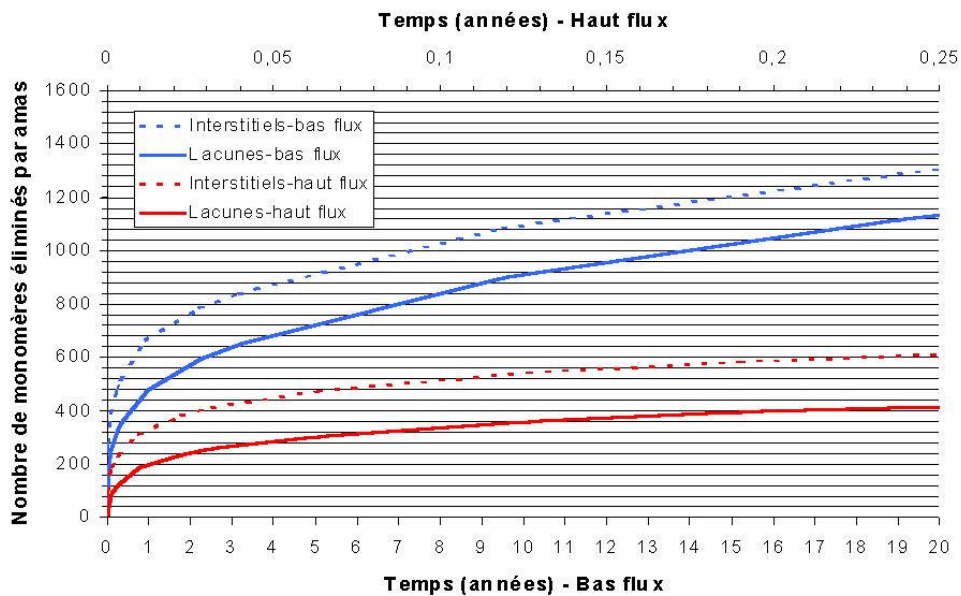


Figure 10: Evolution du nombre de DP libres (interstitiels et lacunes) absorbés par amas de DP en fonction de la durée d'irradiation. Les courbes bleues concernent les irradiations à bas flux et les courbes rouges les irradiations à hauts flux.

III.3 Bilan

Afin de comparer les résultats expérimentaux décrits dans la partie II de ce chapitre, l'évolution de la population de DP sous irradiation neutronique a été estimée avec le code MFVIC, dans les conditions d'irradiation correspondant à la partie interne de la cuve du réacteur de Chooz. Cette estimation a été extrapolée aux irradiations réalisées dans d'autres réacteurs, en supposant que la seule différence est le taux de création de DP, donné par $10^{15} \text{ n.m}^{-2}.\text{s}^{-1} \approx 5.10^{-10} \text{ dpa.s}^{-1}$. Cette hypothèse s'appuie sur les travaux de Stoller et Greenwood [15]. Nous nous sommes intéressés, en particulier, à trois grandeurs données par le modèle: les densités numériques d'amas de DP, les concentrations en DP libres et les nombres de DP libres absorbés par amas de DP. Les résultats obtenus montrent que:

- Les densités numériques d'amas de DP augmentent avec la fluence. Un léger effet de flux est observé (les amas de DP sont un peu plus nombreux à flux élevé).
- Les concentrations en DP libres évoluent peu durant les irradiations. A fluence égale, elles sont nettement plus élevées lors des irradiations à haut flux.
- Il y a d'autant plus de DP libres absorbés par les puits que la fluence est élevée. Pour une même fluence, deux à trois fois plus de DP sont absorbés par amas de DP lors des irradiations à bas flux.

Remarque:

Les calculs précédents ont été réalisés pour une température d'irradiation de 270°C (correspondant à la température d'irradiation dans le cas du réacteur de Chooz). Les résultats expérimentaux présentés précédemment concernent des irradiations réalisées entre 270 et 290°C. Bien que l'écart entre les températures d'irradiation dans le réacteur de Chooz et la plupart des autres réacteurs soit faible (20°C), les mêmes calculs ont été réalisés pour une température de 290°C. Ces calculs montrent qu'entre 270 et 290°C, la température n'a que peu d'effet sur les concentrations de DP (libres et agglomérés) ainsi que sur le nombre de DP absorbés par amas.

IV. Comparaison entre résultats expérimentaux et théoriques

Les résultats expérimentaux mettent en évidence l'effet de la fluence, du flux et de la composition chimique des aciers sur les densités numériques et les tailles des amas de solutés. Le modèle en dynamique d'amas quant à lui, fournit des informations sur les DP. Ces deux

types de résultats vont maintenant être comparés afin de vérifier que les conclusions tirées dans les chapitres précédents peuvent s'appliquer aux aciers de cuve irradiés aux neutrons.

IV.1 Evolution de la densité numérique d'amas

Au cours des chapitres précédents, il a été montré que dans les alliages faiblement sursaturés en cuivre ($C_{Cu} < 0,1at$) irradiés à des températures proches de $300^{\circ}C$, les amas de solutés précipitent de manière hétérogène sur les amas de DP. Afin de vérifier que ce mécanisme peut expliquer l'évolution de la densité numérique d'amas de solutés sous irradiation neutronique, les résultats expérimentaux (densité des amas de solutés) et théoriques (densité d'amas de DP) sont comparés (figure 11). Sur cette figure, les densités d'amas sont reportées en fonction de la fluence exprimée en $n.m^{-2}$. Les résultats expérimentaux obtenus dans les alliages faiblement, moyennement et fortement sursaturés en cuivre sont représentés respectivement en bleu, vert et rouge.

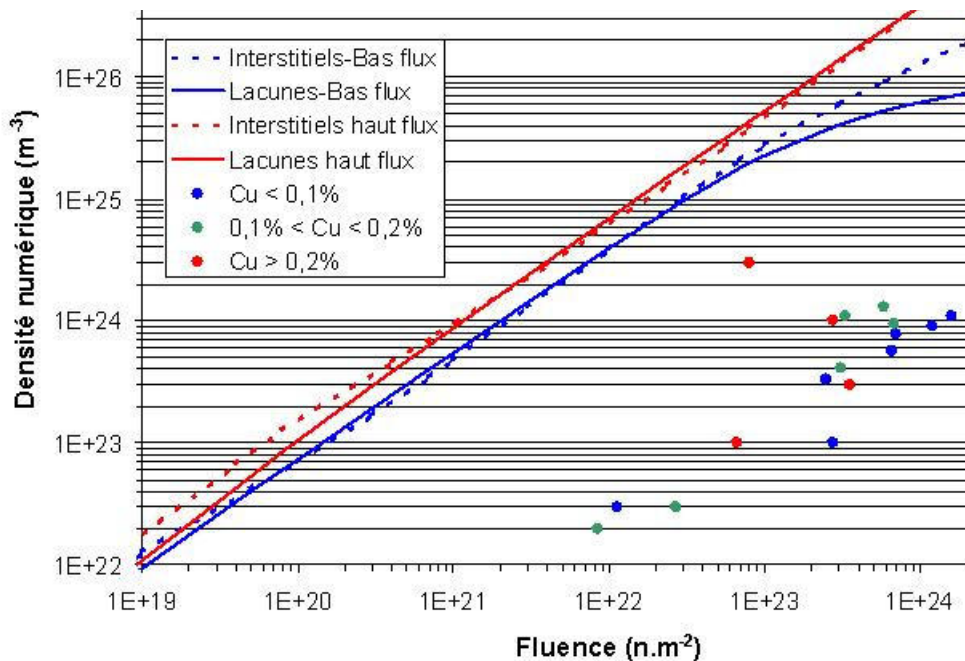


Figure 11: Comparaison entre la densité numérique d'amas de DP calculée avec le modèle en dynamique d'amas et la densité numérique d'amas de solutés en fonction de la dose reçue.

Cette figure amène plusieurs commentaires. Tout d'abord, il apparaît que la densité numérique d'amas de DP est toujours supérieure à la densité d'amas de solutés. Chaque amas de soluté a donc la possibilité de précipiter sur un amas de DP, ce qui s'accorde bien avec ce qui a été dit jusqu'à maintenant.

Si l'on ne s'intéresse qu'aux amas de solutés observés dans les aciers faiblement sursaturés en cuivre, on remarque que l'évolution de leur densité suit bien l'évolution de la densité d'amas de DP. Dans ces alliages, l'efficacité des amas de DP est à peu près constante. Il y a environ un amas de soluté pour 50 à 100 amas de DP. Ce résultat est en accord avec ce qui a été observé sur les alliages FeCu et FeCuMnNiP irradiés aux ions. La précipitation hétérogène des amas de solutés se poursuit durant toute l'irradiation, et leur densité numérique augmente avec la densité d'amas de DP. Ce mécanisme est également compatible avec les observations de Fukuya concernant l'effet du flux. En effet, lorsque le flux est plus élevé, les amas de DP sont légèrement plus nombreux. Il semble donc logique que les amas de solutés soient également plus nombreux. Notons cependant que lorsque le flux est plus élevé, les concentrations en DP libres sont plus importantes (figure 9). La diffusion des solutés est donc plus rapide, ce qui peut également expliquer que les amas de solutés sont plus nombreux après irradiation à flux élevé.

Concernant les alliages plus fortement sursaturés en cuivre, il apparaît que pour une même fluence, la densité d'amas de soluté est généralement plus élevée que celle mesurée dans les aciers à basse teneur en cuivre. Il est possible que le nombre d'amas de DP soit un peu plus élevé dans les alliages où la teneur nominale en cuivre est supérieure. En effet, les calculs présentés ici ont été réalisés avec le jeu de paramètres déterminés pour l'alliage FeCuMnNiP, qui contient environ 0,1%at de cuivre. Or Hardouin-Duparc et al [16] ont montré que le cuivre stabilise les amas interstitiels. On peut donc s'attendre à trouver plus d'amas interstitiels quand les teneurs nominales en cuivre sont plus élevées. Toutefois, la figure 12 montre que dans les alliages fortement sursaturés en cuivre, l'évolution des densités d'amas de solutés ne suit pas celle des amas de DP. En particulier, dans l'alliage KS-01, le nombre d'amas de solutés est particulièrement élevé pour une fluence relativement modeste ($< 10^{23}$ n.m⁻²). Un autre résultat montré dans le chapitre 3 pourrait expliquer ce point. En effet, nous avons vu que pour des teneurs nominales en cuivre supérieures à 0,12 %at, la précipitation homogène conduit également à la présence de petits amas diffus enrichis en cuivre, en manganèse et en nickel à 300°C. Ainsi dans les alliages à forte teneur en cuivre, une fraction des amas de solutés pourrait être issue d'un mécanisme homogène. Ceci expliquerait le fait que les amas de solutés soit plus nombreux quand la teneur initiale en cuivre est plus élevée, et aussi le fait que l'évolution des densités numériques d'amas de solutés et d'amas de DP diffèrent notablement dans les alliages fortement sursaturés.

IV.2 Evolution de la taille des amas de solutés

Les résultats précédents confirment le fait que dans les alliages faiblement sursaturés, la précipitation des amas de solutés est hétérogène. Cependant ces résultats ne permettent toujours pas de trancher entre un mécanisme induit et un mécanisme accéléré, notamment en ce qui concerne l'apport des solutés autres que le cuivre (manganèse et nickel) au sein des amas. Afin d'obtenir des informations sur ce mécanisme, nous nous sommes intéressés à l'évolution du rayon des amas de solutés en fonction de la fluence. Comme le montrent l'ensemble des résultats expérimentaux, la taille des précipités n'évoluent pas ou en tout cas très peu avec la durée d'irradiation.

