



**HAL**  
open science

# Quantification et correction des biais inhérents à l'analyse par sonde atomique tomographique des nano-particules d'un acier ODS : Application à l'étude de leur formation et de leur comportement sous irradiation

Constantinos Hatzoglou

## ► To cite this version:

Constantinos Hatzoglou. Quantification et correction des biais inhérents à l'analyse par sonde atomique tomographique des nano-particules d'un acier ODS : Application à l'étude de leur formation et de leur comportement sous irradiation. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de rouen, 2015. Français. NNT: . tel-02108104

**HAL Id: tel-02108104**

**<https://normandie-univ.hal.science/tel-02108104v1>**

Submitted on 24 Apr 2019

**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.

# THESE

Pour obtenir le grade de Docteur

opéré par l'Université de Rouen

Spécialité Physique – Sciences des Matériaux

**Quantification et correction des biais inhérents à l'analyse par sonde atomique tomographique des nano-particules d'un acier ODS : Application à l'étude de leur formation et de leur comportement sous irradiation**

**Présentée et soutenue publiquement par  
Constantinos HATZOGLOU**

**Thèse soutenue publiquement le 15 Juillet 2015  
devant le jury composé de**

M. Thierry GLORIAN	Professeur, INSA de Rennes	Président du jury
Mme. Brigitte DECAMPS	Directrice de Recherches, CSNSM – Orsay	Rapporteur
Mme. Isabelle MONNET	Ingénieur de Recherches, CIMAP – Caen	Rapporteur
M. François VURPILLOT	Professeur, GPM - Rouen	Membre du jury
Mme. Marion LE FLEM	Ingénieur de Recherches, CEA – Saclay	Membre du jury
Mme. Martine BLAT	Ingénieur Chercheur, EDF - Les Renardières	Membre du jury
M. Bertrand RADIGUET	Maître de conférences, GPM - Rouen	Encadrant de thèse
M. Philippe PAREIGE	Professeur, GPM - Rouen	Directeur de thèse

**Thèse dirigée par Pr. Philippe PAREIGE, co-encadrée par Dr. Bertrand RADIGUET  
Groupe de Physique des Matériaux  
UMR CNRS 6634 - Université et INSA de Rouen – Normandie Université**



## RESUME

Les aciers renforcés par dispersion d'oxydes (en anglais ODS : Oxide Dispersion Strengthened) sont des candidats prometteurs pour les futurs réacteurs nucléaires, en partie grâce à la fine dispersion de nano-particules qu'ils contiennent. Cette étude s'inscrit dans le cadre du CPR ODISSEE, dont l'objectif est de fédérer les méthodes d'investigation théoriques et expérimentales de différents laboratoires français, de l'échelle atomique jusqu'aux propriétés mécaniques, autour d'un même acier ODS afin d'optimiser sa microstructure et de comprendre ses propriétés et son comportement.

Il n'existait pas jusqu'à ce jour de consensus quant à la nature des nanoparticules du fait de leur analyse poussant les techniques de pointes à leurs limites. Le premier objectif de cette thèse était de comprendre les biais inhérents à l'analyse de ces particules par sonde atomique tomographique (SAT) afin d'en déterminer les caractéristiques. Un couplage de la SAT avec des analyses par microscopie électronique en transmission, et la simulation numérique de l'évaporation par effet de champ a été utilisé. Un modèle analytique, développé durant ces travaux, corroboré expérimentalement et par simulation, a permis de corriger les biais inhérents à l'analyse en SAT des particules d'un acier ODS. Les données corrigées indiquent que ces particules sont des oxydes d'yttrium et de titane, de forme cubique, de structure pyrochlore, dont la stœchiométrie évolue avec la taille. Elles sont entourées d'une coquille enrichie en Cr.

L'acier étudié est obtenu par co-broyage de poudres puis filage à chaud (1100°C). Le second objectif de cette thèse était d'étudier la formation des nanorenforts lors de ces étapes puis leur stabilité en température et sous irradiation. Tous les atomes d'Y, de Ti et d'O sont en solution solide à l'issue du broyage. Une fine et dense dispersion d'oxydes précipite lors de l'étape de filage. Ces oxydes sont stables lors d'un recuit de 1h à 1050°C. Les particules sont également stables sous irradiation ionique à faible dose (50dpa), à 500 et 700°C. A haute température (700°C) et à forte dose (270dpa), il est observé une dissolution des particules de moins de 2 nm. Les particules restantes sont des oxydes d'yttrium avec une coquille riche en Cr.



# REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au sein du Groupe de Physique des Matériaux (UMR CNRS 6634) de l'Université et l'INSA de Rouen, dirigé successivement par Didier Blavette puis par Philippe Pareige. Je les remercie de m'avoir permis de travailler au sein du laboratoire durant ces années.

Je tiens d'autant plus à remercier Philippe Pareige, directeur de thèse, mais aussi Bertrand Radiguet, encadrant de thèse, de m'avoir offert l'opportunité de travailler sur ce sujet passionnant. Je les remercie pour toutes les compétences scientifiques qu'ils ont su me faire partager, mais également leurs encouragements. Je les remercie également de leur disponibilité, pour répondre aux « petites » questions, aussi nombreuses qu'il y a d'artefacts dans les analyses par sonde atomique des aciers ODS. Je les remercie de leur confiance et de leur soutien tout au long de cette thèse.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail : Thierry Gloriant, Professeur à l'INSA (Rennes), qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence de ce jury ; Brigitte Decamps, directrice de recherches au CSNSM (Orsay), et Isabelle Monnet, ingénieur de recherches au CIMAP (Caen), pour avoir accepté d'en être les rapporteurs ; François Vurpillot, Professeur à l'université de Rouen, Marion Le Flem, Ingénieur de recherches au CEA (Saclay) et Martine Blat, ingénieur chercheur à EDF (Les Renardières) pour avoir accepté d'examiner ce travail et pour leur présence dans ce jury.

Je tiens à remercier tous les acteurs du CPR ODISSEE : le conseil scientifique (non familial des artefacts de sonde), les financeurs (CNRS, CEA, EDF, AREVA et MECACHROME), et tous les doctorants (Nicolas, Marie, Vincent, Laurianne, Arun, Thomas, Anne-Laure, Hubert et Caroline). Les réunions CPR furent l'occasion de discussions passionnantes mais également l'occasion de sortir le nez du guidon, de découvrir qu'il y avait un monde très vaste hors de la sonde.

Je remercie encore François Vurpillot de m'avoir initié à la simulation de l'évaporation par effet de champ, de m'avoir permis d'utiliser son modèle et de l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

## Remerciements

---

Je suis très reconnaissant envers Auriane Etienne et Cécile Genevois-Mazelier de m'avoir fait partager leur connaissance et leur expérience en microscopie électronique en transmission, ainsi que pour leur disponibilité, leur aide et leur sympathie. Merci Auriane pour toutes ces informations sur les aciers ODS.

Je voudrais également remercier tous les membres du laboratoire qui ont contribué de près ou de loin à ce travail : Emmanuel Cadel et Fabien Cuvilly (formation au MEB/FIB), Jonathan Houard et Gerald Da Costa (expérience et aide en sonde atomique tomographique), Cristelle Pareige (Expérience sur les FeCr), Agnès Dalle et Christine Vurpillot (aide et grande efficacité dans les démarches administratives), Angela Vella, Béatrice Foulon, Marie-Ange Derue et bien d'autres.

Je remercie également Xavier Sauvage, pour le café de l'ERMEN qui est l'occasion de discuter de tout, sauf de travail et de mieux connaître ses collègues.

Je tiens à remercier tous les doctorants passés ou présents qui participent à la bonne ambiance qui règne au GPM (même quand les filles du bureau chantent, en particulier Manon). Merci à tous, pour la bonne humeur, en tout temps.

Je tiens à remercier ceux qui ont suivi cette thèse de loin (en se demandant à quoi ça sert), mais ont toujours été présents : les Marchand, les Guibert et les Petit-Giuliani. Merci mon (Coin)<sup>2</sup> et Kasteel.

Je remercie également toute la famille Gilles et en particulier Maryse, Pierre et Marc pour leur encouragement et leur affection, le tout sous le soleil gardois des Mages.

Je tiens à remercier ma famille, pour son soutien permanent : mes parents, sans qui rien de tout cela n'aurait été possible et qui malgré la distance ont toujours été présents (ευχαριστώ, πάντοτε Λημνιός και Κοντοπλιανός), mon frère et toute sa famille, dont le sourire d'Apolline a accompagné mon bureau tout long de ces années.

Enfin, merci à toi Sandrine. Merci pour ta patience, ton aide, ton sourire, ta bonne humeur, ton soutien ... Merci pour tout.

« Heureux, qui comme Ulysse, a fait un beau voyage »

# TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1 : Rappels bibliographiques sur les aciers ODS .....</b>	<b>4</b>
1.1 Pourquoi des aciers ODS.....	4
1.1.1 Les systèmes nucléaires du futur.....	4
1.1.2 Sollicitations des matériaux .....	6
1.1.3 Effets sur les matériaux des sollicitations extrêmes de cœur de réacteur électronucléaire .....	8
1.1.4 Matériaux candidats .....	9
1.2 Elaboration des aciers ODS.....	12
1.2.1 Elaboration .....	12
1.2.2 Microstructure des aciers ODS .....	15
1.2.3 Paramètres d’élaboration influençant la microstructure.....	19
1.3 Caractérisation des nano-particules.....	22
1.3.1 Structure des nano-particules .....	22
1.3.2 Composition chimique des nano-particules .....	27
1.4 Stabilité des nano-particules sous irradiation.....	31
1.4.1 Stabilité des particules sous irradiation neutronique.....	32
1.4.2 Stabilité des particules sous irradiation ionique.....	34
1.5 Conclusion.....	38
<b>CHAPITRE 2 : Matériaux étudiés, techniques expérimentales et de simulation .....</b>	<b>39</b>
2.1 Matériaux .....	40
2.1.1 Elaboration des aciers ODS de l’étude .....	40
2.1.2 Recensement des échantillons de l’étude .....	42
2.2 Microscopie électronique en transmission .....	42
2.2.1 Rappel succinct des fondamentaux de la MET .....	43
2.2.2 Microscopie conventionnelle .....	43
2.2.3 Microscopie à balayage .....	44
2.2.4 Microscopie haute résolution .....	46
2.2.5 Analyses chimiques.....	48
2.3 La Sonde atomique tomographique.....	52
2.3.1 Principe de la sonde atomique tomographique.....	53
2.3.2 SAT utilisées et conditions d’analyses.....	65
2.3.3 Analyse par SAT de nano-particules.....	80
2.4 Simulation de l’évaporation par effet de champ .....	104
2.4.1 Principe de la simulation .....	104
2.4.2 Paramètres de simulation .....	107

2.5 Conclusion.....	109
<b>CHAPITRE 3 : Microstructure d'un acier ODS .....</b>	<b>111</b>
3.1 Description du matériau à l'échelle mésoscopique .....	111
3.2 Etude des particules.....	115
3.2.1 Analyse par MET .....	115
3.2.2 Analyse par SAT .....	122
3.2.3 Conclusion partielle.....	131
3.3 Artefacts de SAT lors de l'analyse des particules de l'acier ODS.....	132
3.3.1 Comportement sous champ des particules .....	132
3.3.2 Paramétrage du modèle de simulation .....	140
3.3.3 Mise en évidence du croisement des trajectoires ioniques.....	142
3.3.4 Origine de la traîne .....	145
3.4 Conclusion.....	153
<b>CHAPITRE 4 : Optimisation des mesures de compositions chimiques des différentes phases d'un acier ODS mesurées par sonde atomique tomographique.....</b>	<b>155</b>
4.1 Composition chimique mesurée par SAT .....	155
4.1.1 Composition « brute » de la matrice d'un acier ODS .....	155
4.1.2 Mesures « brutes » de la composition chimique des nano-particules .....	158
4.2 Modèle de correction des mesures de composition chimique de SAT .....	162
4.2.1 Expression analytique de la densité atomique au cœur des particules mesurée en SAT .....	162
4.2.2 Evaluation du nombre d'atomes Fe et Cr artificiellement introduits dans les particules .....	168
4.2.3 Mise en évidence d'une structure cœur/coquille des particules .....	169
4.2.4 Proportion des atomes non quantifiés .....	176
4.2.5 Conclusion partielle.....	177
4.3 Validations expérimentale et numérique de la correction des mesures de compositions chimiques obtenues par SAT.....	178
4.3.1 Analyse par SAT d'un oxyde massif connu : $Y_2Ti_2O_7$ .....	178
4.3.2 Couplage MET/SAT .....	182
4.3.3 Etude par simulation des biais sur la mesure des compositions chimiques .....	185
4.3.4 Composition chimique corrigée .....	192
4.4 Conclusion.....	192
<b>CHAPITRE 5 : De la formation des particules des aciers ODS à leur comportement sous irradiation .....</b>	<b>194</b>
5.1 Formation des nano-particules .....	194
5.1.1 Analyse des poudres brutes de broyages.....	195
5.1.2 Analyses des aciers filés.....	201

## Table des matières

---

5.1.3 Discussion des résultats .....	211
5.2 Evolution sous irradiation .....	217
5.2.1 Conditions d'irradiation .....	217
5.2.2 Influence de la température d'irradiation à dose constante (50 dpa) .....	221
5.2.3 Stabilité sous irradiation des nano-particules jusqu'à des doses de 270 dpa à 700°C.....	227
5.3 Conclusion.....	234
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>236</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>240</b>
A. Préparation des échantillons.....	240
B. Traitement des données de SAT.....	244
C. Microscopie ionique.....	253
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>256</b>



# INTRODUCTION

Un des challenges majeurs pour la réalisation des réacteurs de fission (dits de "quatrième génération") ou de fusion, qui devraient assurer à long terme la production d'énergie nucléaire, se situe au niveau des matériaux. En effet, en comparaison des générations actuelles de réacteurs nucléaires, les matériaux de structure et de cœur seront soumis à un environnement bien plus extrême en terme de température de fonctionnement et de condition d'irradiation par exemple [1]. Les matériaux retenus pour leur réalisation devront posséder les propriétés requises et les conserver tout au long de leur utilisation.

Les aciers renforcés par dispersion d'oxydes (ODS pour Oxide Dispersion Strengthened) semblent être des candidats prometteurs répondant à bon nombre de ces sollicitations. Ces matériaux allient un faible gonflement sous irradiation de la matrice ferritique [1] et une bonne résistance au fluage thermique [2], due à l'ancrage des dislocations sur une fine et dense dispersion de renforts nanométriques. Ces aciers sont obtenus par un processus complexe mettant en jeu le co-broyage de poudres métalliques et d'oxydes, suivi de traitements thermo-mécaniques permettant d'obtenir la microstructure souhaitée. L'obtention de la dispersion de particules est intimement liée aux paramètres du processus d'élaboration [3]. A ce jour, on dénombre dans la littérature plus d'une dizaine de nuances d'aciers ODS fréquemment étudiées (MA957 [4], 12YWT [5], 14YWT [6], Eurofer 97 [7], ...). Il n'existe toutefois pas de consensus sur la nature des particules d'oxydes nanométriques (structure et composition chimique), ni sur leur comportement sous irradiation. Ceci est principalement dû au fait que chaque nuance est différente et se distingue par sa composition chimique et son mode élaboration.

C'est dans ce contexte que le CPR ODISSEE (Oxide DIspersion Strengthened StEEl) a été mis en place. Ce programme de recherche regroupe 12 thèses (dans différents laboratoires nationaux) autour d'un acier ODS commun. Ce programme est financé par AREVA, le CEA,

le CNRS, EDF et Mecachrome. Ainsi, l'acier ODS est étudié tant du point de vue de sa microstructure - depuis l'échelle atomique - que de ses propriétés mécaniques. L'objectif est de corrélérer les paramètres d'élaboration, la microstructure obtenue et les propriétés en résultant, mais aussi d'appréhender le comportement de ce matériau sous irradiation ou en température.

Dans le cadre du CPR, les deux objectifs principaux de cette thèse sont les suivants :

1°/ La définition et la quantification des biais de mesures possibles liés à l'utilisation de la technique de Sonde Atomique Tomographique (SAT). En effet, cette technique est particulièrement bien adaptée à l'analyse d'objets de taille nanométrique, telles les particules d'oxydes et est couramment utilisée dans différents pays. Toutefois, ce n'est pas une technique simple et il convient d'en apprécier et quantifier les limites pour l'étude de ces matériaux et aussi de mieux comprendre les divers résultats rapportés dans la littérature.

2°/ La caractérisation par SAT de la microstructure de différents aciers ODS, dont l'acier du CPR, à différentes étapes de leur élaboration et après vieillissement en température ou sous irradiation, ceci afin de mieux comprendre les mécanismes de formation des renforts nanométriques et leur comportement sous diverses sollicitations.

Ce manuscrit s'articule en cinq chapitres. Le premier présente une synthèse bibliographique sur les aciers ODS. Une attention toute particulière est portée à la caractérisation des particules nanométriques, notamment par SAT, et aux contradictions ou divergences relevées quant à la nature de ces dernières.

Le second chapitre décrit les moyens expérimentaux et de simulation utilisés pour mener à bien ce travail. Les matériaux et les conditions dans lesquelles ils ont été élaborés sont tout d'abord présentés. Le principe, les performances et les limites des techniques expérimentales utilisées (sonde atomique, microscopie électronique en transmission) sont ensuite décrites. Enfin, le modèle d'évaporation par effet de champ utilisé pour interpréter les résultats de sonde atomique et quantifier les biais liés à cette technique est détaillé.

Les chapitres 3 et 4 sont dédiés à l'analyse détaillée des données de sonde atomique afin de déterminer les caractéristiques des nano-renforts. Les biais ou artefacts de mesure sont identifiés et quantifiés grâce à cette analyse détaillée ainsi qu'à l'utilisation de techniques complémentaires (analyses structurales et chimiques par microscopie électronique en transmission) et de la modélisation de l'évaporation par effet de champ. Le chapitre 3 se focalise sur la structure des nano-renforts et le chapitre 4 sur leur composition chimique.

Fort des conclusions de ces deux chapitres, l'étude des différents aciers ODS, à différentes étapes de leur élaboration est présentée dans la première partie du chapitre 5. Les mécanismes de formation des particules au cours de l'élaboration sont discutés à la lumière des résultats expérimentaux. La seconde partie du chapitre 5 est consacrée à l'étude du comportement d'un acier ODS sous irradiation aux ions.

Le document se termine par une synthèse des points importants de ce travail et les perspectives envisagées.

# CHAPITRE 1 : Rappels bibliographiques sur les aciers ODS

## 1.1 Pourquoi des aciers ODS

Les aciers ferritiques ou ferritiques / martensitiques renforcés par dispersion d'oxydes (ODS pour Oxide Dispersion Strengthened) sont les matériaux retenus par la communauté internationale comme étant parmi les meilleurs candidats pour certaines structures des réacteurs nucléaires de génération IV ainsi que des réacteurs de fusion. Nous verrons dans cette partie en quoi les aciers ODS répondent aux critères de fonctionnement des réacteurs du futur et quel est l'intérêt de les étudier à l'échelle nanométrique.

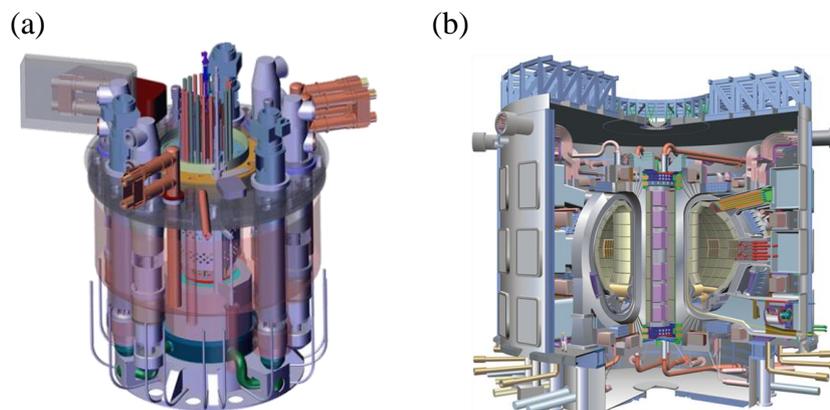
### 1.1.1 Les systèmes nucléaires du futur

L'énergie est un facteur clé du développement économique et social. D'ici 2050, la population mondiale sera probablement passée à 9 milliards d'habitants et la consommation énergétique devrait doubler, dans une hypothèse de croissance modeste de la demande [8]. Dès lors, une question majeure pour ce début du 21<sup>ème</sup> siècle est de savoir comment satisfaire cette demande sans accroître de façon massive les émissions de gaz à effet de serre responsables de changements climatiques. Les réacteurs nucléaires de génération IV et dans un avenir plus lointain ceux reposant sur la fusion nucléaire pourraient apporter une partie de cette énergie. Ces réacteurs devront répondre à de nombreux critères. Ils devront avoir un niveau de sécurité à minima similaire à la génération actuellement en cours de déploiement, présenter des garanties par rapport à la non prolifération, optimiser l'utilisation du combustible et enfin améliorer la gestion des déchets.

Dans le cas des réacteurs basés sur la fission, il existe six concepts, dits de 4<sup>ème</sup> génération, susceptibles de répondre à ces critères. La filière principalement développée en France est celle des réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-Na), grâce au retour d'expérience acquis avec les réacteurs expérimentaux PHENIX et SUPER PHENIX. Un prototype nommé ASTRID (figure 1.1.a) est actuellement à l'étude et pourrait être mis en service au cours de la prochaine décennie. Un des atouts principaux de ce réacteur est sa

capacité à la surgénération. L'utilisation de neutrons rapides peut engendrer la fission de l' $^{235}\text{U}$  (U : Uranium), comme les neutrons thermiques, mais aussi convertir l' $^{238}\text{U}$  en  $^{239}\text{Pu}$  (Pu : Plutonium) fissile. Il est donc possible d'utiliser l'U naturel et appauvri, qui est à la fois un sous-produit de l'enrichissement et un déchet des centrales nucléaires actuelles. D'après le CEA, la disponibilité mondiale en ressources fissiles primaires pourrait ainsi être multipliée par 100. L'utilisation des neutrons rapides permet de brûler une part significative des éléments radioactifs à vie longue qui compose les déchets : les actinides mineurs. Ainsi, les besoins en combustible et la quantité des déchets produits sont nettement moindres que les générateurs aujourd'hui en service.

Dans le cas des réacteurs basés sur la fusion nucléaire, la mise en pratique est beaucoup plus complexe. Il s'agit de fusionner deux noyaux légers ( $^2\text{H}$  : Deutérium et  $^3\text{H}$  : Tritium) malgré les répulsions électrostatiques. Cette réaction est rendue possible pour des températures très élevées ( $> 10^8\text{ K}$ ) pour lesquelles la matière existe sous forme de plasma. Ce type de réacteur est très prometteur compte tenu de l'abondance de ces combustibles. Le deutérium ( $^2\text{H}$ ) peut être extrait de l'eau de mer (à raison de 33g par  $\text{m}^3$ ), ce qui équivaut à 10 milliard d'années de consommation annuelle mondiale. Le tritium est fabriqué *in situ* à partir du lithium dont les ressources sont estimées à 2000 ans. La fusion n'émet pas de polluants ni de gaz à effet de serre. Son principal sous-produit est l'hélium, un gaz inerte et non toxique. Il n'existe en outre aucun risque « d'emballement » car les conditions requises pour obtenir la réaction de fusion sont extrêmement rigoureuses et toutes modifications de celles-ci entraîneraient un refroidissement quasi instantané du plasma et un arrêt de la réaction. Afin de démontrer la faisabilité du confinement du plasma, le réacteur ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor) est en construction (figure 1.1.b). Si le bilan est positif, un prototype nommé DEMO verra le jour avec pour objectif de démontrer la faisabilité d'une production énergétique rentable.

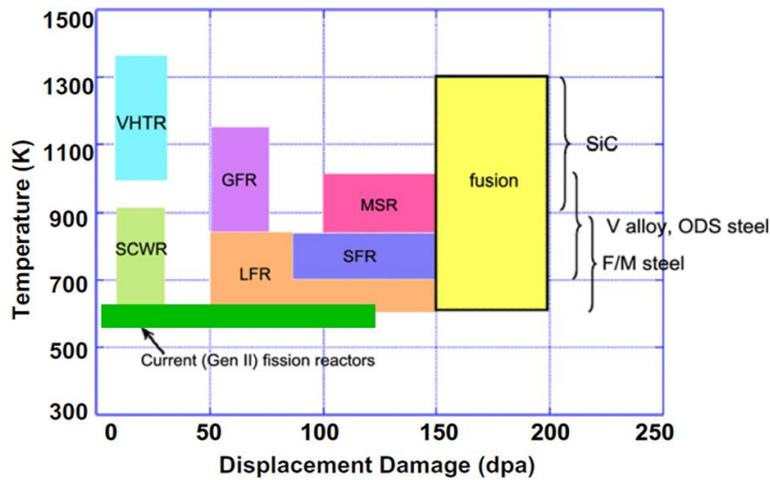


**Figure 1.1** : Concepts (a) de réacteurs à neutrons rapides ASTRID [9] et (b) réacteurs à fusion ITER [10]

Ces deux prototypes DEMO et ASTRID, ainsi que les autres réacteurs de la génération IV ont en commun de soumettre les matériaux qui les constituent à de nouveaux environnements très pénalisants pour leurs propriétés et leur intégrité. Ces contraintes sont présentées dans la partie suivante.

### 1.1.2 Sollicitations des matériaux

Les matériaux des structures de cœur des réacteurs seront soumis à des hautes températures et à des forts flux neutroniques. La figure 1.2 montre les dommages d'irradiation, quantifiés en termes de dpa<sup>1</sup> et les gammes de températures en fonctionnement des différents réacteurs.



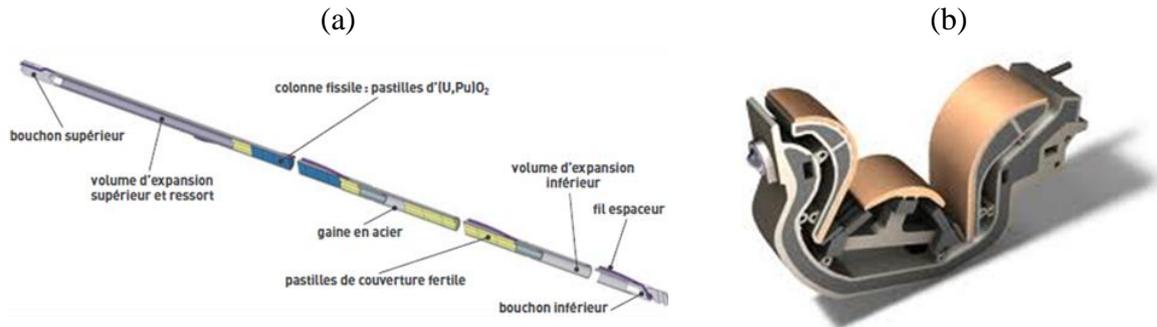
**Figure 1.2** : Température (K) et dommage d'irradiation (déplacement par atome, dpa) pour les six concepts de génération IV (VHTR : Very-High-Temperature Reactor, SCWR : Supercritical-Water-Cooled Reactor, GFR : Gas-Cooled Fast Reactor System, LFR : Lead-Cooled Fast Reactor System, MSR: Molten Salt Reactor System, SFR : Sodium-Cooled Fast Reactor System), les réacteurs de fusion et les réacteurs actuels (génération II) [1]

Les doses et les températures atteintes peuvent être bien supérieures dans les futures centrales nucléaires en comparaison des centrales actuelles (environ un facteur 2 en termes de dpa et de température). Il apparaît évident que de nouveaux matériaux devront être choisis ou inventés pour supporter ces environnements.

Les aciers ODS sont envisagés comme matériaux pour le gainage du combustible des réacteurs de 4<sup>ème</sup> génération de type RNR-Na (SFR en anglais). Cette pièce, se situant au plus près du combustible, se présente sous la forme d'un tube de diamètre extérieur compris entre

<sup>1</sup> La notion de dpa (déplacement par atome) permet de quantifier les effets des collisions élastiques en comptabilisant le nombre de fois où un atome a été éjecté de son site sous l'effet des collisions dues à l'irradiation.

10 et 11 mm avec une épaisseur de 0,5 mm et une longueur proche de 120 cm (Figure 1.3.a). Ces aciers sont également envisagés comme matériaux pour la première paroi et le divertor des réacteurs de fusion. Le divertor est une pièce clé des futurs réacteurs à fusion (Figure 1.3.b). C'est un élément de 648 tonnes situé dans la partie basse de la chambre et dont le rôle est de recueillir les "cendres" du plasma, notamment les noyaux d'hélium une fois qu'ils ont cédé leur énergie.



**Figure 1.3** : Exemple d'utilisation des aciers ODS: (a) Gainage du combustible des réacteur de type RNR-Na [11] et (b) divertor des réacteurs de fusion

Dans le cas du réacteur ASTRID (de type RNR-Na), il est envisagé des températures en fonctionnement normale comprises entre 400 et 620°C et pouvant atteindre 800 à 900°C en situations incidentelles, ainsi qu'une dose d'irradiation jusqu'à 150 dpa pour les gaines de combustibles. A plus long terme, l'objectif est d'augmenter la température du liquide de refroidissement (de 50 à 100°C) et les taux de combustion, ce qui impliquerait pour les gaines une température de fonctionnement de 750 à 800°C et un niveau d'irradiation jusqu'à 200 dpa. Ces derniers éléments sont ceux soumis aux sollicitations les plus sévères en raison de leur proximité avec le combustible. Le confinement des produits de fission à l'état gazeux engendrera une contrainte de l'ordre de 100 MPa (en fin de vie) sur le gainage. La gaine de combustible sera également soumise à un environnement corrosif induit par la présence de sodium liquide. Ce dernier est utilisé car c'est un excellent fluide caloporteur et qu'il absorbe peu les neutrons. Les matériaux seront également soumis à un environnement corrosif du fait du combustible : Réaction Oxyde Gaine (ROG).

Dans le cadre de DEMO, la première paroi subira une irradiation à forte dose (150 – 200 dpa) associée à une forte production d'He (~ 12 appm/dpa) et d'H (~ 45 appm/dpa) issus des réactions de transmutations créées par les neutrons de 14 MeV du spectre de fusion de <sup>2</sup>H et <sup>3</sup>H. L'énergie des neutrons de fusion est bien supérieure aux neutrons rapides (1 à 2 MeV)

classiquement rencontrés aujourd'hui. Les températures de service sont de l'ordre de 700°C en conditions normales.

L'un des enjeux technologiques est donc de développer des matériaux pouvant résister aux sollicitations extrêmes de ces futurs réacteurs. Pour comprendre les choix aujourd'hui proposés, revenons au préalable sur les effets de telles sollicitations sur les matériaux.

### **1.1.3 Effets sur les matériaux des sollicitations extrêmes de cœur de réacteur électronucléaire**

Ces sollicitations (irradiation, température et milieu corrosif) vont induire au cours du temps des modifications de la microstructure et des propriétés des matériaux. Une connaissance approfondie de ces modifications et des mécanismes qui les sous-tendent permet de déterminer les caractéristiques des matériaux les plus à même de répondre au cahier des charges fixé. Cette partie abordera donc de façon synthétique les effets induits par ces sollicitations. Dans la partie suivante (1.1.4), les matériaux envisagés pour ces applications seront présentés.

Les matériaux de structures considérés pour les structures proches du cœur d'un réacteur nucléaire sont irradiés par un flux de neutrons issus des réactions de fission ou de fusion. De nombreux ouvrages décrivent ce phénomène d'irradiation et ses conséquences (par exemple [12–15]). L'interaction des neutrons avec la matière peut induire une réaction de transmutation ayant pour conséquence la formation d'une nouvelle espèce qui peut être un radio-isotope actif mais également produire une réaction de type  $(n,\alpha)$ . Dans ce cas, le noyau peut absorber un neutron pour former un nouveau noyau qui se désexcitera en émettant une particule alpha. Il y a alors formation d'hélium (He), qui peut ultérieurement favoriser la formation de bulles par accumulation et ainsi induire un gonflement macroscopique du matériau. A ces réactions s'ajoute le fait que les neutrons peuvent transférer une partie de leur énergie cinétique aux atomes du matériau exposé, ce qui induit, selon la quantité d'énergie transmise, la création d'une paire de Frenkel (paire lacune - interstitiel) ou bien une cascade de déplacements. Il y a alors une augmentation de la concentration en défauts ponctuels dans le matériau. Cela peut engendrer un phénomène de diffusion accélérée amenant le système vers un état d'équilibre (précipitation ou dissolution de phases prévues par la thermodynamique) rarement rencontré du fait d'une cinétique trop lente à la température d'utilisation. Les flux de défauts ponctuels, par couplage avec les flux de solutés, peuvent

également induire une ségrégation ou un appauvrissement d'atomes de solutés hors équilibre. L'agglomération des défauts ponctuels, par ailleurs, engendre la formation de défauts étendus tels que des boucles de dislocations ou des cavités. L'irradiation des matériaux peut donc avoir pour conséquence le gonflement macroscopique induit par les bulles d'He ou par les cavités, un durcissement et/ou une fragilisation du fait de la formation d'amas de défauts ponctuels, de la précipitation de certaines phases ou des ségrégations/appauvrissements locaux.

Les irradiations se font également à hautes températures. Le matériau peut alors être sujet à des transformations dépendantes de son diagramme de phase (vieillessement thermique). La température influence également les phénomènes de déformation. Dans ces conditions de température élevée, le matériau peut se déformer de façon permanente pour une contrainte appliquée inférieure à la limite d'élasticité. C'est le fluage thermique. Sous flux neutronique, le phénomène de fluage peut également apparaître à des températures auxquelles le fluage thermique est conventionnellement faible. Il s'agit du fluage d'irradiation. Ce phénomène de fluage devra être pris en compte, en particulier pour les matériaux de gainage de combustible qui seront constamment soumis à une pression des gaz de fission.

Afin de limiter l'activation sous irradiation, les éléments constitutifs des matériaux doivent être choisis en fonction des produits de transmutation qu'ils pourraient engendrer et de la période radioactive de ces derniers.

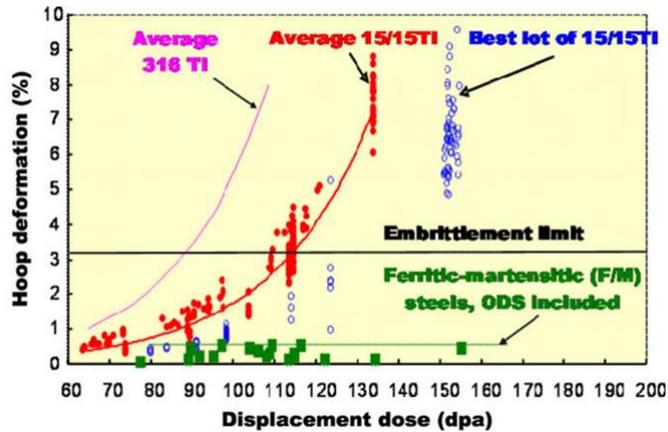
Ainsi, les matériaux candidats doivent présenter en première approche, une bonne tenue sous irradiation (pas de transformation structurale pour conserver l'intégrité des propriétés mécaniques), un faible gonflement, une faible activation, une bonne résistance au fluage (thermique et d'irradiation), des propriétés de tractions satisfaisantes à températures élevées et résister à l'environnement corrosif.

#### **1.1.4 Matériaux candidats**

Il existe plusieurs nuances de matériaux envisagées pour les différentes structures des réacteurs nucléaires du futur [1,16]. Toutefois, seuls les aciers suivants sont envisagés pour le gainage du combustible des réacteurs de type RNR-Na [16] :

- Aciers austénitiques
- Aciers ferritique/martensitiques
- Aciers ferritique/martensitiques renforcés par dispersion d'oxydes (ODS pour Oxide Dispersion Strengthened)

Les aciers austénitiques de type 316 (Fe-16 à 18Cr-10 à 12,5Ni-2 à 2,5Mo-0,08maxC en % massique) avaient initialement été utilisés pour la première génération de réacteurs à neutrons rapides à cause de leurs bonnes propriétés de fluage à haute température et de leurs résistances à la corrosion [3]. Toutefois, ces aciers sont sujets à un fort gonflement sous irradiation [17]. Ce phénomène a pu être réduit par l'addition d'éléments stabilisateurs tel que le Ti (316Ti : Fe-16 à 18Cr-10,5 à 13Ni-2 à 2,5Mo-0,1C-0,7maxTi en % massique) et en optimisant les proportions de Ni et de Cr (15/15Ti : 15Cr-15Ni-1,5Mo-0,01C-0,5Ti en % massique) (Figure 1.4) [1]. Malgré ces améliorations ces aciers présentent un fort gonflement à de hautes doses d'irradiation (figure 1.4). Les aciers austénitiques font toujours l'objet de recherches visant à optimiser leur résistance au gonflement sous irradiation (aciers AIM - Austenitic Improved Materials – par exemple).

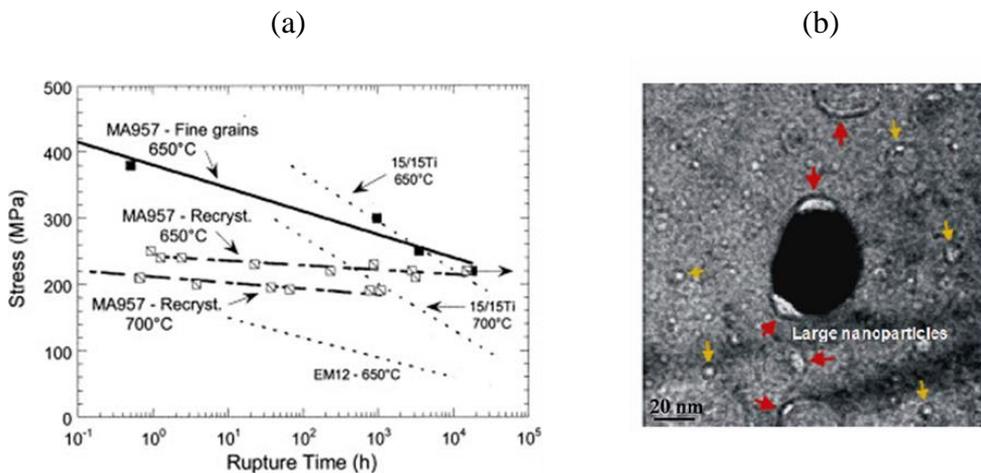


**Figure 1.4:** Gonflement (%) d'aciers austénitiques (316Ti et 15/15Ti) et ferritiques/martensitiques dont les aciers ODS en fonction de la dose d'irradiation [1].

Les aciers ferritiques/martensitiques (F/M) présentent au contraire un faible gonflement sous irradiation pour des doses inférieures à 160 dpa (Figure 1.4). Toutefois, la résistance de ces aciers F/M (par exemple EM12 : Fe-9Cr-2Mo-1Nb-1V %massique) au fluage aux températures de fonction du RNR-Na (400-600°C) est moins bonne que celle des aciers austénitiques, comme indiqué sur la figure 1.5.a [2].

C'est dans ce contexte (applications hautes températures), qu'ont été développés les premiers alliages ODS dans les années 1970 par J. Benjamin [18] à partir d'un broyage à haute énergie. Il s'agit alors d'un alliage à base nickel renforcé par dispersion d'oxydes. Puis des aciers F/M renforcés par dispersion d'oxydes nommés DY (renforcé par des particules d'oxyde d'yttrium) et DT (renforcé par des particules d'oxyde de titane) ont été élaborés par le SCK-CEN en vue d'applications nucléaires. L'intérêt de ces derniers aciers est de posséder

une matrice F/M à faible activation (contrairement aux alliages à base nickel) résistante au gonflement sous irradiation (Figure 1.4) dont la résistance au fluage est améliorée par une dispersion d'oxydes nanométriques. Les aciers ODS présentent une densité numérique de particules importante, de l'ordre  $10^{23}$  à  $10^{24}$   $m^{-3}$ . Ces particules sont de tailles nanométriques et dispersées au sein d'une matrice Fe- Cr. Ces particules agissent comme des obstacles au mouvement des dislocations [19] permettant une bonne résistance au fluage à haute température. La résistance au fluage de l'acier ODS MA957 par exemple, est comparable à celle de l'acier austénitique 15/15Ti (Figure 1.5.a) [2]. Ces particules, au-delà du rôle de renforts mécaniques, vont également permettre de piéger les défauts d'irradiation tels que les atomes d'He (Figure 1.5.b) [20] ou les défauts ponctuels et ainsi permettre le maintien des propriétés recherchées dans ces conditions [21,22].



**Figure 1.5 :** (a) Résistance au fluage d'un acier austénitique (15/15Ti), ferritique/martensitique (EM12) et d'un acier ODS (MA957) [2] (b) Images MET d'un acier ODS (K3) après irradiation par des ions Fe et He montrant les bulles d'He piégées à l'interface des nano oxydes (flèches rouges). [20]

De nombreuses études sont en cours à ce jour sur les aciers ODS (environ 160 publications relatives aux aciers ODS en 2013 sur science direct) mais compte tenu des besoins pour la qualification d'un nouveau matériau de gainage, les aciers ODS ne pourront pas être industrialisés pour le démarrage du réacteur ASTRID. En effet, malgré le développement d'aciers ODS par des industriels tels que INCO Metals (MA957) et PLANSEE (PM200) dans les années 1980, leur étude approfondie n'a été rendue possible que plus tardivement, tout d'abord en raison des besoins en nouveaux matériaux pour le nucléaire (années 1990), mais aussi du fait de l'avènement de techniques de caractérisation à l'échelle atomique, telles que la sonde atomique tomographique (années 1990) et la microscopie électronique à haute résolution (début des années 2000). En conséquence, le matériau de

gainage de combustible sera, dans un premier temps, un acier austénitique 15/15Ti écroui et optimisé : l'AIM1. L'utilisation de ce matériau limitera nécessairement la dose d'irradiation tolérable compte tenu du gonflement. Après introduction dans ASTRID, une stratégie d'augmentation des performances vers une nuance AIM2 sera réalisée. Le passage à une nuance ferritique ou martensitique de type ODS se fera progressivement.

### Conclusion partielle :

Les aciers ODS ont été créés pour résister aux modifications structurales induites par les conditions de fonctionnement sévères des futurs concepts de réacteurs nucléaires. Toutefois, les propriétés prometteuses des aciers ODS sont étroitement liées à leurs microstructures et en particulier au comportement dans le temps de la dispersion des nano-particules (stabilité structurale et chimique, taille, densité numérique). La microstructure et la nanostructure doivent donc être parfaitement contrôlées afin d'obtenir et de garantir les propriétés souhaitées. Dans la prochaine partie, nous présenterons les méthodes d'élaboration permettant d'obtenir ce type de microstructure et les paramètres la contrôlant.

## **1.2 Elaboration des aciers ODS**

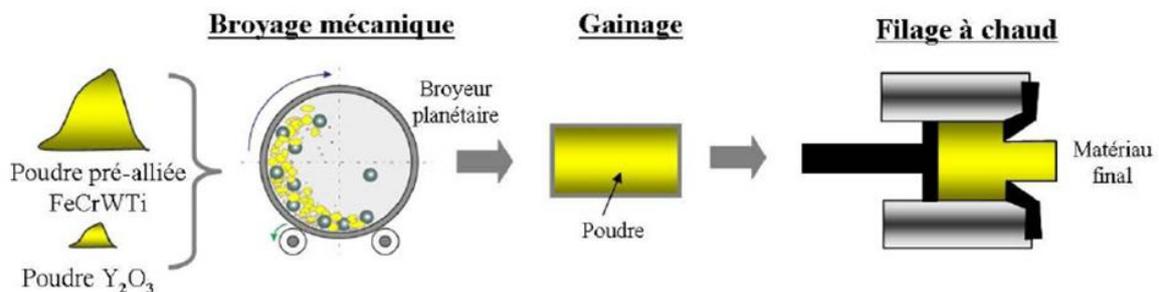
L'objectif à atteindre est l'obtention d'une matrice Fe-Cr ferritique/martensitique renforcée par une dispersion fine, dense et homogène de nano-particules stables à haute température et sous irradiation. La fabrication d'un tel matériau reste aujourd'hui un point délicat et fait encore l'objet de très nombreuses études.

### **1.2.1 Elaboration**

Afin d'obtenir ces micro et nanostructures, l'objectif est initialement de mettre en solution solide tous les atomes constitutifs de l'acier, puis d'appliquer des traitements thermiques qui vont induire une précipitation homogène des particules d'oxydes. L'oxyde d'yttrium,  $Y_2O_3$  est historiquement le premier renfort qui a été utilisé pour les aciers ODS en raison de sa forte stabilité. En effet, l'enthalpie libre de formation d' $Y_2O_3$  à  $727^\circ C$  est de  $-1,6 \times 10^6 \text{ J.mol}^{-1}$  alors que celle de l'oxyde de titane,  $TiO_2$  par exemple est à cette même température, de  $-0,7 \times 10^6 \text{ J.mol}^{-1}$  [23].

L'Y et l'O sont immiscibles dans le Fe cubique centré (les limites de solubilité sont respectivement de 0,029%at. pour l'Y [24] et de 0,06%at. pour l'O à 800°C [25]). La formation d'une solution solide semble donc improbable, compte tenu des teneurs en  $Y_2O_3$  visées (de 0,15% massique pour l'acier ODS EM10 [26] à 0,5% massique pour l'acier ODS PM2000 [27]).

Pour former des alliages à partir d'éléments immiscibles, il faut apporter une forte quantité d'énergie. Cette énergie peut être apportée par exemple au moyen d'une irradiation ou d'une déformation. On parle alors de « systèmes forcés ». Dans le cas des « systèmes forcés » par déformation, la technique qui a été le plus souvent utilisée est le broyage de poudres. Le co-broyage de poudres à haute énergie ou mécano-synthèse (MA - mechanical alloying) est le moyen le plus efficace connu actuellement pour préparer les alliages nécessaires à l'obtention des aciers contenant une fine dispersion de nano-particules. Les détails pour l'obtention de ces alliages sont donnés dans les travaux d'Ukai *et al.* [28] et de Odette *et al.* [29]. Nous rappellerons ici, figure 1.6, succinctement le protocole type de production des aciers ODS.



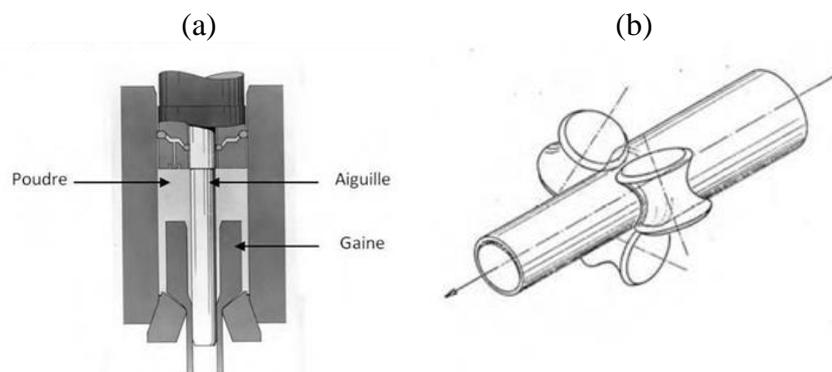
**Figure 1.6** : Schéma de principe des étapes du procédé de synthèse des aciers ODS [3]

A des poudres métalliques élémentaires ou pré-alliées, de quelques dizaines de micromètres de diamètre, est mélangée une fine poudre d'oxyde d'yttrium ( $Y_2O_3$ ) dont la taille peut varier de la dizaine de nanomètres à la dizaine de micromètres. Le volume ajouté représente environ 1% du volume total de la matière. Ces poudres sont ensuite co-broyées grâce à une succession de chocs mécaniques à l'intérieur d'une enceinte remplie de billes ou de boulets. Lors de cette étape délicate, qui conditionne largement la qualité finale du matériau, les poudres sont tour à tour écrouies, soudées, dissociées, ressoudées... Les oxydes après des broyages de plusieurs dizaines d'heures finissent par être dissous et incorporés dans la matrice métallique.

Ensuite, la consolidation est réalisée par filage à chaud (HE pour Hot Extrusion) ou par compression isostatique à chaud (HIP pour Hot Isostatic Pressure). Avant cette étape, les

poudres brutes de broyage sont mises en gaine et dégazées. Cette étape permet d'évacuer les gaz et l'humidité, afin d'éviter que ceux-ci ne se retrouvent inclus dans le matériau, pouvant engendrer une porosité et une contamination par l'oxygène ou l'azote. Cette étape est généralement réalisée en four à 400°C, pendant deux heures, avec un pompage sous vide secondaire. La consolidation est ensuite effectuée. Le filage à chaud consiste à déformer le matériau par son passage à des températures élevées (comprises entre 750 et 1200°C [30]) à travers une filière. La consolidation par compression isostatique à chaud est réalisée par l'application d'une pression et d'une température constante (850 à 1150°C [31]) à la poudre issue du broyage. D'un point de vue pratique, le filage à chaud présente l'avantage d'un coût moindre et permet la production massive de matière. Le filage, qui est le mode de consolidation utilisé pour l'obtention de gaines, permet de consolider la matière et de supprimer les porosités, mais tend à texturer le matériau suivant la direction de filage (contrairement à la consolidation par HIP) et à diminuer la taille des grains [32,33]. Cela peut induire une anisotropie des propriétés mécaniques (non désirable), qui peut être diminuée par l'application de traitements thermomécaniques post-filage [34]. La géométrie de la filière va conditionner la forme du produit obtenu et permettra ainsi l'obtention de barres ou d'ébauches tubulaires.

Même si les produits en géométrie « barre » sont majoritairement étudiés dans la littérature, la géométrie finale du matériau de gainage de combustible est un tube. Elle peut être obtenue, entre autres procédés, par filage sur aiguille (Figure 1.7.a). Les ébauches ont une paroi et un diamètre plus importants que ceux attendus (voir 1.1.2). Afin d'obtenir l'épaisseur visée, ces ébauches de tubes sont laminées sur un laminoir de tube à galets (Figure 1.7.b).



**Figure 1.7:** (a) Fabrication de tube selon le principe de filage sur aiguille et (b) schéma d'un laminoir à galets [35].

La partie suivante s'attardera à montrer l'influence de la composition chimique initiale des poudres sur la microstructure des aciers ODS. Par la suite, l'influence du processus

d'élaboration sera abordée en distinguant l'influence des conditions de broyage et celles des paramètres d'élaboration.

Le processus d'élaboration des aciers ODS est complexe. Il est envisagé que lors de la consolidation du matériau, les éléments issus des oxydes dissous peuvent re-précipiter de façon fine et homogène dans la matrice. L'expérience acquise aujourd'hui montre que selon les paramètres de consolidation, la qualité du broyage et la composition chimique initiale des poudres, une large fraction de cette précipitation sera de taille nanométrique [31].

## 1.2.2 Microstructure des aciers ODS

Les aciers ODS obtenus après consolidation ont une matrice à base de Fe avec des teneurs en Cr comprises entre 9 et 20% massique. La structure cristalline de la matrice est donc cubique centré (CC). Selon la teneur en Cr, il est possible de distinguer 2 familles d'aciers (Figure 1.8) :

- 9 – 12% de Cr : on parlera d'aciers ferritiques-martensitiques
- 12 – 20% de Cr : on parlera d'aciers ferritiques

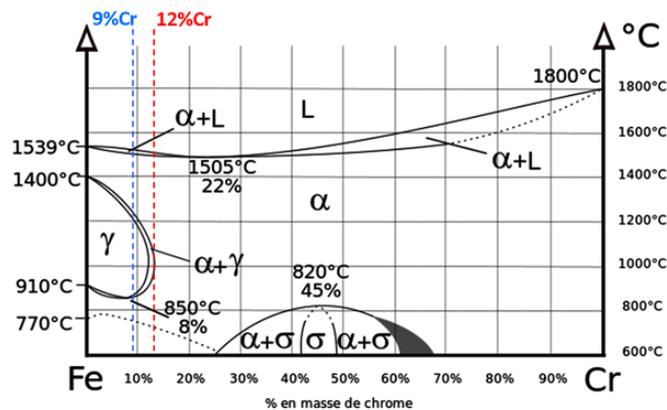


Figure 1.8: Diagramme de phase Fe-Cr [36]

Les aciers ayant une teneur en Cr entre 9 et 12% possèdent un domaine de transformation de phase ( $\alpha \rightarrow \gamma$ ) dès 850°C et au-delà. Dans cette gamme de température, les aciers sont austénitiques de structure cubique à faces centrées (CFC). La microstructure martensitique peut alors être obtenue lors d'un refroidissement rapide depuis ces températures. Cette transformation présente l'avantage de réduire de façon significative l'anisotropie des grains obtenus par filage [28]. L'anisotropie des grains, engendrant une anisotropie des propriétés mécaniques, n'est pas souhaitable. Autant cette transformation de phase est bénéfique à l'élaboration du matériau autant elle peut être problématique si

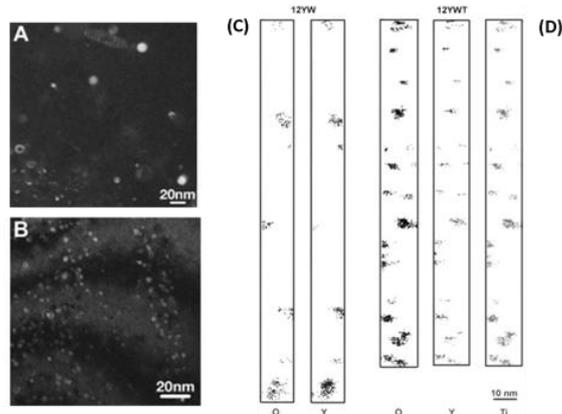
intervenant au cours d'utilisation. Cela limite donc l'utilisation de ces matériaux à des températures inférieures à 850°C. En ce qui concerne la teneur en chrome, il faut noter que ces aciers sont peu sujets à la précipitation de phases fragilisantes sous irradiation ( $\alpha \rightarrow \alpha'$ ) [37] à haute température (600°C). Cependant, leur faible teneur en Cr (<12% massique) est un point limitant. En effet, le Cr est responsable de la résistance à la corrosion. La résistance à la corrosion est due à la formation en surface d'une fine couche d'oxyde de Cr. La concentration minimale de Cr nécessaire à la formation de cette couche est de ~11% [38]. Du point de vue de la résistance à la corrosion, des aciers avec une teneur en Cr plus importante sont plus intéressants, ce qui est le cas des aciers ferritiques [39]. Par ailleurs, le procédé actuellement utilisé pour le retraitement du combustible nucléaire usagé nécessite la dissolution de l'uranium ou du plutonium par de l'acide nitrique. Il est donc important de maintenir au maximum l'intégrité de la gaine lors de cette attaque chimique, ce qui est favorisé par des concentrations en Cr élevées [40]. Toutefois dans ce cas, le matériau peut être fragilisé par la démixtion  $\alpha/\alpha'$  ou la précipitation de la phase  $\sigma$  lors du vieillissement thermique. Ces deux phases sont durcissantes et fragilisantes. Elles apparaissent pour des températures de l'ordre de 400-500°C. C'est donc une contrainte supplémentaire pour des utilisations proches de ces températures [41,42].

Les premiers aciers ferritiques/martensitiques contenaient comme élément d'addition du molybdène (Mo) afin de renforcer la matrice par un durcissement par solution solide. Toutefois, il convient de choisir des éléments à faible activation, sous irradiation neutronique. Dans ce contexte, le Mo a été remplacé par le tungstène (W). L'aluminium (Al) est également occasionnellement utilisé afin d'accroître la résistance à la corrosion. Cet élément se retrouve majoritairement sous formes de particules de taille micrométrique mais dont la présence n'est pas souhaitée [43].

L'oxyde d'Yttrium ( $Y_2O_3$ ) est ajouté pendant la phase de broyage mécanique des poudres afin d'obtenir, à l'issue de l'étape de filage, une fine dispersion de nano-particules dans le matériau [44–46]. Des études ont été réalisées afin de déterminer la quantité optimale de  $Y_2O_3$  à introduire. Ukai *et al.* [28] ont étudié l'impact de cette quantité initiale lors d'essais mécaniques. Il a été montré que la résistance à la rupture en traction et en fluage augmente avec la teneur en  $Y_2O_3$  (jusqu'à 0,56%) tandis que l'élongation totale diminue. La résistance au fluage sature à partir de 0,4% d' $Y_2O_3$ . Une étude sur l'effet de la fraction volumique d' $Y_2O_3$  sur les propriétés mécaniques à hautes températures (700-1000°C) a montré un optimum pour une fraction volumique de précipités de l'ordre de 1 à 2% [47]. Ainsi, les

compositions des aciers visent toujours l'obtention d'environ 1% de fraction volumique de précipités.

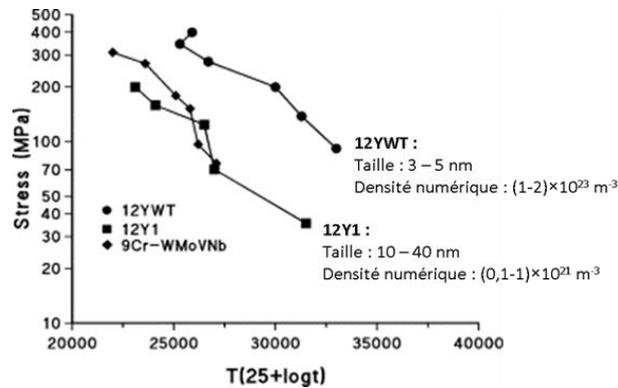
Ukai *et al.*[33] ont montré que l'ajout de titane (Ti) à l'oxyde d'yttrium  $Y_2O_3$  initial améliore fortement la résistance à la rupture en fluage à haute température grâce à une homogénéisation et à un affinement de la dispersion d'oxydes d'Y, Ti et O. En effet, comme le montrent les résultats issus d'observations en MET (Microscopie Electronique en Transmission) [48] (Figure 1.9.a et figure 1.9.b) et en SAT (Sonde Atomique Tomographique) [49] (Figure 1.9.c et figure 1.9.d) sur des échantillons avec et sans Ti, l'acier ne contenant pas de Ti présente une taille moyenne des nano-renforts plus élevée et une densité numérique plus faible que celle observée dans l'acier contenant du Ti. Les mesures effectuées à partir des résultats de SAT montrent que pour un acier contenant du Ti *i.e.* 12YWT (figure 1.9.d) la taille des particules est de 2 nm pour une densité numérique de  $1,4 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$  tandis que la taille est de 2,4 nm avec une densité numérique de  $3,9 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$  pour l'acier ne contenant pas de Ti *i.e.* 12YW (figure 1.9.c). Des conclusions similaires ont été obtenues par Ratti *et al.* [50] par DNPA (Diffusion des Neutrons aux Petits Angles). Il est fait mention dans cette étude que l'addition de Ti permet de stabiliser la croissance des particules lors de recuits thermiques.



**Figure 1.9:** Micrographie MET de l'acier ODS Eurofer 97 (a) sans Ti et (b) avec Ti [48] . Analyse de Sonde Atomique Tomographique de l'acier ODS (c) 12YW *i.e.* sans Ti et (d) 12YWT *i.e.* avec Ti [49].

Si les propriétés mécaniques prometteuses des aciers ODS sont étroitement liées à la présence des nano-particules au sein de la matrice (Fe-Cr), les caractéristiques de ces dernières sont influentes à divers titres. En effet, il a été observé que leur distribution de taille joue également un rôle. Pour une fraction volumique constante, il est préférable d'avoir des particules plus petites et plus nombreuses pour améliorer les propriétés mécaniques. La figure 1.10 montre que les propriétés en fluage sont améliorées pour un acier ODS 12YWT dont la taille des particules est comprise entre 3 et 5 nm avec une densité numérique de  $(1-2) \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$

par rapport à l'acier ODS 12Y1 dont la taille des particules est supérieure (10 – 40 nm) et la densité numérique de l'ordre de  $(0,1-1) \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$  [51].



**Figure 1.10:** Résistance au fluage en fonction du paramètre de Larson-Miller pour deux aciers ODS (12Y1 et 12YWT) et un acier martensitique (9Cr-WMoVNb) [51]

Le processus d'élaboration des aciers ODS se doit donc d'aboutir à une distribution fine de particules de faible diamètre ( $< 5 \text{ nm}$  de diamètre) et distribuée de manière homogène dans la matrice FeCr. C'est le principe du durcissement structural par une fine précipitation.

Nous avons pu voir que la composition chimique des poudres initiales a une influence sur la microstructure finale et donc sur les propriétés du matériau. Il convient donc d'avoir un cahier des charges très spécifique pour utiliser le bon matériau dans le bon domaine d'application. Cela explique les nombreuses nuances d'aciers ODS qui ont pu être élaborées dans les différents laboratoires internationaux et que l'on retrouve dans la littérature. Les principales sont résumées, pour information, dans le tableau 1.1.

**Tableau 1.1 :** Composition chimique (% massique) des principales espèces constituant les aciers ODS que l'on peut trouver dans la littérature (Le Fe est en complément)

Nuance	Cr	Ti	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W	Mo	Al
Eurofer 97 ODS [52]	9	-	0,3	1,1	-	-
MA957 [4]	14	1	0,3	-	0,3	0,1
12YWT [44]	12	0,4	0,25	3	-	-
14YWT [6]	14	0,4	0,25	3	-	-
EM10 ODS [26]	9	0,23	0,15	-	1	-
PM2000 [27]	20	0,5	0,5	-	-	5,5
K3 [53]	16	0,3	0,3	2	-	4
K1 [43]	18	0,28	0,37	0,29	-	-
MKCR [30]	18	0,3	0,3	1	-	-

Intéressons-nous maintenant aux différents paramètres d'élaboration pouvant influencer la microstructure finale du matériau de gainage.

### 1.2.3 Paramètres d'élaboration influençant la microstructure

Les principaux paramètres de broyage sont l'atmosphère, la durée, l'intensité et la température. Une brève description de l'influence de ces paramètres sera présentée.

- Intensité de broyage

M. Brocq [3] a montré qu'augmenter l'intensité de broyage, accélère la cinétique de dissolution des réactifs et de germination des particules. Elle a également observé que l'intensité de broyage n'a pas d'influence sur la taille et la fraction volumique des particules à l'état stationnaire de broyage. Toutefois, Chen *et al.* [54] ont montré qu'un rapport de 20 entre la masse des billes et la masse de poudre est recommandé pour incorporer la poudre d'oxyde d'yttrium à la matrice métallique dans un temps raisonnable (15h), tout en limitant la contamination (O, C ou N).

- Température

L'augmentation de la température de broyage accroît le taux de germination de nanoparticules d'oxydes, c'est-à-dire le nombre de particules formées par unité de temps et par unité de volume, par accélération de la dissolution des réactifs [3].

- Durée

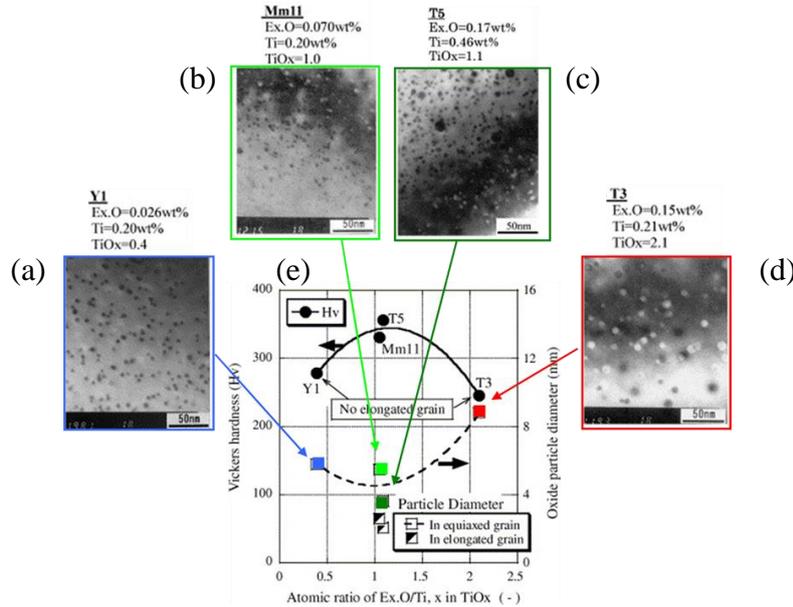
Ratti *et al.* [50] ont observé par DNPA une augmentation de la fraction volumique de particules en fonction du temps de broyage (0,3% à 1h de broyage, 0,7% à 12h et 1,8% à 48h). Dans le cas de cet acier (Fe-18Cr-1W-0,3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,8Ti en % massique), une durée de broyage trop longue (48h) induit un dépassement de la fraction volumique de particules optimale de 1% nécessaire aux bonnes propriétés mécaniques [47].

- Atmosphère

Un broyage sous air induit l'oxydation des grains de poudres. Afin de limiter la contamination des poudres durant le broyage, celui-ci est communément réalisé sous atmosphère inerte. L'argon (Ar) [32] ou l'hydrogène (H) [55] sont généralement utilisés. Par exemple, 1,9% en masse d'O peut être mesuré dans un acier ODS après broyage sous vide et 0,3 à 0,5% en masse dans le même acier élaboré sous atmosphère d'argon [3], pour une teneur nominale en oxygène de 0,05% en masse. Cette dernière étude [3] a montré que l'atmosphère de broyage n'influence pas la taille ni la morphologie des grains de poudres après 48h de broyage.

En revanche, la contamination en oxygène (O) durant le broyage influence les particules d'oxydes. Ohtsuka *et al.* [56] ont étudié un acier ODS obtenu par co-broyage de poudres de Fe, Cr, C, W, avec de l'oxyde d'yttrium Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, un intermétallique Fe<sub>2</sub>Y et un oxyde de fer Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'excès en O (Ex.O), défini comme la différence entre la concentration en oxygène

dans le matériau considéré et la concentration en oxygène dans un acier ODS de référence (Fe-9Cr-0,13C-0,2Ti-0,34Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (% massique)) est contrôlé en changeant le rapport des poudres Fe<sub>2</sub>Y et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> introduites. Ils ont ainsi fait varier l'excès en O de 0,03 à 0,17 % massique (Figure 1.1.a à figure 1.11.c) et la teneur en Ti de 0,2 à 0,46% massique (Figure 1.11.d).



**Figure 1.11** : Micrographies MET des particules de l'acier ODS Fe-9Cr-0,13C-0,2Ti-0,34Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (% massique) présentant un excès d'O de (a) 0,026%, (b) 0,07% et (c) 0,15% massique. (d) Micrographie MET des particules de l'acier ODS Fe-9Cr-0,13C-0,46Ti-0,34Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (% massique) présentant un excès d'O de 0,17% massique. (e) Dureté Vickers (Hv) et diamètre des particules (nm) en fonction du rapport de l'excès d'O (Ex. O) sur la teneur en Ti.

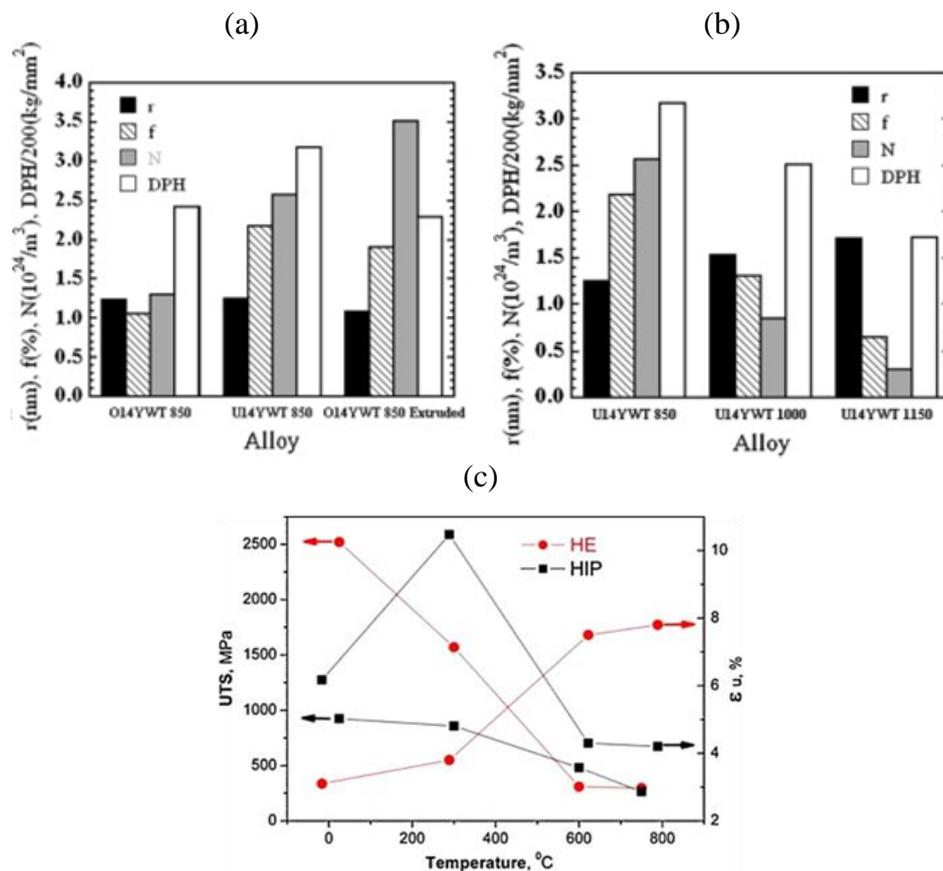
Ils ont montré que c'est avec un rapport entre le Ti et l'O en excès (en %at.) de 1 que la dispersion la plus fine (faible taille des particules), et une dureté élevée sont observées (Figure 1.11.e).

A l'issue du broyage, la méthode de consolidation joue également un rôle. Unifantowicz *et al.*[57] ainsi que Alinger *et al.*[31] se sont intéressés à l'influence d'une consolidation des poudres par HIP et par HE, à différentes températures, sur la taille et la densité numérique des particules, ainsi que sur les propriétés mécaniques. La taille et la densité numérique des particules après une consolidation par HIP à 200MPa pendant 3h à 850°C (O14YWT 850 sur la figure 1.12.a) sont respectivement de 1,3 nm et  $1,3 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$  tandis qu'elles sont de 1,1 nm et  $3,5 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$  pour une consolidation par HE à 850°C, après gainage et dégazage 2h à 400°C (O14YWT 850 Extruded sur la figure 1.12.a).

La résistance à la rupture est plus importante pour l'acier HE à basse température (figure 1.12.c). Cela est dû à la densité plus importante de particules. A haute température, les

deux aciers ODS (HIP et HE) montrent des propriétés mécaniques similaires, malgré un allongement à la rupture plus important dans le cas de l'acier ODS HE.

Ces études ont également mis en évidence une influence de la température de consolidation sur la taille, la densité numérique et la fraction volumique des particules de l'acier ODS 14YWT (ainsi que 14YW *i.e.* sans Ti). L'augmentation de la température (figure 1.12.b) de consolidation induit une taille de particules plus grande (14YWT par exemple : 1,2 nm à 850°C pour 1,8 nm à 1150°C) et une densité numérique plus faible (14YWT par exemple :  $2,6 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$  à 850°C pour  $0,3 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$  à 850°C). Cette même conclusion est apportée par Couvrat *et al.* [30] en SAT pour des échantillons consolidés par HE. Ces variations induisent une diminution de la limite d'élasticité et une augmentation de la ductilité avec l'augmentation de la température de consolidation.



**Figure 1.12:** Taille ( $r$ ), densité numérique ( $N$ ), fraction volumique des particules ainsi que la dureté Vickers pour un acier (a) consolidé par HIP (O14YWT 850) et HE (O14YWT 850 Extruded) à 850°C et (b) consolidé par HIP à différentes températures (850, 1000 et 1150°C) [31]. (c) Contrainte à la rupture (UTS) et l'élongation en fonction du processus de consolidation (HIP et HE) à différentes températures [57].