Pourtant, si la précipitation est simplement accélérée par l'irradiation, l'évolution du rayon des amas est donnée par une loi de croissance du type:

$$R(t) \propto \left(\frac{C_0 - C_{eq}}{C_\beta - C_{eq}} \cdot D^* \cdot t \right)^{1/2}$$

où C_0 est la concentration nominale, C_{eq} est la concentration d'équilibre, D^* est le coefficient de diffusion de soluté et t est le temps. En supposant un mécanisme purement lacunaire (cette hypothèse a été discutée précédemment), le coefficient de diffusion sous irradiation est donné par:

$$D^* = D^T \frac{C_V^*}{C_V}$$

Pour un même alliage, irradié à une même température, C_0 , C_{eq} , C_β , D^T et C_V^T sont des constantes. Il reste donc $R(t) \propto (C_V^* \cdot t)^{1/2}$. Or le modèle en dynamique d'amas montre que les concentrations en lacunes évoluent peu excepté en début d'irradiation. Nous pouvons donc poser C_V^* constante. Ainsi, dans le cas où les amas de solutés observés sous irradiation sont stables du point de vue de la thermodynamique, et que la précipitation est simplement accélérée, leur rayon doit être proportionnel à la racine carrée du temps. A deux instants t_1 et t_2 , les rayons des amas sont donc liés par la relation:

$$\frac{R_2}{R_1} = \left(\frac{t_2}{t_1} \right)^{1/2} \quad (1)$$

En revanche, si la précipitation hétérogène est induite, alors le nombre de solutés présents dans un amas de solutés dépend des flux de DP. En effet, le nombre de solutés apportés au sein d'un amas est proportionnel au nombre de DP absorbés par l'amas de DP correspondant. Le rayon d'un amas de soluté est proportionnel au nombre d'atomes qui le constituent à la

puissance un tiers. Ainsi, entre deux instants t_1 et t_2 , le rapport maximum entre les rayons des amas de solutés est donné par la relation:

$$\frac{R_2}{R_1} = \left(\frac{N_{DP}^2}{N_{DP}^1} \right)^{1/3} \quad (2)$$

Le modèle en dynamique d'amas permet d'accéder au nombre de DP (N_{DP}) absorbés par amas de DP durant de l'irradiation (voir figure 10). Pour des fluences comprises entre 10^{22} et 10^{24} n.m⁻², le nombre de DP absorbés par amas de DP en fonction du temps (t) peut être approximé par une loi de puissance (figure 12) du type $N_{DP} = K \times t^n$ où $n \approx 0,2$ pour les interstitiels et $n \approx 0,3$ pour les lacunes¹

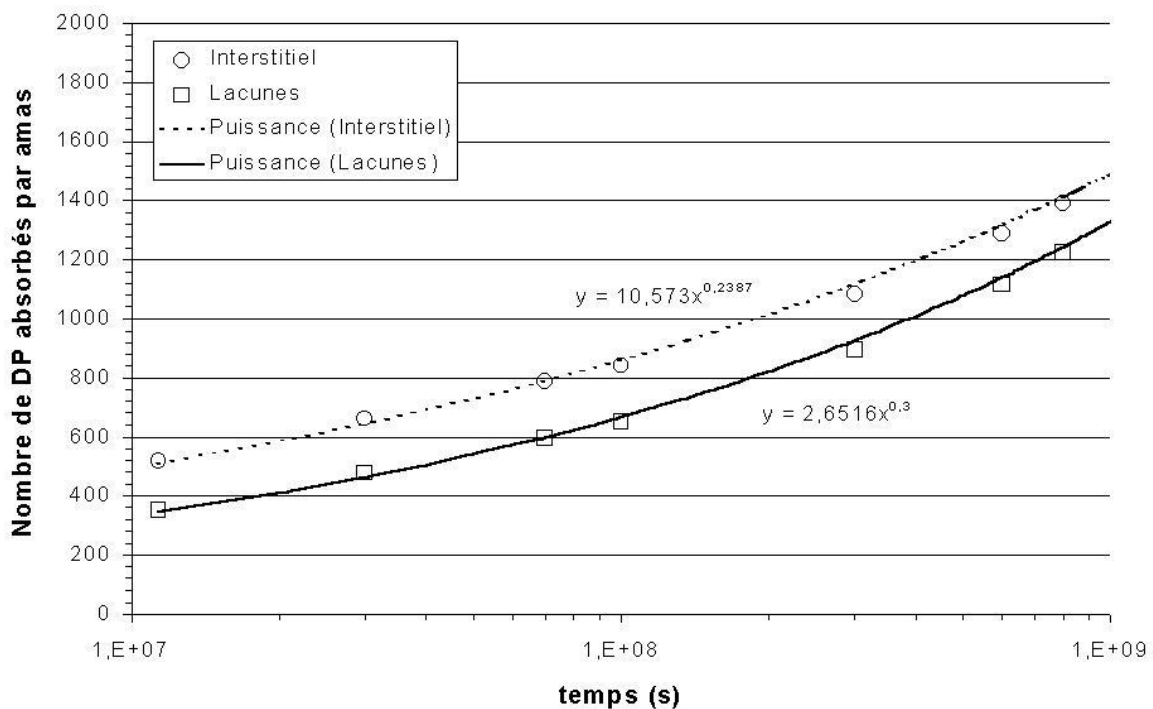


Figure 12: Nombre moyen de lacunes et d'interstitiels absorbés par amas de DP (lacunaire et interstitiels) en fonction de la durée d'irradiation.

A deux instants t_1 et t_2 , les rayons des amas sont donc liés par les relations:

$$\frac{R_2}{R_1} = \left(\frac{t_2}{t_1} \right)^{0,2/3} \quad (2) \text{ si le mécanisme est induit par les interstitiels}$$

$$\frac{R_2}{R_1} = \left(\frac{t_2}{t_1} \right)^{0,3/3} \quad (2') \text{ si le mécanisme est induit par les lacunes}$$

A partir de relations (1), (2) et (2'), nous avons estimé l'évolution du rayon des amas de solutés en fonction de la fluence. Nous avons pris comme rayon de référence (R_1) celui donné par Carter, à savoir $R_1 = 0,75$ nm pour une fluence de $1,13.10^{22}$ $n.m^{-2}$. Il s'agit en effet de la mesure de rayon à plus basse fluence parmi toutes les données disponibles. Les résultats sont reportés sur la figure 13.

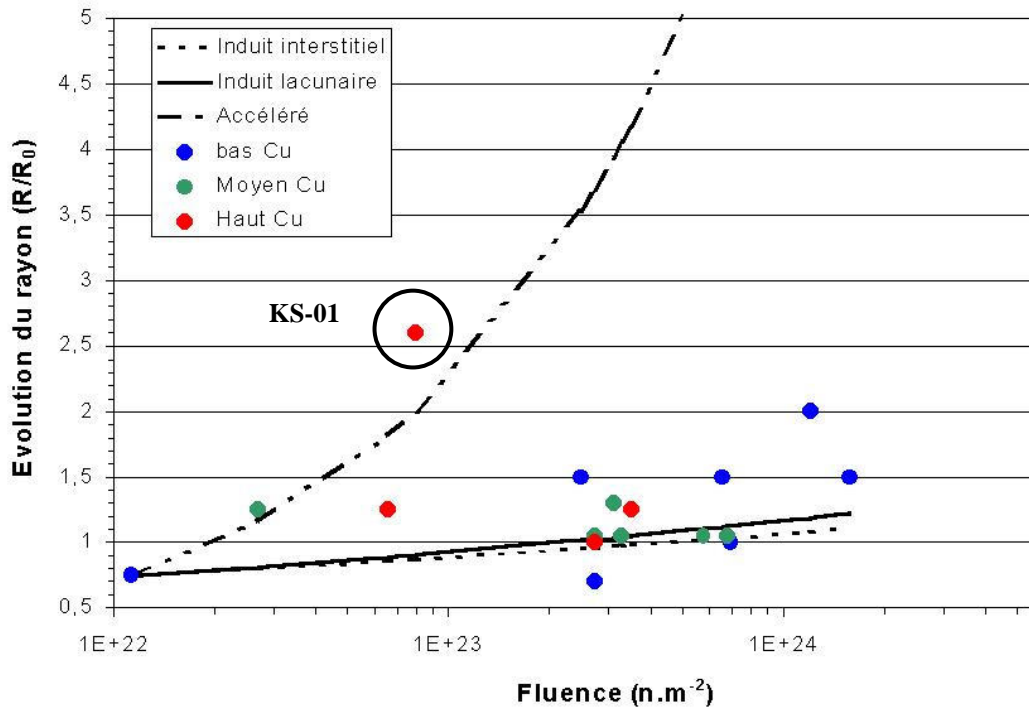


Figure 13: Rayon des amas de solutés expérimentaux et calculés en supposant un mécanisme accéléré ou induit (via les interstitiels ou via les lacunes).

Ces calculs sont seulement qualitatifs. Cependant ils rendent bien compte du fait que la taille des amas de solutés évolue peu lorsque la fluence augmente, si l'on suppose que la précipitation de ces amas est un phénomène induit.

V. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de comparer des résultats expérimentaux concernant les aciers de cuve irradiés aux neutrons, aux résultats fournis par le modèle en dynamique d'amas dans ces conditions d'irradiation. Ces deux types de résultats ont été présentés dans les parties II et III du chapitre. La comparaison entre les deux montre que l'évolution des densités numériques

¹ Les résultats présentés sur la figure 12 concernent les irradiations à bas flux. Pour les irradiations à flux élevé, les résultats sont similaires (même exposant n) mais la constante K est plus petite car pour une même fluence (en $n.m^{-2}$), la durée d'irradiation est plus courte donc les DP ont moins de temps pour atteindre les puits.

d'amas de solutés dans les alliages faiblement sursaturés en cuivre peut s'expliquer par un mécanisme de précipitation hétérogène sur les amas de DP. Ce résultat concorde avec les conclusions tirées dans les chapitres précédents. Dans les alliages à plus forte teneur en cuivre, il semble qu'une partie des amas de solutés précipite de manière homogène (notamment dans l'alliage KS-01). Ceci est également en accord avec nos observations, notamment celles obtenues sur l'alliage JRQ. Finalement la très faible évolution de la taille des amas de solutés en fonction de la fluence peut s'expliquer par le fait qu'un mécanisme induit est l'origine de la cinétique de croissance de ces amas.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 4

- [1] R.G. Carter, N. Soneda, K. Dohi, J.M. Hyde C.A. English et W.L. Server, *Journ. Nucl. Mater.*, **298**, 211-224 (2001)
- [2] F. Frisius, R. Kampmann, R. Wagner et P.A. Beaven, *Proc., Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water reactors*, Monterey (1985)
- [3] P. Pareige, Thèse de Doctorat, Université de Rouen (1994)
- [4] P. Auger, P. Pareige, S. Welzel et J.C. Van Duysen, *Journ. Nucl. Mater.*, **280**, 331-344 (2000)
- [5] P. Pareige, R.E. Stoller, K.F. Russel et M.K. Miller, *Journ. Nucl. Mater.*, **249**, 165-174 (1997)
- [6] K. Fukuya, K. Ohno, H. Nakata, S. Dumbill et J.M. Hyde, *Journ. Nucl. Mater.*, **312**, 163-173 (2003)
- [7] C.A. English, W.J. Phythian, J.T. Buswell, J.R. Hawthorn et P.H.N. Ray, *Effects of Radiations on Materials: 15th International Symposium*, ASTM STP, **1125**, R.E. Stoller, A.S. Kumar et D.S. Gelles, Eds. ASTM, Philadelphie, 93 (1992)
- [8] M.K. Miller, K.F. Russel, M.A. Sokolov et R.K. Nanstad, *Journ. Nucl. Mater.*, **320**, 177-183 (2003)
- [9] F. Hedin, M. Bauge, B. Guilleret et B. Barthelet, dans: *Proceedings of the International Nuclear Power Plant Aging Symposium*, Bethesda, Maryland, USA (1988)
- [10] M.G. Burke et M.K. Miller, *J. Phys.*, **C6**, 283 (1988)
- [11] C. Domain, communication privée
- [12] L.R. Greenwood et R.K. Smither, *SPECTER: Neutron Damage Calculations for Materials Irradiations*, ANL/FPP/TM-197, Argonne National Laboratory, Argonne, IL (1985)
- [13] J. F. Ziegler, J. P. Biersack et U. Littmark, Pergamon Press, New York (1985)
- [14] C. Domain, J. Ruste et C.S. Becquart, "Etude par simulation numérique du dommage d'irradiation. Application au fer pur et aux alliages fer-cuivre.", Rapport EDF (1998)
- [15] R.E. Stoller et L.R. Greenwood, *Journ. Nucl. Mater.*, **271&272**, 57-62 (1999)
- [16] A. Hardouin Duparc, C. Moingeon, N. Smetniansky-de-Grande et A. Barbu, *Journ. Nucl. Mater.*, **302**, 143-155 (2002)

CONCLUSION GENERALE:

La compréhension des phénomènes responsables de l'évolution de la microstructure des aciers de cuve sous irradiation est primordiale afin d'être en mesure de prédire l'évolution de leurs propriétés mécaniques et ainsi de pouvoir assurer l'intégrité des cuves pendant le fonctionnement d'une centrale. Aussi, un important effort de recherche est-il consacré à ce problème. Les travaux présentés dans ce rapport s'inscrivent dans ce contexte. Ils avaient pour objectifs de déterminer les mécanismes à l'origine de la formation des amas diffus de solutés formés sous irradiation neutronique, et d'obtenir des informations sur l'influence des différents solutés présents au sein de ces amas (Cu, Mn, Ni, Si et P). Plusieurs hypothèses ont été avancées. La possibilité que les amas de solutés se forment au sein des cascades de déplacement a été envisagée. La précipitation homogène et la précipitation hétérogène sur de petits amas de défauts ponctuels (DP) ont également été examinées. Rappelons que ces deux mécanismes peuvent être simplement accélérés par la sursaturation de DP, ou bien induits par des couplages de flux entre DP et atomes de solutés.