Conclusion partielle :

Les aciers ODS sont des candidats prometteurs pour certains composants des futurs réacteurs nucléaires de par leurs microstructures très caractéristiques : matrice FeCr renforcée

par des particules d'oxydes nanométriques. Une maîtrise complète de la microstructure finale obtenue est complexe du fait de l'influence des paramètres de synthèse (chimie) et d'élaboration (procédé de compaction, température, filage).

Au-delà de la taille et de la densité numérique de ces particules, leurs structures cristallines jouent également un rôle. Par exemple, l'interaction des dislocations avec les particules dépend de la cohérence et l'orientation de ces dernières avec la structure de la matrice hôte. Il est donc également important de connaître et comprendre la nature des interfaces particules/matrice. La composition chimique de ces particules doit également être clairement identifiée, afin de comprendre et prédire leur stabilité dans le temps dans un environnement sévère de réacteur de centrales nucléaires : haute température, contrainte, milieu corrosif et irradiation.

### 1.3 Caractérisation des nano-particules

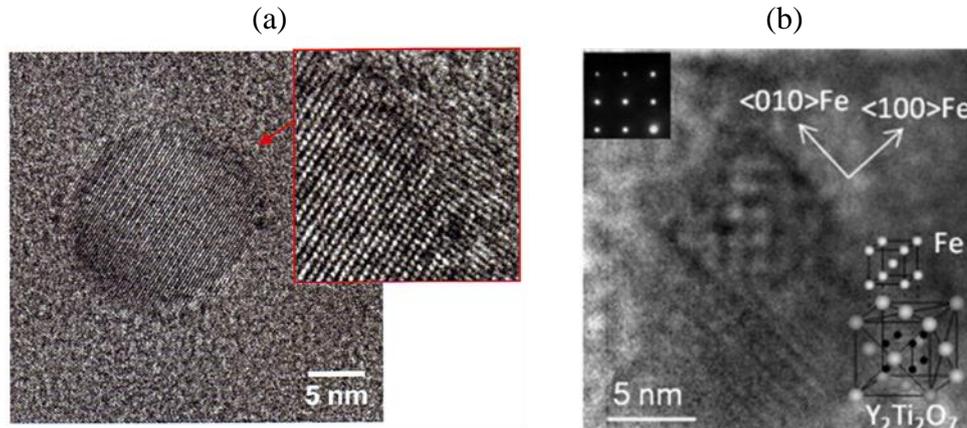
Dans cette partie, nous ferons une synthèse bibliographique des connaissances actuelles sur la nature des particules des aciers ODS, obtenues à partir des différentes techniques de caractérisation à l'échelle atomique. La structure cristalline des particules sera tout d'abord abordée, puis nous parlerons ensuite de leur composition chimique. Un bilan de leurs comportements sous irradiation sera ensuite dressé.

#### 1.3.1 Structure des nano-particules

De très nombreuses études, faisant appel à différentes techniques d'analyse, portent sur la détermination de la structure cristalline des particules dans différents aciers ODS. Ces études montrent que les nano-particules des aciers ODS présentent de nombreuses structures différentes.

Une étude par MET HR (Haute Résolution) réalisée par Couvrat *et al.*[30] a montré que la structure cristalline des particules de plus 6nm de diamètre est peu éloignée de la structure pyrochlore (groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ ) de stœchiométrie  $Y_2Ti_2O_7$ . Les valeurs des distances inter-réticulaires mesurées ( $d_{\{222\}} = 0,27$  nm ;  $d_{\{400\}} = 0,20$  nm ;  $d_{\{440\}} = 0,18$  nm et  $d_{\{622\}} = 0,13$  nm) sont proches de celles de cette structure données dans la littérature ( $d_{\{222\}} = 0,29$  nm ;  $d_{\{400\}} = 0,25$  nm ;  $d_{\{440\}} = 0,18$  nm et  $d_{\{622\}} = 0,15$  nm) [58]. Selon M. Couvrat [30], la maille pyrochlore est raccourcie de 0,1 nm suivant une dimension, ce qui conduit à une

interface matrice/particule semi cohérente (Figure 1.13.a). Deux relations d'orientations entre les particules (P) et la matrice environnante (M) sont privilégiées:  $(110)_M // (400)_P$  et  $[001]_M // [001]_P$  ou  $(110)_M // (400)_P$  et  $[001]_M // [011]_P$ . Ces résultats sont confirmés par Ribis *et al.* [59] (Figure 1.13.b). Ces travaux n'ont pas permis de déterminer la structure des plus petites particules.



**Figure 1.13:** (a) Image MET HR d'un précipité de 16nm de structure  $Y_2Ti_2O_7$  semi cohérent avec la matrice environnante [30] et (b) Image MET d'une particule cubique après recuit thermique montrant les plans  $\{110\}$  de  $Y_2Ti_2O_7$  [59].

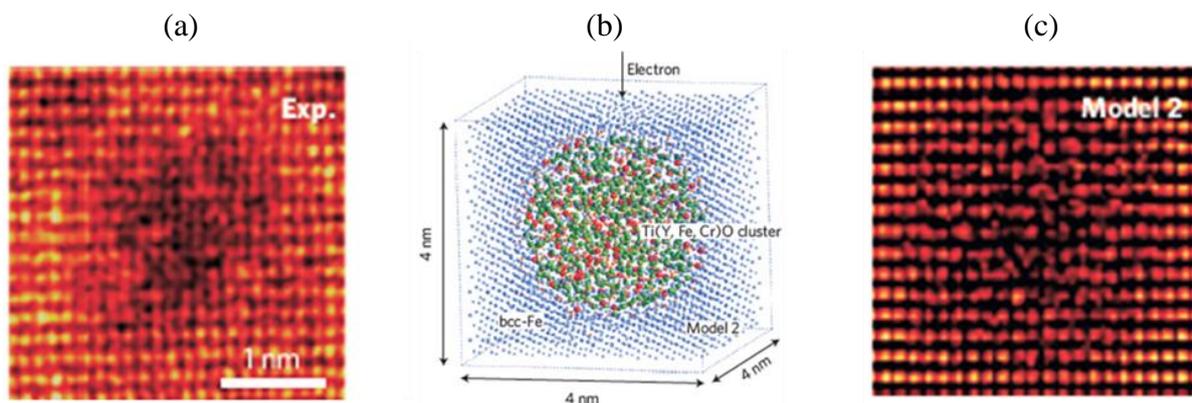
Notons que Couvrat *et al.* ont mis en évidence une variation de la morphologie des particules en fonction de leurs tailles dans l'acier ODS MKCR (Tableau 1.1). Pour des particules dont la taille est inférieure à 9 nm, la morphologie est cubique. Les particules de tailles comprises entre 9 et 15 nm apparaissent octogonales dans le plan d'observation en MET. Les particules de plus de 15nm sont sphériques ou sous forme de disque. Cette évolution de la morphologie, avec la taille des particules, est attribuée à la compétition existante entre la minimisation de l'énergie interfaciale et l'énergie élastique.

La structure pyrochlore correspondant à la stœchiométrie  $Y_2Ti_2O_7$  a également été observée par MET sur d'autres aciers ODS ainsi que par DNPA, DRX<sup>2</sup> et ASAXS<sup>3</sup>. Il est intéressant de noter que lorsque ces techniques structurales sont associées à des mesures de composition chimique, un écart à la stœchiométrie  $Y_2Ti_2O_7$  peut être observé. Yamashita *et al.* [60] par exemple, ont observé sur des répliques extractives, des particules d'environ 4 nm possédant une structure pyrochlore  $Y_2Ti_2O_7$ . Mais le rapport des concentrations Y/Ti mesuré par EDS est incompatible avec cette stœchiométrie ( $1,4 < Y/Ti < 1,8$ ), mettant ainsi en évidence des particules non stœchiométriques.

<sup>2</sup> DRX : Diffraction des Rayons X

<sup>3</sup> ASXS : Anomalous Small Angle X-ray Scattering

Hirata *et al.* [61] ont analysé un acier ODS 14YWT (Fe-14Cr-3W-0,4Ti-0,25Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> %pds.) par STEM-HAADF<sup>4</sup>. L'accent a été mis sur l'étude des particules de tailles inférieures à 5 nm. Cette étude repose sur le couplage des résultats expérimentaux (Figure 1.14.a) avec la simulation d'images STEM (Figure 1.14.b et figure 1.14.c). Les résultats obtenus montrent que les nano-particules ont une structure de type NaCl et sont cohérentes avec la matrice cubique centrée (CC). Afin de faire correspondre les résultats expérimentaux et les résultats de simulation, il est nécessaire d'introduire au sein des nano-particules une forte teneur en lacunes (~10% des sites de NaCl). Il est à noter que la simulation des images STEM fait intervenir la composition chimique des particules. Les données utilisées par Hirata *et al.* sont des résultats de SAT de Miller *et al.* [62]. Comme il sera montré par la suite, les mesures de composition chimique par SAT peuvent être biaisées et doivent être considérées avec précaution. Les conclusions de Hirata *et al.* sont donc sujettes à discussion [61].



**Figure 1.14 :** (a) Résultats expérimentaux de l'analyse en STEM d'une nano-particule dans un acier ODS 14 YWT, (b) Vue 3D de la structure modèle d'une nano-particule de 3 nm de (Ti,Y,Fe,Cr)O composée de lacunes (10%) dans une matrice CC et (c) image simulée de l'observation STEM de la particule modélisée en (b) [61].

Afin de mettre en évidence une éventuelle évolution de la structure des particules au cours des différentes étapes de l'élaboration, Cayron *et al.* [63] ont étudié par MET une poudre brute de broyage (Fe-18CrWTi + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), puis la même poudre recuite à différentes températures, jusqu'à 1300°C. L'analyse de la poudre brute de broyage montre une dissolution complète de l'oxyde Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> initialement introduit. Après un recuit à 1100°C, il y a formation de particules de type Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (100-200 nm de diamètre) aux joints de grains (JDG). A 1300°C, il y a formation de particules d'oxyde (10-30 nm) de types Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et d'une nouvelle phase PyroOrtho, ainsi qu'une densité numérique importante de particules de type Y<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>. Ces observations sont similaires à celles de Liu *et al.* [64] réalisées par spectrométrie

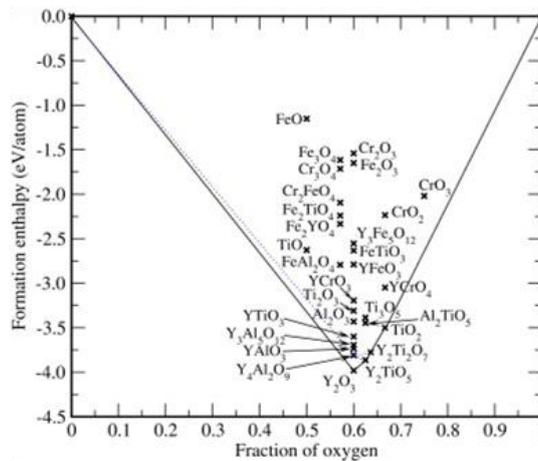
<sup>4</sup> STEM-HAADF : Scanning Transmission Electron Microscopy – High Angle Annular Dark Field

d'absorption des rayons X. Dans ce cas, la formation d'oxydes ( $Y_2O_3$ ,  $Y_2Ti_2O_5$  et  $Y_2Ti_2O_7$ ) et de structures de type TiO durant des recuits de 3h entre 850°C et 1150°C ou lors de la consolidation (HIP à 200MPa pendant 3h à 1150°C) est mise en évidence. Les caractéristiques de ces phases sont reportées dans le tableau 1.2.

**Tableau 1.2:** Caractéristiques structurales de différents oxydes : Groupe d'espace et paramètre de maille

Oxyde	Groupe d'espace	Paramètre de maille (Å)		
		a	b	c
TiO	$Fm\bar{3}m$	4,24	4,24	4,24
TiO <sub>2</sub>	$I4_1/amd$	3,81	3,81	9,65
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$Ia\bar{3}$	10,61	10,61	10,61
Y <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	$Pnma$	10,35	3,71	11,35
YTiO <sub>3</sub>	$Pnma$	5,69	7,69	5,33
Y <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	$Fd\bar{3}m$	10,06	10,06	10,06

Ces observations sont cohérentes avec des études théoriques récentes par DFT (Density Functional Theory) [65] qui montrent que les oxydes binaires et ternaires les plus stables (faibles enthalpies de formations) d'un système composé de Y, Ti, O, Fe, Cr et Al sont :  $Y_2O_3$ ,  $Y_2Ti_2O_7$ ,  $Y_2TiO_5$  et  $TiO_2$ , ainsi que des oxydes  $Y_xAl_yO_z$  (Figure 1.15).



**Figure 1.15:** Enthalpies de formation calculées par DFT des oxydes probables des aciers ODS en fonction de la fraction d'oxygène dans ces oxydes [65].

Au vu de ces données expérimentales et théoriques, il est envisagé que le co-broyage d'une poudre métallique (FeCrTi) et d'oxydes  $Y_2O_3$  produit une solution solide sursaturée en Y, Ti et O. Cette matrice ferritique sursaturée en Y, Ti et O minimise son énergie par précipitation des solutés sous forme de particules d'oxydes telles que  $Y_2Ti_2O_7$  et  $Y_2TiO_5$  lors d'un maintien en température [65].

Le bilan de cette synthèse bibliographique est qu’il existe actuellement une très grande variété de résultats quant à la structure cristalline des particules d’oxyde de taille inférieure à 5 nm [66]. Cette diversité des structures cristallines ( $Y_2O_3$ ,  $Y_2TiO_5$ ,  $Y_2Ti_2O_7$ , NaCl et une structure PyroOrtho qui est une combinaison d’ $Y_2O_3$  et d’une structure pyrochlore) est résumée dans le tableau 1.3. Les structures obtenues semblent dépendre de la composition nominale de l’acier, ainsi que des paramètres d’élaboration. Parfois, plusieurs types de particules peuvent être rencontrés simultanément dans un même acier.

**Tableau 1.3 :** Bilan bibliographique des caractérisations structurales des particules dans différents aciers ODS par différentes techniques.

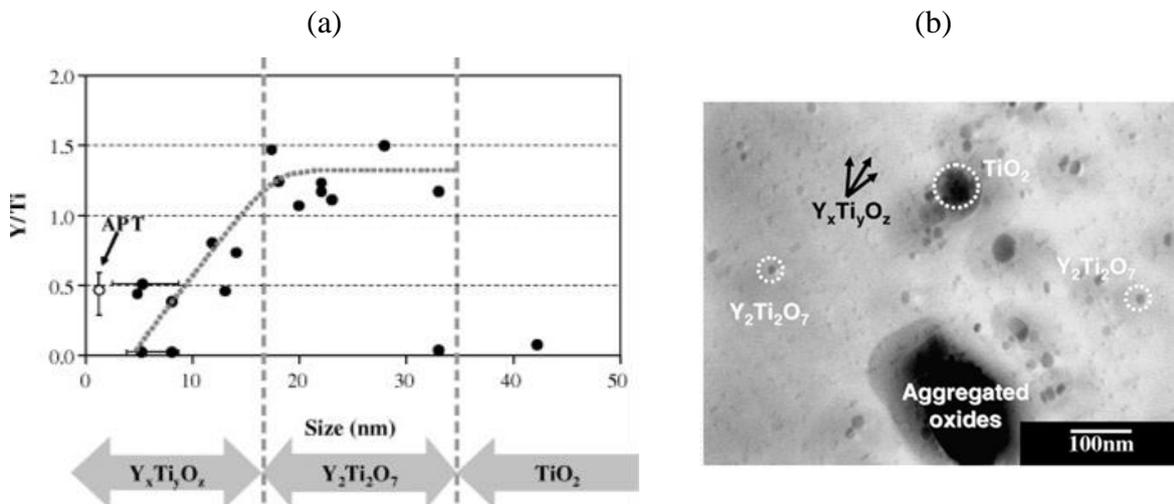
Acier ODS	Techniques	Particules	
		Taille (nm)	Structure
ODS Eurofer [48]	MET HR	10 → 30	$Y_2O_3$ cubique
K1 [43]	MET sur répliques	3,7	$Y_2Ti_2O_7$
F95 [60]	DRX sur répliques	~ 5	$Y_2Ti_2O_7$
9CrWVTaTi+ $Y_2O_3$ [67]	MET HR	~ 5	$Y_2Ti_2O_7$
14YWT [57]	MET HR	~ 10	YTiO <sub>3</sub>
Fe-18CrWTi+ $Y_2O_3$ [63]	MET HR	10-30	$Y_2O_3$ , $Y_2Ti_2O_7$ , PyroOrtho
14YWT [61,68]	STEM HAADF	~ 5	NaCl + Lacunes
12YWT [31]	DNPA	~ 3	$Y_2Ti_2O_7$
14YWT [31]	DNPA	~ 3	YTiO <sub>3</sub>
MA957 [31]	DNPA	~ 3	$Y_2Ti_2O_7$
KP4 [69]	MET	< 10	$Y_2TiO_5$ et $Y_2Ti_2O_7$
Fe-14Cr-2W-1Ti-1 $Y_2O_3$ [70]	ASAXS		$Y_2TiO_5$ et $Y_2Ti_2O_7$
Fe-14Cr-3W-0,4Ti-0,25 $Y_2O_3$ , MA957 et 12YWT [64]	Absorption des RX		$Y_2TiO_5$ , $Y_2Ti_2O_7$ , $Y_2O_3$ et TiO
ODM401 [71]	MET HR	~ 5	$Y_2TiO_5$ et $Y_2Ti_2O_7$
Fe-14Cr-1W-0,3Ti-0,3 $Y_2O_3$ [59]	MET HR	~ 3	$Y_2Ti_2O_7$

Comme nous l’avons vu, les particules peuvent être non stœchiométriques. La caractérisation chimique des particules, en particulier celles dont la taille est inférieure à 5 nm, fait l’objet de nombreuses études. L’état actuel des connaissances sur la composition chimique de ces particules est résumé dans la partie suivante.

### 1.3.2 Composition chimique des nano-particules

Une étude approfondie de Sakasegawa *et al.*[72] porte sur la corrélation éventuelle entre la composition chimique des particules et leurs tailles dans un acier ODS MA957. Les oxydes ont été isolés par réplique extractive, puis ont été analysés par DRX et EDS. Ces répliques permettent d'éviter que les mesures de composition ne soient biaisées par la matrice environnante (Figure 1.16.b). Ces analyses ont montré que la composition chimique des particules dépend de leur taille (Figure 1.16.a). Selon la taille, trois types de particules sont ainsi observés :

- > 35 nm : Particule de  $\text{TiO}_2$  (sans Y)
- Entre 15 et 35 nm : Oxydes de stœchiométrie  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$
- Entre 5 et 15 nm : Particules enrichies en Y, Ti et O non stœchiométrique



**Figure 1.16:** (a) Rapport Y/Ti mesuré par EDS au cœur des NPs de l'acier ODS MA957 en fonction de leur taille. (b) Micrographie MET d'une réplique extractive montrant les différentes particules observées [73].

Toutefois, cette étude n'a pas pu estimer la composition chimique des particules dont la taille est inférieure à 5 nm (qui sont les plus nombreuses).

Peu de techniques d'analyses ont une résolution spatiale suffisante pour caractériser la composition chimique de particules nanométriques. La SAT est l'un de ces outils. Très tôt (dès 2003 [49]), cette technique fut appliquée à l'étude des aciers ODS. Les mesures de composition au cœur des particules en SAT pour différents aciers ODS sont reportées dans le tableau 1.4. A l'heure actuelle, l'interprétation de ces résultats de SAT fait toujours l'objet de nombreuses discussions.

**Tableau 1.4:** Composition chimique moyenne au cœur des particules de différents aciers ODS mesurés par SAT et EDS.

Acier ODS	Techniques	Taille (nm)	Composition chimique (%at.)					Y/Ti
			Fe	Cr	Y	Ti	O	
F95 [60]	EDS	~ 5	-	-		36,1 à 41,4	58,6 à 63,9	1,4 à 1,8
14Cr [74]	SAT	1,6	69,8	14,9	5,4	4,0	5,81	1,4
Eurofer [75]	SAT	2,3	84,1	11,3	2,0		2,6	-
MA957 [4]	SAT	2,4 ± 0,4	10,1	1,7	15,4	32,3	39,9	0,5
MA957 [76]	EDS	< 20						0,8/2,0
MA957 [77]	SAT	1,9 ± 0,6	75,2	14,9	0,9	4,7	3,6	0,2
MA957 [78]	SAT	< 2,5	73,8	12,7	1,5	5,5	5,7	0,3
12YWT [79]	SAT	2 - 5	78,1	13,7	0,9	3,0	2,9	0,3
12YWT [49]	SAT	4,0 ± 0,4	40,3	7,0	9,2	19,9	23,6	0,5
12YWT [44]	SAT	4	4,1	0,8	8,1	42,1	44,4	0,2
14YWT [62]	SAT	~ 4	4,3	1,2	12,3	37,6	44,4	0,3
14YWT [80]	SAT	2,2	57,7	19,5	3,7	8,6	9,8	0,4

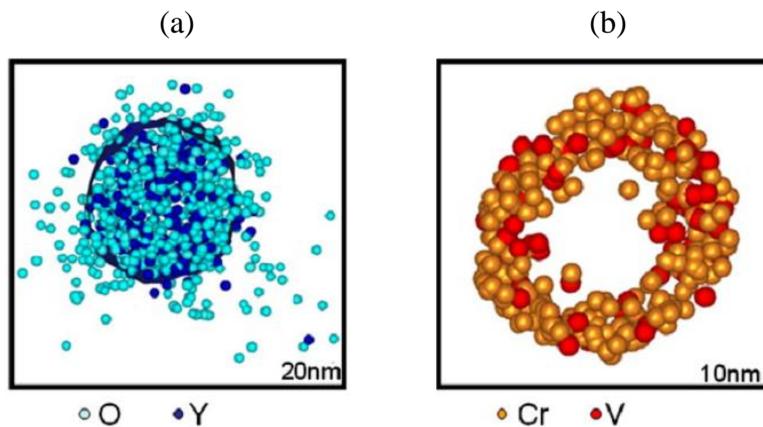
Les résultats de SAT montrent d'importantes fluctuations de compositions. Pour un même matériau (MA957 par exemple), les teneurs en Fe et Cr mesurées au sein de particules de même taille (~2nm) peuvent varier, selon les études, de respectivement 75,2 et 14,19 %at. [77] à 10,1 et 1,7 %at. [4]. Il en est de même pour les rapports Y/Ti, qui passent de 0,2 à 0,5. Des rapports supérieurs à 1 ont également été observés [74]. L'origine de ces fluctuations soulève de nombreuses questions, aussi bien du point de vue de la métallurgie (influence de la composition nominale, des paramètres d'élaboration) que de la pertinence de ces mesures. Comme nous le verrons par la suite, les mesures de composition de ces particules sont sujettes à des biais. Des analyses en microscopie ionique ont montré que les particules présentent un contraste sombre [81]. Ceci traduit un comportement sous champ des particules différent de celui de leur environnement proche (*i.e.* la matrice de Fe et de Cr). Cela induit des aberrations des trajectoires ioniques engendrant des biais dans les compositions chimiques mesurées au cœur des particules. En particulier, des atomes de matrice (ici, principalement du Fe et du Cr) peuvent être introduits artificiellement au sein des particules dans les reconstructions 3D [82]. Selon Williams *et al.* [7], les variations des teneurs en Fe observées (Tableau 1.4) sont dues à ces biais. Selon ces auteurs, tous les atomes de Fe mesurés au cœur des particules sont introduits artificiellement. Compte tenu de ces biais, certains auteurs retranchent la totalité des

atomes de Fe des particules et les autres éléments (Cr notamment) dans les proportions de la composition de la matrice environnante. L'effet de cette correction est visible dans le tableau 1.5.

**Tableau 1.5:** Composition moyenne brute (%at.) au coeur de particules de 2nm de l'acier ODS Eurofer 97 mesurée en SAT ainsi que la composition corrigé en Fe et Cr (correction en Fe) puis en O (correction en O) [7]. Les mesures brutes montrent également la présence de C, P, Si, Mn, Co, Ta, N et W dans des proportions inférieures à 0,5% at.

	Fe	Cr	Y	O	V
<b>Brut</b>	72,9 ± 2,2	11,3 ± 0,3	2,5 ± 0,2	6,3 ± 0,5	4,1 ± 1,5
<b>Correction en Fe</b>	0	21,6 ± 1,4	13,9 ± 2,8	33,9 ± 2,2	21,4 ± 6,1
<b>Correction en O</b>	0	12,2 ± 1,7	7,9 ± 2,2	62,7 ± 1,5	11,9 ± 2,8

L'observation d'un halo d'O tout autour des particules (Figure 1.17.a) laisse supposer qu'un autre biais peut affecter la mesure de l'O. Une seconde correction doit être alors effectuée, semblable à celle utilisée par De Geuser *et al.* [83]. Nous y reviendrons dans les prochains chapitres de ce document. Cette dernière correction (issue du même travail [7]) consiste à réintroduire les atomes de ce halo au cœur des particules (tableau 1.5). Les compositions sont alors subjectivement corrigées en Fe, Cr et O après extraction ou réincorporation.

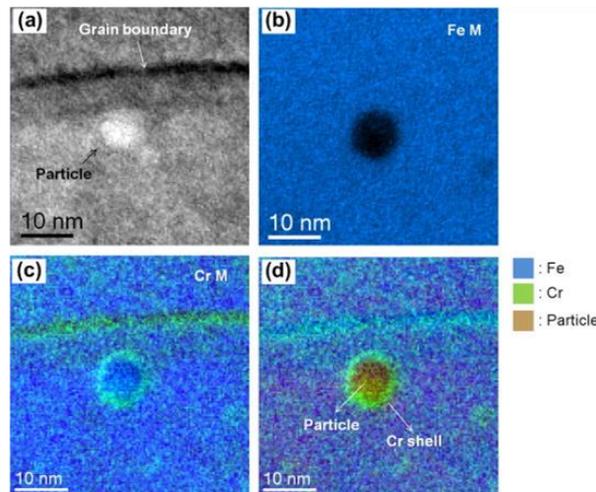


**Figure 1.17 :** Distribution spatiale des atomes constitutifs d'une particule de 10 nm: (a) Y et O et (b) Cr et V [7]

Si cette correction est intéressante pour comprendre les variations des concentrations en Fe, Cr et O au sein des particules, reportées dans la littérature (Tableau 1.5), elle ne permet toutefois pas d'expliquer les variations des rapports Y/Ti observés. Les interrogations demeurent à ce jour quant à l'origine de ces fluctuations. Nous apporterons notre avis sur ce sujet par la suite. La synthèse des résultats de SAT soulève également une autre

interrogation : Y a-t-il un effet de la taille des particules de moins de 5nm sur leur composition chimique ? Comme nous avons pu le voir, cela est le cas pour des particules de plus de 5nm (Figure 1.16.a). En est-il de même pour les particules plus petites ? Toutes les compositions chimiques mesurées par SAT reportées dans la littérature, sont des valeurs moyennes. Il n'est donc pas possible de répondre à cette question à partir des données de la littérature.

Un autre point est l'observation, lors des analyses en SAT de Williams *et al.* [7], d'une structure cœur/coquille de ces particules. La coquille serait enrichie en Cr et V (Figure 1.17.b). Cette structure a été également observée par Marquis *et al.* [81] en SAT sur différents aciers ODS. La composition de la coquille semble dépendante de la composition nominale de l'alliage. Cette structure a également été observée par d'autres techniques de caractérisation. Ribis *et al.* [84] ont mis en évidence par EFTEM<sup>5</sup> la présence d'une structure cœur/coquille enrichie en Cr (Figure 1.18). Cette coquille enrichie en Cr a une épaisseur comprise entre 1 et 3 nm [85] et est stable en température [86].



**Figure 1.18:** (a) Micrographie MET (champ clair) d'une particule de l'acier ODS MA957 et cartographie chimique EFTEM (b) du Fe et (c) du Cr ainsi qu'une (d) superposition des cartographies chimique et de la micrographie MET [84].

Cette structure cœur/coquille n'a pas été observée par Miller *et al.* [4] en SAT sur l'acier ODS MA957 brut de filage et après recuit thermique (24h à 1300°C). Hsiung *et al.* [20,87] observent en MET (Fe16CrODS) après et avant recuit (1h à 1050°C) cette structure pour des particules de 1,7 à 30 nm [85,86]. L'origine de cette coquille n'a pas été clairement établie. Selon Marquis *et al.* [81], cette coquille permet de diminuer l'énergie interfaciale favorisant ainsi la précipitation des particules d'oxydes. Hsiung *et al.* [20] supposent que la

<sup>5</sup> EFTEM : Energy Filtered Transmission Electron Microscopy

coquille se forme à partir de l'appauvrissement du cœur de la particule en atomes de la matrice lors de la croissance.

Conclusion partielle :

Malgré les nombreuses études disponibles dans la littérature, il n'existe pas à ce jour de consensus quant à la nature (structure et composition chimique) des particules des aciers ODS. Cette synthèse bibliographique montre les difficultés et les interrogations, rencontrées lors de la caractérisation des particules des aciers ODS, en particulier pour les particules dont la taille est inférieure à 5 nm.

Compte tenu de la multitude d'aciers ODS, la question se pose d'un effet de la composition chimique initiale de l'acier pour expliquer la diversité des résultats présentés. De plus, la taille des particules observées est proche de la résolution limite des techniques de caractérisation utilisées (MET et SAT). Il n'est donc pas exclu que des biais de mesures soient à l'origine des incohérences qui ont pu être relevées.

Afin de lever ces interrogations, il serait intéressant de se focaliser sur un acier ODS, pour lequel les biais et les limites inhérents aux techniques d'analyses (MET et/ou SAT) seraient déterminés, quantifiés puis corrigés.

A partir de cette étude, il serait alors possible d'étudier avec précision le comportement de ces particules lorsque le matériau est sollicité dans les conditions d'utilisation envisagées pour les aciers ODS, en se focalisant sur les effets d'irradiation. La partie suivante présentera une synthèse bibliographique sur la caractérisation des particules dans ces conditions.

## **1.4 Stabilité des nano-particules sous irradiation**

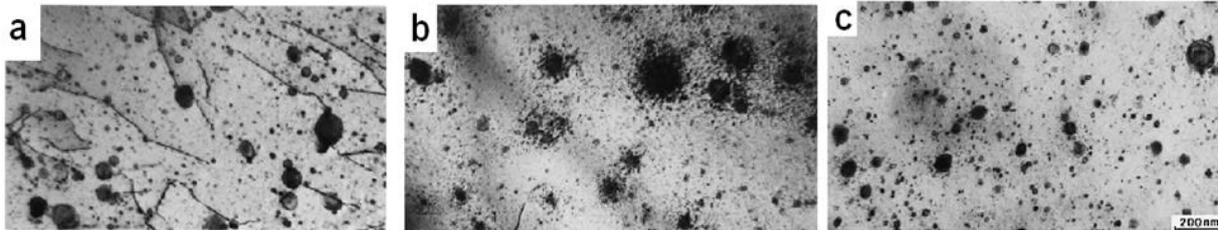
L'étude de la stabilité des particules en température et sous irradiation est indispensable afin d'anticiper l'évolution des propriétés de ces aciers dans les conditions de fonctionnement des futures centrales. En pratique, l'étude du comportement des aciers s'effectue après irradiations neutroniques, effectuées dans des réacteurs expérimentaux ou bien à partir d'irradiations par des particules chargées. Une revue des différents comportements observés dans les aciers ODS sous irradiations neutroniques ou ioniques est présentée dans cette partie du chapitre. Les effets de ces deux sollicitations sont assez similaires puisqu'elles génèrent toutes les deux des défauts ponctuels *via* des cascades de

déplacements. L'irradiation ionique présente l'avantage de ne pas activer les matériaux, ce qui les rend plus facilement manipulables et donc analysables. Elle est également moins coûteuse. Cela permet, par ailleurs, de pouvoir contrôler les paramètres d'irradiation tels que la température et la dose.

### 1.4.1 Stabilité des particules sous irradiation neutronique

Les études sur le comportement des aciers ODS sous irradiation neutronique sont peu nombreuses et les résultats sont contrastés. Les résultats de ces analyses sont reportés dans le tableau 1.6.

Monnet *et al.* [88] observent des modifications importantes de la dispersion des particules dans l'acier ODS DY induites par l'irradiation. Une dissolution complète des particules de moins de 20nm est observée au-delà de 55dpa à 435°C (Figure 1.19). Cette dissolution est accompagnée d'une dissolution partielle des oxydes de titane ( $d > 50$  nm) avec une formation d'un halo de "re-précipités". Cette évolution s'accompagne également d'une diminution de la teneur en Ti au cœur de toutes les particules.



**Figure 1.19** : Observation par MET : Dispersion des particules dans un acier ODS DY ( $\text{Fe-13Cr-1.5Mo-1TiO}_2\text{-0.5Y}_2\text{O}_3$ ) (a) avant irradiation, (b) après irradiation à 532°C pour 78,8dpa et (c) après irradiation à 580°C pour 30,5dpa [88]

Dans le cas de l'acier ODS MA957, après une irradiation à 75 dpa à 430°C [89], les particules d'oxydes sont toujours présentes en forte densité ( $4,5 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ ) avec une taille moyenne inchangée (2,5 nm). Il est, de plus, observé que ces particules sont enrichies en Y, Ti et O et possèdent une structure cristalline proche de la structure pyrochlore. D'autres études ont également montré la stabilité de ces particules sous irradiation [77], [90]. Certaines études semblent cependant montrer des évolutions de la dispersion des nano-particules d'oxydes. Yamashita *et al.* [91] ont observé après irradiation à 101 dpa à 500 et 700°C, une augmentation de la taille moyenne des particules (de 5,2 nm à 9,5 nm pour 500°C et à 8,7 nm à 700°C) accompagnée d'une diminution de leur densité numérique (de  $2,8 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$  à

$1,2 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$  pour  $500^\circ\text{C}$  et  $1,4 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$  pour  $700^\circ\text{C}$ ). L'évolution la plus marquée se produit pour une température d'irradiation de  $500^\circ\text{C}$ . Dans le cas des aciers 1DS et 1DK [92], cette évolution de la taille des particules et de leur densité numérique, est induite par une dissolution des plus petites particules (moins de quelques nm).

**Tableau 1.6** : Synthèse de l'étude bibliographique du comportement des particules d'aciers ODS sous irradiation neutronique

Acier ODS	Conditions d'irradiation	Caractérisation	Observations
MA957	3 dpa $600^\circ\text{C}$ ( $3,7 \times 10^{-7} \text{ dpa.s}^{-1}$ )	SAT [77]	Pas d'évolution significative de la taille moyenne (1,4 nm), de la distribution de taille, de la densité numérique ( $1,1 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ ) et de la composition chimique
	101 dpa $500^\circ\text{C}$ et $700^\circ\text{C}$ ( $1,2 \times 10^{-6} \text{ dpa.s}^{-1}$ )	MET [91]	Augmentation de la taille moyenne (de 5,2 nm à 9,5 nm pour $500^\circ\text{C}$ et à 8,7 nm à $700^\circ\text{C}$ ), affinement de la distribution (taille maximale de 300 nm à 186 nm pour $500^\circ\text{C}$ et à 230 nm à $700^\circ\text{C}$ ) et diminution de la densité numérique (de $2,8 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ à $1,2 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ pour $500^\circ\text{C}$ et $1,4 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ pour $700^\circ\text{C}$ )
	50 dpa à $412^\circ\text{C}$ 75 dpa à $430^\circ\text{C}$	MET/EFTEM [89]	Pas de modification de la distribution de taille (comprise entre 1 et 5 nm), avec une taille moyenne constante (2,5 nm), diminution de la densité numérique ( $5,4 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ à $4,5 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ pour les deux irradiations), observation de particules enrichies en Y, Ti et O avec une structure cristalline après irradiation (pyrochlore).
DY	30,5 dpa à $580^\circ\text{C}$ 54,8 dpa à $435^\circ\text{C}$ 75,6 dpa à $484^\circ\text{C}$ 79,3 dpa à $508^\circ\text{C}$ 78,8 dpa à $532^\circ\text{C}$	MET [88]	Modification de la dispersion au-delà de 30,5 dpa : Dissolution des petits oxydes (< 20nm) au-dessus de 60 dpa et dissolution partielle des gros oxydes avec formation d'une couronne de "re-précipités". Diminution de la teneur en Al et en Ti
1DS	17 dpa à $542^\circ\text{C}$ 18 dpa à $450^\circ\text{C}$	MET [92]	Dissolution des petites particules (moins de quelques nm) avec affinement de la distribution de taille à $542^\circ\text{C}$ (maximum de 25nm avant et après irradiation à $450^\circ\text{C}$ à un maximum de 15nm après irradiation à $542^\circ\text{C}$ ), taille moyenne constante (7 nm) et faible diminution de la densité numérique (de $3 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ à $2 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ )
1DK	10,5 dpa à $561^\circ\text{C}$ 21 dpa à $542^\circ\text{C}$	MET [92]	Dissolution des petites particules (moins de quelques nm) avec affinement de la distribution de taille dès 10,5 dpa (maximum de 35nm avant irradiation et 25 nm après irradiation à 21dpa) augmentation de la taille moyenne pour une dose supérieure à 10,5 dpa (de 6 à 9 nm) et faible diminution de la densité numérique dès 10,5 dpa (de $3 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ à $2 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ )

En ce qui concerne la composition chimique des particules sous irradiation neutronique, Rogozhkin *et al.* [90] observent par SAT un enrichissement en Y, Cr et Mn et un appauvrissement en V et N dans l'acier ODS Eurofer, après irradiation à 32dpa à  $330^\circ\text{C}$ . Dans ces conditions, la taille des particules demeure constante (3nm) tandis que la densité numérique augmente (de  $2 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$  à  $4 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ ). Miller *et al.* [77] n'observent aucun effet

de l'irradiation à 3 dpa à 600°C sur la taille, la densité numérique et la composition chimique des particules de l'acier ODS MA957.