Afin de trancher entre les différents phénomènes possibles, différents alliages modèles de complexité croissante ont été irradiés avec des électrons qui ne créent, dans ces systèmes, que des paires de Frenkel, et avec des ions (fer ou hélium) qui engendrent des cascades de déplacement. L'évolution de la microstructure de ces alliages sous irradiation a été suivie par sonde atomique. En parallèle, un modèle en dynamique d'amas permettant d'accéder à l'évolution de la population de DP dans les différentes conditions d'irradiation, et de traiter la précipitation accélérée homogène d'un soluté, a été utilisé afin d'interpréter les résultats expérimentaux. L'ensemble de ces moyens a été décrit en détail dans le premier chapitre de ce rapport.

Afin d'identifier le mécanisme pertinent, l'effort s'est tout d'abord porté sur l'alliage modèle le plus simple: un système binaire Fe-0,09%Cu. Cet alliage a été irradié aux électrons de 3 MeV, aux ions fer de 150 keV et aux ions hélium de 1 MeV. Dans chaque cas, la température d'irradiation était proche de 300°C.

Après irradiation aux électrons, les analyses de sonde atomique tomographique (SAT) n'ont révélé aucune évolution de la microstructure. L'utilisation du modèle en dynamique d'amas

((Mean Field Vacancies and Interstitials Clustering and Precipitation) dans ce cas, a permis de préciser que les électrons engendrent une forte sursaturation de défauts ponctuels (DP) libres qui permettent la précipitation homogène accélérée de gros précipités de cuivre. Ces précipités sont cependant trop peu nombreux pour être observables en SAT. Ainsi, **dans un alliage faiblement sursaturé en cuivre, irradié à 300°C, la précipitation homogène n'engendre pas la formation d'un grand nombre de petits amas de soluté.**

Les irradiations aux ions fer de courtes durées (17 et 100 secondes), à l'issue desquelles un unique amas de cuivre a été observé par SAT, combinées au calcul du spectre de sous-cascades réalisé à l'aide du logiciel SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter), ont révélé que **si les amas riches en cuivre, ou du moins leurs germes, sont formés dans les cascades de déplacement, alors l'efficacité de ces dernières est très faible, inférieure à 1 %.**

Finalement, une densité numérique élevée d'amas riches en cuivre été observée dans tous les échantillons irradiés aux ions fer ou hélium à fluence plus élevée (irradiations pendant 840 et 2500 secondes). Compte tenu de l'efficacité des cascades déterminée précédemment, il a été montré que **les amas de cuivre ne sont pas formés au sein des cascades de déplacement.** A l'aide du modèle en dynamique d'amas, nous avons pu montrer qu'à part les cascades de déplacement, les irradiations aux ions se différencient des irradiations aux électrons par la présence d'une densité numérique très élevée (supérieure à la densité numérique d'amas de solutés) de petits amas lacunaires et interstitiels. Nous en avons déduit que **les amas de cuivre se forment par un mécanisme de précipitation hétérogène sur ces amas de DP.** Bien que les cascades de déplacement ne soient pas directement à l'origine de la formation des amas de cuivre, elles jouent un rôle indirect dans ce processus. Nous avons en effet montré que pour des taux de création de DP de l'ordre de 10^{-5} dpa.s⁻¹ (ordre de grandeurs du taux de création de DP lors de nos irradiations aux ions), les irradiations à 300°C dans un alliage binaire ne créent pas une densité numérique suffisante d'amas de DP en l'absence de cascades de déplacement, du moins jusqu'à une fluence de 1 dpa.

Après avoir établi que la précipitation du cuivre sous irradiation à 300°C s'effectue sur de petits amas de DP, nous nous sommes intéressés à des alliages plus complexes afin d'obtenir des informations sur l'influence des solutés autres que le cuivre, notamment le manganèse le nickel et le phosphore. Deux alliages (FeCuMnNiP et FeMnNiP) ont été irradiés dans des

conditions similaires à celles utilisées pour l'alliage binaire (i.e. électrons, ions fer et ions hélium).

L'étude de l'alliage FeCuMnNiP a donné des résultats semblables à ceux obtenus sur l'alliage binaire. En effet, des amas riches en cuivre ne sont détectés qu'après irradiation aux ions à fluence élevée. Ces amas sont similaires à ceux observés dans les aciers de cuve (amas CuMnNi). La comparaison des résultats expérimentaux avec les résultats du modèle en dynamique d'amas indique qu'ici encore, **seule la précipitation hétérogène sur les amas de DP permet d'expliquer la formation des amas de solutés**. Pour des conditions d'irradiation similaires, les amas observés dans l'alliage FeCuMnNiP sont plus petits et moins nombreux que dans l'alliage FeCu. Nous avons ainsi montré que **la présence des solutés autres que le cuivre (Mn, Ni et/ou P) ralentit la cinétique de précipitation de ces amas**.

Les irradiations réalisées sur l'alliage FeMnNiP avaient pour objectif de déterminer si la précipitation induite d'éléments solubles pouvait engendrer la formation d'amas de solutés en l'absence de cuivre. Bien qu'aucun amas de manganèse ou de nickel n'ait été détecté dans cet alliage après irradiation, de petites fluctuations de concentration ont été mesurées. Ces fluctuations sont un indice en faveur d'un effet des couplages de flux sur le manganèse et le nickel. Cependant elles restent trop faibles pour pouvoir affirmer sans ambiguïté que ces deux éléments se rassemblent sous irradiation, en l'absence de cuivre.

L'effet de la force motrice de germination a également été étudié. Pour cela, l'alliage FeCuMnNiP a été irradié aux électrons, à plus basse température (250°C). des irradiations aux électrons ont également été réalisées sur des alliages à plus forte teneur en cuivre (FeCuSi et acier JRQ). L'étude de ces deux derniers alliages avait également pour objectif d'obtenir des informations sur les solutés autres que le cuivre, le manganèse, le nickel et le phosphore. Il a été montré que dans ces trois matériaux, les irradiations aux électrons engendrent la formation d'un grand nombre d'amas riches en cuivre. Nous en avons déduit qu'**une faible augmentation de la force motrice permet la formation d'une densité numérique élevée d'amas riches en cuivre par précipitation accélérée homogène**. Les amas détectés lors des analyses de l'alliage FeCuSi et de l'acier JRQ ne sont pas enrichis en silicium, alors que cet élément se retrouve habituellement dans les amas diffus formés sous irradiation neutronique. Dans l'alliage FeCuMnNiP et dans l'acier JRQ, les amas observés contiennent également du nickel, du manganèse et parfois du phosphore.

Concernant cet élément, son comportement particulier à été mis en évidence dans tous les matériaux en contenant. **Le phosphore se rassemble sous la forme d'atmosphères diffuses, notamment sous irradiation électronique.** Le mécanisme à l'origine de la formation de ces atmosphères n'est pas expliqué, et pourrait faire l'objet d'études spécifiques.

Finalement, dans le dernier chapitre de ce rapport, nous avons utilisé le code MFVIC (Mean Field Vacancies and Interstitials Clustering) dans le cas d'irradiations aux neutrons et comparé les résultats théoriques avec des observations microstructurales réalisées par différents auteurs dans des aciers de cuve. Nous avons ainsi montré que la précipitation hétérogène des amas de solutés sur de petits amas de DP permettait d'expliquer l'évolution de la densité numérique des amas de solutés en fonction de la dose de neutrons reçue par les aciers faiblement sursaturés en cuivre. Nous avons également montré que l'évolution, très lente, de la taille des amas de solutés en fonction de la fluence se comprend bien dans l'hypothèse où la précipitation est induite.

Ces travaux de thèse ont ainsi apporté de nombreuses informations sur les phénomènes responsables de la formation des amas diffus de solutés sous irradiation et sur le comportement des différents solutés (Cu, Mn, Ni et P). Cependant à aucun moment il n'a été possible de déterminer clairement si la précipitation hétérogène des amas de solutés sous irradiation aux ions est simplement accélérée (précipitation de phases stables aux températures d'irradiation: Cu pur dans l'alliage binaire et CuMnNi dans l'alliage FeCuMnNiP) ou si les couplages de flux interviennent (précipitation induite). Plusieurs moyens peuvent être envisagés pour déterminer le rôle des couplages de flux.

Concernant le cuivre, la prise en compte d'amas mixtes DP-cuivre dans le code MFVIC+P permettrait de vérifier si la précipitation accélérée hétérogène du cuivre peut rendre compte, à elle seule, des microstructures observées lors de ces travaux. En ce qui concerne la précipitation induite, il serait intéressant d'utiliser un autre code déjà existant nommé MFVISC (Mean Field Vacancies, Interstitials and Solutes Clusterring). Ce code présente l'avantage de considérer la diffusion de complexes soluté-DP. D'un point de vue expérimental, il serait intéressant d'irradier l'alliage binaire avec des ions, mais à plus haute température ($T > 500^{\circ}\text{C}$), de sorte que le cuivre se trouve en sous-saturation. Seule la précipitation induite pourrait alors expliquer la présence éventuelle d'amas de cuivre.

Concernant le manganèse et le nickel, l'alliage FeMnNiP pourrait être irradié avec des ions, mais à flux et fluence plus élevés que lors de nos expériences. Il serait ainsi possible de déterminer si les fluctuations de concentration observées lors de cette étude s'amplifient, et donc de vérifier l'hypothèse de la ségrégation induite d'éléments solubles.

Finalement, comme nous l'avons déjà dit, des études spécifiques sur le phosphore permettraient d'en apprendre plus sur les mécanismes à l'origine de son comportement particulier sous irradiation.

ANNEXE 1**COMPLEMENT SUR LA MICROSCOPIE IONIQUE ET LA SONDE ATOMIQUE****I. Origine physique des contrastes observés en microscopie ionique**

Les contrastes observés lors de l'analyse d'un matériau cristallin en microscopie ionique sont de deux natures. Le contraste de pôles [1, 2] est dû à l'intersection des plans atomiques avec la surface hémisphérique de l'apex de la pointe. A l'échelle du nanomètre, l'extrémité d'une pointe peut être représentée comme un empilement de plans atomiques (figure 1). Les atomes de bord de ces plans sont les plus protubérants. Le champ électrique est donc nettement plus élevé au niveau de ces atomes qui sont, par conséquent, des sites émissifs préférentiels. Lorsque la pointe est vue de face, l'ensemble de ces sites se présente sous la forme de cercles concentriques. Les atomes de gaz image étant principalement ionisés au niveau de ces sites, chaque famille de plan atomique interceptée par la surface engendre une telle image, d'où les figures de pôles observées sur les images ioniques.

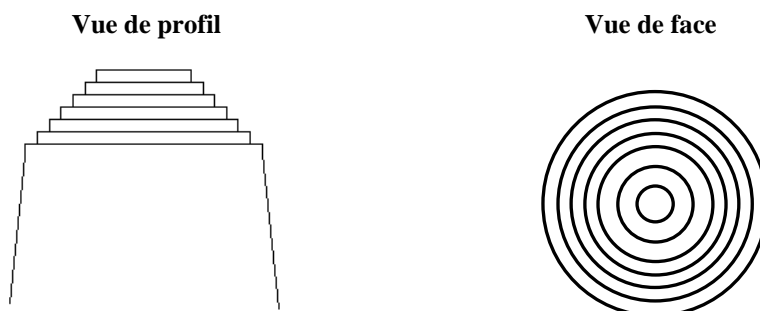


Figure 1: Représentation schématique d'une pointe. A l'échelle nanométrique, l'intersection des plans atomiques avec la surface de la pointe forme des "marches atomiques". Vu du dessus, l'empilement de marche atomique, correspondant à une famille de plans, prend la forme de cercles concentriques.

Le second type de contraste est le contraste de phase [3, 4]. Il trouve son origine dans les différences de champ d'évaporation entre deux phases présentes au sein de l'échantillon. A la surface, un précipité développe localement un rayon de courbure d'équilibre qui satisfait à l'équation: $V = E_p \beta_p R_p$ où E_p est le champ d'évaporation du précipité, β_p est le facteur de forme et R_p est le rayon de courbure du précipité. De même, le rayon de courbure de la matrice suit la relation: $V = E_m \beta_m R_m$. En supposant que les facteurs de forme de la matrice et du précipité sont approximativement les mêmes, il vient:

$$\frac{R_p}{R_m} \approx \frac{E_m}{E_p}$$

Deux cas se présentent alors (figure 2). Si le champ d'évaporation du précipité est supérieur à celui de la matrice, son rayon de courbure est inférieur à celui de la matrice. Le champ électrique est donc plus intense à la surface du précipité, d'où une ionisation du gaz image plus importante. Le précipité apparaît donc plus brillant sur l'image ionique. Si le champ d'évaporation du précipité est inférieur à celui de la matrice (c'est par exemple le cas d'une particule de cuivre dans le fer α), son rayon de courbure est plus grand. Le précipité est alors imagé par un contraste sombre.

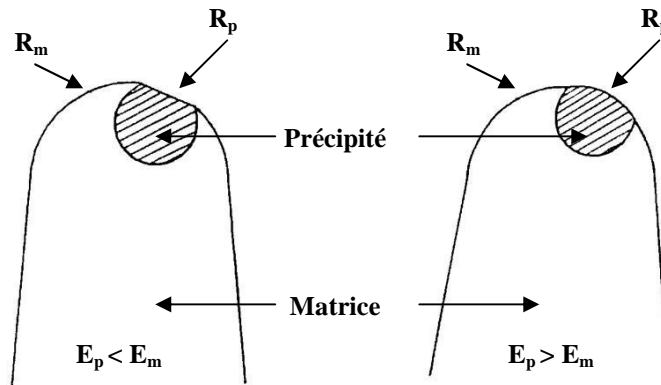


Figure 2: Modification du rayon de courbure local d'un précipité dont le champ d'évaporation diffère de celui de la matrice environnante.

II. Evaporation préférentielle, masquage et recouvrement isotopique

Le masquage isotopique, le recouvrement isotopique et l'évaporation préférentielle sont trois phénomènes pouvant fausser les mesures de composition chimique réalisées en sonde atomique. Ces phénomènes ainsi que les moyens de s'en affranchir sont ici décrits.

- Le masquage isotopique:

Lorsque deux ions de même rapport masse sur charge sont évaporés sur la même impulsion, leurs temps de vols respectifs sont très proches. Il est donc possible qu'ils atteignent le détecteur en même temps. Dans ce cas, les impacts des deux ions sur le détecteur sont comptabilisés comme un événement unique. Ce phénomène concerne essentiellement l'élément majoritaire et peut être à l'origine d'un biais dans les mesures de concentration. Les sondes atomiques compensées en énergie, du fait de leur très bonne résolution en masse sont particulièrement sensibles à ce phénomène.

Il est cependant possible d'en minimiser l'effet. Tout d'abord en utilisant un détecteur capable d'enregistrer plusieurs impacts simultanément. Ensuite, le flux d'évaporation (i.e. le nombre d'atomes moyen évaporés par impulsion) peut être maintenu suffisamment bas pour

limiter le nombre de coups multiples. Finalement, lorsque l'élément majoritaire comporte plusieurs isotopes, le nombre d'événements perdus par masquage isotopique peut être estimé à partir des isotopes minoritaires et de leurs abondances naturelles. C'est le cas du fer qui comporte quatre isotopes (tableau 1).

Isotope	⁵⁴ Fe	⁵⁶ Fe	⁵⁷ Fe	⁵⁸ Fe
Abondance naturelle (%at.)	5,8	91,8	2,1	0,3

Tableau 1: Abondance naturelle des différents isotopes du fer.

L'isotope 56 du fer est le plus affecté par le masquage isotopique. A partir des trois autres isotopes, il est possible de corriger le nombre de ⁵⁶Fe manquants pour retrouver les abondances naturelles.

- Le recouvrement isotopique:

Si deux éléments de natures chimiques différentes possèdent le même rapport masse sur charge, un unique pic leur correspond sur le spectre de masse. Le seul moyen de déterminer la contribution de chacun de ces éléments dans le pic, et donc d'obtenir des concentrations correctes, est une nouvelle fois d'utiliser leurs abondances isotopiques respectives. Dans la plupart de nos alliages, ceci se produit pour le fer 58 et le nickel 58. La proportion de nickel dans le pic correspondant est calculée à l'aide du nombre d'atomes de nickel 60, 61 et 62 (tableau 2). Il est plus difficile d'utiliser le pic du nickel 64 chargé deux fois (32 U.M.A.) car il est également formé de dioxygène résiduel.

Isotope	⁵⁸ Ni	⁶⁰ Ni	⁶¹ Ni	⁶² Ni	⁶⁴ Ni
Abondance naturelle (%at.)	68,3	26,1	1,1	3,6	0,9

Tableau 2: Abondance naturelle des différents isotopes du nickel.

- L'évaporation préférentielle:

L'évaporation préférentielle trouve son origine dans la différence de champ d'évaporation entre deux espèces chimiques distinctes. Prenons l'exemple d'un alliage binaire AB dans lequel l'espèce B a un champ d'évaporation inférieur à celui de l'espèce A. Nous savons que l'évaporation d'un atome est provoquée par une impulsion électrique (V_p) superposée au potentiel continu (V_0). Cette impulsion est égale à une fraction du potentiel continu. Si la fraction d'impulsion est trop faible, le potentiel continu doit être élevé pour que le champ d'évaporation de A soit atteint au sommet de l'impulsion. Il est alors possible que le potentiel continu soit si élevé que le champ d'évaporation de B est déjà dépassé sous l'effet de ce potentiel. Un tel cas de figure est représenté sur la figure 3 (b). Dans une telle situation, les

atomes B sont évaporés au potentiel continu et ne sont pas détectés, la mesure de leur temps de vol étant impossible. Les mesures de concentration ne sont donc pas quantitatives.

Afin de s'affranchir de cet écueil, il convient de choisir des conditions d'analyse appropriées, c'est à dire, une fraction d'impulsion suffisamment élevée et une température d'analyse suffisamment basse. En effet, la diminution de la température tend à amoindrir les différences de champ d'évaporation entre espèces chimiques. Lorsque les conditions expérimentales sont correctes, toutes les espèces chimiques sont évaporées uniquement lors de l'impulsion. Cette situation est représentée sur la figure 3 (a).

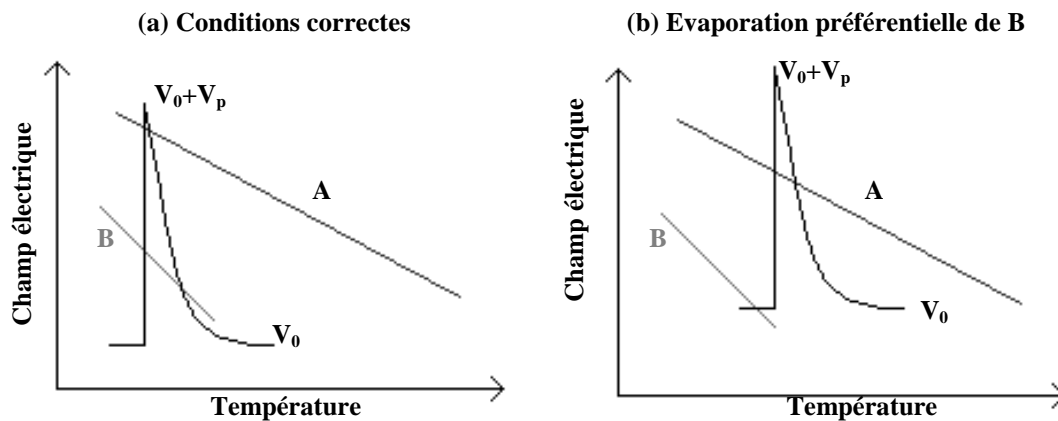


Figure 3: Influence du champ électrique à la surface de l'échantillon sur les conditions d'évaporation de deux espèces chimiques A et B. Dans le cas (a), le potentiel continu (V_0) est suffisamment faible pour que les deux espèces soient évaporées lors de l'impulsion électrique (V_p). Dans le cas (b), le champ engendré par le potentiel continu est supérieur au champ d'évaporation de B (droite grise). L'espèce B est donc évaporé sous l'effet du potentiel continu, et n'est pas détectée.

III. Reconstruction en trois dimensions du volume analysé et effet de loupe

L'utilisation d'un détecteur sensible à la position des impacts des ions permet de reconstruire le volume analysé en trois dimensions. La méthode de reconstruction utilisée [5] s'effectue en deux étapes. La première consiste à déterminer les coordonnées (x' , y') d'un atome à la surface de l'échantillon à partir des coordonnées (x , y) de l'impact sur le détecteur. La seconde est la reconstruction en profondeur à partir de l'ordre d'arrivée des atomes.

Tout d'abord, la position d'un impact est repérée par ses coordonnées sur le détecteur. La trajectoire d'un ion depuis la surface de l'échantillon jusqu'au détecteur suit une projection quasi stéréographique, de centre P, tel que $OP = m \times R$ où R est le rayon de courbure de la pointe et m est le facteur de compression (figure 4).

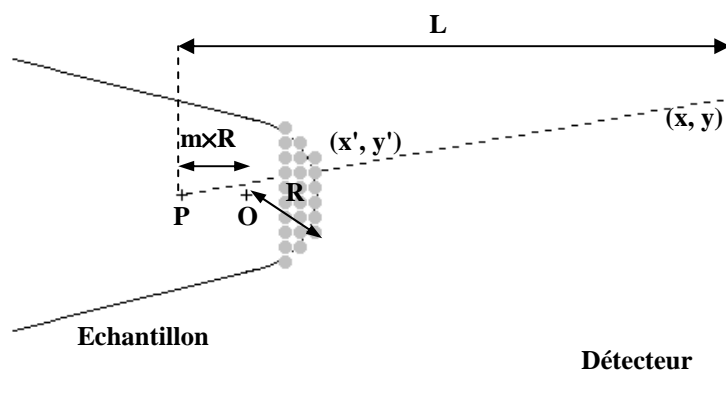


Figure 4: Schéma de principe d'une sonde atomique tridimensionnelle. L'impact des ions sur le détecteur est repéré par ses coordonnées (x, y) . La position initiale des atomes à la surface de la pointe (x', y') , est déduite par projection inverse.