Conclusion partielle :

Toutes les études ont révélé la présence de particules au sein des ces différents aciers ODS après irradiation neutronique. Toutefois, des comportements différents ont été mis en évidence d'un matériau à l'autre. A une température proche de 500°C, la dispersion des particules est modifiée pour des doses de l'ordre de 100 dpa dans le cas de l'acier ODS MA957, tandis que cela est le cas pour des doses nettement inférieures pour les aciers ODS 1DS et 1DK (dès 10 dpa pour 1DK et 17dpa pour 1DS). Cette différence pourrait être liée à la nature des particules dans ces différents aciers ODS. Comme nous avons pu le voir au cours de ce chapitre, cette question est sujette à discussion.

Dans la majorité des ces études, l'accent a été porté sur l'influence de l'irradiation sur la taille et la densité numérique des particules. Les effets de l'irradiation neutronique sur la composition chimique des particules, ainsi que sur leur structure cristalline, sont à déterminer.

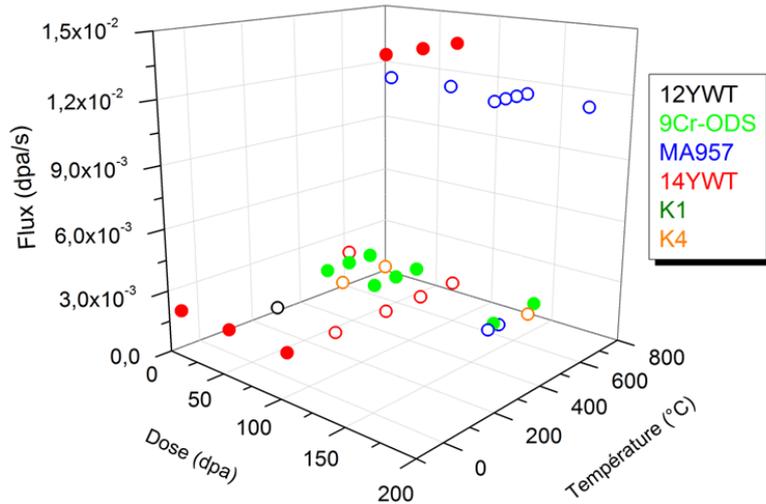
Les études n'ont pas été menées au-delà de 100 dpa. En effet, les taux d'endommagement étant relativement faibles ( $\sim 10^{-6}$  dpa.s<sup>-1</sup>), il faudrait des durées de séjour en réacteur très longues pour étudier des échantillons dans les gammes de doses souhaitées (150-200dpa). Dans ce contexte, les irradiations aux ions présentent l'avantage de générer des taux d'endommagement plus importants et d'atteindre les doses requises (en dpa) en quelques heures.

## **1.4.2 Stabilité des particules sous irradiation ionique**

Les observations du comportement des aciers ODS sous irradiation aux ions se montrent également très contrastées, malgré une littérature plus fournie. La synthèse bibliographique de l'étude du comportement sous irradiation aux ions de quelques aciers ODS est reportée dans le tableau 1.7. Les résultats de cette synthèse bibliographique sont reportés sur la figure 1.20, représentant les effets observés sur les particules en fonction des conditions d'irradiations : flux (dpa/s), température (°C) et dose (dpa). Les résultats reportés par des cercles pleins (●) correspondent à l'observation de variations de taille et/ou de densité numérique des particules.

**Tableau 1.7** : Synthèse de l'étude bibliographique du comportement des particules d'aciers ODS sous irradiation ionique

Acier ODS	Ions énergie	Conditions	Caractérisation	Observations
12YWT	Fe, 150 keV ( $1,9 \times 10^{-4}$ dpa.s <sup>-1</sup> )	0,7 dpa 300°C	SAT [21]	Pas d'évolution significative de la taille des particules, ainsi que de leur densité numérique. Pas d'évolution de leur composition chimique.
9Cr-ODS	Ni, 5MeV ( $1,4 \times 10^{-3}$ dpa.s <sup>-1</sup> )	5, 50 et 150 dpa à 500°C 5 et 50 dpa à 600°C 5, 50 et 150 dpa à 700°C	MET [93]	A 500°C : affinement de la distribution, diminution de la taille moyenne (11,7 à 9,3 nm), augmentation de la densité numérique ( $3,4 \times 10^{21}$ m <sup>-3</sup> à $5,5 \times 10^{21}$ ). Les mêmes tendances sont observées à 600 et 700°C mais plus marquées. La diminution de la taille sature autour de 5 nm dès 50dpa à 600 et 700°C
MA957	C <sup>-</sup> 200 keV et 42keV He à 25°C ( $1,2 \times 10^{-2}$ dpa.s <sup>-1</sup> )	50 dpa à 575°C 100 dpa 575°C 150 dpa à 475, 525, 575 et 625°C 200 dpa à 575°C	MET [94]	Pas d'évolution de la dispersion (20 – 40nm Y-Ti-O)
	Ni <sup>+</sup> 3 MeV et 220keV He à 25°C ( $1,2 \times 10^{-3}$ dpa.s <sup>-1</sup> )	150 dpa à 475et 525°C	MET [94]	Pas d'évolution de la dispersion (20 – 40nm Y-Ti-O)
14YWT	Ni <sup>2+</sup> , 5 MeV ( $1,4 \times 10^{-2}$ dpa.s <sup>-1</sup> )	100 dpa à 300, 450 et 600°C	SAT [80]	Diminution de la taille moyenne à 300°C uniquement (1,1 nm à 0,8 nm), diminution de la densité numérique pour toutes les températures ( $12 \times 10^{23}$ m <sup>-3</sup> à 3,7 à 300°C, $9,1 \times 10^{23}$ m <sup>-3</sup> à 450°C et $7,2 \times 10^{23}$ m <sup>-3</sup> à 600°C). Pas d'évolution de la composition chimique à 450 et 600°C (Y/Ti ~ 0,4) mais à 300°C (Y/Ti = 1,1).
	Ni <sup>2+</sup> , 5 MeV ( $2 \times 10^{-3}$ dpa.s <sup>-1</sup> )	5 dpa à -75 et 600°C 50 dpa à -75°C 100 dpa à -75, 100, 300, 450 et 600°C	EFTEM/SAT [95]	Pas de particule à 100 dpa à -75°C. Pas d'évolution significative de la taille (1,0 nm) et de la densité numérique ( $7 \times 10^{23}$ m <sup>-3</sup> ) pour des irradiations à des températures positives. Diminution de la taille des particules et de la densité des particules lorsque la dose augmente pour des températures négatives (à 50dpa, 0,6 nm et $3 \times 10^{23}$ m <sup>-3</sup> )
K1	Fe <sup>3+</sup> , 6,4MeV ( $1 \times 10^{-3}$ dpa.s <sup>-1</sup> )	150 dpa à 670°C	MET [96]	Pas d'évolution significative de la taille des particules (4nm)
K4	Fe <sup>3+</sup> , 6,4MeV ( $1 \times 10^{-3}$ dpa.s <sup>-1</sup> )	20dpa à 500 et 700°C 150 dpa à 670°C	MET [96]	Pas d'évolution significative de la taille des particules (8nm)
18Cr-ODS	Fe <sup>+</sup> , 0,5MeV ( $4,7 \times 10^{-3}$ dpa.s <sup>-1</sup> )	75 et 150 dpa à 500°C	MET et SAT [97]	Augmentation de la taille moyenne (de 3,0 à 4,1 nm), diminution de la densité numérique de ( $2,3$ à $0,9 \times 10^{23}$ m <sup>-3</sup> ) et évolution des rapports Y/Ti (de 0,6 à 0,8) et (Y+Ti)/O (de 5,5 à 3,6) à 150dpa



**Figure 1.20** : Report des observations des effets sur les particules de différents aciers ODS sous irradiation ionique en fonction du flux d'endommagement (dpa/s), de la température d'irradiation (°C) et de la dose (dpa). Les cercles pleins (●) indiquent qu'une modification de la taille et/ou de la densité numérique des particules sous irradiation a été observée. Au contraire, les cercles (○) indiquent qu'aucune variation sous irradiation n'a été observée.

Alors que Hide *et al.* [94] n'observent pas d'évolution en MET de la dispersion des particules de l'acier ODS MA957 à 150 dpa (à 475 et 525°C pour un flux de  $1,2 \times 10^{-3}$  dpa.s<sup>-1</sup>), Allen *et al.* [93] mettent en évidence une diminution de la taille des particules de l'acier 9Cr-ODS, associée à une augmentation de la densité numérique après irradiation à 150 dpa (à 500, 600 et 700°C pour un flux de  $1,4 \times 10^{-3}$  dpa.s<sup>-1</sup>). De manière analogue aux observations sous irradiations neutroniques, il pourrait s'agir d'un effet matériau sur le comportement des particules.

Cette dernière étude [93] a également montré que leurs comportements sous irradiation ne sont pas seulement pilotés par les processus balistiques dus à l'irradiation mais également par la température d'irradiation. En effet, l'évolution des particules (diminution de la taille et augmentation de la densité numérique des particules) est plus marquée pour des irradiations réalisées à 600 et 700°C par rapport à celles à 500°C. Selon Certain *et al.* [95], il est possible d'envisager que les atomes sont éjectés des particules par interaction directe avec les cascades de déplacements puis par un mécanisme de diffusion, « réintègrent » les particules. Cet argument qui pourrait expliquer la stabilité à haute température de ces particules, ne permet pas d'expliquer l'effet de la température d'irradiation mis en évidence dans [93]. De plus, l'observation de la dissolution de particules sous irradiation aux électrons ( $3-6 \times 10^{-3}$  dpa.s<sup>-1</sup>) par Monnet *et al.* [88] suggère que la cascade de déplacements n'est pas

une condition nécessaire et que la sursaturation des paires de Frenkel (et donc la diffusion) est suffisante pour expliquer ce phénomène.

La comparaison des observations de Hide *et al.* [94] à différents flux ( $1,2 \times 10^{-3}$  dpa.s<sup>-1</sup> et  $1,2 \times 10^{-2}$  dpa.s<sup>-1</sup>) ne montrent pas d'évolution de la dispersion des particules de l'acier ODS MA957 (150 dpa à 475 et 525°C sur la figure 1.20). Au contraire la comparaison de ceux de He *et al.* [80] et Certain *et al.* [95] montrent que des effets d'irradiation sont visibles à plus fort flux d'endommagement uniquement ( $1,4 \times 10^{-2}$  dpa.s<sup>-1</sup> par rapport à  $2 \times 10^{-3}$  dpa.s<sup>-1</sup>) sur l'acier ODS 14YWT (100 dpa à 300, 450 et 600°C). Cette différence de comportement pourrait également être un effet matériau, liée à la nature des particules.

Il existe très peu d'analyses portant sur l'évolution structurale ou chimique des particules sous irradiation. Il est possible de citer l'étude de Lescoat *et al.* [98] qui a montré une amorphisation de particules de plus de 100nm sous irradiation aux ions. He *et al.* [80] ont étudié par SAT l'évolution de la composition chimique au cœur des particules, montrant une augmentation du rapport Y/Ti (de 0,43 à 1,1 pour les particules irradiées à 300°C pour 100 dpa). La taille moyenne des particules évoluant également en cours d'irradiation, les auteurs de cette étude ne tranchent pas sur l'origine de l'évolution de la composition des particules. Il peut s'agir d'un effet de l'irradiation ou d'un effet de taille des particules ou d'une combinaison de ces deux effets. Selon Lescoat *et al.* [97], cette évolution serait attribuée à un murissement d'Ostwald sous irradiation.

#### Conclusion partielle :

Les effets de l'irradiation ionique sur les particules des aciers ODS sont très contrastés d'un acier à l'autre. Selon le matériau considéré, certains auteurs indiquent une stabilité des particules (en fonction du flux ou bien de la dose), tandis que d'autres au contraire mettent en évidence des modifications de la dispersion. Les études portant sur la stabilité des particules sous d'irradiation ionique se sont majoritairement focalisées sur la dispersion des particules. Peu d'études s'intéressant à la nature chimique des particules et son évolution sous irradiation existent à ce jour.

Il est à noter que dans les conditions d'irradiation (dose) et de température souhaitées pour l'utilisation des aciers ODS, les études sont limitées. Des investigations sont nécessaires dans ce domaine afin de comprendre les phénomènes gouvernant la stabilité des particules sous irradiation.

## 1.5 Conclusion

Au cours de ce chapitre introductif et bibliographique, l'intérêt des aciers ODS pour les structures de cœur des réacteurs de 4<sup>ème</sup> génération, du fait de leur résistance aux sollicitations sévères de ces futures centrales nucléaires, a été rappelé. Leur stabilité est due en partie à leur matrice ferritique, mais aussi à une fine dispersion de particules dont les plus nombreuses font moins de 5 nm de diamètre. L'obtention de cette fine dispersion est étroitement liée au processus d'élaboration. Afin de pouvoir optimiser ce processus et ainsi contrôler la formation de ces nano-particules, il est indispensable de comprendre les mécanismes à l'origine de leur formation. Il faut pour cela être capable de les caractériser à très fine échelle. La caractérisation de telles particules n'est pas une tâche aisée. La synthèse bibliographique en a illustré les difficultés et a mis en avant les contradictions entre les différentes études. Le comportement de ces nano-particules sous irradiation et en température n'est pas pleinement compris à ce jour. Ceci est nécessaire et fait actuellement défaut.

Le premier objectif de cette thèse est donc d'obtenir une caractérisation à très fine échelle des particules d'un acier ODS dit de référence (taille, densité numérique, composition chimique et structure cristalline) élaborés dans le cadre d'un programme national. Pour réaliser cette étude, deux techniques de caractérisation sont utilisées : SAT et MET. L'un des enjeux des analyses par SAT est tout d'abord d'identifier et de corriger dans la mesure du possible les biais inhérents à l'évaporation par effet de champ. Pour cela les expériences sont couplées à la modélisation de l'évaporation par effet de champ d'un échantillon de SAT. Les biais expérimentaux de SAT peuvent aujourd'hui être simulés afin de reproduire les observations expérimentales. Les méthodes expérimentales et de simulation, ainsi que les matériaux étudiés sont décrits dans le chapitre suivant.

## CHAPITRE 2 : Matériaux étudiés, techniques expérimentales et de simulation

Le chapitre précédent a montré que la caractérisation des particules des aciers ODS est une tâche complexe, en particulier pour les particules les plus nombreuses, dont le diamètre est inférieur à 5 nm. Les nombreux travaux reportés dans la littérature révèlent une multitude de résultats, parfois contradictoires, et soulevant de nombreuses interrogations. Ceci provient d'une part de la multitude de matériaux étudiés et d'autre part des limites et résolutions des diverses techniques de caractérisation utilisées.

Dans le cadre de ce programme de recherche, différents matériaux ont été élaborés et testés, à différentes étapes de leur élaboration ou après différents vieillissements. Parmi cet ensemble de matériaux et de conditions disponibles, le choix a été fait, sur un matériau défini, de coupler deux techniques expérimentales de caractérisation : la sonde atomique tomographique (SAT) et la microscopie électronique en transmission (MET). Par ailleurs, des simulations des analyses par SAT ont été réalisées, afin de comprendre les résultats obtenus expérimentalement, d'en quantifier les possibles artefacts et *in fine* de corriger les mesures réalisées. Le choix de réaliser cela sur un des matériaux du programme permet une comparaison quantitative des résultats des analyses, toutes choses égales par ailleurs. Ceci manque cruellement dans la littérature. Bien sur, l'ensemble des matériaux du programme a été étudié en bénéficiant du retour de cette étude préalable.

Il sera donc présenté dans ce chapitre les matériaux étudiés. Ces matériaux sont étudiés à différentes étapes de leurs conceptions (broyage, filage). Nous rappellerons ces grandes étapes et leurs caractéristiques. Nous donnerons ensuite les grands principes des différentes techniques de caractérisations utilisées. Le modèle de simulation permettant de reproduire des analyses de SAT sera également décrit.

## 2.1 Matériaux

Tous les matériaux de l'étude ont été obtenus, selon un schéma classique : broyage des poudres et consolidation par compactage, puis filage à chaud. Il sera présenté dans cette partie les différents échantillons, leurs caractéristiques, ainsi que les traitements auxquels ils ont été soumis.

### 2.1.1 Elaboration des aciers ODS de l'étude

Les trois aciers ODS étudiés ont été obtenus par compactage et filage de poudres co-broyées. La poudre brute de broyage est compactée (à une pression de  $5 \times 10^{-7}$  hPa) dans une gaine en acier doux et dégazée pendant 2h à 400°C. Cette étape permet d'évacuer les gaz et l'humidité, afin d'éviter que ceux-ci se retrouvent inclus dans le matériau, pouvant engendrer une porosité et une contamination par l'oxygène ou l'azote. S'en suit un filage à chaud (1100°C). Cette dernière étape est effectuée au SRMA (Service de Recherches Métallurgies Appliquées) du CEA (Commissariat aux Energies Atomique et Alternative) de Saclay. Les aciers étudiés présentent des nuances, dans les conditions de broyage, dont voici les détails :

- Acier MKCR (abréviation société Mécachrome)

La société Mécachrome a utilisé une poudre pré-alliée de composition (%pds) Fe-18Cr-1W-0,3Ti-0,3Si-0,3Mn-0,2Ni (Osprey) co-broyée avec une poudre d'oxyde d'yttrium (0,3 %pds de  $Y_2O_3$ ) dans un broyeur à boulets, sous atmosphère d'H. L'atmosphère d'H permet de s'affranchir de la contamination par l'oxygène lors du broyage. Brocq *et al.* [3] ont montré que la contamination du matériau par l'apport d'oxygène lors du broyage à l'air, modifie la nature des oxydes formés. Ohtsuka *et al.* [56] ont montré quant à eux une influence néfaste d'un excédent en oxygène sur les propriétés mécaniques. Cet alliage a été réalisé lors d'études précédentes (thèse de M. Couvrat [30] ). Il a été utilisé et étudié également dans le cadre de ce programme CPR ODISSEE. C'est ce matériau qui a été retenu pour identifier et quantifier les éventuels artefacts liés aux techniques d'analyses en couplant SAT, MET et simulation de l'évaporation par effet de champ.

- Matériaux propres au CPR ODISSEE

Des poudres de Fe-14Cr-1W-0,3Si-0,3Mn-0,2Ni (%pds) (15kg ; préparés par la société Aubert et Duval), de  $Y_2O_3$  (45g; société HC Stark) et de  $TiH_2$  (46,83g; société Good Fellow) sont co-broyées dans un broyeur à boulets de la société Mécachrome pendant 176h

sous atmosphère d'H à 44tr/min. Le retour d'expérience a montré qu'il est difficile d'obtenir une poudre initiale de FeCrWTi homogène. C'est pourquoi une poudre « mère » de FeCrW a été cobroyée avec de l'yttria et de l'hydrure de titane (TiH<sub>2</sub>). La composition nominale de la poudre obtenue après broyage est (%pds) Fe-14Cr-1W-0,3Si-0,3Mn-0,2Ni-0,3Ti-0,3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cet acier ODS est le matériau commun à l'ensemble des partenaires du CPR ODISSEE. On trouvera donc de nombreuses études complémentaires à celle-ci dans d'autres rapports de thèses du CPR.

- Matériau UP40

Des poudres de Fe-14Cr-1W, de Fe<sub>2</sub>Ti, de YFe<sub>2</sub> et de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont co-broyées dans un attriteur vertical contenant des billes d'acier 440C. Le broyage est réalisé sous atmosphère d'Ar, pendant 10h à 440tr/min au SRMA (CEA Saclay). Il s'agit d'un procédé alternatif inspiré du broyage réactif, mis en place par M. Brocq [3] durant ces travaux de thèse. L'étude de broyage se poursuit actuellement avec les travaux de Mme Loyer-Prost (SRMP CEA Saclay) dans le cadre d'une thèse du CPR ODISSEE.

Les compositions nominales de ces aciers ODS sont reportées dans le tableau 2.1.

**Tableau 2.1:** Composition nominale (%pds et %at) des différents aciers ODS de cette étude

		<b>Cr</b>	<b>W</b>	<b>Ti</b>	<b>Y</b>	<b>O</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Si</b>
<b>MKCR</b>	%pds	18	1	0,3	0,24	0,06	0,3	0,2	0,3
	%at.	19,2	0,3	0,35	0,15	0,22	0,3	0,2	0,6
<b>CPR</b>	%pds	14	1	0,3	0,24	0,06	0,3	0,2	0,3
	%at.	15,0	0,3	0,35	0,15	0,22	0,3	0,2	0,6
<b>UP40</b>	%pds	14	1	0,25	0,19	0,05	0,3	0,2	0,3
	%at.	15,0	0,3	0,29	0,12	0,17	0,3	0,2	0,6

Les aciers présentent deux teneurs en Cr distinctes : 14% (UP40 et CPR) et 18% (MKCR) (%pds). La forte teneur en Cr (18%pds) permet une meilleure résistance à la corrosion, mais peut éventuellement entraîner la formation de phase  $\alpha'$  et  $\sigma$ . Cela peut être évité en diminuant la teneur en Cr (14%pds).

Les rapports Ti/Y (en %at.) utilisés sont très similaires et proches de 2. Des rapports équivalents sont communément utilisés dans les aciers ODS (12YWT, 14YWT, PM200), hormis pour l'acier MA957 qui présente un rapport bien supérieur (~8).

### 2.1.2 Recensement des échantillons de l'étude

Durant cette étude, le matériau MKCR est étudié uniquement dans l'état final, c'est à dire après l'étape de filage. L'évolution des particules au cours des différentes étapes de la synthèse a été suivie sur le matériau CPR. Ainsi pour ce dernier, des études ont été menées juste après l'étape de broyage (dénomination CPR BR1) et après filage (CPR BR1 F1). Il en est de même pour le matériau UP40 : études après broyage (UP40B) puis après filage (UP40F). Un recuit thermique de 1h à 1050°C a également été effectué sur le matériau CPR BR1 F1 (CPR BR1 F1 R1). Le recensement de ces différents échantillons et leurs nomenclatures sont reportés dans le tableau 2.2. On peut noter ici que les études portant sur les effets d'irradiation de ces aciers ODS ont été réalisées sur le matériau MKCR. Les conditions d'irradiation seront présentées dans le chapitre 5.

**Tableau 2.2 :** Recensement et nomenclature des différents aciers ODS de cette étude.

	Acier ODS		
		CPR BR1	UP40B
Brut de broyage	-	CPR BR1	UP40B
Brut de broyage + HE@1100°C	MKCR	CPR BR1 F1	UP40F
Brut de broyage + HE@1100°C + Recuit 1h @ 1050°C	-	CPR BR1 F1 R1	-
Matériau irradié	MKCR	-	-

Dans le cadre de ce travail, tous les échantillons du tableau 2.2 ont été analysés par Sonde Atomique Tomographique (SAT). Les aciers ODS MKCR et CPR BR1 F1 ont été également caractérisés par Microscopie Electronique en Transmission (MET), permettant un couplage des deux techniques. L'acier UP40F a également été analysé par MET mais par Mme Loyer-Prost (SRMP CEA Saclay). Les parties suivantes décrivent le principe des différentes techniques de caractérisations utilisées durant cette étude (MET et SAT).

## 2.2 Microscopie électronique en transmission

Les observations par microscopie électronique en transmission ont été réalisées sur le microscope JEOL JEM-ARM200F du laboratoire GPM. Ces observations et études (EDS/EELS) ont été réalisées sous la responsabilité de Mlle A. Etienne et Mme C. Genevois, ingénieurs de recherches et responsables du parc de microscopies MET du GPM.

### 2.2.1 Rappel succinct des fondamentaux de la MET

Le principe de fonctionnement d'un MET peut être décrit comme suit. Un faisceau parallèle mono énergétique d'électrons est créé par un canon à électrons (FEG) en amont de l'échantillon. Des lentilles condenseurs situées entre le canon et l'échantillon permettent de projeter ce faisceau sur l'échantillon. Ce dernier est préparé sous la forme d'une lame suffisamment mince ( $< 100$  nm d'épaisseur) pour être traversée par les électrons incidents (la méthode de préparation de tels échantillons est présentée en annexe A).

Les informations pouvant être obtenues en MET découlent de l'interaction des électrons avec le matériau étudié. On distingue deux types d'interaction:

- Les interactions élastiques, qui ont lieu sans perte d'énergie des électrons incidents. Dans ce cas, les électrons traversent la lame mince en étant déviés ou pas. Dans le premier cas, on parle d'électrons diffractés et dans le second d'électrons transmis.
- Les interactions inélastiques, qui mettent en jeu un transfert d'énergie du rayonnement électronique incident vers le matériau.

Selon le type d'interaction, plusieurs techniques d'analyse sont possibles. Le principe et les informations fournies par les techniques utilisées au cours de cette étude sont décrits dans la suite.

### 2.2.2 Microscopie conventionnelle

La zone d'intérêt est illuminée par le faisceau d'électron grâce à un diaphragme de sélection d'aire. Le contraste sur l'image de cette zone est obtenu au moyen d'un second diaphragme, dit de contraste, qui permet de ne sélectionner qu'un seul faisceau parmi le faisceau transmis et les faisceaux diffractés. La sélection soit du faisceau transmis, soit du faisceau diffracté permet de passer respectivement du mode image en champ clair au mode image en champ sombre. Ce type d'imagerie permet de distinguer les zones qui diffractent beaucoup de celles qui diffractent moins. Dans l'imagerie en champ sombre, seules les régions qui diffractent dans la direction du faisceau sélectionné sont illuminées.

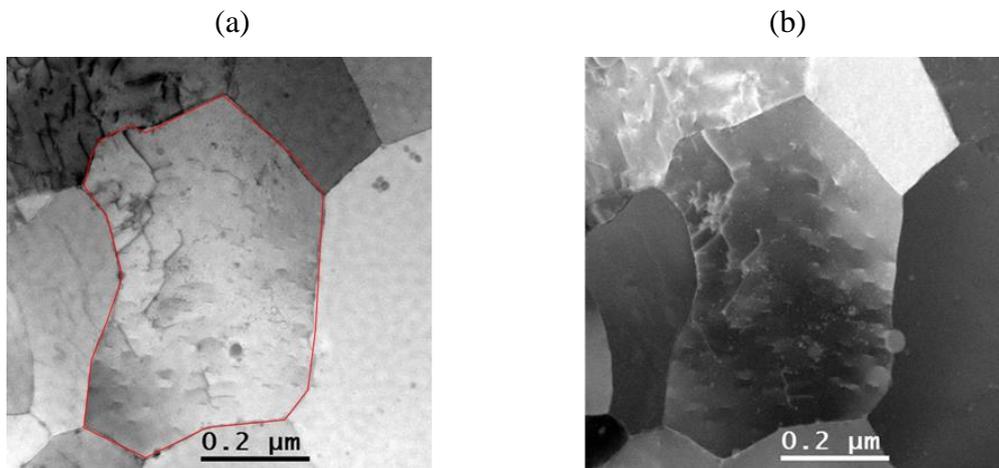
Les micrographies ainsi obtenues permettent de distinguer les grains et de mesurer leurs dimensions. Il est également possible d'observer la présence de particules. Toutefois, nous lui préférons l'acquisition des images en mode à balayage (STEM, en anglais Scanning Transmission Electron Microscopy).

### 2.2.3 Microscopie à balayage

Dans ce mode d'imagerie, le faisceau d'électrons est focalisé à l'aide de lentilles électromagnétiques et il balaye l'échantillon point par point. Dans ce cas, l'observation ne se fait plus sur un écran comme en MET conventionnelle, mais par l'intermédiaire d'ordinateurs, qui reconstruisent point par point l'intensité transmise (champ clair, BF en anglais Bright Field) ou diffractée (champ sombre, DF en anglais Dark Field). L'agrandissement de l'image est donné par le rapport de la taille de l'écran du moniteur sur celle du domaine balayé sur l'objet, tandis que la résolution dépend, entre autre, de la taille de sonde.

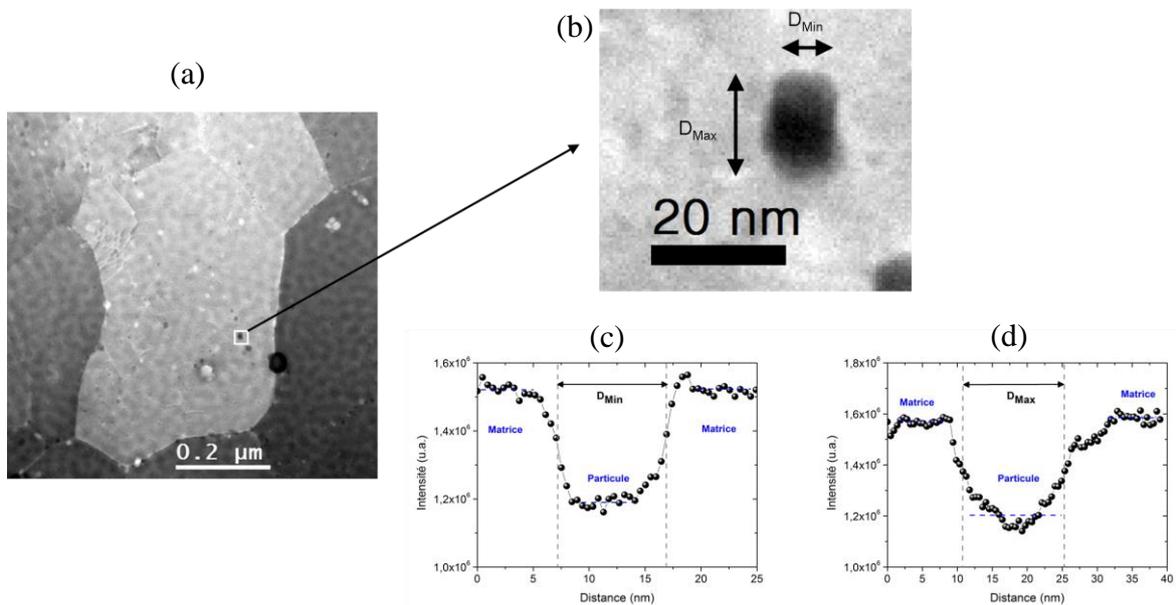
En champ sombre, deux types de contrastes peuvent être utilisés. En mode ADF (Annular Dark Field), le contraste est essentiellement un contraste de diffraction, permettant d'imager différents grains, différentes phases cristallines, les défauts cristallins... L'imagerie en champ sombre annulaire à grand angle HAADF (High Angle Annular Dark Field) permet de collecter les électrons diffusés aux grands angles. Plus un atome possède un numéro atomique élevé, plus la diffusion incohérente est importante. Ainsi, pour des angles de diffusion élevés, supérieurs aux angles de Bragg, l'intensité diffusée est d'autant plus importante que le faisceau électronique traverse une région de Z élevé (où Z est le numéro atomique). Ce mode d'imagerie utilise donc le contraste de masse-épaisseur (abusivement appelé contraste de Z). Ainsi avec ce mode d'imagerie, nous avons des informations chimiques (puisque les régions de Z moyen plus élevés apparaissent plus claires).

A partir de l'imagerie en mode STEM BF (Figure 2.1.a) et ADF (Figure 2.1.b), nous avons mesuré la surface apparente des grains. (Figure 2.1). Ces mesures sont réalisées à l'aide du logiciel de traitement d'images de la société Olympus. La surface apparente du grain étudié sur la figure 2.1 est de  $0,23 \mu\text{m}^2$ .



**Figure 2.1** : Micrographie STEM de l'acier ODS MKCR (a) en champ clair et (b) en champ sombre

L'étude de particules est réalisée à partir de l'imagerie en mode STEM HAADF (Figure 2.2.a). Cette figure montre la présence de particules dont le contraste peut être sombre ou brillant. Seules les particules présentant un contraste sombre seront prises en compte. En effet, du fait de la forte teneur en oxygène des particules, leur numéro atomique moyen est plus faible que celui de la matrice. Dans ce cas, les particules apparaissent en contraste sombre sur les micrographies en mode STEM HAADF. Les particules apparaissant en contraste brillant sont vraisemblablement des particules de même nature qui se trouvaient initialement dans une partie du matériau dissoute par polissage électrolytique lors de la préparation des lames minces, et qui se sont redéposées à la surface de la lame. L'origine du contraste brillant dans ce cas pourrait être la surépaisseur due à la particule (contraste d'épaisseur).



**Figure 2.2 :** (a) Micrographie en mode STEM HAADF du grain imagé en mode STEM BF et ADF de la figure 2.1 et (b) zoom sur une particule. Profil d'intensité diffusé suivant la largeur (c) et la longueur (d) de la particule de morphologie apparente rectangulaire (figure b).

Les particules ont une morphologie apparente rectangulaire (Figure 2.2.b). L'origine de cette morphologie apparente sera discutée plus longuement dans le prochain chapitre. Nous mesurons alors les dimensions  $D_{Min}$  et  $D_{Max}$  correspondant respectivement à la largeur et la longueur de la particule observée. Ces mesures sont réalisées à partir de profils de l'intensité diffusée (Figure 2.2.c et Figure 2.2.d). L'interface de la particule avec la matrice est choisie à mi-hauteur entre l'intensité moyenne au cœur de la particule et de celle de la matrice. L'incertitude sur la mesure de ces dimensions est considérée égale au pas des profils utilisés pour la mesure de l'intensité, ici dans le cas de la Figure 2.2.c et de la Figure 2.2.d, elle est de

0,5 nm. Pour la particule de la Figure 2.2.b, nous mesurons ainsi une dimension  $D_{Min}$  égale à  $10,0 \pm 0,5$  nm et une dimension  $D_{Max}$  de  $14,5 \pm 0,5$  nm.

Dans le grain identifié à partir de l'imagerie en mode STEM BF (Figure 2.1.a), nous comptabilisons manuellement à partir de l'imagerie en mode STEM HAADF le nombre de particules (de contraste sombre) contenues dans ce grain. Dans le grain étudié (Figure 2.1 et Figure 2.2), nous comptabilisons ainsi 422 particules.