Les coordonnées initiales de l'atome, à la surface de l'échantillon sont déduites par simple projection inverse:

$$x' = \frac{(m+1) \cdot R}{L} \cdot x \quad \text{et} \quad y' = \frac{(m+1) \cdot R}{L} \cdot y \quad \text{avec} \quad R = \frac{V}{E \cdot \beta} \quad (1)$$

La reconstruction en profondeur est réalisée en tenant compte du volume libéré lors de l'évaporation des atomes de la pointe. Considérons l'évaporation de N' atomes, N' étant suffisamment petit pour que le rayon de courbure reste constant. Chacun de ces atomes "emporte" son volume, V_{at} . De plus, parmi ces N' atomes évaporés, seule une partie d'entre eux, N , est détectée:

$$N = Q \cdot N' \quad \text{où } Q \text{ est le rendement de détection} \quad (2)$$

Ainsi, lorsque N atomes sont détectés, le volume analysé est égal à:

$$V = \frac{N \cdot V_{at}}{Q} \quad (3)$$

Or les atomes détectés proviennent tous de la surface analysée, S_a . Pendant l'évaporation de N' atomes, cette surface s'est déplacée d'une distance, P . Sachant que la surface analysée est égale à la surface du détecteur, S_d divisée par le carré du grandissement, G , il vient:

$$V = \frac{S_d}{G^2} \cdot P \quad (4)$$

En égalisant les équations (3) et (4), l'incrément en profondeur, ΔP , correspondant à l'évaporation d'un atome peut être évalué.

$$\Delta P = \frac{V_{at} \cdot G^2}{S_d \cdot Q} \quad \text{avec} \quad G = \frac{L}{(m+1) \cdot R} \quad \text{où} \quad R = \frac{V}{E \cdot \beta} \quad (5)$$

Ainsi, la troisième coordonnée d'espace, z , est incrémentée d'une valeur ΔP pour chaque atome détecté. En pratique, la position en z d'un atome dans le volume analysé est corrigée

par une valeur Δz qui dépend de la position (x',y') de l'atome. Le but de cette correction est de tenir compte de la courbure de la surface de la pointe (figure 5).

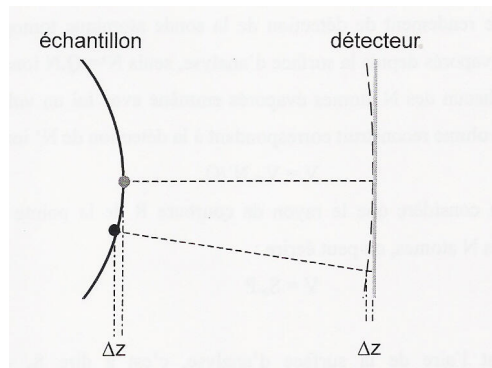


Figure 5: Décalage en profondeur, Δz , entre deux ions provenant de la même couche atomique mais issus de deux points différents de la surface de l'échantillon.

A partir des équations (1) et (5), il est donc possible de reconstruire le volume analysé en trois dimensions. Les seuls paramètres intervenant dans ces équations sont soit connus à l'avance (L, Q, S_d), soit déterminés lors de l'analyse¹ (m, E, β, V).

Cependant, les variations locales du rayon de courbure de la pointe peuvent provoquer une légère déviation de la trajectoire des ions durant les premiers instants de leur vol depuis l'échantillon jusqu'au détecteur [6]. Ces aberrations de trajectoire, inhérentes à la physique de l'évaporation par effet de champ, sont à l'origine de l'effet de loupe. Comme le montre la figure 6, dans les zones de faible rayon de courbure par rapport au rayon global de l'apex, une divergence des trajectoires est observée. Au contraire, dans les zones de rayon de courbure élevé, les ions ont tendance à converger vers un même point.

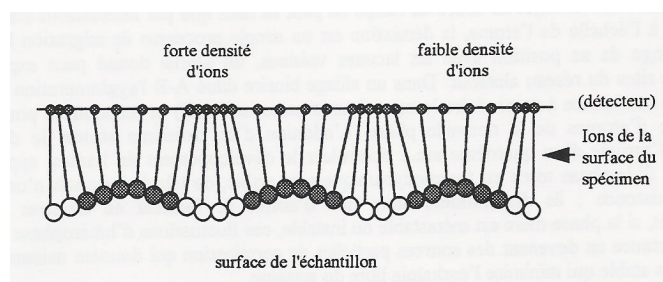


Figure 6: Modification des trajectoires ioniques due aux variations locales du rayon de courbure à la surface de l'échantillon.

¹ Les valeurs de m et de E, β peuvent être mesurées précisément en microscopie ionique ou bien lors d'une analyse plan atomique par plan atomique. En effet, les plans sont correctement reconstruits uniquement lorsque ces paramètres sont correctement ajustés. De plus, pour un matériau donné, m et E, β varient peu d'une analyse à l'autre.

Plusieurs artefacts peuvent ainsi être introduits dans les reconstructions des volumes analysés. Tout d'abord la modification des trajectoires des ions se traduit par des variations locales de densité atomique sur le détecteur. Ensuite, la morphologie des particules analysées peut être affectée. Le rayon de courbure d'une particule à bas champ d'évaporation, par exemple, est plus élevé que le rayon d'équilibre de la matrice (voir section I). Il en résulte une convergence des trajectoires ioniques, et par conséquent, une diminution des dimensions de la particule dans le plan perpendiculaire à la direction d'analyse. Enfin, lorsque les aberrations de trajectoires sont importantes, les trajectoires des ions peuvent se recouvrir. Ainsi, des atomes issus de la matrice à proximité de la particule peuvent se retrouver dans cette particule sur la reconstruction. Les recouvrements de trajectoires introduisent ainsi un biais dans la mesure de la composition chimique des petits précipités.

Dans le cadre de notre étude, deux cas où l'effet de loupe est important se présentent. Le premier est le cas d'un précipité de cuivre. En effet, nous avons vu précédemment que le champ d'évaporation du cuivre est inférieur à celui de la matrice ferritique. Le second cas, est dû à la présence de cavités au sein du matériau après irradiation. En effet, comme le montre la figure 7, d'importantes variations locales du rayon de courbure sont, à l'évidence, présentes à la surface de l'échantillon lorsqu'une cavité est interceptée.

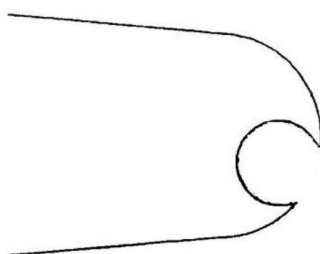


Figure 7: représentation schématique d'une cavité interceptée par la surface d'un échantillon de sonde atomique.

BIBLIOGRAPHIE DE L'ANNEXE 1

- [1] A. J. M. Moore, Journ. Phys. Chem. Sol., **23**, 907 (1962)
- [2] M. Dreschler et P. Wolf, proc. 4th Int. Conf. Electron. Microscopy, Berlin (1958)
- [3] M.K. Miller, A. Cerezo, M.G. Hetherington et G.D. W. Smith, "Atom Probe Field Ion Microscopy", Clarendon press (Oxford) (1996)
- [4] M.K. Miller, "Atom probe tomography – Analysis at the atomic level", Kluwer Academy/Plenum publishers (2000)
- [5] P. Bas-Chambreland, Thèse de doctorat, Université de Rouen (1997)
- [6] M.K. Miller and G.D.W. Smith, Atom Probe Microanalysis, MRS editions

ANNEXE 2

MODELISATION DE L'EVAPORATION D'UNE POINTE

Afin de reproduire numériquement l'évaporation par effet de champ d'un échantillon de sonde atomique, un modèle a été développé au sein du Groupe de Physique des Matériaux [1]. Ce modèle est basé sur la résolution numérique de l'équation de Laplace, à proximité d'une pointe décrite à l'échelle atomique. Il est ainsi possible de tenir compte de la rugosité de la surface à très fine échelle et de son influence sur les trajectoires des ions. Une description succincte de ce modèle est présentée dans les paragraphes suivants.

La pointe est représentée comme un empilement cubique d'atomes confinés dans une enveloppe hémisphérique. Le tronc de la pointe est représenté par un cylindre de même diamètre que l'hémisphère (au maximum 20 nm). Chaque atome est défini comme un simple cube (figure 1).

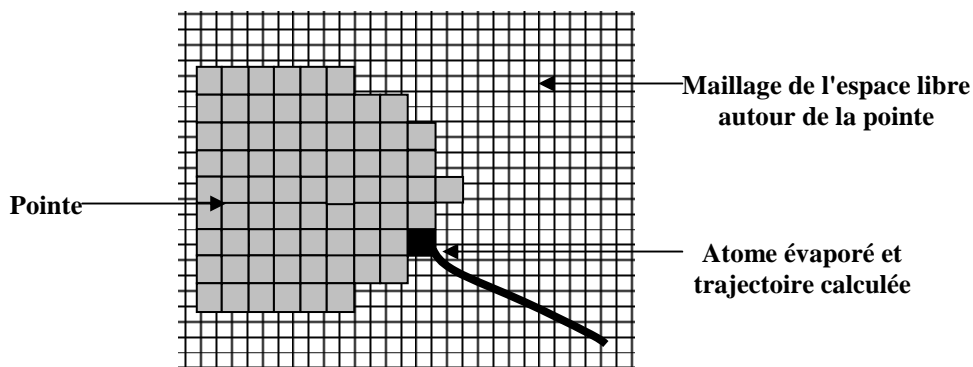


Figure 1: Schéma de principe de la méthode de simulation. La pointe est modélisée par un empilement d'atomes représentés par des cubes. L'espace environnant est découpé en un réseau de points discrets repérés par leurs coordonnées i , j et k .

Comme indiqué sur la figure 1, l'espace environnant la pointe est découpé en un réseau rigide et régulier (cubique) de points discrets repérés par leurs coordonnées i , j et k . En un nœud donné du maillage, l'équation locale de Laplace, $\Delta V = 0$, s'applique. Il est alors possible d'en déduire le potentiel électrique, $V_{i,j,k}$, en tout point. La résolution numérique se réduit à une simple moyenne locale en chaque point. Le potentiel en un point est alors déterminé par la valeur du potentiel de ses six premiers voisins.

$$V_{i,j,k} = 1/6 \cdot (V_{i+1,j,k} + V_{i-1,j,k} + V_{i,j+1,k} + V_{i,j-1,k} + V_{i,j,k+1} + V_{i,j,k-1}) \quad (1)$$

L'équation (1) est résolue en tout point de l'espace libre. Les conditions aux limites sont données par la surface de la pointe soumise à un potentiel V_0 et par l'enceinte de l'instrument portée à la masse.

Connaissant le potentiel en chaque nœud du maillage, le champ électrique est aisément déduit par la relation:

$$\mathbf{E} = -\mathbf{grad}(V) \quad (2)$$

Le calcul du champ électrique permet dans un premier temps de déterminer quel atome de la pointe sera évaporé. En effet, le premier atome à être évaporé est celui soumis au champ électrique le plus élevé. Afin de prendre en compte la présence d'un second élément, B, au sein d'une matrice A, le champ électrique au-dessus des atomes B est artificiellement multiplié par le rapport des champs d'évaporation de A et de B.

Une fois l'atome évaporé, le volume correspondant est transformé en volume libre. Le potentiel et le champ électrique dans ce volume sont alors calculés. Le champ étant ainsi connu en tout point de l'espace libre, la trajectoire de l'atome évaporé est calculée en appliquant le premier principe de la dynamique.

$$m \cdot \frac{d^2 r}{dt^2} = e \cdot E \quad (3)$$

La même procédure, c'est à dire,

- Calcul du potentiel et du champ électrique dans l'espace libre
- Choix de l'atome à évaporer
- Transformation du volume de l'atome choisi en volume libre
- Calcul additionnel du potentiel dans l'espace privé du volume de l'atome
- Calcul de la trajectoire ionique

est ensuite répétée. Il est ainsi possible d'évaporer une pointe atome par atome, couche atomique après couche atomique et de calculer la position des ions sur le détecteur. Le même processus de reconstruction que lors d'une analyse réelle est ensuite appliqué.

ANNEXE 3**ESTIMATION DU DOMMAGE PRIMAIRE SOUS IRRADIATION AUX IONS****I. La cascade de déplacements**

Lors des irradiations aux ions Fe^+ de 150 keV et He^+ de 1 MeV, l'énergie transmise à un atome cible lors d'une collision avec un ion incident peut être beaucoup plus élevée que lors des irradiations électroniques. En effet, lors d'une collision élastique entre une particule incidente, d'énergie E_i , et un atome cible, l'énergie maximale transmise, E_{max}^T , est donnée par la relation [1] :

$$E_{\text{max}}^T = 4 \cdot \frac{m_1 \cdot m_2}{(m_1 + m_2)^2} \cdot E_i$$

où m_1 et m_2 sont les masses de la particule incidente et de l'atome cible. Ainsi, alors qu'un électron de 2,5 MeV ne peut transmettre qu'environ 100 eV au maximum, à un atome de fer du réseau, un ion fer de 150 keV et un ion hélium de 1 MeV peuvent lui céder jusqu'à 150 et 250 keV, respectivement.

Lorsque l'énergie transférée par un ion au premier atome frappé (PAF) est suffisante, ce dernier devient lui-même un projectile et peut déplacer d'autres atomes de leurs sites d'origine. Selon les énergies successivement transmises, un phénomène de cascade de déplacement (figure 1) peut se produire.

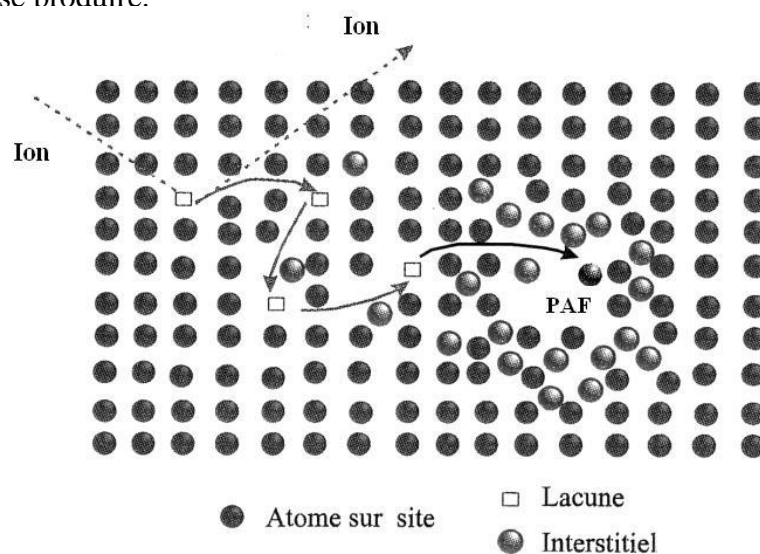


Figure 1: Représentation schématique d'une cascade de déplacement

Une cascade de déplacements comprend deux phases distinctes: la phase de collision et la phase de recombinaison [2]. L'évolution du nombre de défauts ponctuels (DP) dans la cascade durant ces deux phases est schématisée sur la figure 2.

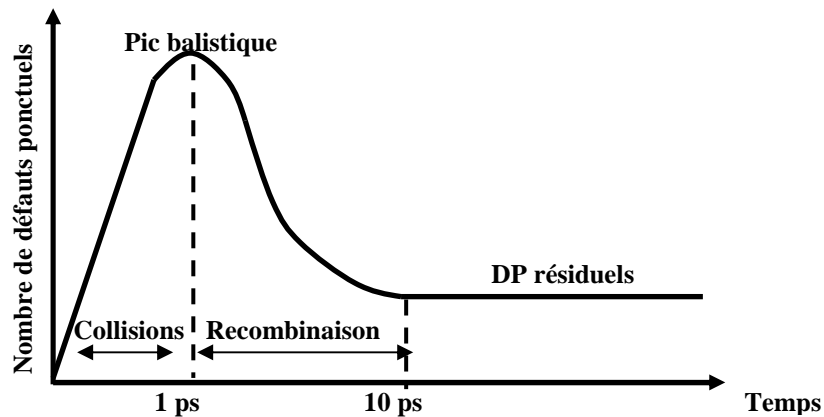


Figure 2: Evolution en fonction du temps du nombre de DP dans une cascade de déplacements.

Durant la phase de collision, dont la durée est inférieure à la picoseconde, l'énergie du PAF est distribuée par collisions atomiques, d'où la création d'un grand nombre de DP. Le nombre maximum de DP est atteint au pic balistique. S'en suit une phase de recombinaisons s'étalant sur une dizaine de picosecondes. Durant cette phase, un grand nombre de paires de Frenkel instables se recombinent, et le nombre de DP diminue. A l'issue de la cascade, subsiste un certain nombre de DP résiduels sous forme de monomères ou bien agglomérés. Dans un matériau donné, ce nombre dépend essentiellement de l'énergie du PAF et de la température.

Ainsi, pour calculer le taux de création de DP et la proportion d'entre eux créés directement sous forme d'amas (données nécessaires à l'utilisation du modèle en dynamique d'amas), deux informations sont nécessaires. D'une part, il faut connaître la distribution en énergie des cascades de déplacements, c'est à dire le nombre de cascades de déplacements d'énergie donnée produite par unité de temps dans l'échantillon irradié. D'autre part, il faut connaître la distribution de DP à l'issue d'une cascade de déplacement d'énergie donnée. Seule la dynamique moléculaire permet d'obtenir cette information. La méthode utilisée, pour calculer le taux de création de DP lors des irradiations aux ions, consiste donc à déterminer la distribution en énergie des cascades, à l'aide du logiciel SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matters) [3] puis à prendre en compte les résultats de dynamique moléculaire pour déterminer le dommage créé par chacune de ces cascades.

II. La méthode de calcul

II.1 SRIM

Le modèle sur lequel repose le logiciel SRIM est décrit dans la référence [3]. Ce modèle permet d'accéder aux positions et aux énergies transférées lors de chaque collision entre un ion incident et un atome cible (figure 3). En revanche, le calcul du nombre de DP créés lors de ces collisions repose uniquement sur des considérations énergétiques (l'énergie transférée est comparée à l'énergie de seuil de déplacement pour déterminer si un DP est créé ou non) et ne fait intervenir ni l'effet de la température, ni les recombinaisons entre lacunes et interstitiels. C'est pourquoi nous n'utilisons SRIM que pour déterminer la distribution en énergie des cascades de déplacements.

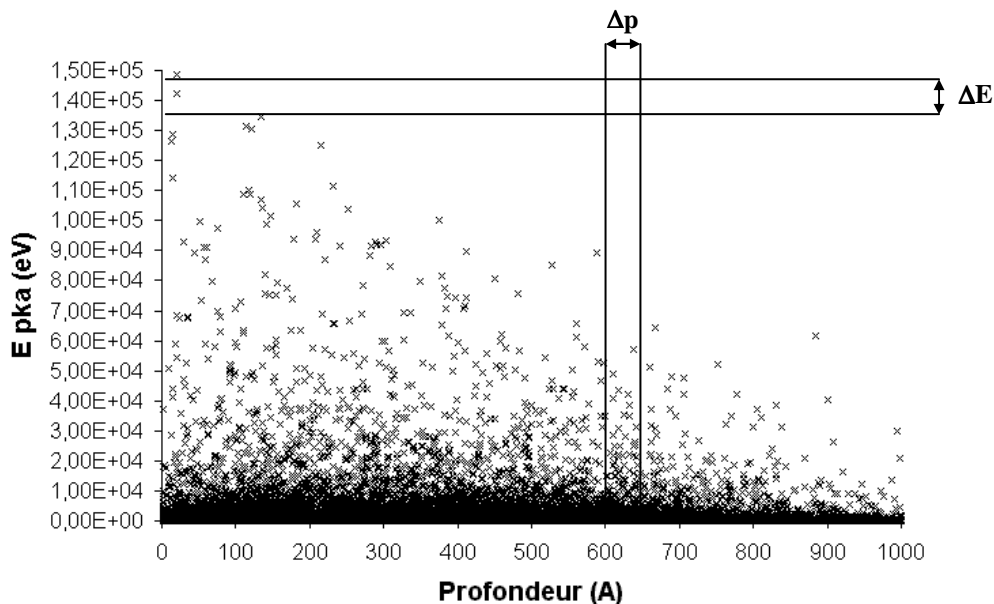


Figure 3: Energie des collisions engendrées par 500 ions fer de 150 keV en fonction de la profondeur. Ce calcul est réalisé à l'aide de SRIM.

En regroupant les différentes cascades dans des classes d'énergie et de profondeur (voir figure 3), le nombre de PAF d'énergie donnée à la profondeur p ($N_{\text{PAF}}^{E,p}$) est obtenu. Le nombre de PAF d'énergie donnée, créés par seconde à la profondeur p ($N_{\text{PAF}}^{E,p}/\text{s/at}$) est alors donné par la relation:

$$N_{\text{PAF}}^{E,p}/\text{s/at} = \frac{N_{\text{PAF}}^{E,p} \cdot \Phi}{N_{\text{ion}} \cdot N_{\text{at}} \cdot \Delta p}$$

où ϕ est le flux en ions. $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, N_{ion} est le nombre d'ions incidents utilisé dans SRIM, Δp est la largeur de l'intervalle de profondeur et N_{at} est le nombre d'atomes cibles dans un volume de $1 \text{ m}^2 \times \Delta p$. La distribution en énergie des cascades de déplacement ainsi calculée est représentée sur la figure 4.

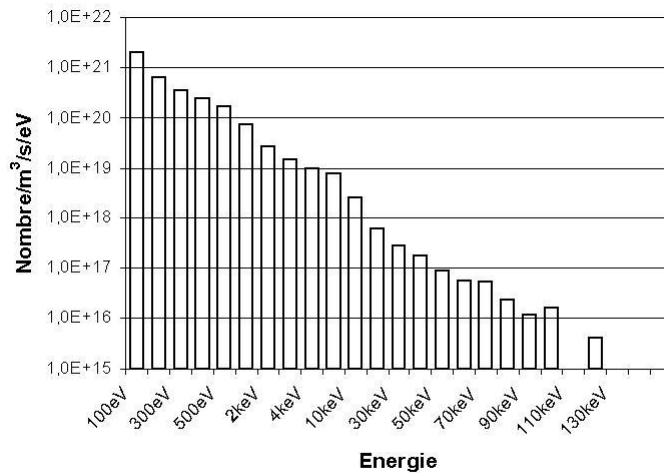


Figure 4: Distribution en énergie des cascades de déplacement dans le cas d'une irradiation aux ions fer de 150 keV.

Cette distribution comprend des cascades d'énergie supérieure à 20 keV. Or, il a été montré par dynamique moléculaire, qu'au-delà de 20 keV, il y a formation de sous-cascades, similaires à des cascades dues à un PAF d'énergie plus faible [4]. Ainsi, pour chaque PAF d'énergie supérieure à 20 keV, de nouveaux calculs sont réalisés avec SRIM. Ce PAF est alors supprimé de la distribution calculée précédemment, et est remplacé par les collisions d'énergies inférieures qu'il engendre. Cette opération est répétée jusqu'à ce qu'il ne reste plus que des sous-cascades d'énergie inférieure ou égale à 20 keV. Pour chaque intervalle de profondeur et d'énergie, nous obtenons alors le nombre de sous-cascades, créées par seconde et par atome cible. La figure 5 représente les résultats obtenus pour des ions fer de 150 keV et des ions hélium de 1 MeV, à une profondeur de 30 nanomètres.

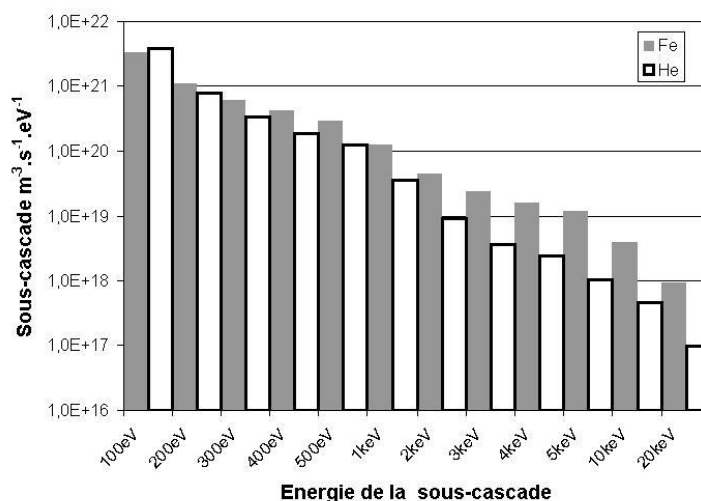


Figure 5: Distribution en énergie des sous-cascades créées dans le volume analysé en sonde atomique d'un échantillon irradié aux ions fer de 150 keV ou aux ions hélium de 1 MeV. Les irradiations aux ions hélium engendrent environ dix fois moins de sous-cascades d'énergie supérieure ou égale à 1 keV que les ions fer.