A partir de ce dénombrement des particules et de la surface apparente du grain précédemment mesurée, nous estimons alors la densité numérique des particules de ce grain en considérant que l'épaisseur de l'échantillon est comprise entre 20 et 50 nm. Cette dernière considération introduit une incertitude sur la mesure de la densité numérique des particules qu'il convient d'estimer. Le volume du grain étudié (Figure 2.1 et Figure 2.2.a) est alors compris entre  $4,5 \times 10^{-3}$  et  $11,3 \times 10^{-3} \mu\text{m}^3$ , selon que l'on considère l'épaisseur de l'échantillon égale à 20 ou 50 nm. La densité numérique des particules est ainsi comprise entre  $3,7 \times 10^{22}$  et  $9,3 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ . Nous utilisons la densité numérique moyenne calculée à partir de ces deux dernières valeurs. L'incertitude correspond alors à l'écart à la moyenne. La densité numérique des particules de ce grain est ainsi égale à  $(6,5 \pm 2,8) \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ .

Ce procédé sera utilisé dans l'étude des différents matériaux de ce travail. Il permet d'étudier ces matériaux à l'échelle mésoscopique (taille des grains et densité numérique des particules) mais également à l'échelle microscopique (dimension des particules).

## 2.2.4 Microscopie haute résolution

La structure cristalline des particules est étudiée par contraste de phase en MET Haute Résolution (HR). Les effets d'interférences sont à la base de la formation des images. On utilise un grand diaphragme de contraste qui laisse passer plusieurs faisceaux et l'image résulte de leurs interférences. L'image de structure formée est liée à l'interférence entre le faisceau transmis et un ensemble de faisceaux diffractés.

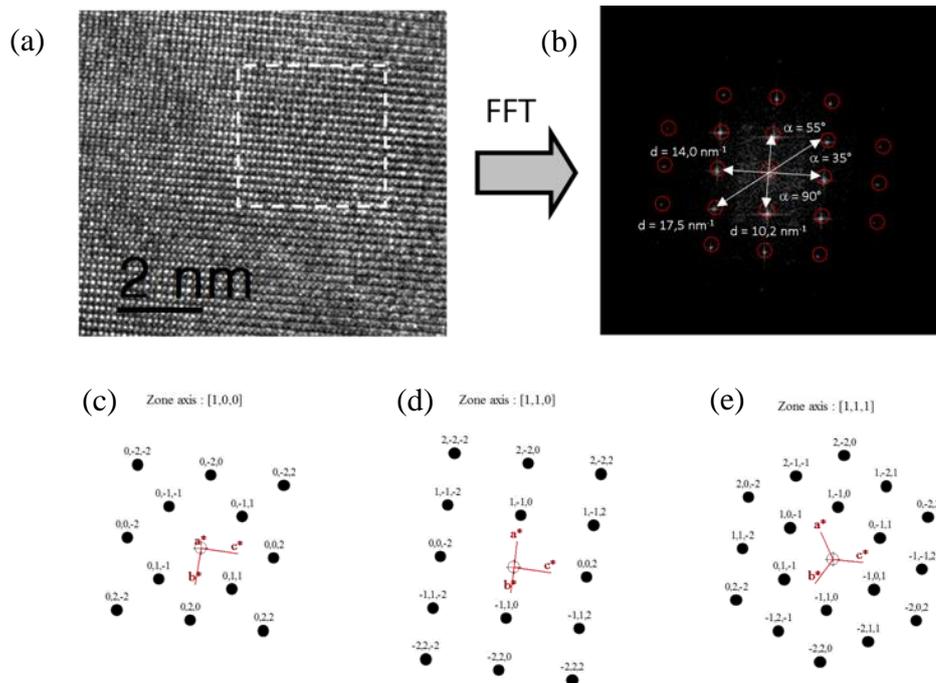
La relation entre la structure atomique de l'échantillon et son image en MET HR est complexe et nécessite souvent la simulation des figures d'interférences. Au cours de cette étude, les images de MET HR sont analysées via le logiciel Digital Micrograph par leur transformée de Fourier (FFT<sup>6</sup>). Elle est obtenue à partir de l'image formée dans le plan image du microscope, contrairement à un cliché de diffraction qui est obtenu pendant l'analyse et qui est formé dans le plan focal du microscope. Les figures obtenues sont alors comparées à des

---

<sup>6</sup> FFT : Fast Fourier Transform

structures cristallines connues. La comparaison est réalisée à l'aide du logiciel CaRIne Crystallography.

La figure 2.3 représente l'application de cette méthodologie à l'analyse en MET HR de la matrice. La figure 2.3.a est une micrographie obtenue par MET HR de la matrice ferritique de l'acier ODS MKCR. La figure 2.3.b représente la transformée de Fourier de cette micrographie. Nous mesurons alors les dimensions caractéristiques de cette transformée de Fourier : distances et angles entre les différents points (figure 2.3.b). Nous reproduisons alors le réseau réciproque de la maille cubique centrée de paramètre de maille  $a = 0,286\text{nm}$  suivant différents axe de zone : [100] (figure 2.3.c), [110] (figure 2.3.d) et [111] (figure 2.3.e) à l'aide CaRIne Crystallography. Ils sont alors comparés à la transformée de Fourier expérimentale (distances et angles). La micrographie en MET HR de la figure 2.3.a correspond alors à la matrice ferritique de l'acier ODS MKCR en axe de zone [110].



**Figure 2.3:** (a) Micrographie en MET HR de la matrice ferritique de l'acier ODS MKCR et (b) sa transformée de Fourier associée. Réseau réciproque de la matrice ferritique en axe de zone (c) [100], (d) [110] et (e) [111] obtenue à partir de CaRIne Crystallography pour une maille cubique centrée dont le paramètre de maille  $a = 0,286\text{ nm}$ .

Ce mode d'imagerie sera utilisé pour déterminer la structure cristalline des particules. Nous comparerons les résultats expérimentaux (transformée de Fourier associée aux particules observées) aux structures cristallines des particules qui ont été évoquées dans la littérature :  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Y}_2\text{TiO}_5$  et  $\text{YTiO}_3$ .

## 2.2.5 Analyses chimiques

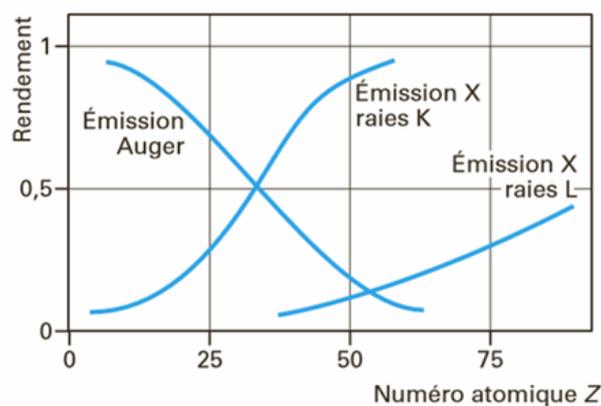
Les analyses chimiques sont issues des interactions inélastiques entre les électrons du faisceau incident et la matière. L'EDS (en anglais Energie Dispersive Spectroscopy) et l'EELS (en anglais Electron Energy Loss Spectrometry) ont été utilisées pour caractériser chimiquement les particules des aciers ODS.

### 2.2.5.1 EDS

Lors de l'interaction d'un atome cible avec un électron incident hautement énergétique, l'énergie cédée par ce dernier peut être suffisante pour arracher un électron de cœur de l'atome cible et donc créer un état ionisé. Il existe deux processus de désexcitation de cet ion: l'émission X et l'effet Auger.

L'EDS consiste à collecter les photons X et à mesurer leur énergie. Un spectre en énergie des photons est ainsi obtenu. Un spectre X est constitué d'une famille de pics (raies) superposés à un fond continu de relativement faible intensité. Le fond continu est dû au rayonnement X qui est généré par le ralentissement des électrons dans le champ coulombien des noyaux atomiques (appelé Bremsstrahlung). Les raies correspondent aux transitions entre les couches électroniques. Elles sont donc caractéristiques des espèces chimiques ayant interagies avec les électrons incidents. Elles apparaissent en séries. Dans chaque série, on distingue les raies par un indice ( $K_\alpha$ ,  $K_\beta$ , ...) indiquant le niveau d'origine de la transition.

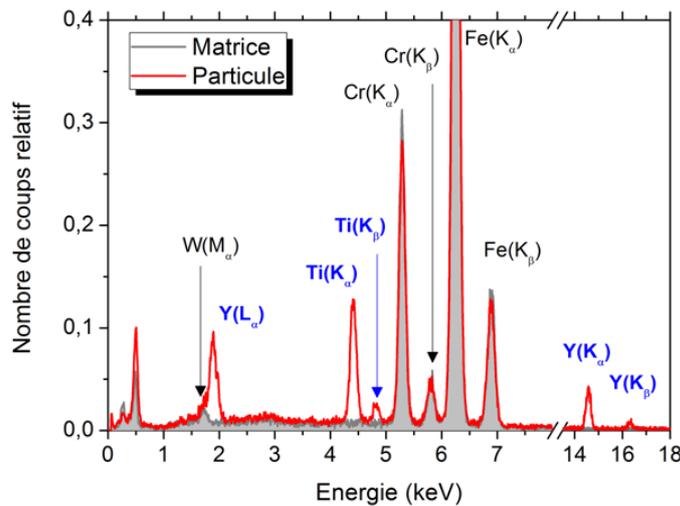
L'analyse des éléments légers est souvent compliquée, car le rendement d'émission des photons X est d'autant plus faibles que numéro atomique Z est petit (Figure 2.4).



**Figure 2.4:** Rendement d'émission X en fonction du numéro atomique Z, en comparaison avec l'émission des électrons Auger [99].

Cette technique d'analyse chimique n'est donc pas adaptée à la quantification d'éléments légers tels que l'O. Pour cet élément, l'EELS, qui sera présentée par la suite, est plus appropriée.

A partir de l'imagerie en mode STEM HAADF, nous visualisons tout d'abord la particule à étudier. La particule dont nous présenterons ici la quantification chimique par EDS puis par EELS par la suite, a des dimensions  $D_{Min}$  de  $8,0 \pm 0,5$  nm et  $D_{Max}$  de  $10,0 \pm 0,5$  nm. Nous réalisons alors l'acquisition d'un spectre EDS pour cette particule et pour la matrice environnante. La figure 2.5 représente les deux spectres EDS ainsi obtenus.



**Figure 2.5:** Spectres EDS associés à une particule de l'acier ODS MKCR et à sa matrice environnante. Les deux premiers pics des spectres EDS correspondent respectivement à l'O.

Après identification de la nature des pics sur les spectres obtenus, nous pouvons constater que la particule est enrichie en Y et en Ti par rapport à la matrice (Figure 2.5). A l'aide du logiciel Analysis Station de la société JEOL, nous obtenons la concentration de chaque élément ainsi identifié (Tableau 2.3).

**Tableau 2.3:** Concentration (%at.) d'une particule et de sa matrice environnante obtenue par EDS.

	Fe	Cr	Y	Ti	W	Fe/Cr
<b>Matrice</b>	$79,0 \pm 0,8$	$20,7 \pm 0,2$	-	-	$0,3 \pm 0,1$	$3,8 \pm 0,1$
<b>Particule</b>	$68,0 \pm 0,7$	$19,6 \pm 0,2$	$8,0 \pm 0,3$	$4,4 \pm 0,3$	$0,3 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,1$

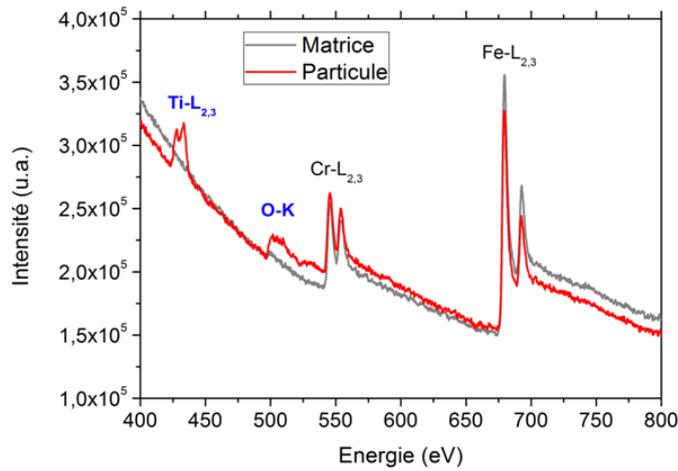
Le rapport Fe/Cr mesuré pour la particule est très proche de celui de la matrice. En effet, les mesures de composition au cœur des particules sont biaisées par les atomes de Fe et de Cr, les analyses étant réalisées en transmission. Il sera donc extrait des spectres EDS uniquement le rapport Y/Ti associé à la particule qui est dans ce cas égal à  $1,8 \pm 0,2$ .

### 2.2.5.2 EELS

Dans un MET, la spectrométrie des pertes d'énergies des électrons utilise la distribution en énergie des électrons ayant traversé l'échantillon. L'énergie qu'ils ont perdue renseigne sur la nature chimique des atomes avec lesquels ils ont interagi, ainsi que sur les liaisons chimiques dans lesquelles ces atomes sont engagés. La spectroscopie EELS, est réalisée grâce à un spectromètre placé sous l'échantillon, dans le prolongement de la colonne électronique. En spectrométrie EELS, l'information importante n'est pas réellement l'énergie des électrons, mais plutôt l'énergie qu'ils ont perdue en diffusant inélastiquement dans l'échantillon. Les résultats se présentent sous la forme d'un spectre de perte d'énergie. Au cours de cette étude, nous nous sommes uniquement intéressés au seuil d'ionisation caractéristique des atomes ( $> 30$  eV). Cette gamme de perte d'énergie permet de déterminer la nature des éléments constituant le matériau. En effet, la position des pics correspond aux différents seuils d'absorption des éléments présents dans le matériau. L'intensité de ces pics quant à elle, renseigne sur la concentration de ces éléments.

Pour une étude complète des éléments constitutifs des particules (Y, Ti et O), la fenêtre d'acquisition en énergie doit être au minimum comprise entre 456 eV (Ti-L<sub>2</sub>) et 2155eV (Y-L<sub>3</sub>), soit une largeur de près de 1700eV. L'acquisition du signal se fait par l'intermédiaire d'une caméra CCD linéaire constituée de 2048 pixels. Il est possible dans notre cas d'acquérir 1eV par pixel au mieux, soit une gamme de pertes d'énergie de 2048eV. Il serait donc théoriquement possible d'étudier tous les éléments d'intérêts. Toutefois, l'intensité du signal décroît lorsque les pertes d'énergie sont importantes, ce qui empêcherait d'être alors quantitatif sur l'Y, par rapport au Ti par exemple. On pourrait alors envisager d'acquérir plusieurs spectres de gammes d'énergie de plus faibles amplitudes (512eV par exemple pour 0,25 eV par pixel). Toutefois, au cours de l'acquisition nous contaminons l'échantillon (principalement en C) et nous l'endommageons (interaction électron-matière) d'autant plus que l'acquisition est longue. Nous avons donc fait le choix de limiter nos fenêtres d'acquisition à une gamme d'énergie comprise entre 300 et 812 eV (0,25 eV par pixel), ce qui nous permet d'étudier uniquement le Ti, l'O, le Cr et le Fe.

De manière analogue à l'EDS, nous visualisons la particule à analyser au préalable par imagerie en mode STEM HADDF. Nous réalisons alors l'acquisition d'un spectre EELS pour cette particule précédemment étudiée en EDS et pour la matrice environnante. La figure 2.6 représente les deux spectres EELS ainsi obtenus.



**Figure 2.6:** Spectres EELS associés à une particule de l'acier ODS MKCR et à sa matrice environnante.

Après identification de la nature des pics sur les spectres obtenus, nous pouvons constater que la particule est enrichie en Ti et en O par rapport à la matrice (Figure 2.6).

Le rapport des concentrations de deux éléments A et B est donné par :

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A(\alpha, \Delta E) \times \sigma_B(\alpha, \Delta E)}{I_B(\alpha, \Delta E) \times \sigma_A(\alpha, \Delta E)} \quad (2.1)$$

avec  $N_i$  la concentration de l'élément  $i$  sous la surface analysé,  $I_i(\alpha, \Delta E)$  l'intensité du seuil caractéristique,  $\sigma_i$  la section efficace inélastique  $i$ ,  $\alpha$  l'angle de collection ( $\alpha = 40$  mrad) et  $\Delta E$  la fenêtre d'intégration (*i.e.* l'intervalle d'énergie de chaque pic sur le spectre). Les concentrations sont mesurées à l'aide du logiciel Digital Micrograph. Tout d'abord, pour estimer l'intensité caractéristique de chaque pic, nous devons soustraire le bruit de fond, provenant d'électrons ayant subi des interactions multiples de faibles énergie. Il est supposé que le bruit de fond en amont de chaque pic à étudier (*i.e.* pour des plus faibles énergies) suit une loi puissance. Ainsi pour chaque pic, nous pouvons extraire son intensité déconvoluée du bruit de fond.

Nous mesurons alors la composition chimique associée à la particule et à la matrice. Ces compositions chimiques sont reportées dans le tableau 2.4.

**Tableau 2.4:** Concentration (%at.) d'une particule et de sa matrice environnante obtenue par EELS.

	Fe	Cr	Ti	O	Fe/Cr
<b>Matrice</b>	$74,6 \pm 7,5$	$18,6 \pm 1,9$	-	$6,8 \pm 0,7$	$4,0 \pm 0,8$
<b>Particule</b>	$56,2 \pm 5,6$	$13,0 \pm 1,3$	$5,2 \pm 0,5$	$25,5 \pm 2,5$	$4,3 \pm 0,9$

Les mesures de composition au cœur des particules sont biaisées par les atomes de Fe et de Cr de la matrice, les analyses étant réalisées en transmission. Nous observons une forte teneur en oxygène mesurée pour la matrice. Nous discuterons par la suite de son origine, mais il est probable que cela provienne d'une oxydation de la surface de l'échantillon. Il sera donc extrait des spectres EELS uniquement le rapport Ti/O associé à la particule qui est dans ce cas égal à  $0,20 \pm 0,04$  (vraisemblablement biaisé par une couche d'oxydation).

A partir des spectres EDS et EELS ainsi réalisés, nous pouvons constater que les particules sont enrichies en Y, Ti et O par rapport à la matrice. Ces analyses appliquées à la particule que nous venons de présenter ici montrent que celle-ci a un rapport Y/Ti de  $1,8 \pm 0,2$  et un rapport (Y+Ti)/O de  $0,6 \pm 0,2$ .

En résumé, lors de cette thèse, l'imagerie en STEM HAADF est utilisée pour déterminer les distributions de tailles des particules. En couplant les mesures EDS et EELS, une information chimique, limitée aux atomes d'Y, de Ti et d'O, est obtenue. Les mesures EDS donnent un rapport Y/Ti. Le couplage de ces résultats avec l'EELS permet d'accéder au rapport (Y+Ti)/O. Ces deux mesures étant réalisées en transmission, elles ne permettent pas dans ce cas de quantifier les teneurs en Fe et Cr au cœur des particules en raison de l'influence de la matrice. Afin d'apporter des informations supplémentaires sur ces nano-particules, une autre technique a été utilisée dans ce travail : la sonde atomique tomographique.

### **2.3 La Sonde atomique tomographique**

La Sonde Atomique Tomographique (SAT) est une technique d'analyse permettant d'étudier la matière à l'échelle de l'atome. Elle est basée sur l'évaporation par effet de champ des atomes de surface de l'échantillon à analyser [100,101]. Elle permet d'obtenir la nature chimique des atomes évaporés par spectrométrie de masse à temps de vol ainsi que leurs distributions spatiales à l'aide d'un détecteur sensible en position et d'un algorithme de reconstruction.

Les principes fondamentaux de cette technique ont été décrits de façon précise dans de nombreux ouvrages de référence [102–104]. Après un rappel de ceux-ci, les différentes SAT utilisées lors de cette étude seront présentées. Une attention particulière sera portée à la détermination des conditions expérimentales pour obtenir des analyses exploitables et reproductibles des aciers ODS.

Différents biais sont observés lors de l'analyse d'objets dont les dimensions sont proches du nanomètre avec cette technique. Dans une dernière partie, il sera donc fait une description synthétique de ces biais, en se focalisant sur le cas de nano-particules, ainsi que les différents modèles de corrections et origines qui ont pu être proposés pour ces phénomènes. En tenant compte de ces biais, nous présenterons l'analyse typique des particules contenues dans les aciers ODS observées par SAT.

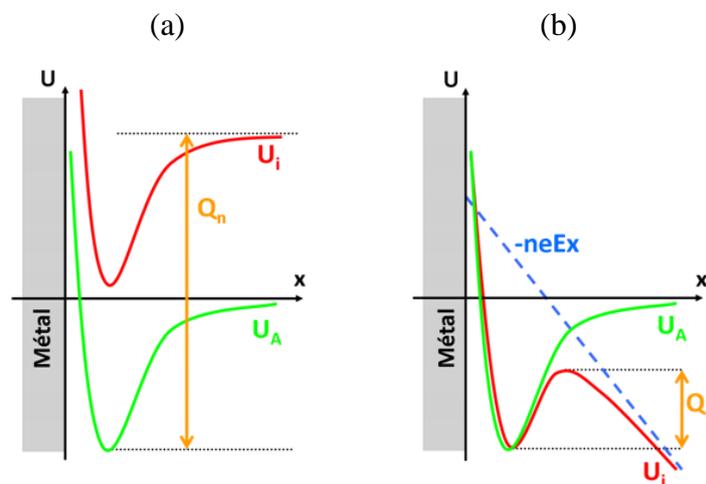
### 2.3.1 Principe de la sonde atomique tomographique

#### 2.3.1.1 Evaporation par effet de champ

Pour évaporer un atome positionné à la surface d'un échantillon sous la forme d'un ion  $n$  fois chargé, il faut qu'il franchisse une barrière d'énergie  $Q_n$  qui dépend de  $n$  et du matériau considéré (Figure 2.7.a). Cette barrière d'énergie est importante (quelques dizaines d'électronvolts). Toutefois, elle diminue fortement en présence d'un champ électrique (Figure 2.7.b). Elle peut alors être franchie par activation thermique ou effet tunnel : c'est le principe l'évaporation par effet de champ. Dans le cas de l'activation thermique, la fréquence d'évaporation ( $K$ ) est donnée par l'équation d'Arrhenius [100] :

$$K = \nu_0 \exp\left(-\frac{Q_n}{k_B T}\right) \quad (2.2)$$

avec  $\nu_0$  la fréquence d'attaque de la barrière,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température de l'échantillon.



**Figure 2.7** : Diagramme des potentiels atomique ( $U_A$ ) et ionique ( $U_i$ ), à la surface de l'échantillon (a) en l'absence de champ électrique et (b) en présence d'un champ électrique ( $E$ )

Le champ, correspondant au champ électrique nécessaire pour totalement annuler la barrière d'énergie ( $Q_n=0$ ) et ainsi permettre l'évaporation à 0K, est appelé le champ d'évaporation du matériau ( $E_{evap}$ ). Cette grandeur caractéristique peut être calculée et mesurée expérimentalement. Elle est égale à  $33 \text{ V.nm}^{-1}$  pour évaporer des atomes de Fe en surface de Fe pur et sous la forme d'ion  $\text{Fe}^{2+}$  [105].

Pour évaporer des atomes par effet de champ, il est donc nécessaire de produire des champs électriques très intenses, de l'ordre de quelques dizaines de volts par nanomètre. De tels champs peuvent être obtenus par effet de pointe. L'échantillon est préparé sous la forme d'une pointe dont le rayon de courbure ( $R_c$ ) est inférieur à 50 nm. Il est placé dans une enceinte sous ultra vide ( $\sim 10^{-10}$  mBar) et refroidi à une température comprise entre 20 et 80K. Une tension positive ( $V$ ) de quelques kilovolts est alors appliquée à l'échantillon. Ce potentiel engendre, par effet de pointe, un champ électrique ( $E$ ) intense à l'apex de l'échantillon, dont l'expression est donnée par la relation :

$$E = \frac{V}{\beta R_c} \quad (2.3)$$

où  $\beta$  est un facteur de forme (compris entre 2 et 8) prenant en compte la forme non sphérique de l'extrémité de la pointe (hémisphère surmontant un tronc de cône). Pour une pointe, de facteur de forme  $\beta$  égal à 5 et de rayon de courbure égal 50 nm, à laquelle on applique une tension de 8,5kV, on obtient un champ électrique de surface égal à  $34 \text{ V.nm}^{-1}$ , suffisant pour évaporer des atomes de Fe sous la forme  $\text{Fe}^{2+}$ . La méthode de préparation de tels échantillons pour des analyses en SAT est présentée en annexe A.

### 2.3.1.2 Spectrométrie de masse à temps de vol

L'identification de la nature chimique des ions évaporés lors de l'analyse en SAT est basée sur le principe de la spectrométrie de masse à temps de vol. Lorsque l'atome est ionisé  $n$  fois, il a une énergie potentielle ( $E_p$ ) donnée par l'expression :

$$E_p = neV \quad (2.4)$$

où  $e$  est la charge élémentaire.

Lorsque l'atome quitte la surface de l'échantillon, cette énergie potentielle est intégralement convertie en énergie cinétique ( $E_c$ ) dont l'expression est donnée par l'équation :

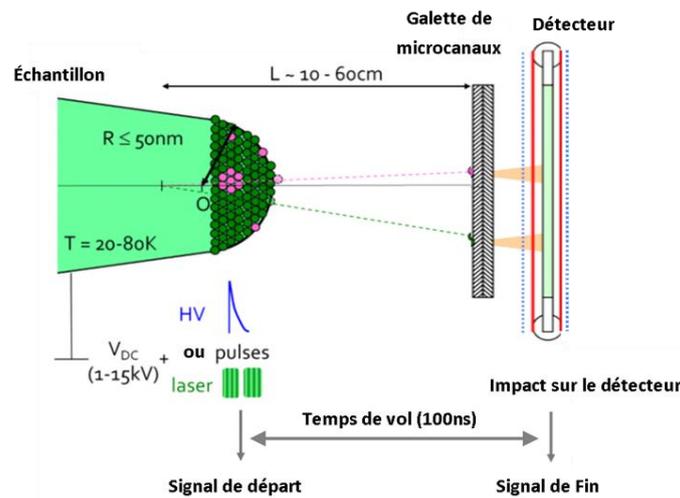
$$E_c = \frac{1}{2} Mv^2 \quad (2.5)$$

avec  $M$  la masse de l'ion et  $v$  sa vitesse. Puisque que toute l'énergie potentielle est intégralement transformée sous forme d'énergie cinétique ( $E_c = E_p$ ), il est alors possible en combinant les équations (2.4) et (2.5), d'écrire une relation simple permettant d'obtenir le rapport masse sur charge ( $M/n$ ) d'un ion en fonction de son temps de vol [106]:

$$\frac{M}{n} = 2eV \frac{t_{tof}^2}{L^2} \quad (2.6)$$

avec  $t_{tof}$  le temps de vol et  $L$  la longueur de vol. Le rapport masse sur charge et donc la nature chimique de chaque ion évaporé sont ainsi déterminés.

Le principe de fonctionnement de la SAT permettant la mesure du temps de vol est schématisée sur la figure 2.8. L'échantillon est porté à un potentiel continu ( $V_{DC}$  de la figure 2.8) qui induit un champ électrique ( $E_0$ ) légèrement inférieur au champ nécessaire pour évaporer les atomes de la pointe à la température considérée. Il est alors possible par une impulsion électrique ou laser induisant respectivement une augmentation du champ ou de la température [107], d'évaporer les atomes à la surface de l'échantillon. Ces impulsions (électrique ou laser) correspondent donc au départ des ions et à l'ouverture des compteurs de temps ( $t_0$ ). Le temps de vol (de l'ordre de 100 ns) est alors la différence de temps, entre cet instant et celui où l'ion est détecté ( $t_f$ ). La détection est réalisée à partir d'un amplificateur de charges, constitué de deux galettes de micro canaux (MCP<sup>7</sup>) transformant les ions incidents en gerbes d'électrons et de deux lignes à retards bobinées perpendiculairement l'une par rapport à l'autre (ADLD<sup>8</sup>) [108].



**Figure 2.8** : Principe de fonctionnement d'une sonde atomique. Les atomes sont ionisés à l'aide d'un potentiel positif et d'impulsions électriques ou laser puis accélérés vers un détecteur à lignes de retard (en anglais ADLD). Le temps de vol d'un ion est mesuré entre l'impulsion et l'impact sur le détecteur.

<sup>7</sup> MCP : Micro Channel Plates

<sup>8</sup> ADLD : Advance Delay Line Detector

Le rendement de détection ( $Q$ ) typique est de l'ordre de 60%. Ce rendement signifie que seuls 6 atomes sur 10 sont détectés. La "perte" de ces ions est principalement due à la surface utile, c'est-à-dire ouverte, de la première galette de micro canaux. Ces ions sont perdus de manière aléatoire, il n'y a donc pas de sélectivité chimique pouvant affecter la quantitatativité des mesures de compositions chimiques

Le rapport masse sur charge ( $M/n$ ) et donc la nature chimique de chaque ion évaporé sont ainsi déterminés (2.6). Au cours d'une analyse de SAT, ces informations sont reportées dans un spectre de masse représentant le nombre d'ions collectés en fonction de leurs rapports  $M/n$  calculés (exprimé en unité de masse atomique *i.e.* u.m.a.).

Un spectre de masse typique obtenu lors de l'analyse d'un acier ODS est représenté sur la figure 2.9. Pour chaque isotope d'une espèce chimique ainsi que pour chaque ion moléculaire détecté, un pic caractéristique est observé sur le spectre de masse. L'indexation de ces pics permet l'identification des éléments présents dans le matériau.

L'indexation de tous les pics est complexe dans le cas des aciers ODS. Il faut d'abord tenir compte du recouvrement isotopique, qui intervient lorsque deux isotopes ont le même rapport masse sur charge, par exemple  $^{54}\text{Cr}^{2+}$  ( $M/n = 54/2 = 27$  u.m.a.) et  $^{54}\text{Fe}^{2+}$  ( $M/n = 54/2 = 27$  u.m.a.). Cela signifie que le pic correspondant à un rapport  $M/n$  de 27 u.m.a. est constitué d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  et de  $\text{Cr}^{2+}$ . De plus comme le montre le spectre de masse, certaines espèces chimiques sont évaporées sous forme d'ions monoatomiques ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ , ...) et d'autres sous formes d'ions moléculaires ( $\text{TiO}^{2+}$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{CrO}^{2+}$ , ...).

La concentration d'un élément  $i$  ( $C_i$ ) est mesurée en dénombrant le nombre d'atomes contenus dans chaque pic. Celle-ci est donnée en pourcentage atomique à partir de l'expression suivante :

$$C_i = \frac{N_i}{N_T} \quad (2.7)$$

où  $N_i$  est le nombre total d'atomes  $i$  et  $N_T$  le nombre total d'atomes. L'incertitude  $\Delta C$  sur la mesure est purement statistique, et est donnée par un écart type ( $\sigma$ ) :

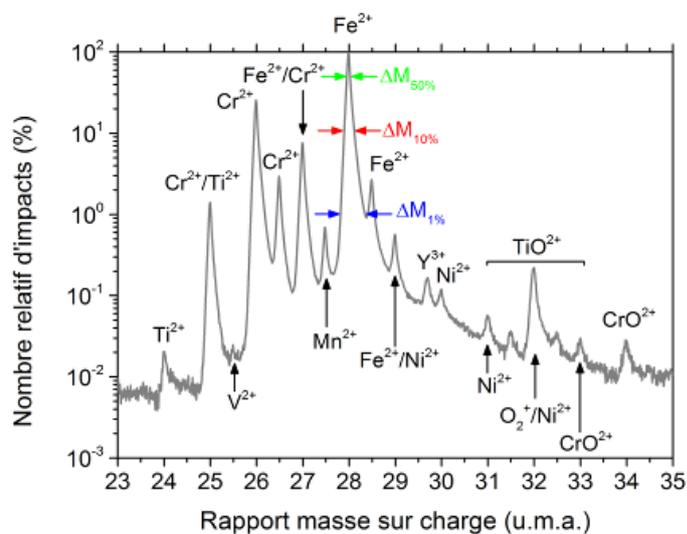
$$\Delta C = 2\sigma = 2 \times \sqrt{\frac{C(1-C)}{N_T}} \quad (2.8)$$

avec  $N_T$  le nombre total d'atomes collectés.

Les pics associés à des ions moléculaires comptent pour autant d'atomes dont ils sont constitués. Par exemple, pour un pic de  $\text{YO}^{2+}$  ( $M/n = 52,5$  u.m.a.) dans lequel on dénombre 100 ions, il y a alors 100 atomes d'yttrium et 100 atomes d'oxygène dans ce pic.

La séparation des éléments donnant un même pic par recouvrement isotopique s'effectue à partir de l'abondance naturelle des isotopes. Pour exemple, si l'on dénombre 200 ions de  $\text{Cr}^{2+}$  dans le pic à 26 u.m.a. dont l'abondance naturelle isotopique ( $^{52}\text{Cr}$ ) est de 83,8 %, on peut alors déterminer le nombre d'ions  $^{54}\text{Cr}^{2+}$  dans le pic à 27 u.m.a. superposés avec les ions  $^{57}\text{Fe}^{2+}$ , sachant que l'abondance naturelle de l'isotope  $^{54}\text{Cr}$  est de 2,4%. Dans le pic à 27 u.m.a, il y a alors environ 6 ions de  $\text{Cr}^{2+}$  ( $2,4 \times 200 / 83,8 \sim 6$  ions), le reste des atomes dénombrés dans ce pic sont alors des ions  $\text{Fe}^{2+}$ .

Une caractéristique essentielle d'un spectre de masse est sa résolution en masse, elle permet de rendre compte de la « finesse » des pics. Celle-ci est définie comme étant le rapport  $M/\Delta M$  où  $M$  est le rapport masse sur charge correspondant au pic considéré et  $\Delta M$  est sa largeur. Au cours de cette étude, cette grandeur est définie à 50, 10 et 1% de la hauteur du pic (Figure 2.9). La résolution en masse de l'isotope majoritaire du Fe ( $^{56}\text{Fe}^{2+}$ ) du spectre de la figure 2.9 est de 700 à 50% ( $M/\Delta M_{50\%}$ ), de 310 à 10% ( $M/\Delta M_{10\%}$ ) et de 108 à 1% ( $M/\Delta M_{1\%}$ ). Cette dernière valeur correspond à une largeur de pic de 0,25 u.m.a. à 1% de la hauteur du pic majoritaire. La résolution en masse du spectre de la figure 2.9 est suffisante pour observer distinctement l'isotope minoritaire du fer,  $^{57}\text{Fe}$  situé immédiatement après l'isotope majoritaire,  $^{56}\text{Fe}$  sur le spectre de masse ( $^{56}\text{Fe}^{2+} : M/n = 28$  u.m.a. et  $^{57}\text{Fe}^{2+} : M/n = 28,5$  u.m.a.). La résolution en masse du spectre de la figure 2.9 est également suffisante pour séparer le pic de  $^{89}\text{Y}^{3+}$  ( $M/n = 89/3 = 29,7$  u.m.a.) de celui de  $^{60}\text{Ni}^{2+}$  ( $M/n = 60/2 = 30$  u.m.a.).



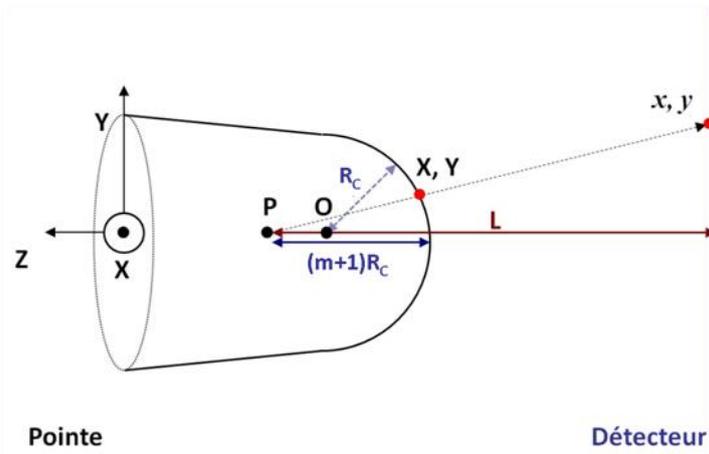
**Figure 2.9:** Spectre de masse typique obtenu après l'évaporation d'un acier ODS. Il est également reporté la largeur du pic majoritaire  $\Delta M$  ( $^{56}\text{Fe}^{2+}$ ) à 50, 10 et 1% de sa hauteur.