Il apparaît que ces deux types de particules engendrent des cascades de déplacement. Cependant le taux de production de cascades d'énergie élevée (≥ 10 keV) est dix fois plus important avec les ions fer.

Le calcul du taux de création de DP est alors réalisé en introduisant les résultats de dynamique moléculaire dans cette distribution.

II.2 Dynamique moléculaire

De nombreux résultats de dynamique moléculaire sont disponibles dans la littérature. Citons par exemple, les références [5-7]. Ces résultats montrent que le nombre de DP résiduels augmente avec l'énergie du PAF, suivant une loi du type $N_{DP}^{res} = A.(E_{PAF})^n$, où l'énergie du PAF est exprimée en keV et A est une constante. Au-delà de 1 keV, des amas de DP sont présents à l'issue de la cascade, les amas lacunaires étant généralement localisés au centre. Les résultats que nous avons utilisés sont ceux cités dans la référence [2]. Ils présentent l'avantage de considérer des PAF d'énergie comprise entre 100 eV et 20 keV. Ils ont été obtenus pour une irradiation dans du fer pur à 600K. Cette température est relativement proche de celles auxquelles nous avons réalisé nos irradiations. Le fait que ces résultats concernent du fer pur n'est pas problématique puisque des simulations de dynamique moléculaire ont montré la distribution des DP résiduels à l'issue d'une cascade dans du fer pur était similaire à une celle obtenue pour une cascade de même énergie dans un alliage Fe-Cu-0,2% [8].

En introduisant ces résultats de dynamique moléculaire dans les distributions de sous-cascades calculées avec SRIM, pour chaque profondeur, nous obtenons le taux de création de DP (en $dpa.s^{-1}$). La figure 6 représente le résultat obtenu pour les irradiations aux ions fer de 150 keV ($\phi = 5.10^{14} m^{-2}.s^{-1}$).

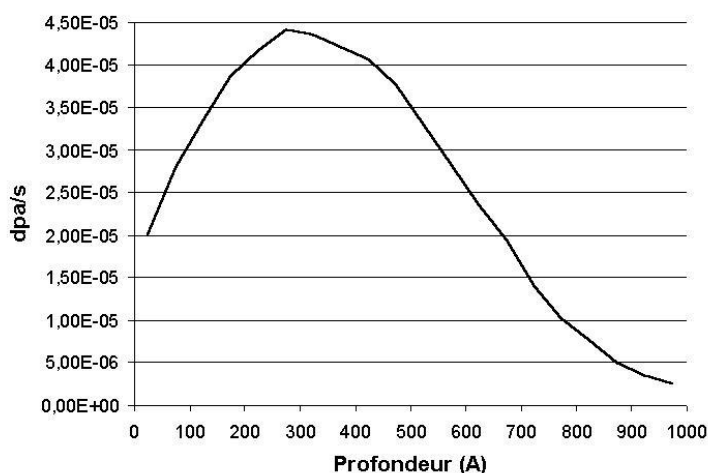


Figure 6: Taux de production de DP ($dpa.s^{-1}$) en fonction de la profondeur, calculé à partir de SRIM et des résultats de dynamique moléculaire pour une irradiation aux ions fer de 150 keV ($\phi = 5.10^{14} m^{-2}.s^{-1}$).

Il apparaît que le taux de création de défauts dans l'échantillon dépend fortement de la profondeur dans ce cas. Lorsqu'un échantillon est analysé en sonde atomique, il convient donc de connaître la distance séparant le volume analysé de la surface de la pointe. Comme le montre la figure 7, cette distance est sensiblement égale au rayon de courbure de la pointe. Ce dernier peut être déterminé durant l'analyse en sonde atomique, à partir de la relation liant le rayon de courbure (R), le champ électrique (E) et le potentiel appliqué (V). Ainsi, il est possible de connaître les conditions dans lesquelles a été irradié ce volume. Ce problème ne se pose pas avec les ions hélium qui traversent l'échantillon et créent un dommage homogène dans toute l'épaisseur.

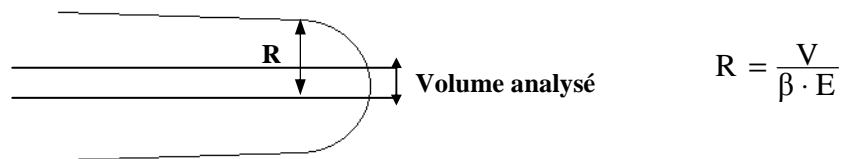


Figure 7: Représentation schématique du volume analysé dans une pointe en sonde atomique

Cette méthode de calcul permet également d'accéder à la distribution des DP (libres ou sous forme d'amas) à l'issue des cascades de déplacements. La proportion de DP se retrouvant dans des amas de différentes tailles est reportée sur la figure 8. La répartition des DP entre les différents amas dépend de la distribution des cascades de déplacements et donc de la profondeur. La figure 8 représente la distribution de DP lors d'une irradiation aux ions fer, à une profondeur de 30 nm, correspondant approximativement à la profondeur du volume analysé en sonde atomique.

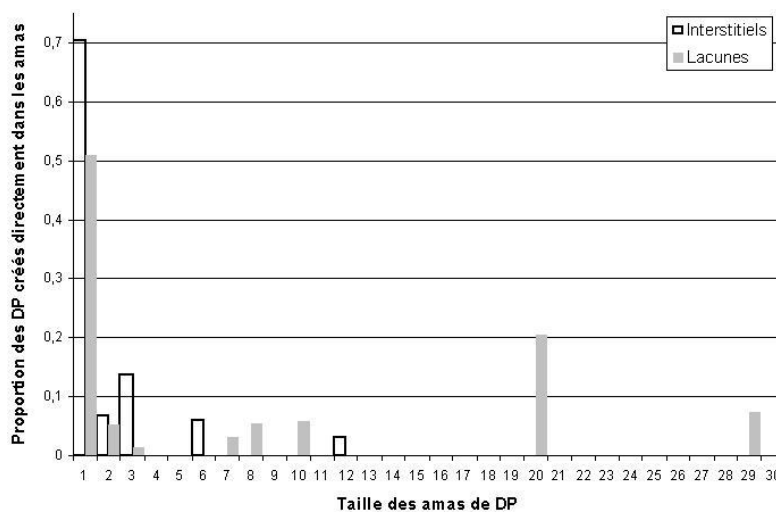


Figure 8: Proportion de DP se retrouvant directement sous forme d'amas à l'issue des cascades de déplacement lors d'une irradiation aux ions fer. Cette distribution est calculée à 30 nm de profondeur, ce qui correspond approximativement à la profondeur à laquelle se situe le volume analysé en sonde atomique.

BIBLIOGRAPHIE DE L'ANNEXE 3

- [1] E. Balanzat et S. Bouffart, Solid State Phenomena, **30&31**, 7-74 (1993)
- [2] C. Domain, J. Ruste et C.S. Becquart, "Etude par simulation numérique du dommage d'irradiation. Application au fer pur et aux alliages fer-cuivre.", Rapport EDF (1998)
- [3] J. F. Ziegler, J. P. Biersack et U. Littmark, Pergamon Press, New York (1985)
- [4] R.E. Stoller et L.R. Greenwood, Journ. Nucl. Mater. **271&272**, 57-62 (1999)
- [5] R.E. Stoller, Journ. Nucl. Mater. **233-237**, 999-1003 (1996)
- [6] D.J. Bacon, F. Gao, Yu.N. Osetsky, Journ. Nucl. Mater. **276**, 1-12 (1996)
- [7] N. Soneda et T. Diaz de la Rubia, Philos. Mag. **78 (5)**, 995 (1998)
- [8] C.S Becquart, C. Domain, J.C. Van Duysen et J.M. Raulot, Journ. Nucl. Mater., **294**, 274-287 (2001)

ANNEXE 4**DETECTION ET CARACTERISATION DES AMAS DE SOLUTES**

Lorsqu'un amas de soluté n'est constitué que de seulement quelques atomes, il n'est pas toujours évident de le visualiser sur les reconstructions tridimensionnelles des volumes analysés par sonde atomique. Il est donc possible que la présence de très petits amas "échappe" à l'expérimentateur. De plus, si l'amas est diffus, l'interface entre cet amas et la matrice n'est pas clairement définie. La position de l'interface, et par conséquent la taille et la composition chimique de l'amas, est ainsi déterminée arbitrairement. Un exemple d'une telle situation est représenté sur la figure 1a.

Un algorithme de détection d'amas, développé au sein du Groupe de Physique des Matériaux, a donc été utilisé pour traiter les données recueillies sur les différents alliages étudiés. Cet algorithme permet d'identifier les atomes appartenant à un amas de solutés (figure 1b), puis de déterminer les caractéristiques de cet amas. Ainsi la détection et la caractérisation des amas s'effectuent de manière systématique d'une analyse à l'autre.

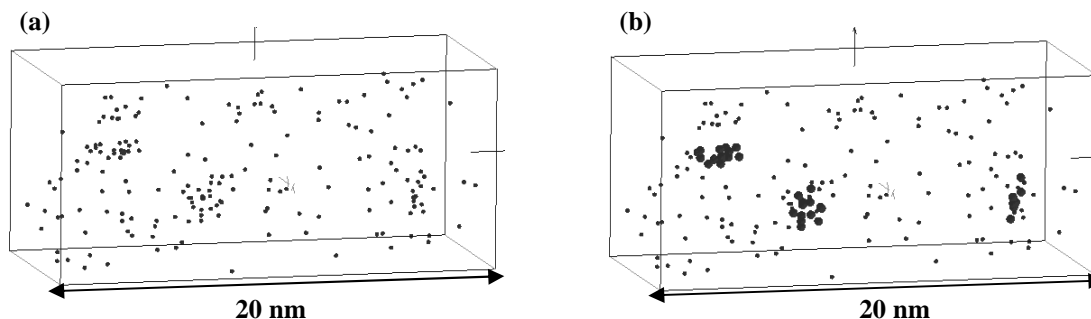


Figure 1: (a) Représentation des atomes de cuivre dans un petit volume d'alliage FeCuMnNiP irradié aux électrons de 2,5 MeV à une température de 250°C. Il semble que trois petits amas riches en cuivre soient présents. Cependant ces amas sont diffus et ne sont pas clairement délimités. (b) Représentation des atomes de cuivre dans le même volume après avoir appliqué l'algorithme de détection d'amas. Les atomes de cuivre appartenant à un amas sont représentés par des sphères noires.

La méthode de détection d'amas est schématisée sur la figure 2. En voici le principe. Considérons un alliage binaire constitué d'un soluté, B, dans un solvant, A. Afin de déterminer si un atome (A ou B) appartient à un amas riche en B, un petit volume sonde (une sphère de rayon R_0) est placé sur chacun des atomes A et B du volume reconstruit. La composition chimique est mesurée dans cette petite sphère. Si la teneur en B, notée C_B , est supérieure ou égale à un seuil fixé (C_B^0), on considère alors que l'atome sur lequel est centré le volume sonde appartient à un amas. Dans le cas contraire, l'atome sur lequel est centré le

volume sonde appartient à la matrice. L'ensemble des atomes du volume est ainsi réparti en deux catégories: atomes de la matrice ou atomes situés dans un amas. Il convient alors de déterminer si deux atomes situés dans un amas appartiennent au même amas ou bien à deux amas différents. Pour cela, lorsqu'un atome est étiqueté comme appartenant à un amas, on considère que, s'il se situe à l'intérieur de la sphère centrée sur un second atome appartenant lui aussi à un amas, alors ils font tout deux partie du même amas. Dans le cas contraire, ils appartiennent à deux amas différents.