Une grande résolution en masse est cruciale afin de pouvoir déconvoluer avec précision d'éventuels recouvrements isotopiques mais également pour pouvoir séparer deux pics dont les rapports masses sur charges sont très proches.

Les conditions d'analyses (température, nature de l'impulsion,...) influencent la résolution. Ces conditions sont donc à déterminer au préalable pour chaque nouveau matériau afin d'obtenir une résolution en masse optimale.

### 2.3.1.3 Reconstruction tridimensionnelle

Le détecteur ADLD permet de repérer également les coordonnées  $x$  et  $y$  de l'impact de l'ion (position de la gerbe d'électrons en sortie des amplificateurs de charges). A partir de ces coordonnées, la position  $(X,Y)$  de l'ion à la surface de l'échantillon au moment de l'évaporation, est déduite à l'aide d'une projection quasi-stéréographique (Figure 2.10).



**Figure 2.10:** Principe de reconstruction en 3D d'une analyse de SAT. Les coordonnées  $X$  et  $Y$  d'un atome à la surface de la pointe sont déduites des coordonnées de l'impact sur le détecteur  $(x,y)$  à l'aide d'une projection quasi-stéréographique [106].

Le grandissement ( $G$ ) de l'image de la pointe sur le détecteur est donné par l'équation :

$$G = \frac{L}{(m+1) \times R_c} \quad (2.9)$$

où  $m$  est un paramètre qui définit la position du point de projection ( $P$ ) par rapport au centre de l'hémisphère constituant l'extrémité de la pointe ( $O$ ). Ce paramètre est appelé facteur de compression.  $m+1$  est compris entre 1 et 2, et peut être déterminé par microscopie ionique (en anglais FIM<sup>9</sup>) avant l'analyse en SAT. Le principe de cette technique (FIM) est rappelé en

<sup>9</sup> FIM : Field Ion Microscopy

annexe C. Selon la projection quasi stéréographique, il est possible de déterminer les coordonnées  $X, Y$  à partir des coordonnées  $x, y$  selon la relation suivante qui tient compte des équations (2.3) et (2.9) :

$$[X, Y] = \frac{1}{G} \times [x, y] = \frac{(m+1)}{L} \times \frac{V}{E\beta} \times [x, y] \quad (2.10)$$

La troisième dimension, relative à la profondeur, est obtenue à partir du nombre total d'atomes évaporés. L'analyse étant destructive, chaque atome collecté contribue à l'incrément en profondeur d'une valeur  $\Delta z$ , donnée par la relation :

$$\Delta z = G^2 \frac{V_{at}}{Q \times S_D} \quad (2.11)$$

avec  $S_D$  la surface du détecteur ( $S_D = 0,0046 \text{ m}^2$ ) et  $V_{at}$  le volume atomique de l'ion considéré. La reconstruction tridimensionnelle dépend donc de paramètres liés à l'instrument utilisé ( $L, Q, S_D$ ) et à l'échantillon analysé ( $V_{at}, m+1, \beta$ ).

La détermination des paramètres précis de reconstruction de chaque échantillon de SAT nécessite de disposer au préalable d'analyse de FIM ( $m+1, R_c, \beta$ ) et/ou de MET ( $\beta, R_c$ ) sur ce même échantillon. Un autre paramètre important est la connaissance du volume atomique de chaque phase présente dans le matériau. Cela n'est pas le cas pour les particules de l'acier ODS, puisque leur nature exacte n'est pas connue.

Nous présenterons donc tout d'abord comment nous déterminons les paramètres de reconstruction. Puis, nous discuterons de l'influence que peut avoir sur les reconstructions 3D, le choix du volume atomique des atomes relatif aux particules.

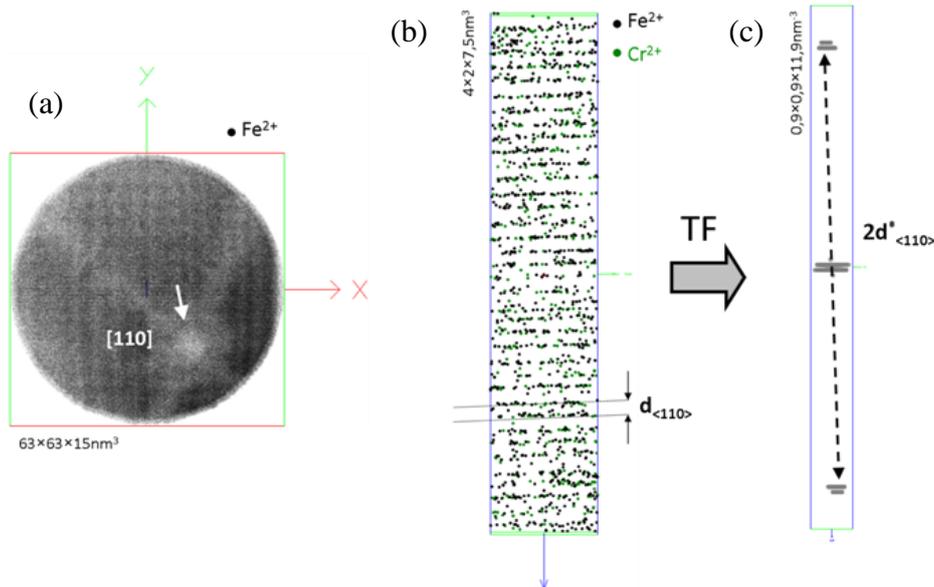
#### Détermination des paramètres de reconstruction :

Afin de reconstruire en 3D le volume sondé, nous devons déterminer le grandissement  $G$ . Au cours d'une analyse de SAT, nous connaissons le potentiel auquel s'évaporent les atomes ( $V$ ). A partir de l'expression (2.3), nous pouvons alors estimer le rayon de courbure de l'échantillon ( $R_c$ ), en fonction d'un paramètre à déterminer  $E\beta$  ( $\text{V.nm}^{-1}$ ). Il demeure donc deux paramètres libres pour obtenir le grandissement :  $m+1$  et  $E\beta$ .

Nous avons fait le choix de fixer le facteur de compression  $m+1$  égal à 1,6 (communément utilisé dans les alliages à base fer [109]) et de déterminer le coefficient  $E\beta$ . En pratique, nous reconstruisons le volume tout d'abord de manière arbitraire (avec tout de même un facteur  $E\beta$  proche des valeurs couramment utilisées *i.e.* entre 140 et 200  $\text{V.nm}^{-1}$  [110]). Dans le cas des aciers ODS biphasés, le volume atomique des atomes de matrice ainsi

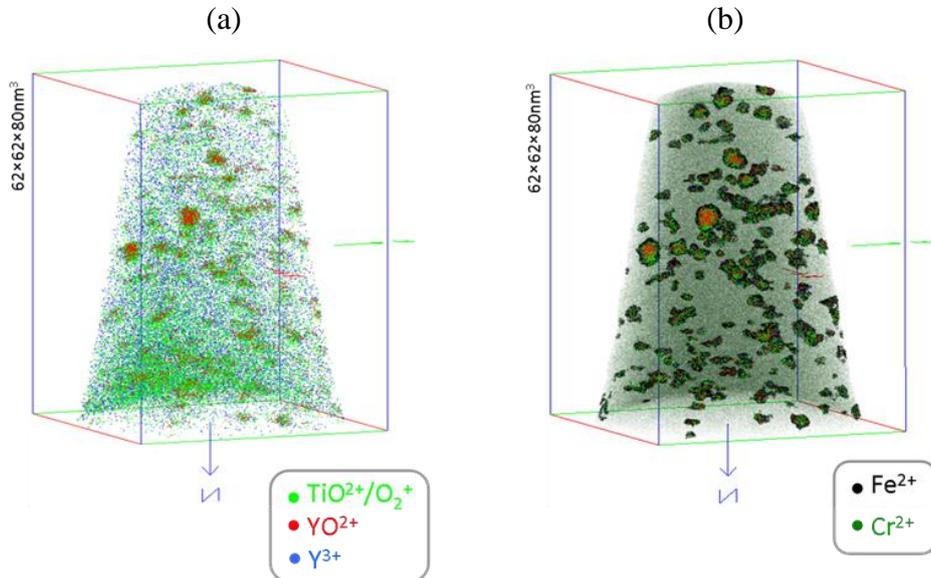
que ceux des particules est fixé à  $0,0117 \text{ nm}^3$ . Nous discuterons de la valeur choisie pour les atomes des particules dans la prochaine section. Ce volume atomique correspond au volume atomique moyen des atomes de la matrice ferritique (cubique centré dont le paramètre de maille  $a$  est égal à  $0,286 \text{ nm}$ ). Le volume atomique associé à un ion moléculaire est égal au volume atomique d'un ion monoatomique multiplié par le nombre d'atomes qui le constituent.

Une section du volume ainsi reconstruit est alors prélevée, puis nous observons la distribution spatiale des ions majoritaires  $\text{Fe}^{2+}$  (Figure 2.11.a). Cette figure montre une sous densité atomique correspondant à un pôle cristallographique (flèche blanche), identifiée à partir de la projection stéréographique d'une matrice cubique centré en axe de zone  $\langle 110 \rangle$ , à l'aide du logiciel CaRIne Crystallography. Selon la direction cristallographique associée à ce pôle, on observe les plans atomiques  $\{110\}$  (Figure 2.11.b). Nous ajustons alors le paramètre  $E\beta$  de tel sorte que la distance mesurée entre plans après reconstruction ( $d_{\langle 110 \rangle}$ ) corresponde à la distance théorique de la matrice ferritique ( $d_{\langle 110 \rangle} = 0,202 \text{ nm}$ ). Une méthode plus précise pour mesurer la distance entre plans consiste à réaliser une transformée de Fourier (FFT) du volume contenant ces plans (Figure 2.11.c). On observe alors 2 taches dont la distance les séparant est équivalente à  $2 \times d_{\langle 110 \rangle}^*$  (avec  $d_{\langle 110 \rangle}^* = 1/d_{\langle 110 \rangle}$ ). Le paramètre  $E\beta$  est donc ajusté de sorte que  $2 \times d_{\langle 110 \rangle}^*$  soit égale à  $9,9 \text{ nm}^{-1}$  correspondant à  $d_{\langle 110 \rangle}$  égale à  $0,202 \text{ nm}$ . La résolution en profondeur de l'instrument est au mieux égale à cette distance interéticulaire.



**Figure 2.11:** (a) Section d'un volume reconstruit d'un acier ODS (seuls les ions  $\text{Fe}^{2+}$  sont représentés) montrant une sous densité atomique correspondant à une orientation cristallographique identifié à partir de la projection stéréographique d'une matrice CC orienté suivant la direction  $\langle 011 \rangle$ . (b) Visualisation des plans  $\{110\}$  observés au cœur du pôle cristallographique  $[110]$  et (c) la transformée de Fourier (TF) associée au volume (b).

La figure 2.12.a représente une reconstruction tridimensionnelle d'un acier ODS (CPR BR1 F1) analysé en SAT. Sur cette image, chaque point correspond à un ion dont la couleur indique la nature chimique. La présence de particules enrichies en Y, Ti et O dans les aciers ODS est révélée.



**Figure 2.12:** (a) Reconstruction tridimensionnelle d'un acier ODS (CPR BR1 F1) analysé en SAT. Seul les ions  $\text{TiO}^{2+}/\text{O}_2^+$ ,  $\text{YO}^{2+}$  et  $\text{Y}^{3+}$  sont représentés. (b) Même volume après identification des particules.

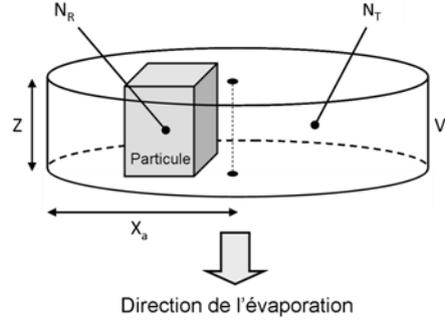
A partir de ces données et en utilisant un algorithme de traitement des données, il est possible d'identifier individuellement les particules enrichies en Y, Ti et O (Figure 2.12.b). L'annexe B présente les différents algorithmes permettant l'identification d'amas, mais surtout celui choisi dans cette étude ainsi que les paramètres utilisés.

Influence du volume atomique sur la reconstruction en profondeur :

Dans nos reconstructions 3D, nous avons fixé le volume atomique des atomes des particules égal à celui des atomes de matrice. Toutefois comme nous avons pu le voir au cours du chapitre 1, nous ignorons avec précision la structure cristalline des particules et donc le volume atomique associé. Nous devons donc estimer l'erreur que nous commettons sur les reconstructions 3D en fonction des différentes structures cristallines qui ont pu être observées dans la littérature ( $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Y}_2\text{TiO}_5$  et  $\text{YTiO}_3$ ).

Pour ce faire, considérons un volume de matière ( $V_a$ ) analysé par SAT contenant une particule (Figure 2.13). La morphologie de la particule est choisie cubique, ce qui est le cas des particules de l'acier ODS MKCR [30]. Nous supposons ici que les arêtes parallèles à la direction Z de la particule sont colinéaires à la direction  $\langle 110 \rangle$  de la matrice, c'est-à-dire la direction de l'évaporation. L'orientation de la particule retenue correspond à l'une des

orientations des particules observées par Couvrat sur cet acier ODS [30]. Le volume évaporé lors de l'analyse de cette particule est assimilé à un cylindre de rayon  $X_a$  et de hauteur  $Z$ , contenant  $N$  atomes (Figure 2.13).



**Figure 2.13 :** Volume de matière analysé en SAT ( $V_a$ ) de profondeur  $Z$  contenant une particule cubique de taille ( $Z$ ). Le volume est assimilé à un cylindre centré sur le point  $O$  de rayon  $X_a$  et de hauteur  $Z$ .

Dans un volume  $V_a$  de SAT contenant  $N_T$  atomes de la matrice et  $N_R$  atomes d'une particule d'arête  $Z$ , la profondeur analysée est :

$$N_R \times V_{at}^{NP} + N_T \times V_{at}^M = \pi X_a^2 \times Z \quad (2.12)$$

avec  $V_{at}^M$  le volume atomique théorique des atomes de matrice ( $V_{at}^M = 0,0117 \text{ nm}^3$ ) et  $V_{at}^{NP}$  le volume atomique des atomes de la particule. Si l'on commet une erreur sur cette dernière valeur, cela va induire une modification de la dimension  $Z$  reconstruite. Nous avons donc estimé l'erreur sur l'incrément en profondeur ( $\delta Z$ ) en fonction de l'erreur commise sur le volume atomique. Soit  $V_{at}^{NP*}$  le volume atomique que l'on associe aux atomes des particules lors de la reconstruction et qui est lié au volume atomique réel des particules  $V_{at}^{NP}$  par la relation suivante :

$$V_{at}^{NP*} = \frac{V_{at}^{NP}}{\alpha} \quad (2.13)$$

avec  $\alpha$  un coefficient adimensionnel qui traduit de l'erreur que l'on commet sur le volume atomique. A partir de l'expression (2.13), on exprime alors la profondeur analysée ( $Z + \delta Z$ ) en tenant compte de l'erreur commise sur le volume atomique :

$$N_R \times \frac{V_{at}^{NP}}{\alpha} + N_T \times V_{at}^M = \pi X_a^2 \times (Z + \delta Z) \quad (2.14)$$

Par soustraction des expressions (2.14) et (2.12), on exprime alors l'erreur sur l'incrément en profondeur ( $\delta Z$ ) induite par l'erreur commise sur le volume atomique ( $\alpha$ ) :

$$\delta Z = \frac{Z^3}{\pi X_a^2} \left( \frac{1}{\alpha} - 1 \right) \quad (2.15)$$

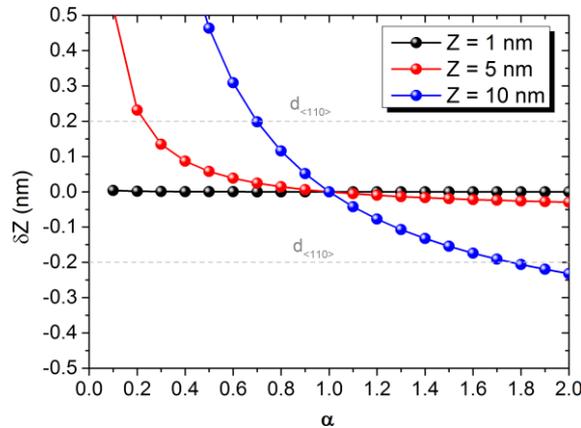
Cette dernière expression tient compte de celle de  $N_R$  qui par définition est égal à  $Z^3/V_{at}^{NP}$ .

La surface apparente du cylindre analysé est exprimée à partir de la surface du détecteur ( $S_d$ ) et du grandissement ( $G$ ):  $\pi X_a^2 = S_d/G^2$ . A partir de l'expression du grandissement ( $G = L/(m+1)R_C$ ) et de celle du rayon de courbure de l'échantillon ( $R_C = V/E\beta$ ), le développement de l'expression  $\pi X_a^2$  est :

$$\pi X_a^2 = S_d \times \left( \frac{(m+1) \times V}{L \times E\beta} \right)^2 \quad (2.16)$$

avec  $L$  la longueur de vol,  $(m+1)$  le facteur de compression ( $m+1 = 1,6$ ) et  $V$  le potentiel auquel s'évapore la particule. Ces paramètres ( $L, S_d$ ) sont intrinsèques à la SAT utilisée. Nous prendrons ici pour exemple une analyse réalisée sur la SAT LAWATAP<sup>10</sup> ( $L = 0,1142$  m,  $S_d = 0,0046$  m<sup>2</sup>) sur l'acier ODS MKCR. Au cours de cette analyse, les particules s'évaporent à un potentiel moyen de 8,8 kV (le protocole permettant de déterminer cette valeur sera également présenté par la suite) et le coefficient  $E\beta$  est égal à 180 V.nm<sup>-1</sup>. La section du cylindre analysé ( $\pi X_a^2$ ) est alors égale à 2160 nm<sup>2</sup>.

Nous pouvons alors estimer l'erreur commise sur l'incrément en profondeur ( $\delta Z$ ) en fonction de celle sur le volume atomique ( $\alpha$ ). Cette estimation a été réalisée pour des particules dont la taille ( $Z$ ) est égale à 1 ; 5 et 10 nm (Figure 2.14). Ces tailles de particules permettent de rendre compte de la distribution de taille des particules, observée par Couvrat *et al.* [30] par MET et DNPA sur l'acier ODS MKCR.



**Figure 2.14** : Erreur commise sur la reconstruction en profondeur  $\delta Z$  (nm) en fonction de celle commise sur le volume atomique moyen des nano-particules,  $\alpha$  pour différentes tailles de particules cubiques : 1 ; 5 et 10 nm.

<sup>10</sup> LAWATAP : Laser Assisted Wide Angle Tomographic Atom Probe

Tout d'abord, nous pouvons constater que l'erreur commise sur la reconstruction en profondeur ( $\delta Z$ ) peut être positive ou négative selon la valeur de  $\alpha$ . Si la valeur de  $\delta Z$  est positive, cela veut dire que nous surestimons la profondeur reconstruite du volume (*i.e.* la taille de la particule). Dans le cas où le volume atomique réel ( $V_{at}^{NP}$ ) est plus grand que celui utilisé lors de la reconstruction ( $V_{at}^{NP*}$ ) (*i.e.*  $\alpha > 1$ ), on sous-estime alors la taille des particules.

L'erreur commise est d'autant plus grande que l'est la taille de la particule (à  $\alpha$  constant). Ceci s'explique par le fait que la profondeur du volume reconstruit est calculée à partir du nombre d'atomes de la particule mais aussi de matrice détectés. La proportion d'atomes de la particule par rapport à ceux de la matrice est d'autant plus grande que la particule est grosse. Dans notre exemple ( $\pi X_a^2 = 2160 \text{ nm}^2$ ), une particule de 1 nm correspond à une fraction atomique de 0,05% du volume sondé (Figure 2.13) (1,16% pour une particule de 5nm et 4,63% pour une particule de 10 nm). Ainsi, plus les particules sont grandes, plus la contribution de la matrice diminue et de ce fait l'erreur commise sur le volume atomique de la particule influe d'autant plus sur la reconstruction en profondeur.

L'erreur commise ( $\delta Z$ ) sur une particule de 1 nm est négligeable quelle que soit la valeur de  $\alpha$  (Figure 2.14), elle est au maximum égale à  $4 \times 10^{-3}$  nm. Pour une particule de 5nm, cette erreur est supérieure à l'incertitude mesure (*i.e.* la distance  $d_{\langle 110 \rangle}$ ) pour une valeur de  $\alpha$  égale à 0,2. Pour une particule de 10 nm, cette erreur est significative pour une valeur de  $\alpha$  inférieure à 0,7. Dans ce dernier cas, si l'on prend une valeur de  $\alpha$  égale à 0,5 (surestimation du volume atomique réel d'un facteur 2), l'erreur commise sur la taille de la particule est supérieure à l'incertitude de mesure ( $\approx 0,45$  nm), mais elle demeure toutefois faible en comparaison de la taille de la particule (10 nm).

Nous avons alors estimé cette erreur ( $\delta Z$ ) pour les différentes structures cristallines envisagées pour les particules, sachant que lors de la reconstruction nous fixons le volume atomique des atomes des particules égal à celui de la matrice ( $V_{at}^{NP*}$  de l'expression (2.13) égal à  $0,0117 \text{ nm}^3$ ). Il est reporté dans le tableau 2.5, les différentes structures cristallines envisagées ( $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Y}_2\text{TiO}_5$  et  $\text{YTiO}_3$ ), ainsi que le volume atomique associé ( $V_{at}^{NP}$ ) et le coefficient  $\alpha$  ( $\alpha = V_{at}^{NP} / V_{at}^{NP*}$ ).

On constate que le coefficient  $\alpha$  est dans tous les cas suffisamment proche à 1 pour que l'erreur commise sur l'incrément en profondeur reste inférieure à 0,1 nm pour des particules de 10 nm ou moins. Cette erreur est inférieure à l'incertitude de mesure ( $< d_{\langle 110 \rangle} =$

0,2 nm). Il est donc raisonnable dans ce cas de choisir comme volume atomique pour les atomes des particules un volume atomique égal à celui des atomes de matrice.

**Tableau 2.5:** Structures cristallines envisagées pour les particules des aciers ODS :  $Y_2Ti_2O_7$ ,  $Y_2TiO_5$  et  $YTiO_3$  ainsi que le volume atomique associé à ces structures. Coefficient  $\alpha$  (expression 2.13) si l'on reconstruit les volumes de SAT avec un volume atomique associé aux atomes des particules égal à celui des atomes de matrice.

Structure cristalline	$Y_2Ti_2O_7$	$Y_2TiO_5$	$YTiO_3$
Volume atomique (nm <sup>3</sup> )	0,0135	0,0134	0,0115
$\alpha$	1,16	1,15	$\approx 1$

Dans un cadre plus général que celui de l'étude des aciers ODS, il est intéressant de noter que dans le cas de « petites » particules (< 10 nm), l'erreur commise sur le volume atomique des atomes des particules a un effet limité sur la reconstruction en profondeur du volume sondé et donc sur la taille des particules mesurée par SAT.

Nous l'avons évoqué, l'obtention d'analyses reproductibles et pertinentes requière des conditions d'analyses (type d'impulsion, température) préalablement bien déterminées [111]. Décrivons maintenant ces conditions.

### 2.3.2 SAT utilisées et conditions d'analyses

La première caractéristique à déterminer est la nature de l'impulsion à utiliser. Les atomes peuvent être ionisés sous l'effet d'impulsions électriques (sonde atomique électrique) ou bien sous l'effet d'impulsions laser (sonde atomique assistée par laser). Cette question se pose pour l'analyse en SAT de matériaux dont la conductivité électrique est bonne (cas des aciers) ce qui n'est pas le cas des isolants ou semi-conducteurs qui ne peuvent être analysés que sous l'effet d'impulsions laser.

Le Groupe de Physique des Matériaux (GPM) dispose de plusieurs SAT dont les caractéristiques principales sont reportées dans le tableau 2.6:

- ECoWATAP : Energy Compensated Wide Angle Tomographic Atom Probe
- LAWATAP : Laser Assisted Wide Angle Tomographic Atom Probe
- FLEXTAP : FLEXible Tomographic Atom Probe

Ces trois SAT ont été utilisées pour l'analyse d'aciers ODS. Dans le tableau 2.7 sont reportés les taux de réussite (en %) des analyses des aciers ODS selon le modèle de SAT utilisé. Ce

taux est défini par le rapport du nombre d'analyses exploitables sur le nombre d'analyses total effectuées.

**Tableau 2.6:** Caractéristiques des SAT utilisées pour l'analyse d'acier ODS

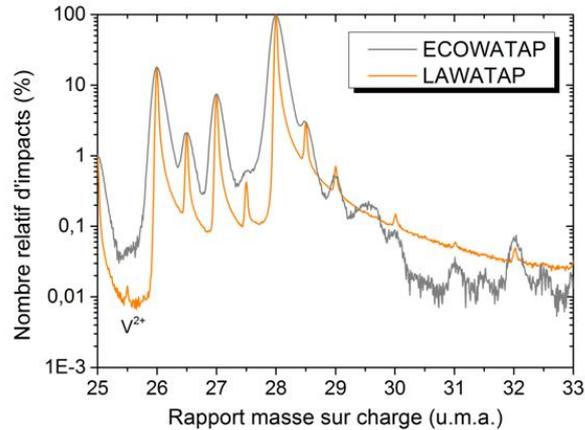
Paramètres		ECoWATAP	LAWATAP	FLEXTAP
Impulsions	Type	Electrique	Laser	Laser
	Fréquence (kHz)	30	100	50
	Longueur d'onde	-	UV, vert, IR	UV, vert, IR
Longueur de vol (m) : $L$		0,3136	0,1142	0,5757
Rendement (%) : $Q$		43	58	63
Angle de détection (°):		18	19	4 → 30
Détecteur	Type	ADLD	ADLD	ADLD
	$S_D$ (m <sup>2</sup> )	$4,7 \times 10^{-3}$	$4,7 \times 10^{-3}$	$4,7 \times 10^{-3}$
Microscopie ionique		Oui	Oui	Oui
Tension maximale (kV)		11	14	14

**Tableau 2.7:** Taux de réussite des analyses en SAT d'un acier ODS en fonction de la SAT utilisée pour une température de 40K.

SAT	ECoWATAP	LAWATAP	FLEXTAP
Faisabilité (%)	15	85	90

Le taux de succès des analyses en mode électrique est très faible en comparaison de celui en mode laser. Alors que les alliages FeCr s'analysent bien en mode électrique [109], ce n'est pas le cas des aciers ODS. De multiples facteurs peuvent être à l'origine de cette différence : taille de grains, densité surfacique de joints de grains, textures, particules,... Il s'agit là d'autant de points fragilisants, pouvant amener à la rupture de l'échantillon durant l'augmentation du champ par les impulsions électriques, qui induisent une forte contrainte cyclique sur l'échantillon [112]. Afin d'être statistiquement pertinent, il est donc préférable d'analyser les aciers ODS en mode laser.

De plus, comme le montre la figure 2.15, les spectres de masses obtenus par impulsions électriques et lasers (UV) sont différents. La résolution en masse à 50, 10 et 1% est supérieure en mode laser par rapport au mode électrique. Cette meilleure résolution en masse permet par exemple de révéler la présence de V ( $M/n = 25,5$  u.m.a.).



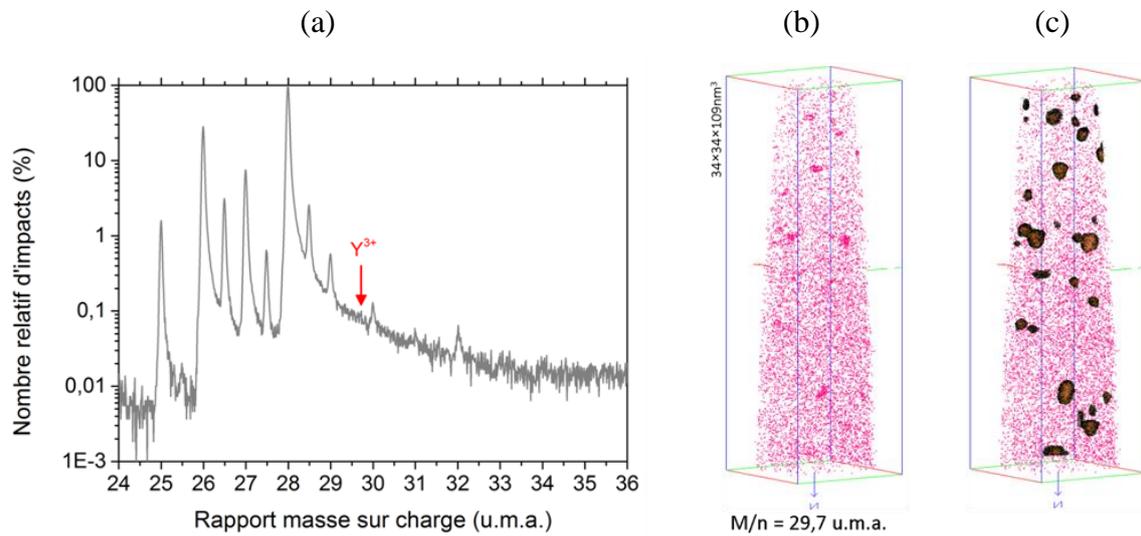
**Figure 2.15** : Spectres de masses obtenus lors de l'analyse d'un acier ODS (UP40F) en ECOWATAP et LAWATAP à  $T = 40K$

Toutefois, le niveau de bruit de fond derrière le pic majoritaire en mode électrique est inférieur à celui observé en mode laser. Cette différence provient de la traîne thermique induite par l'évaporation assistée par laser. En effet, l'augmentation locale de la température induite par absorption de la lumière laser [113] permet l'évaporation des atomes. Cette évaporation peut se poursuivre quelques nanosecondes après l'impulsion laser, durant le temps de refroidissement de l'échantillon. Cela induit une augmentation du temps de vol mesuré de ces ions (évaporés durant le refroidissement) et donc un décalage vers des rapports masse sur charge plus élevés ( $M/n \propto t_{tof}^2$ ). Cette traîne ou bruit de fond peut gêner l'observation et la quantification d'espèces chimiques situées après le pic majoritaire sur le spectre de masse, telles  $Y^{3+}$  par exemple.

Un tel exemple est représenté sur la figure 2.16. Le spectre de masse global ne révèle pas la présence d'ions  $Y^{3+}$  à  $M/n = 29,7$  u.m.a. (Figure 2.16.a). Toutefois on distingue très nettement sur la distribution spatiale, que les ions dont le rapport  $M/n$  est compris entre 29,6 et 29,8 u.m.a. forment des particules (Figure 2.16.b) qui correspondent aux particules enrichies en Y, Ti et O (Figure 2.16.c). On n'observe pas le pic de l'ion  $Y^{3+}$  en raison de la traîne importante, malgré une bonne résolution en masse : 800 à 50%, 280 à 10% et 80 à 1%.

Afin de quantifier cette traîne, nous avons introduit un paramètre supplémentaire, qui correspond au niveau de bruit du spectre de masse. Cette valeur doit être déterminée dans la traîne du pic majoritaire ( $^{56}Fe^{2+}$ ). Elle est donc mesurée au rapport  $M/n = 35,5$  u.m.a. Elle ne peut être mesurée pour des valeurs plus faibles du rapport  $M/n$ , en raison des nombreux pics qui peuvent être observés dans le cas des aciers ODS ( $Y^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $TiO^{2+}$ ,  $O_2^+$ ,  $CrO^{2+}$ ). Nous avons estimé une valeur moyenne du nombre relatif d'impacts à ce rapport  $M/n$  à  $\pm 0,1$  u.m.a.

afin de quantifier le niveau de bruit. Dans l'exemple de la figure 2.16.a, le niveau de bruit est alors égal à  $0,016 \pm 0,04 \%$ .



**Figure 2.16 :** (a) Spectre de masse obtenu par l'analyse d'un acier ODS (MKCR) en FLEXTAP (UV – T = 40K) : (b) Distribution spatiale des ions dont le rapport masse sur charge est compris entre 29,6 et 29,8 u.m.a. sur le spectre de masse de la figure (a) et (c) Volume après identification des particules.

Ainsi, le choix d'utiliser le mode laser pour les raisons évoquées précédemment nécessite de déterminer les conditions optimales d'analyse afin (i) d'obtenir la résolution en masse la plus élevée et (ii) de limiter l'effet de traîne. Il doit être également mis en place une procédure de traitement des spectres de masse tenant compte de cette traîne pour optimiser la quantification chimique.

De nombreux paramètres de SAT assistée par laser peuvent influencer la qualité d'un spectre de masse. Au cours de cette étude nous nous sommes focalisés sur trois d'entre eux : la longueur d'onde du laser, la température de base de la pointe et l'énergie par impulsion laser. Ce dernier paramètre permet de fixer la fraction d'impulsion équivalente. Après avoir défini ce dernier paramètre et comment nous le déterminons expérimentalement, il sera présenté l'influence de ces différents paramètres sur les spectres de masse. Après discussion des résultats, il sera présenté la condition optimale retenue pour l'analyse des aciers ODS. La détermination de ces paramètres a été effectuée sur l'acier ODS MKCR.

Définition de la fraction d'impulsion équivalente :

La fraction d'impulsion équivalente ( $f_p$ ) est définie par le rapport :

$$f_p = \frac{V_T - V_0}{V_0} \tag{2.17}$$

où  $V_T$  et  $V_0$  sont respectivement le potentiel électrique total nécessaire pour évaporer les ions sans impulsion laser et le potentiel continu appliqué à l'échantillon pour obtenir un flux d'évaporation donné, en présence des impulsions laser.

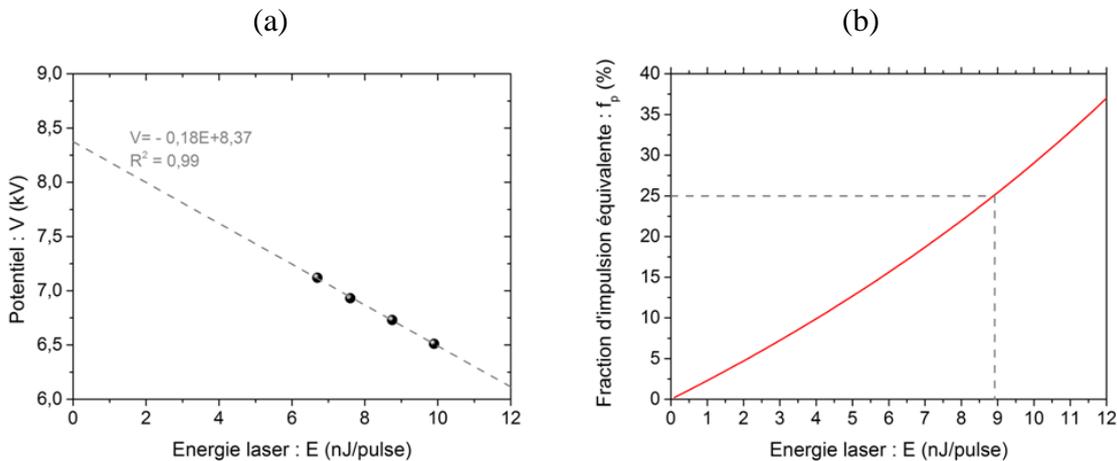
Expérimentalement pour déterminer ces valeurs, nous mesurons tout d'abord le potentiel continu appliqué  $V_0$  (kV) à différentes puissances laser  $P$  (nJ/pulse) pour obtenir un flux d'évaporation fixé (Figure 2.17.a). Ces points expérimentaux sont ajustés par une droite :

$$V_0 = V_T + k \times P \quad (2.18)$$

Sur l'exemple de la figure 2.17.a, le potentiel électrique total nécessaire pour évaporer les ions sans impulsion laser ( $V_T$ ) est de 8,37 kV avec un coefficient  $k$  de  $-0,18 \text{ V.pulse.nJ}^{-1}$ . On obtient alors les valeurs de  $V_T$  et  $k$ . En introduisant cette dernière expression dans l'expression (2.17), on exprime alors la fraction d'impulsion :

$$f_p = -\frac{1}{1 + \frac{V_T}{k \times P}} \quad (2.19)$$

On exprime alors la fraction d'impulsion équivalente en fonction de la puissance laser (Figure 2.17.b). Cette figure nous indique alors la puissance laser à fixer pour avoir la fraction d'impulsion équivalente souhaitée. Dans le cas de l'exemple précédemment cité, il faut donc une puissance laser proche de  $9 \text{ nJ.pulse}^{-1}$  pour avoir une fraction d'impulsion équivalente de 25%.



**Figure 2.17** : Détermination de la fraction d'impulsion équivalente : (a) Potentiel continu (kV) nécessaire à évaporer les ions à flux fixé en fonction de la puissance laser ( $\text{nJ.pulse}^{-1}$ ) (b) Fraction d'impulsion équivalente (%) estimée en fonction de la puissance laser ( $\text{nJ.pulse}^{-1}$ ).

On fixe alors la puissance laser pour obtenir la fraction souhaitée, puis on ajuste le potentiel ( $V_0$ ) afin d'obtenir le flux d'évaporation souhaité. A partir de ce potentiel et celui nécessaire pour évaporer les ions sans impulsion laser ( $V_T$ ), nous recalculons la fraction, à

partir de l'expression (2.17). Ce dernier calcul permet (i) de s'assurer de la mesure et (ii) d'avoir une fraction d'impulsion équivalente réelle et non juste estimée à partir de la figure 2.17.b. C'est cette dernière valeur de la fraction d'impulsion équivalente que nous utiliserons tout au long de cette étude.

Influence de la longueur d'onde :

Les sondes atomiques laser du GPM peuvent utiliser trois longueurs d'onde différentes: infrarouge (IR,  $\lambda = 1030$  nm), vert ( $\lambda = 515$  nm) et ultraviolet (UV,  $\lambda = 343$  nm).

La comparaison des effets de ces longueurs d'onde a été effectuée sur le même échantillon (ODS MKCR) à une température de 20K et à une fraction d'impulsion équivalente de 25%. Arnoldi *et al.* [114] ont montré une influence de la morphologie de l'échantillon de SAT sur la résolution en masse. Afin de limiter l'influence de cet effet (l'analyse étant destructive, la morphologie de l'échantillon évolue au cours des analyses), le nombre d'ions collectés pour chaque longueur d'onde est faible ( $\sim 3 \times 10^5$  ions). La résolution en masse est calculée à 50, 10 et 1% du pic principal ( $^{56}\text{Fe}^{2+}$ ). Nous avons également mesuré le niveau de bruit à un rapport  $M/n$  de 35 u.m.a. Ces valeurs sont reportées dans le tableau 2.8.

**Tableau 2.8:** Résolution en masse à 50, 10 et 1% ainsi que le niveau de bruit (%) en fonction de la longueur d'onde utilisée. (Température de 20K et fraction d'impulsion équivalente de 25%)

Longueur d'onde		UV	Vert	IR
Résolution en masse	50%	200	215	140
	10%	90	90	52
	1%	33	34	20
Niveau de bruit ( $10^{-2}$ %)		$2,9 \pm 1,3$	$2,0 \pm 0,7$	$6,2 \pm 1,7$

La résolution en masse ainsi que le niveau de bruit obtenu avec des longueurs d'ondes UV et Vert sont très comparables, et supérieurs à ceux en IR.

En supposant que le comportement de l'acier ODS sous illumination laser est comparable à celui des aciers inoxydables, compte tenu de la fraction volumique de particules (0,6 – 0,7% [30]), il a été montré dans ce cas que l'efficacité de l'absorption du laser par l'échantillon est deux fois moindre en IR qu'en UV ou en Vert [114,115]. Cette différence induit une variation du temps caractéristique d'évaporation ( $\tau_{evap}$ ), défini comme le temps nécessaire pour que le taux d'évaporation (en at/s) soit divisé par dix. Cette valeur passe de 2 ns en UV à 20 ns en IR. Cette différence induit un étalement des mesures de temps de vol et

donc une diminution de la résolution en masse en IR. En effet, la résolution en masse ( $M/\Delta M$ ) dépend du temps d'évaporation ( $\tau_{evap}$ ) selon l'expression suivante :

$$\frac{M}{\Delta M} \geq \frac{1}{\frac{\Delta V}{V} + 2 \frac{\Delta L}{L} + 2 \frac{\Delta t_{tof}}{t_{tof}} + 2 \frac{\tau_{evap}}{t_{tof}}} \quad (2.20)$$

avec  $V$  le potentiel appliqué,  $L$  la longueur de vol et  $t_{tof}$  le temps de vol. Le temps d'évaporation supérieur en IR par rapport à l'UV induit une résolution en masse plus faible. Cette différence n'est pas si évidente entre l'UV et le vert.

Afin de déterminer la longueur d'onde à choisir (UV ou vert), nous avons réalisé des analyses test en alternant UV et vert à deux reprises, dans les mêmes conditions de température et de fraction d'impulsion équivalente (ODS MKCR,  $T = 20K$  et  $f_p = 25\%$ ) et un faible nombre d'ions collectés ( $\sim 3 \times 10^5$  ions). Les mesures de résolution en masse (50, 10 et 1%) ainsi que le niveau de bruit sont reportés dans le tableau 2.9.

**Tableau 2.9:** Résolution en masse à 50, 10 et 1% ainsi que le niveau de bruit (%) en fonction de la longueur d'onde utilisée : UV et Vert. Il est reporté des valeurs moyennes dans la dernière colonne.

Longueur d'onde		UV	Vert	UV	Vert	Moyenne	
		Analyse 1	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 2	UV	Vert
Résolution en masse	50%	350	169	400	140	375	156
	10%	76	59	147	43	111,5	51
	1%	12	18	18	15	15	17.5
Niveau de bruit ( $10^{-2}\%$ )		$15,0 \pm 10,0$	$2,3 \pm 1,5$	$6,4 \pm 3,5$	$3,3 \pm 1,3$	10,7	2,8

La résolution en masse à 50 et 10% est plus grande avec une longueur d'onde UV tandis que la résolution en masse à 1% (dégradée par la traîne thermique [115–117]) ne semble pas dépendante des deux longueurs d'ondes considérées ici. Toutefois, on constate un niveau de bruit plus important (d'un facteur 3) avec une longueur d'onde UV par rapport à celle en vert. Le choix de la longueur d'onde (UV ou vert) révèle donc d'un compromis entre résolution en masse (meilleur en UV) et niveau de bruit (meilleur en vert). Comme nous l'avons observé précédemment, un niveau de bruit faible permet de « révéler » des pics et éventuellement influencer la quantification chimique des éléments. Nous avons donc mesuré la composition chimique des volumes analysés en vert et en UV.

Les aciers ODS étant multiphasés, les mesures de composition chimique ont été réalisées sur la matrice uniquement, c'est-à-dire le volume global auquel on soustrait les

particules. La composition chimique des particules pouvant évoluer avec leur taille [72], nous avons fait le choix de ne pas tenir compte des particules pour comparer nos tests en vert et en UV. Pour quantifier avec précision le nombre d'atomes contenu dans un pic du spectre de masse (et donc sa concentration), nous mesurons tout d'abord le nombre total d'ions contenus dans le pic auquel nous soustrayons le nombre d'ions relevant du bruit. Le protocole détaillé de cette opération est présenté en annexe B. Afin de diminuer l'incertitude de mesure, nous avons réalisé des mesures de concentration moyenne sur les deux longueurs d'ondes testées (UV et vert). Ces concentrations moyennes de la matrice sont reportées dans le tableau 2.10.

**Tableau 2.10** : Concentration moyenne (%at.) de la matrice en fonction de la longueur d'onde (UV et Vert). Fe est en complément. *n.s.* (non significatif) signifie que la teneur est inférieure à l'incertitude de mesure.

Elément	Nominale	Longueur d'onde	
		UV	Vert
<b>Cr</b>	19,2	18,37 ± 0,17	18,31 ± 0,07
<b>O</b>	0,2	0,04 ± 0,01	<i>n.s.</i>
<b>W</b>	0,3	0,28 ± 0,02	0,24 ± 0,01
<b>Mn</b>	0,3	0,19 ± 0,02	0,16 ± 0,01
<b>Ni</b>	0,2	0,13 ± 0,02	0,08 ± 0,01
<b>Si</b>	0,6	1,11 ± 0,04	1,07 ± 0,02

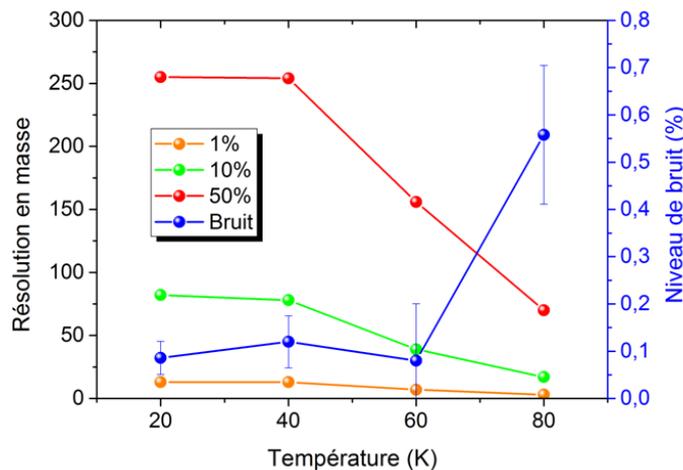
Au cours de ces mesures test, nous n'observons pas la présence d'Y et de Ti au sein de la matrice. Cela peut être dû à la faible teneur de ces éléments dans la matrice et au faible nombre d'ions collectés pour chaque mesure test ( $\sim 3 \times 10^5$  ions) ou bien en raison du niveau de bruit (entre  $2,8 \times 10^{-2}$  et  $10,7 \times 10^{-2}$  %). Nous mesurons une faible teneur en oxygène dans la matrice. En ce qui concerne les autres éléments (W, Ni, Mn, Si) les concentrations mesurées sont relativement proches de la concentration nominale. On observe un léger excès de la teneur en Si dans la matrice, par rapport à la concentration nominale. Ces observations sont valables quelle que soit la longueur d'onde utilisée. Les concentrations mesurées en UV ou vert sont très proches, aux incertitudes de mesure près.

La similitude des mesures de concentrations en UV et en vert montre que ces longueurs d'onde n'ont pas d'influence sur la quantitativité chimique, si l'on tient compte du niveau de bruit dans ces mesures. Dans ce cas, on utilisera une longueur d'onde UV. En effet pour cette condition, on peut s'affranchir du niveau de bruit avec un traitement des données adéquat, dans la mesure où celui-ci révèle les pics d'intérêt. De plus, la résolution en masse en UV est supérieure à celle en vert. Les mesures tests pour déterminer l'influence de la

température de base de l'échantillon ainsi que de la fraction d'impulsion équivalente ont donc été réalisées en UV.

Influence de la température de base de l'échantillon :

Afin de déterminer la température d'analyse optimale (donnant la résolution en masse la plus grande et le niveau de bruit le plus faible) des analyses ont été effectuées pour des températures comprises entre 20 et 80K (par pas de 20K) sous un éclairage UV et pour une fraction d'impulsion équivalente constante et égale à 25%. Pour chaque température, la résolution en masse à 50, 10 et 1% ainsi que le niveau de bruit sont mesurés (figure 2.18). Pour les mêmes raisons que celles évoquées précédemment, peu d'ions sont collectés ( $\sim 4 \times 10^5$  ions) pour chacune des conditions testées. La figure 2.18 montre que la résolution en masse à 50, 10 et 1% augmente lorsque la température de l'échantillon diminue jusqu'à 40K. Pour des températures inférieures à 40K, il n'y a pas d'augmentation de la résolution en masse. Le niveau de bruit est constant pour des températures comprises entre 20 et 60K (en moyenne  $\approx 8 \times 10^{-2}$  %). Il est nettement supérieur à une température de 80K ( $(57 \pm 15) \times 10^{-2}$  %). Cette évolution est également observée pour le niveau de bruit à des rapports masse sur charge supérieure à 50 u.m.a.



**Figure 2.18:** Résolution en masse à 50, 10 et 1% ainsi que le niveau de bruit (%) en fonction de la température de l'échantillon entre 20 et 80K (éclairage UV à une  $f_p$  de 25%)

La concentration de la matrice en fonction de la température de base de l'échantillon est reportée dans le tableau 2.11. En raison de la faible résolution en masse de ces mesures test ainsi que du faible nombre d'ions collectés, nous n'observons pas de pics associés au Ni, ni à l'Y et au Ti. L'oxygène est uniquement visible sous la forme d'ions  $O^+$  ( $M/n = 16$  u.m.a.).

**Tableau 2.11:** Concentration moyenne (%at.) de la matrice en fonction de la température de base de l'échantillon (20 à 80K) : Eclairage UV à une fraction d'impulsion équivalente de 25%. Fe est en complément

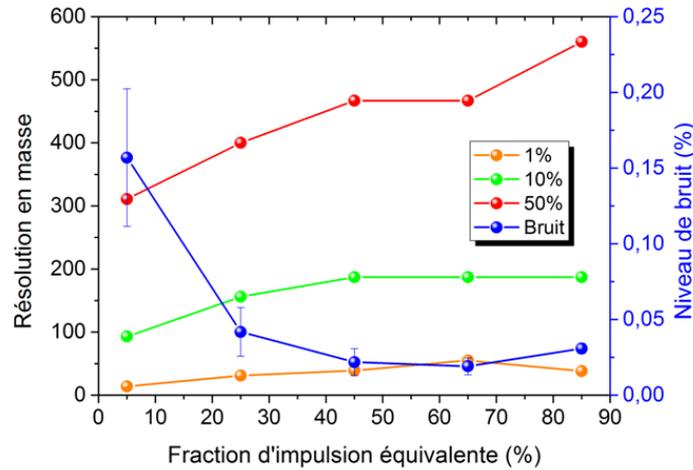
Elément	Nominale	Température			
		20K	40K	60K	80K
<b>Cr</b>	19,2	19,40 ± 0,08	19,37 ± 0,08	19,59 ± 0,23	19,10 ± 0,21
<b>O</b>	0,2	0,08 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,11 ± 0,02	0,08 ± 0,01
<b>W</b>	0,3	0,23 ± 0,01	0,26 ± 0,01	0,24 ± 0,03	0,12 ± 0,02
<b>Mn</b>	0,3	0,35 ± 0,01	0,35 ± 0,01	0,29 ± 0,03	0,16 ± 0,02
<b>Si</b>	0,6	1,14 ± 0,02	1,13 ± 0,02	1,28 ± 0,07	1,31 ± 0,06

Nous n'observons pas de variations significatives des mesures à des températures comprises entre 20 et 60K. A 80K, nous constatons toutefois une diminution de la teneur en W et Mn par rapport aux teneurs à des températures comprises entre 20 et 60K. Cette diminution pourrait être induite par l'augmentation du niveau de bruit à 80K ( $(57 \pm 15) \times 10^{-2}$  %) en comparaison à ce niveau à des températures plus basses (en moyenne  $\approx 8 \times 10^{-2}$  %) (Figure 2.18). Dans ce cas, des ions qui devraient être quantifiés seraient alors contenus dans le bruit et donc non mesurés. Cette température (80K) est donc à éviter en raison du niveau de bruit qui limite la quantification de certaines espèces chimiques présentes dans le matériau. Une température plus basse est donc à privilégier pour réduire cet effet.

Compte tenu également de la fragilité du matériau à ces basses températures, le meilleur compromis est d'imposer une température d'analyse de 40K.

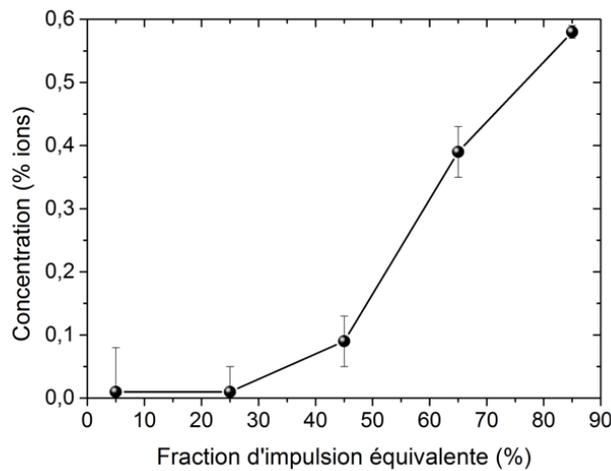
#### Influence de la fraction d'impulsion équivalente :

La fraction d'impulsion équivalente a été déterminée en étudiant l'impact de celle-ci sur la résolution en masse ainsi que du niveau de bruit pour des variations de 5 à 85% par pas de 20%. La longueur d'onde est fixée à 343 nm (UV) et la température de l'échantillon à 40K. Ici encore, peu d'ions ( $\sim 4 \times 10^5$  ions) sont collectés pour les mêmes raisons. La figure 2.19 montre que la meilleure résolution en masse est obtenue pour les plus grandes fractions d'impulsion équivalentes. On constate également que le niveau de bruit à une faible fraction d'impulsion de 5% ( $(17 \pm 5) \times 10^{-2}$  %) est plus important que celui à des fractions plus grandes ( $(3 \pm 2) \times 10^{-2}$  %). L'augmentation de la fraction d'impulsion équivalente est induite par une augmentation de la puissance laser et donc par une augmentation de la température à l'apex de la pointe de l'échantillon



**Figure 2.19:** Résolution en masse à 50, 10 et 1% ainsi que le niveau de bruit (%) en fonction de la fraction d'impulsion équivalente entre 5 et 85% par pas de 20% (éclairage UV à une température de base de 40K)

Cependant les effets co-latéraux d'une augmentation de la fraction d'impulsion sont une diminution de la résolution spatiale [118] et une migration de surface [119] des atomes en raison de l'augmentation de la température. De plus, le phénomène d'évaporation dit assistée, lié à un champ électrique en surface de la pointe trop faible peut se produire [120]. En effet, lorsque le champ électrique est faible à l'extrémité de la pointe, les espèces ou molécules du vide résiduel de la chambre d'analyse peuvent être adsorbées ( $H$ ,  $H_2O$ ,  $OH$ ,  $N...$ ) en surface. Ces dernières facilitent l'ionisation des atomes de surface [121] et forment des ions moléculaires  $FeH_2O^{2+}$ ,  $CrH_2O^{2+}$ ,  $FeOH^+$  et  $CrOH^+$ . Nous avons alors mesuré la concentration en ces ions moléculaires en fonction de la fraction d'impulsion équivalente (Figure 2.20), qui nous permet ainsi d'observer si l'évaporation assistée a lieu.



**Figure 2.20 :** Concentration (% ions) des ions moléculaires  $FeH_2O^{2+}$ ,  $CrH_2O^{2+}$ ,  $FeOH^+$ ,  $CrOH^+$  en fonction de la fraction d'impulsion équivalente (%).

L'évaporation assistée est significative pour des fractions d'impulsion équivalentes supérieures à 25% (Figure 2.20). Ainsi, choisir une fraction d'impulsion équivalente importante dans le but d'avoir une grande résolution en masse induit des biais dans les mesures de composition chimique en O car les atomes mesurés ne proviennent pas de l'échantillon mais des atomes de la chambre d'analyse. Ce biais en O peut atteindre 0,6% ions pour une fraction d'impulsion équivalente de 85%. Pour éviter ce phénomène d'évaporation assistée et avoir la résolution en masse la plus grande, la fraction d'impulsion équivalente doit être inférieure à 25%.

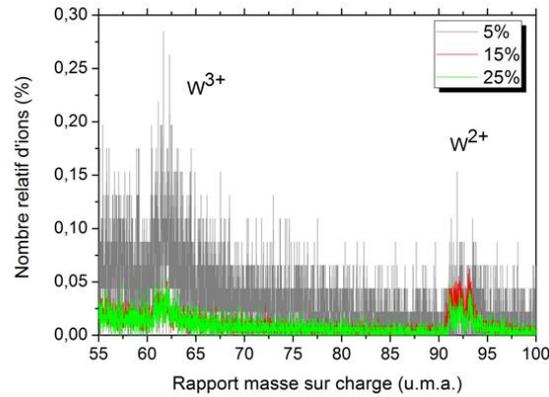
Nous avons mesuré la composition chimique de la matrice pour des fractions d'impulsions équivalentes inférieures à 25%, afin d'éviter l'évaporation assistée. Cette étude a été réalisée à partir d'une nouvelle série d'analyses test. Nous avons alors fait varier la fraction d'impulsion équivalente de 5 à 25% par pas de 10%. Les concentrations ainsi mesurées sont reportées dans le tableau 2.12.

**Tableau 2.12** : Concentration moyenne (%at.) de la matrice en fonction de la fraction d'impulsion équivalente de 5 à 25% par pas de 10% : Eclairage UV à une température de l'échantillon de 40K. Fe est en complément. *n.s.* (non significatif) signifie que la teneur est inférieure à l'incertitude de mesure.

Elément	Nominale	Fraction d'impulsion		
		5%	15%	25%
<b>Cr</b>	19,2	18,04 ± 0,28	18,15 ± 0,13	18,94 ± 0,08
<b>O</b>	0,2	<i>n.s.</i>	<i>n.s.</i>	0,07 ± 0,01
<b>W</b>	0,3	0,67 ± 0,06	0,52 ± 0,02	0,19 ± 0,01
<b>Mn</b>	0,3	0,34 ± 0,04	0,29 ± 0,02	0,26 ± 0,01
<b>Ni</b>	0,2	0,44 ± 0,05	0,36 ± 0,02	0,16 ± 0,01
<b>Si</b>	0,6	1,21 ± 0,08	1,04 ± 0,03	0,96 ± 0,02

Nous n'observons pas de variations significatives des concentrations en Mn, O et Si. On constate toutefois une très légère augmentation de la teneur en Cr lorsqu'on augmente la fraction d'impulsion équivalente (de 18,04 ± 0,28 pour une fraction de 5% à 18,94 ± 0,08 pour une fraction de 25%). Les autres éléments (Ni et W) semblent quant à eux présenter une diminution de leurs teneurs lorsque la fraction d'impulsion équivalente augmente. Cette variation est très marquée dans le cas du W.

La figure 2.21 représente le spectre de masse de la matrice entre 55 et 100 u.m.a. pour différentes fractions d'impulsion équivalentes (5, 15 et 25%).



**Figure 2.21** : Spectre de masse (entre 55 et 100 u.m.a.) associé à la matrice en fonction de la fraction d'impulsion équivalente comprise entre 5 et 25% par pas de 10%.

Tout d'abord, on peut observer un niveau de bruit plus important à 5% par rapport à celui à 15 et à 25% qui sont identiques. On constate de plus une augmentation de la proportion des ions  $W^{3+}$  à 5% ( $60 < M/n < 62$  u.m.a.). Cette augmentation est probablement due au phénomène de post-ionisation plus important à une fraction de 5%. En effet, l'ion créé lors de l'évaporation par effet de champ a la possibilité de s'ioniser une seconde fois, à proximité de la pointe lorsque le champ électrique est suffisant. Ce phénomène s'appelle la post-ionisation. Celui-ci est d'autant plus important que le champ à la surface de la pointe est important [122,123].

La post-ionisation ainsi que la variation du niveau de bruit ne permettent pas d'expliquer complètement la variation de composition mesurée en fonction de la fraction d'impulsion équivalente. En effet, lors de l'étude de l'influence de la température, nous avons observé qu'un niveau de bruit plus important avait tendance à induire une diminution des teneurs par rapport à celle attendue. Nous mesurons à 5% une teneur en W ou en Ni plus importante que celle à 25% par exemple (tableau 2.12), alors que le niveau de bruit est quant à lui plus important (figure 2.21).

Cependant, pour des fractions d'impulsions (mode électrique) ou des fractions équivalentes (mode laser) trop faibles, un autre phénomène pouvant affecter la quantitativité des mesures de compositions chimiques des phases analysées doit être pris en compte : l'évaporation préférentielle. Après une présentation de ce phénomène, nous discuterons de l'influence que cela peut avoir sur la quantitativité des mesures de concentration des éléments présents dans la matrice de l'acier ODS.

Evaporation préférentielle : Comme le montre la relation (2.21), le champ électrique nécessaire pour maintenir un taux d'évaporation  $K$  décroît linéairement en fonction de la

température de la pointe, comme reporté dans la littérature, sur une large gamme de température [120,124] :

$$E_{(K,T)} \approx E_{Evap} \times \left( 1 + \frac{k_B T}{Q_0} \times \ln \left( \frac{K}{\nu_0} \right) \right) \quad (2.21)$$

avec  $E_{Evap}$  le champ d'évaporation,  $Q_0$  la barrière d'énergie à franchir pour ioniser  $n$  fois et évaporer un atome positionné à la surface d'un échantillon en l'absence d'un champ électrique. Cette expression est décroissante en fonction de la température puisque le taux d'évaporation est inférieur à la fréquence d'attaque de la barrière  $\nu_0$ . L'expression de la barrière d'énergie  $Q_0$  est la suivante :

$$Q_0 = \Lambda + \sum_{i=1}^n I_i - n\phi \quad (2.22)$$

avec  $\Lambda$  l'énergie de sublimation,  $\sum_{i=1}^n I_i$  la somme des énergies d'ionisation pour ioniser un atome  $n$  fois et  $\phi$  le travail de sortie des électrons.

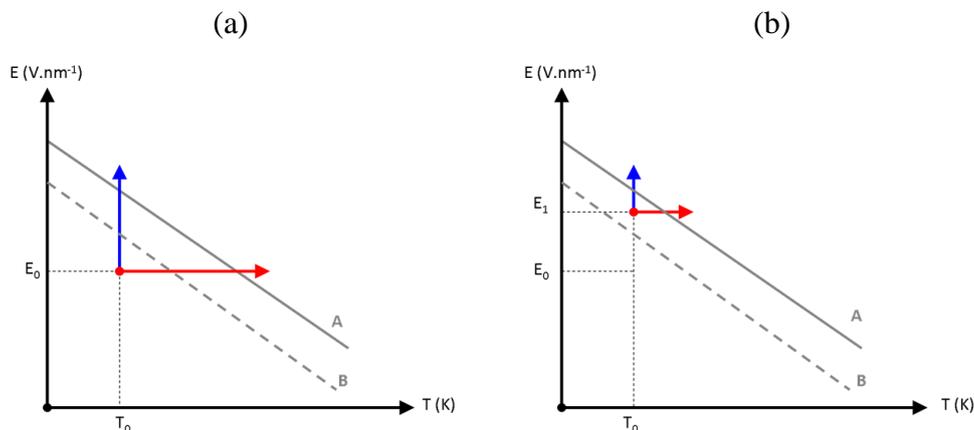
A une température d'analyse donnée, le champ électrique nécessaire pour maintenir un taux d'évaporation  $K(E_{(K,T)})$  est donc dépendant du champ d'évaporation ( $E_{Evap}$ ) et de la barrière d'énergie ( $Q_0$ ). Ces valeurs sont dépendantes de la nature chimique des atomes considérés, comme le montre le tableau 2.13. Il est reporté dans ce tableau le champ d'évaporation ainsi que l'énergie  $Q_0$  pour différents ions (calculée à partir de l'expression (2.22)) [120]. Ces valeurs sont estimées dans des matériaux purs.

**Tableau 2.13** : Barrière d'énergie  $Q_0$  (eV) nécessaire pour ioniser et évaporer un atome calculée à partir de l'énergie de sublimation ( $\Lambda$ ), de l'énergie d'ionisation ( $I_1$ ,  $I_2$  et  $I_3$ ) et du travail de sortie des électrons ( $\phi$ ) suivant l'expression (2.23) et le champ d'évaporation  $E_{Evap}$  ( $V.nm^{-1}$ ) pour les différentes espèces chimiques observées dans la matrice.

	<b>Fe</b>	<b>Cr</b>	<b>W</b>		<b>Ni</b>	<b>Mn</b>	<b>Si</b>
$\Lambda$ (eV)	4,29	4,10	8,66		4,43	2,98	4,67
$I_1$ (eV)	7,90	6,76	7,98		7,63	7,43	8,15
$I_2$ (eV)	16,16	16,50	18,00		18,16	15,64	16,34
$I_3$ (eV)	30,65	30,96	24,00		35,17	33,67	33,49
$\phi$ (eV)	4,40	4,60	4,50		5,00	3,80	4,80
<b>Ions</b>	<b>Fe<sup>2+</sup></b>	<b>Cr<sup>2+</sup></b>	<b>W<sup>2+</sup></b>	<b>W<sup>3+</sup></b>	<b>Ni<sup>2+</sup></b>	<b>Mn<sup>2+</sup></b>	<b>Si<sup>2+</sup></b>
$Q_0$ (eV)	19,55	18,16	25,64	45,14	20,22	18,45	19,56
$E_{Evap}$ ( $V.nm^{-1}$ )	33	29	57	52	35	30	33

Par exemple si l'on compare les deux éléments majoritaires de la matrice d'un acier ODS, que sont le Fe et le Cr, le champ d'évaporation du Fe (sous la forme  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $33 \text{ V.nm}^{-1}$ ) est supérieur à celui du Cr (sous la forme  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $29 \text{ V.nm}^{-1}$ ). La pente de la courbe  $E_{\text{Evap}} = f(T)$  (dépendant de la valeur de  $Q_0$  suivant l'équation 2.21) est très comparable pour ces deux ions ( $19,55 \text{ eV}$  pour  $\text{Fe}^{2+}$  et  $18,16 \text{ eV}$  pour  $\text{Cr}^{2+}$ ). Ces valeurs sont nettement différentes dans le cas des ions  $\text{W}^{3+}$  par exemple, qui présentent un champ d'évaporation plus élevé de  $52 \text{ V.nm}^{-1}$  et une pente plus faible de la courbe  $E_{\text{Evap}} = f(T)$  en raison de l'énergie  $Q_0$  de  $45,14 \text{ eV}$ .

L'évaporation préférentielle trouve son origine dans la différence du champ électrique nécessaire à l'évaporation qu'il peut exister entre deux espèces chimiques distinctes, que nous venons de présenter. Prenons par exemple le cas d'un alliage binaire AB pour lequel le champ d'évaporation de B est inférieur à celui de A et présentant tous les deux des énergies  $Q_0$  comparables (Figure 2.22.a et Figure 2.22.b). Dans les conditions optimales d'analyses à une température donnée, l'évaporation des atomes A et B doit être provoquée par une impulsion électrique (flèche bleue) ou une impulsion laser (flèche rouge) superposée au potentiel continu, tel qu'il représenté sur la figure 2.22.a. Si la fraction est trop faible, le potentiel continu doit être élevé pour que le champ d'évaporation de A soit atteint. 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 2.22.b. Dans une telle situation, les atomes B sont évaporés au potentiel continu et une partie n'est pas détectée, la mesure de leur temps de vol étant impossible entre pulses. On parle de l'évaporation préférentielle des atomes B. Les mesures de concentration ne sont donc pas quantitatives pour cet élément.



**Figure 2.22 :** Représentation schématique du champ d'évaporation d'un alliage binaire AB en fonction de la température d'analyse, à un taux d'évaporation donné. Le champ d'évaporation de A est supérieur à celui de B. La figure (a) représente des conditions d'analyses optimales où le pulse électrique (flèche bleue) ou le pulse laser (flèche rouge) permet d'évaporer les atomes de A et de B. (b) Cas de l'évaporation préférentielle, où le champ électrique induit par le potentiel continu est supérieure au champ d'évaporation de l'élément B

Un acier ODS peut être comparé à ce cas idéal si l'on considère que l'élément B correspond au Cr et l'élément A à celui du Fe compte tenu des valeurs du champ d'évaporation et de l'énergie  $Q_0$  de ces éléments reportées dans le tableau 2.13. Dans ce cas, il est possible d'envisager qu'à faible fraction d'impulsion équivalente (*i.e.* 5%), le Cr soit sujet à l'évaporation préférentielle. On ne quantifie alors pas une certaine proportion d'atomes de Cr pour cette condition d'analyse. Cette perte diminue lorsque l'on augmente la fraction d'impulsion équivalente. L'évaporation préférentielle est donc envisagée pour expliquer la diminution du Cr lorsque la fraction d'impulsion équivalente diminue. En revanche ce phénomène n'explique pas les observations sur le W et le Ni.

La fraction d'impulsion équivalente est donc fixée à 25% afin d'obtenir la meilleure résolution en masse et de limiter le niveau de bruit tout en évitant d'être sujet à l'évaporation préférentielle et assistée.

La similitude de l'énergie  $Q_0$  des éléments ici considérés (Fe, Cr, Mn, Ni, et Si) (tableau 2.13) maintient une différence des champs d'évaporation constant entre ces différents éléments en fonction de la température (Figure 2.22.a). Cela explique sans doute que pour des températures d'analyses comprises entre 20 et 60K (à une fraction équivalente de 25%), nous n'avons pas observé de variations des mesures de compositions chimiques (Tableau 2.11).

#### Conditions optimales retenues pour l'analyse des aciers ODS en SAT assistée par laser :

Les aciers ODS de cette étude ont donc été analysés en SAT laser avec une longueur d'onde de 343 nm (UV), à une température de base de l'échantillon de 40K et une énergie par impulsion ajustée pour obtenir une fraction d'impulsion équivalente de 25% du potentiel continu.

Ces conditions d'analyses, nous permettent d'une part d'obtenir la meilleure résolution en masse tout en limitant le niveau de bruit et d'autre part de limiter des biais de quantifications chimiques, telles que l'évaporation préférentielle et assistée, toutes deux liées aux comportements sous champ électrique des espèces chimiques présentes dans la matrice des aciers ODS.

### **2.3.3 Analyse par SAT de nano-particules**

Lorsque les paramètres de reconstruction sont convenablement choisis (voir 2.3.1.c), la sonde atomique tomographique permet la visualisation directe des séquences d'empilement atomiques au sein du matériau étudié selon plusieurs directions cristallographiques (Figure

2.11.b). Toutefois, lorsque le matériau est biphasé, et a fortiori lorsque la seconde phase est une fine dispersion de particules nanométriques, le comportement à l'évaporation de la phase « matrice » majoritaire et de la phase « précipité », minoritaire, peut être complexe. Si les deux phases sont de la même nature (métallique), les différences de comportement peuvent être faibles. En revanche, si la nature des phases est différente (métal / oxyde par exemple), le comportement peut être très différent et générer des artefacts et/ou biais de mesures ou reconstructions, qu'il est nécessaire d'appréhender.

Nous présenterons dans une première partie les artefacts liés à la physique de l'évaporation par effet de champ bien connus de la communauté de la sonde atomique tomographique. Nous mettrons l'accent sur les différents biais qui peuvent être introduits et les méthodes utilisées pour tenter de les corriger. Nous présenterons dans un second temps, l'analyse typique des particules contenues dans un acier ODS observées par SAT.

### **2.3.3.1 Biais inhérents à l'évaporation par effet de champ**

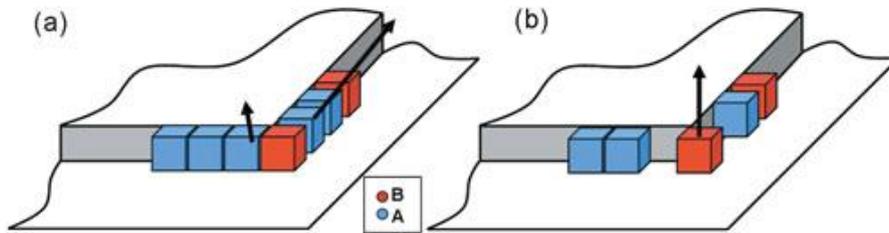
Dans cette partie, nous présenterons deux artefacts de SAT que sont les aberrations chromatiques et les grandissements locaux. Il sera également présenté une synthèse des biais qui peuvent être ainsi engendrés.