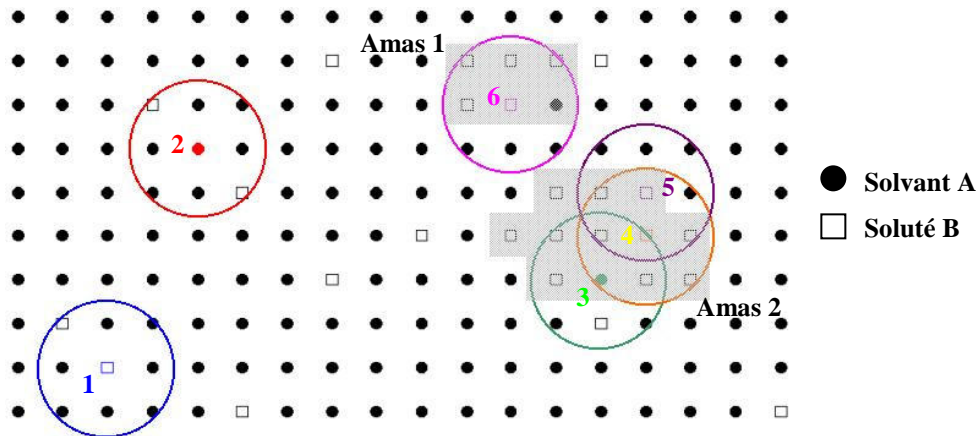


Figure 2: Schéma de principe de la détection d'amas de solutés. Le "volume" sonde est ici un cercle contenant neuf atomes. On suppose que la concentration seuil est atteinte lorsque quatre atomes de solutés (carrés) sont présents dans le cercle. Plusieurs cas de figures sont représentés afin d'expliquer le principe. Dans les cas (1) et (2), le volume sonde est centré sur atome de soluté et de solvant respectivement. La concentration à l'intérieur de chacun de ces volumes est inférieure au seuil. Ces deux atomes appartiennent donc à la matrice. Dans les cas (3), (4) et (5), le volume sonde est centré sur atome de solvant (3) ou de soluté (4 et 5). Dans les trois cas la concentration en B à l'intérieur des cercles est supérieure au seuil. Ces atomes appartiennent donc à un amas de soluté. De plus, l'atome 3 se situe à l'intérieur du cercle centré sur l'atome 4, et réciproquement. Ces deux atomes appartiennent donc au même amas. De même, les atomes 4 et 5 appartiennent également au même amas. Par conséquent, les atomes 3 et 5 se situent tout deux dans le même amas (amas 2). Ce n'est pas le cas de l'atome 6 qui appartient à un autre amas (amas 1). En effet, dans le cas (6), la concentration en soluté dans le volume sonde est égale au seuil fixé (4 atomes de solutés), mais aucun atome de l'amas dans lequel se situent les atomes 3, 4 et 5 n'est inclus dans le cercle 6.

Cette méthode permet de détecter de très petits amas de solutés présents au sein d'un échantillon. Cependant, pour détecter un amas dans sa totalité, le seuil de concentration fixé doit être inférieur à la teneur en soluté réelle de l'amas. En effet, imaginons un amas sphérique constitué à 100% de solutés. Lorsque le volume sonde est centré sur un atome de l'amas situé à proximité de l'interface, ce volume empiète sur la matrice environnante (figure 3). La composition chimique mesurée dans ce volume est donc inférieure à 100%.

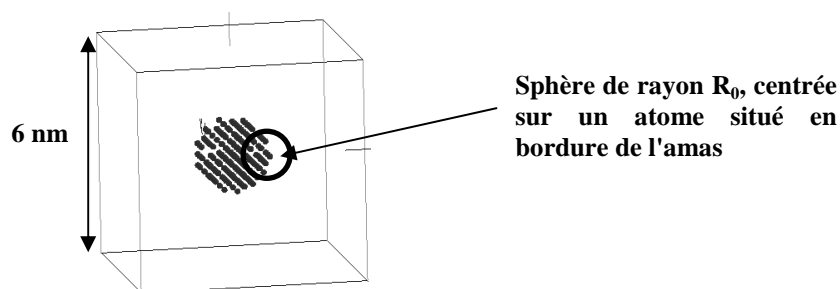


Figure 3: Amas sphérique pur en soluté (cet amas n'est pas le résultat d'une expérience, mais a été créé spécifiquement pour tester le programme de détection d'amas). Le cercle noir schématise une sphère de rayon R_0 centrée sur un atome de soluté situé à la périphérie de l'amas. Bien que cet atome appartienne à l'amas, la concentration en soluté dans la sphère est inférieure à 100%. Le seuil de concentration en soluté (C_0) doit donc être fixé à une valeur inférieure à 100% pour que l'amas soit détecté dans sa totalité.

Ainsi, pour pouvoir détecter tous les amas dans leur totalité, la valeur de C_0 doit être suffisamment faible. De ce fait des atomes de la matrice situés à proximité d'un amas sont identifiés comme appartenant à l'amas (figure 4).

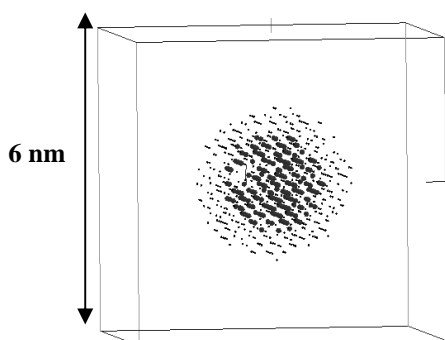


Figure 4: Atomes ayant été identifiés comme appartenant à l'amas de la figure 3 par l'algorithme de détection. Les petites sphères noires représentent les atomes de solutés. Les points représentent les atomes appartenant en réalité à la matrice (atomes de solvant).

Par conséquent, la taille des amas est surestimée et la composition chimique mesurée ne correspond pas à leur composition réelle. Un second programme doit être utilisé afin de caractériser les amas détectés.

La procédure utilisée, nommée "érosion", est la suivante. La distance entre chaque atome de l'amas détecté et chaque atome de la matrice est calculée. L'atome de l'amas le plus proche de la matrice est alors éliminé et la composition chimique de l'amas privé de cet atome est mesurée. Cette opération est répétée jusqu'à ce que tous les atomes ayant été identifiés comme appartenant à l'amas soient éliminés. Un profil de composition intégral est ainsi obtenu (figure 5).

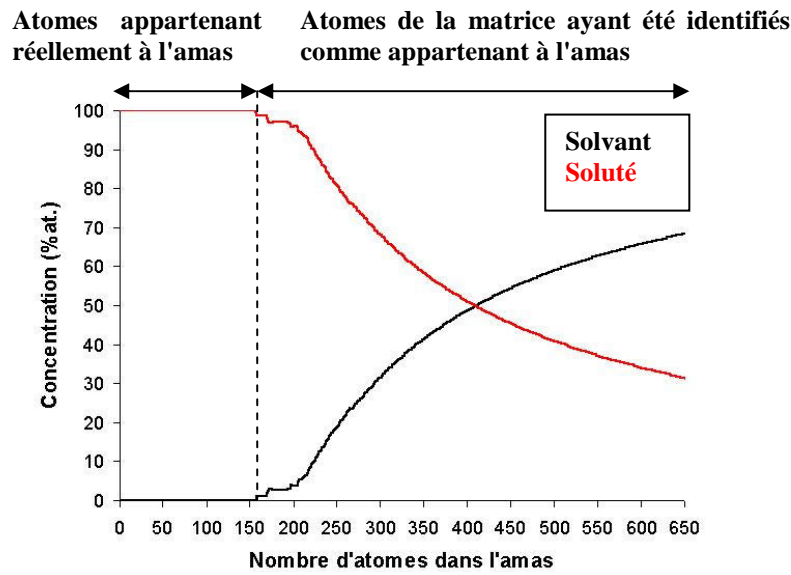


Figure 5: Profil de composition intégral obtenu à partir de l'amas représenté sur la figure 4, à l'aide de la méthode d'érosion. Une fois que tous les atomes de la matrice ont été éliminés, la composition chimique réelle de l'amas (100% de soluté) est obtenue.

A partir de ce profil, il est possible de déterminer quels sont les atomes appartenant réellement à l'amas. En effet, lorsque tous les atomes appartenant en réalité à la matrice, mais ayant été identifiés comme appartenant à l'amas, ont été éliminés, la composition chimique ne varie plus et correspond à la composition réelle de l'amas. Il est alors possible de "réétiqueter" les atomes (amas ou matrice). L'amas réel est ainsi clairement identifié (figure 6).

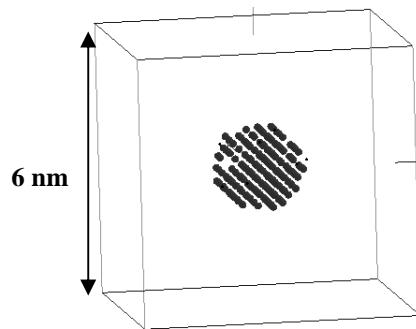


Figure 6: Atomes restant après avoir érodé l'amas détecté sur la figure 4. Les atomes appartenant en réalité à la matrice ont ainsi pu être éliminés.

Sa composition chimique ainsi que sa taille (en nanomètres ou en nombre d'atomes) peuvent être mesurées. Le rayon de l'amas (R_g) est alors assimilé au rayon de Guinier, défini par la relation suivante:

$$R_g = \sqrt{\frac{5}{3}} \cdot r_g$$

où r_g est le rayon de giration, c'est à dire la distance moyenne des atomes de l'amas par rapport au barycentre de l'amas.

RESUME

Dans les aciers des cuves des réacteurs nucléaires, l'irradiation neutronique engendre une densité numérique élevée (10^{23} à 10^{24} m⁻³) d'amas de solutés de quelques nanomètres de diamètre. Ces amas sont constitués d'un élément en sursaturation dans la matrice ferritique (Cu) ainsi que d'éléments solubles (Mn, Ni, Si, P) à la température d'irradiation ($\approx 300^\circ\text{C}$).

Les travaux décrits dans ce mémoire ont pour objectifs de déterminer le phénomène responsable de la formation de ces amas (cascades de déplacements, précipitation homogène ou hétérogène) et d'obtenir des informations sur l'effet des différents solutés.

La microstructure d'alliages modèles, après différentes expériences d'irradiation aux ions et aux électrons, est caractérisée par sonde atomique. La confrontation des résultats expérimentaux avec ceux obtenus à l'aide d'un modèle en dynamique d'amas calculant l'évolution de la population de défauts ponctuels lors des irradiations indique que la précipitation des amas de solutés est hétérogène, sur les amas de défauts ponctuels. La cinétique de précipitation est ralentie par les solutés autres que le cuivre.

Mots clés:

- Irradiation
- Alliages modèles ferritiques
- Défauts ponctuels
- Cascades de déplacements
- Précipitation homogène - hétérogène
- Précipitation accélérée - induite
- Modélisation en dynamique d'amas
- Sonde atomique

ABSTRACT

Neutron irradiation results in the formation of a high number density (10^{23} à 10^{24} m⁻³) of ultrafine (2 nm in diameter) solute clusters in reactor vessel steels. These clusters contain a supersaturated element (copper), and some others solutes (Mn, Ni, Si and P) soluble at the temperature of irradiation ($\approx 300^{\circ}\text{C}$).

The aim of the work described in this report is to understand what are the basic processes at the origin of the formation of these clusters, and to obtain information about the effect of the different solutes.

The microstructure of model alloys, after different irradiation experiments is characterised by atom probe. The comparison between experimental results and results obtained by mean field modelling (evolution of point defects under irradiation) suggests that the precipitation of the solute clusters is heterogeneous, on point defects clusters. Precipitation kinetic is slowed down by solutes other than copper.

Key words:

- Irradiation
- Model ferritic alloys
- Point defects
- Displacements cascades
- Homogeneous - Heterogeneous precipitation
- Enhanced - Induced precipitation
- Mean field modelling
- Atom probe