- Aberrations chromatiques

Cet artefact intervient lors de l'évaporation de particules composées de plusieurs éléments, d'où le terme chromatique, en référence à la dépendance de cet effet à la composition des particules. Les premières observations de SAT de notre étude mettent en évidence des particules composées de plusieurs éléments (Y, Ti, O, Fe et Cr). Il est donc nécessaire de déterminer si cet artefact intervient lors de l'analyse de particules constitutives des aciers ODS.

Cet artefact est dû à une dépendance chimique des champs d'évaporation. L'intensité du champ électrique est plus importante à l'extrémité des terrasses atomiques [125]. Sur une même terrasse atomique, les atomes en position de coin induisent un champ électrique plus intense en raison de la protubérance locale. Cette différence de champ entre les atomes à l'extrémité de la terrasse et celui du coin est estimée entre 10-15% [126] (Figure 2.23). Pour les atomes de la particule, si un atome A est proche d'un atome B en position de coin, celui-ci va s'évaporer avant l'atome B si la différence de champ d'évaporation est supérieur à la différence de champ électrique entre ces deux atomes. La configuration géométrique alors

obtenue de l'environnement des atomes s'évaporant étant différente cela va introduire des variations dans les trajectoires initiales des ions (Figure 2.23).

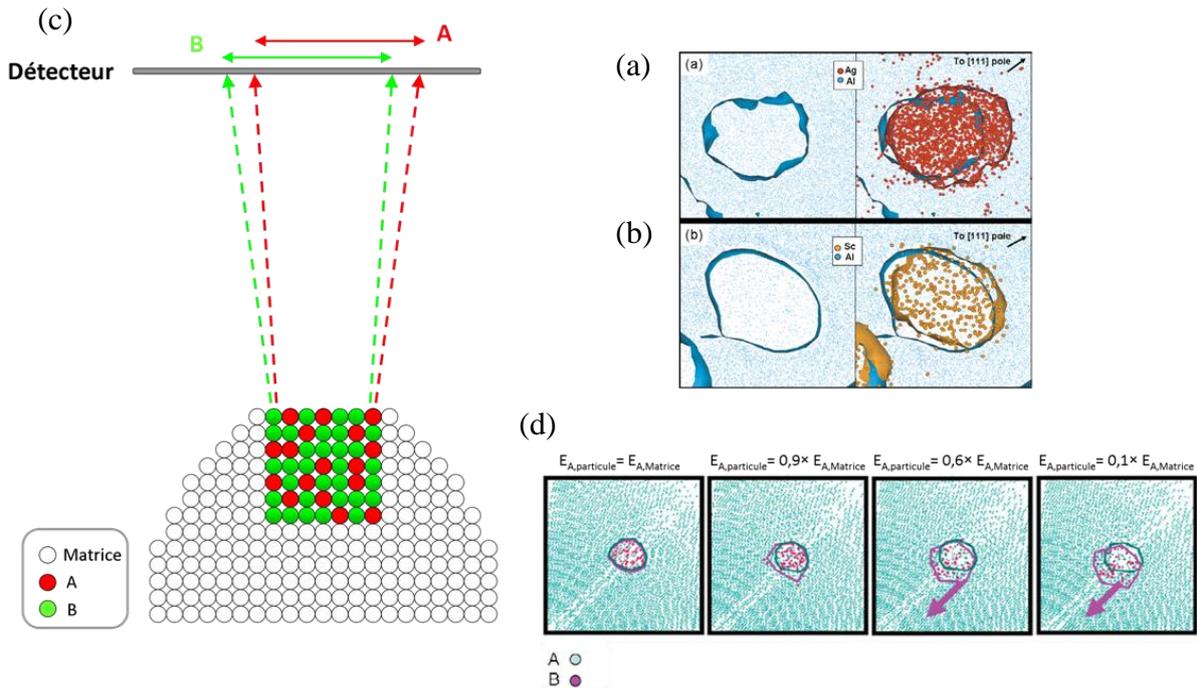


**Figure 2.23** : Schéma de l'évaporation : Les atomes de A ayant un champ d'évaporation plus faible s'évaporent tandis que les atomes de B nécessitant un champ plus élevé ne s'évaporent pas ce qui affecte leur trajectoire par modification de l'environnement proche [127].

Ce phénomène conduit à des décalages de trajectoires des éléments constituant la particule. Il est représenté schématiquement sur la figure 2.24.c, où l'on peut observer ce décalage de la surface impactée sur le détecteur par les atomes de A et de B. Cette variation induit des décalages des nuages atomiques, dans le plan normal à la direction de l'évaporation. Cela a pu être observé expérimentalement dans le cas de particules enrichies en Ag dans un alliage Al-Ag (figure 2.24.a) et de particules enrichies en Sc dans un alliage d'Al-Mg-Sc (figure 2.24.b).

Un modèle de simulation développé par F. Vurpillot durant ses travaux de thèse au sein du GPM [125] a été utilisé pour comprendre ce phénomène et les paramètres influents. La figure 2.24.d représente les nuages atomiques des atomes de A et de B constitutifs de la particule obtenue par simulation de l'évaporation par effet de champ [125]. Il s'agit initialement d'une particule d'AB dans une matrice de A dont le champ d'évaporation de B est égal à 1,1 fois celui de A dans la matrice. Les différentes figures correspondent à des champs d'évaporation de A dans la particule de plus en plus faibles par rapport à celui de A dans la matrice (d'un facteur 1 à 0,1). La simulation de l'évaporation par effet de champ montre que ce phénomène sera donc d'autant plus marqué que la différence de champ d'évaporation entre A et B est importante, puisque le décalage entre les nuages atomiques est d'autant plus important (figure 2.24.d) [127].

Celui-ci ayant lieu à l'extrémité des terrasses atomiques, l'artefact résultant sera donc influencé par les pôles cristallographiques. En effet, la densité des terrasses atomiques et donc le champ électrique à leur surface est directement lié à l'indice du pôle considéré. Ceci explique le décalage des nuages atomiques vers les plans (111) très denses dans le cas de structure CFC (Cubique Face Centrée) (figure 2.24.a et figure 2.24.b).



**Figure 2.24** : Observation expérimentales des aberrations chromatiques dans le cas de (a) particules enrichies en Ag dans un alliage Al-Ag et (b) de particules enrichies Sc dans un alliage de Al-Mg-Sc. (c) Représentation schématique de l'effet des aberrations chromatiques sur une particule composée d'atomes A et B. (d) Simulation de l'évaporation par effet de champ de particule de AB dans une matrice de A. Le champ d'évaporation des atomes de B est fixé égal à 1,1 fois celui de A dans la matrice. Les différentes figures correspondent à des champs d'évaporation de A dans la particule de plus en plus faible par rapport à celui de A dans la matrice (d'un facteur 1 à 0,1) [127]

- Grandissement locaux

Des phénomènes de grandissements locaux apparaissent, lorsque le matériau analysé présente plusieurs phases dont les champs d'évaporation sont différents. Si deux phases de champs d'évaporation différents émergent à la surface de l'échantillon, des variations locales du rayon de courbure peuvent apparaître. A la surface, une particule 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 de la particule,  $\beta_p$  est le facteur de forme et  $R_p$  est le rayon de courbure de la particule. 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 de la particule sont approximativement les mêmes ( $\beta_p \approx \beta_p$ ), il vient :

$$\frac{R_p}{R_M} \approx \frac{E_M}{E_p} \quad (2.23)$$

Deux cas se présentent alors : (i) Si le champ d'évaporation de la particule est supérieur à celui de la matrice ( $E_p > E_M$ ), le rayon de courbure de la pointe au niveau de la particule est inférieur à celui de la pointe au niveau de la matrice, puisque les atomes de la matrice s'évaporent avant ceux de la particule. On parle alors de particule à haut champ

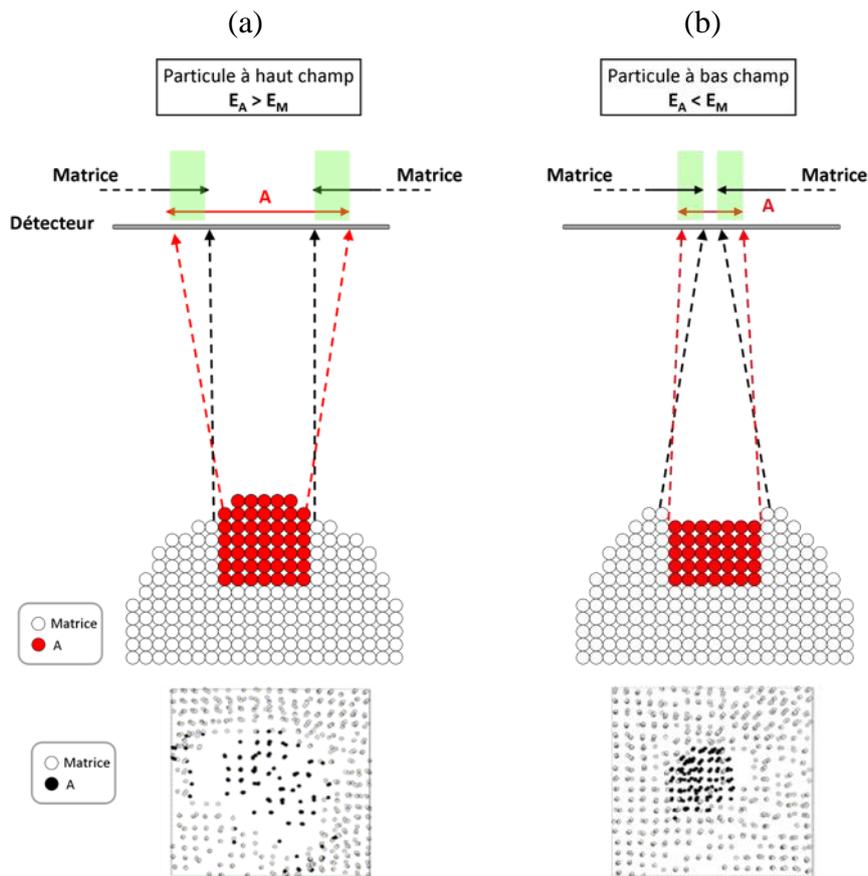
(Figure 2.25.a). (ii) Si le champ d'évaporation de la particule est inférieur à celui de la matrice ( $E_P < E_M$ ), le rayon de courbure est localement plus grand. On parle alors dans ce cas de particule à bas champ (Figure 2.25.b). Le grandissement  $G$  étant inversement proportionnel au rayon de courbure ( $G=L/(m+1)R_c$ ), les dimensions de la particule reconstruite après analyse en SAT seront perturbées dans le plan normal à la direction de l'évaporation.

Les effets du grandissement local sont illustrés schématiquement sur les figure 2.25, dans le cas d'une particule à haut (Figure 2.25.a) et bas (Figure 2.25.b) champ. Il est également représenté des résultats de simulations de l'évaporation par effet de champ associés à chacun de ces cas [128]. Ces figures représentent l'impact des ions sur le détecteur, selon qu'il s'agit d'une particule (initialement sphérique) à haut ou bas champ. Dans le cas d'une particule à haut champ, une apparente divergence des trajectoires des ions provenant de la particule est observée. Au contraire, dans le cas d'une particule à bas champ, les trajectoires des ions ont tendance à converger. On parle alors d'aberrations de trajectoires. Ce phénomène n'affectant pas la reconstruction en profondeur (*i.e.* pas de modification de la taille de la particule suivant la direction de l'évaporation) [125], il se traduit alors par une apparente dilatation de la particule reconstruite, dans le plan normal à la direction d'évaporation si celle-ci est à haut champ, et au contraire à une compression si celle-ci est à bas champ. Cette variation de morphologie induit ainsi une variation de la densité atomique.

En plus de cette variation artificielle de densité atomique, due à la variation de morphologie, l'effet de grandissement local s'accompagne de recouvrements de trajectoires. Lors de la reconstruction, des ions provenant de la matrice qui sont évaporés à proximité de la particule peuvent y être artificiellement introduits. Ces zones de recouvrements sont représentées schématiquement selon la nature des particules en vert sur les figure 2.25. Les zones affectées par le recouvrement de trajectoires vont donc être sujettes à une augmentation de la densité atomique mais également à des biais de compositions chimiques.

Le phénomène de grandissement local a pour conséquence de modifier la morphologie de la particule, sa densité atomique ainsi que sa composition chimique.

En ce qui concerne les biais de composition chimique, il est intéressant de noter que dans le cas de particules à haut champ, la composition chimique au cœur des particules n'est pas biaisée, puisqu'elles ne sont pas sujettes aux recouvrements des trajectoires. Les biais de compositions chimiques au cœur de particules à bas champ sont plus complexes à déterminer car ils dépendent de la zone impactée par le recouvrement de trajectoires.



**Figure 2.25** : Représentation schématique des effets du grandissement local lorsqu'une particule se retrouve en surface de l'échantillon selon sa nature : (a) à haut champ et (b) à bas champ. Il est également montré pour chacun de ces deux cas, l'impact sur le détecteur des atomes d'une particule obtenu par simulation de l'évaporation par effet de champ [128].

Depuis le développement de la simulation de l'évaporation par effet de champ au début des années 2000, cette méthode a été utilisée pour corriger et mieux comprendre les biais introduits par les artefacts de SAT, et en particulier les effets de grandissement locaux. Cette approche a été tout d'abord utilisée pour étudier l'évaporation de particules métalliques au sein d'une matrice métallique [82,128]. L'objectif était alors de simuler des particules pures en un élément B (particules sphériques) au sein d'une matrice pure en élément A et d'observer la particule après évaporation et reconstruction (morphologie, densité atomique et composition chimique). Il est introduit le champ d'évaporation relatif des atomes de B par rapport à celui des atomes de A ( $E_B = \varepsilon_B \times E_A$ ). Le coefficient  $\varepsilon_B$  permet de simuler des particules à bas ( $\varepsilon_B < 1$ ) ou à haut champ ( $\varepsilon_B > 1$ ). La mesure de la densité atomique au sein des particules se fait par l'intermédiaire de la densité réduite ( $\rho$ ), c'est-à-dire le rapport de la densité atomique au cœur de la particule sur celle de la matrice. La densité réduite des particules simulées est initialement de 1.

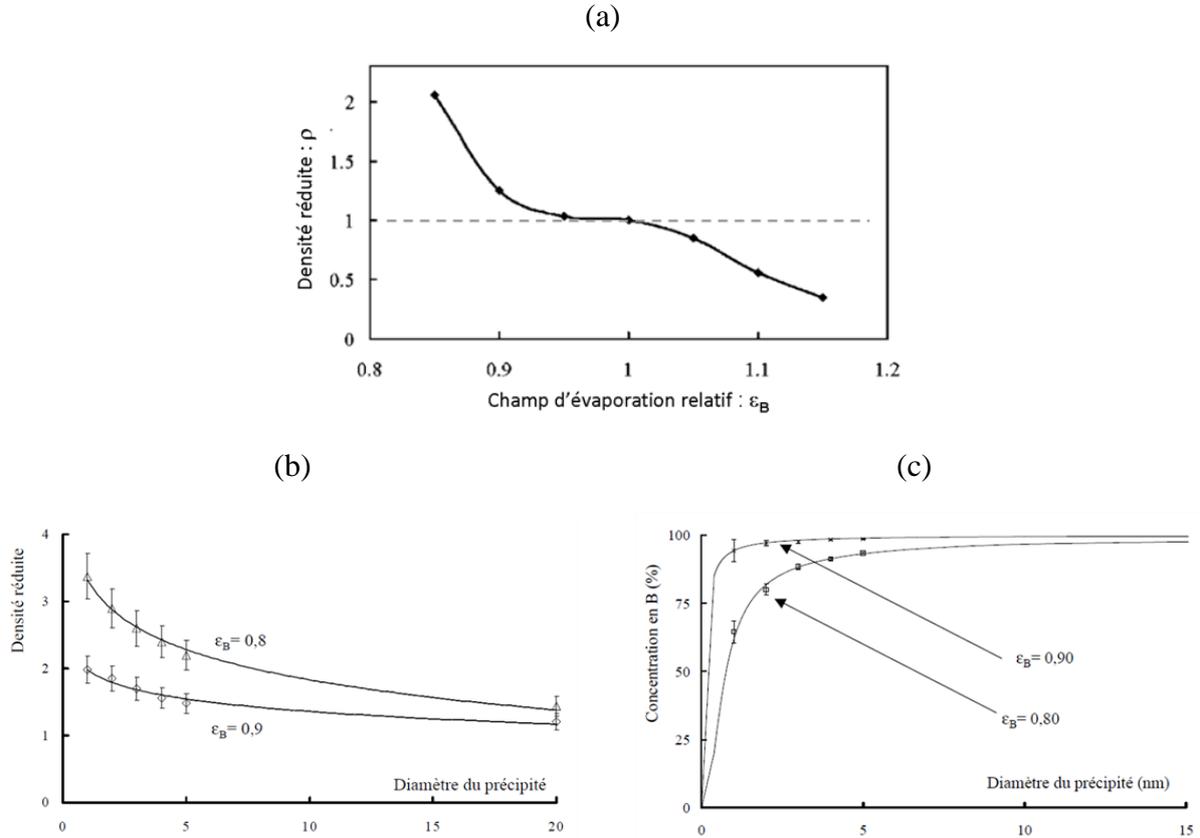
La simulation a permis de confirmer l'observation de sur- ( $\rho > 1$ ) et sous-densités ( $\rho < 1$ ) respectivement selon qu'ils s'agissent de particules à bas ( $\varepsilon_B < 1$ ) ou à haut champ ( $\varepsilon_B > 1$ ) (Figure 2.26.a). Dans le cas, où la particule ne présente pas de différence de champ avec la matrice environnante ( $\varepsilon_B = 1$ ), il n'y a alors pas de variation de la densité atomique mesurée ( $\rho = 1$ ), ce qui confirme que les effets de grandissement locaux sont dus à la différence de champ d'évaporation entre la particule et son environnement. La figure 2.26.b montre que la densité réduite est également dépendante de la taille des particules, ici dans le cas de particules à bas champ. La densité réduite diminue lorsque l'on augmente la taille des particules et tend vers la valeur initiale ( $\rho = 1$ ). Les effets de grandissement sont donc d'autant plus importants que les particules sont de petites tailles.

De plus, la concentration des particules (initialement pures en l'élément B) pour des particules à bas champ ( $\varepsilon_B = 0,9$  et  $0,8$ ) a été mesurée (Figure 2.26.c). La concentration apparente en B diminue de manière drastique pour des particules de très petites tailles (diamètre  $< 5$  nm), ce qui traduit également un effet de taille des particules. Cette diminution reste cependant limitée dans le cas d'un rapport des champs d'évaporation proche de l'unité. L'observation des coupes de précipités indique de plus que ce recouvrement est limité dans l'espace (Figure 2.25.a et figure 2.25.b). Seuls les atomes provenant d'une couronne autour de l'interface sont affectés par ce processus. Notons que, comme le grandissement, les recouvrements sont très anisotropes. Seules quelques parties localisées de l'interface sont affectées par ces recouvrements. Les atomes de la matrice tombant au sein de la particule ont été alors considérés comme venant d'une couronne sphérique de faible épaisseur. Dans les deux cas représentés figure 2.26.b, pour  $\varepsilon_B = 0,8$ , il s'agit d'une couronne d'une épaisseur de  $0,25$  nm et  $0,08$  nm pour  $\varepsilon_B = 0,9$ . La quantité relative de matière venant de cette couronne et tombant dans la particule est égale à 30%.

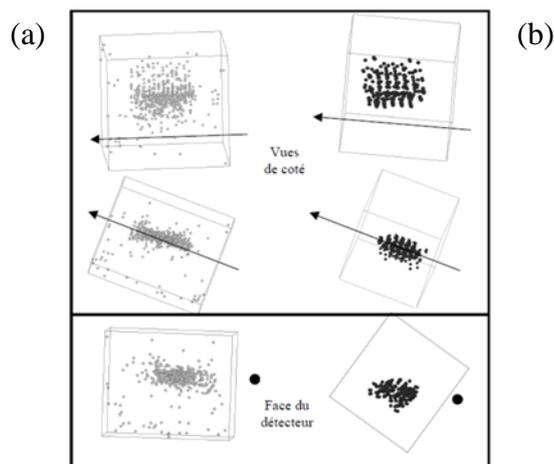
La simulation a permis également d'observer que les particules apparaissent ellipsoïdales après reconstruction dans le cas de particules à bas champ (Figure 2.27).

Il apparaît également que les effets de grandissement ne sont pas uniquement liés à la différence de champ d'évaporation mais également à la position de la particule à la surface de l'échantillon. Un exemple de l'effet de la position du précipité en surface est présenté sur la figure 2.27. Une particule est placée très près de l'axe du pôle (001), position où les effets de terrasses sont très marqués. La position de la particule par rapport aux pôles de la surface de la pointe est un facteur prépondérant influençant la forme projetée de la particule. La déformation produite par cet effet de terrasse est très anisotrope. La particule se contracte en

direction du pôle de bas indice le plus proche. En fonction de la position de la particule, les axes de déformations sont donc différents.



**Figure 2.26** : Simulation de l'évaporation par effet de champ de particules (sphériques) pures en B au sein d'une matrice pure en A de même densité atomique que celle de la particule.  $\varepsilon_B$  correspond au champ d'évaporation relatif de B ( $E_B = \varepsilon_B \times E_A$ ). (a) Densité réduite ( $\rho$ ) en fonction de  $\varepsilon_B$ , (b)  $\rho$  en fonction du diamètre de la particule pour  $\varepsilon_B = 0,9$  et  $0,8$  (b) concentration en B de la particule en fonction de son diamètre simulée (nm) [125]

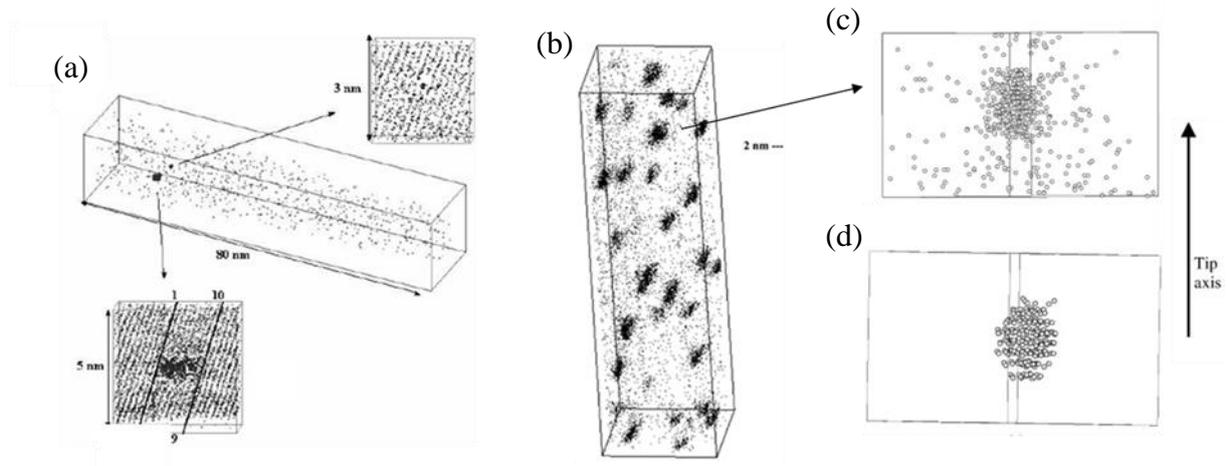


**Figure 2.27** : Images tridimensionnelles d'un précipité à bas champ à proximité d'un pôle de bas indice (a) expérimentale (b) simulation. L'axe du pôle prépondérant est repéré par les flèches sur les vues de côté et par les points sur les vues de faces [125] [35].

On observe très nettement cette variation de morphologie expérimentalement dans le cas de particules métalliques (enrichies en Cu,  $E_{Cu} = 30V.nm^{-1}$ ) dans une matrice métallique

quasi pure en Fe ( $E_{Fe} = 33 \text{ V.nm}^{-1}$ ) qui sont à bas champ ( $\epsilon_{Cu} = 0,9 = E_{Cu}/E_{Fe}$ ). Ce cas est présenté dans les exemples des figure 2.28.a et 2.28.b. Les particules enrichies en Cu présentent une compression des dimensions latérales, aboutissant à une morphologie apparente ellipsoïdale (2.28.c), qui est très bien reproduite par la simulation (figure 2.28.d).

La simulation montre également que la dimension suivant la direction d'évaporation n'est pas modifiée par les effets de grandissement locaux (figure 2.28.d).



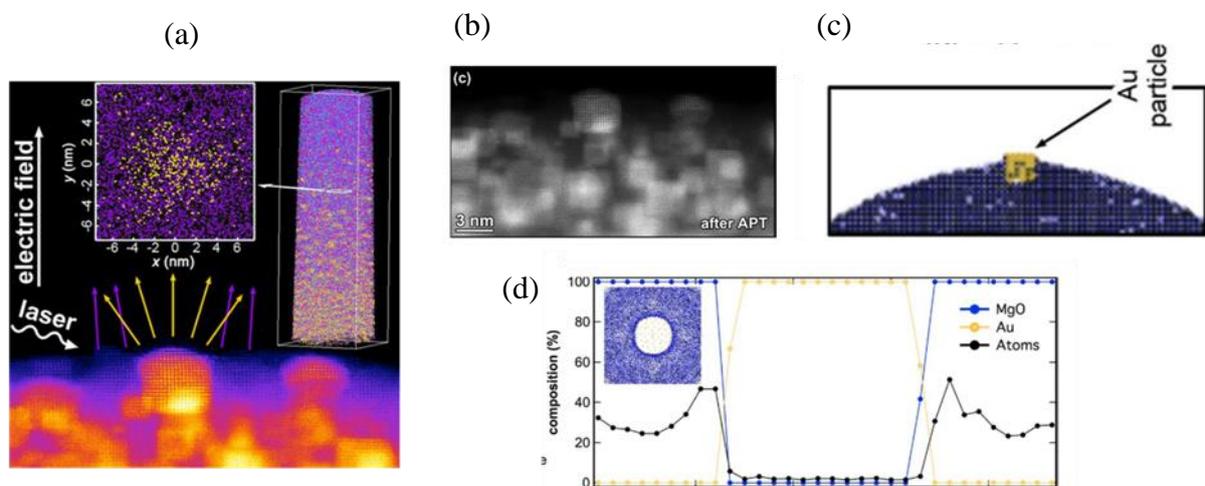
**Figure 2.28 :** (a) Reconstruction tridimensionnelle d'un volume d'alliage Fe-Cu0,1% irradié aux ions fer durant 100 secondes, seuls les atomes de cuivre sont représentés. Les amas détectés ont une forme ellipsoïdale. Cette morphologie obtenue sur la reconstruction tridimensionnelle est caractéristique d'un précipité sphérique pur cuivre [129]. (b) Analyse d'un alliage Fe-Cu1,4% irradié aux neutrons montrant également la forme ellipsoïdale obtenue en SAT pour des précipités initialement sphériques. Cette analyse met également en évidence des biais de composition et de densités atomique [128,130]. (c) zoom sur une des particules du volume de la figure (b) comparée à une particule simulée (d).

La densité réduite mesurée expérimentalement au sein des particules de 2 nm de diamètre de la figure 2.28.b est comprise entre 1,8 et 1,9. Ces valeurs sont en accord à celles prédites par la simulation (Figure 2.26.b pour des particules de 2 nm). Dans ces conditions, il a alors été déterminé le biais de composition chimique. La concentration en Cu des particules est alors biaisée par les atomes de Fe introduit artificiellement par les recouvrements de trajectoires. La concentration réelle en Cu est alors estimée (78 – 80%at.) en considérant que ces biais sont de l'ordre de 2 à 4% des atomes de Fe, provenant de la matrice.

Le modèle de simulation semble reproduire assez fidèlement les effets de grandissements locaux dans le cas de particules métalliques dans du métal. A partir des années 2010, le modèle de simulation s'est ouvert à l'étude du comportement sous champ de matériaux isolants.

Citons par exemple l'étude de particules métalliques (enrichies en Au) au sein d'une matrice isolante (MgO) [131]. Une observation par STEM-HAADF après analyse de ce

matériaux par SAT (Figure 2.29.a et 2.29.b) a permis d'observer que les particules d'au se retrouvent en position protubérante à la surface de l'échantillon de SAT. Cette observation est reproduite par simulation (Figure 2.29.c) d'une particule pure en Au à haut champ ( $E_{MgO} = 0,5 \times E_{Au}$ ). Le profil de concentration au travers de cette particule après reconstruction montre que la composition chimique initiale au cœur n'est pas biaisée (100%at. de Au), toutefois la densité atomique est plus faible que celle de la matrice environnante (initialement identique). Le recouvrement de trajectoires affecte uniquement dans ce cas l'interface de la particule avec la matrice où il a pu être observé une surdensité atomique et des biais de composition chimique.

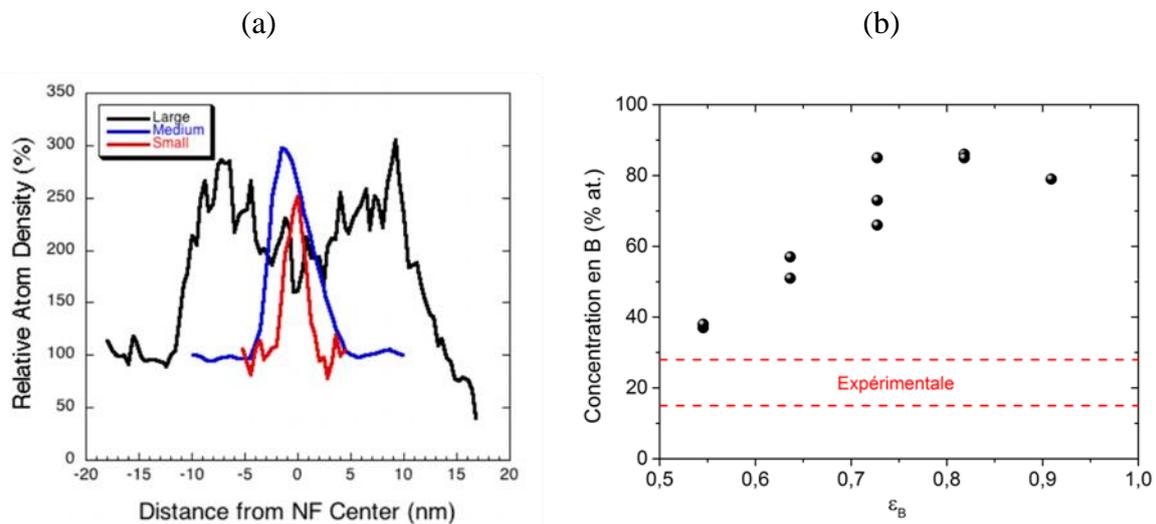


**Figure 2.29** : (a) et (b) Observation par STEM HAADF de l'apex d'une pointe de SAT après analyse. (c) Apex d'une pointe de SAT simulée contenant une particule métallique à haut champ par rapport à la matrice isolante et (d) profil de concentration et de densité atomique à travers la particule métallique après évaporation.

A ce jour, il existe peu d'études (expérimentales ou numériques) s'intéressant aux effets de grandissement locaux dans le cas de particules isolantes dans une matrice métallique.

D'un point de vue expérimental, selon Williams *et al.* [7] les mesures de compositions chimiques des particules de l'acier ODS Eurofer 97 sont biaisées par les recouvrements de trajectoires. Il est alors supposé que tous les atomes de Fe détectés au cœur des particules (de taille moyenne égale à 2 nm) proviennent de la matrice environnante, ce qui représente environ 65% des atomes détectés. Une des conséquences de ce biais induit par les effets de grandissement locaux serait alors la surdensité atomique observée par Cunningham *et al.* [78] au cœur des particules de l'acier ODS M957 (qui applique également cette même correction en atomes de Fe). Les profils réalisés au travers des particules, de différentes tailles montrent que celles-ci ont une densité atomique environ 3 fois supérieure à celle de la matrice environnante (Figure 2.30.a). A partir d'un modèle de simulation de la société CAMECA

(basé sur le modèle de F. Vurpillot [125]), Cunningham en collaboration avec B. Geiser (société CAMECA) ont tenté de reproduire les biais supposés de compositions chimiques des particules en atomes de matrice, en assimilant le cas des particules d'oxydes d'un acier ODS à des particules métalliques dans une matrice métallique [78]. Il a ainsi été simulé l'évaporation d'une particule sphérique pure en atomes B dont le diamètre est de 3,1 nm au sein d'une matrice pure en atomes A. La figure 2.30.b représente la concentration en atomes de B qui a été alors mesurée au sein des particules en fonction du champ d'évaporation relatif  $\varepsilon_B$  des particules ( $\varepsilon_B = E_B/E_A$ ).

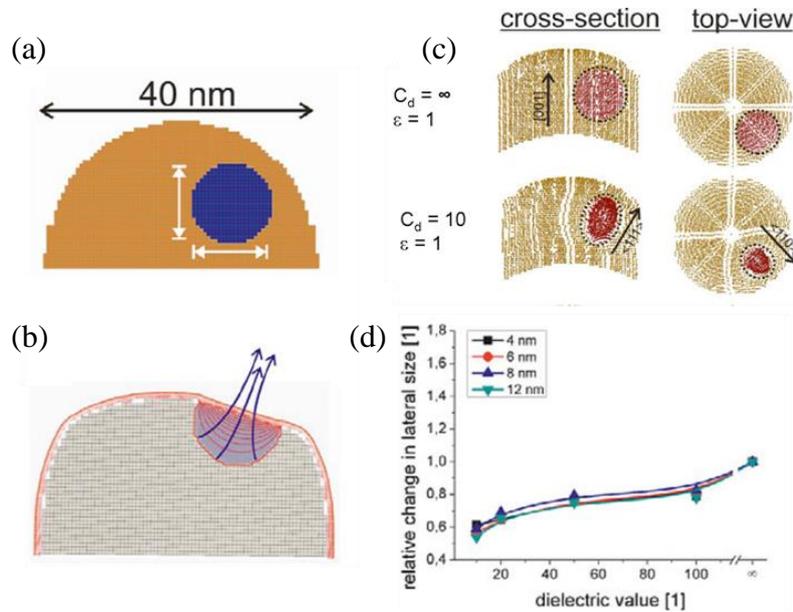


**Figure 2.30** : (a) Profil de densité atomique à travers des particules de différentes taille de l'acier ODS MA957 (b) Concentration en B (%at.) en fonction du champ d'évaporation relatif  $\varepsilon_B$  obtenu par simulation de l'évaporation par effet de champ d'une particule sphérique pure en B de 3,1 nm.

La concentration en atomes de B est d'autant plus faible que l'est le champ d'évaporation relatif  $\varepsilon_B$  (Figure 2.30.b), les aberrations de trajectoires étant d'autant plus importantes que le champ d'évaporation relatif de la particule est faible (Figure 2.26.a). Toutefois, avec les paramètres utilisés, la simulation ne permet pas de reproduire une concentration en atomes de matrice comprise entre 72 et 85%at. comme mesuré expérimentalement. Deux hypothèses peuvent expliquer ces résultats : (i) les particules contiennent initialement du Fe ou bien (ii) la simulation de particules métalliques ne permet pas de reproduire le cas des particules des aciers ODS.

Une des origines peut en effet être l'amplification des effets de grandissement locaux dans le cas de particules isolantes dans une matrice métallique, observée par Oberdorfer *et al.* [132] par simulation. Cet auteur a simulé des particules sphériques (Figure 2.31.a) ne présentant pas de différence de champ d'évaporation avec la matrice environnante ( $\varepsilon = 1$ ),

mais des différences de constantes diélectriques ( $C_d$ ) (Figure 2.31.b). La constante diélectrique ( $C_d$ ) permet de décrire la réponse d'un matériau donné à un champ électrique : elle est d'autant plus faible pour un matériau donné qu'un champ électrique externe y pénètre de façon importante.



**Figure 2.31** : (a) Simulation de l'évaporation par effet de champ d'une particule sphérique dans une matrice métallique : (b) Configuration initiale et reconstruction de cette particule si celle-ci est considérée comme une particule métallique ( $C_d = \infty$ ) ou isolante ( $C_d = 10$ ) sans différence de champ avec la matrice. (c) Pénétration du champ électrique à la surface de l'échantillon de SAT dans la particule isolante induisant une focalisation des trajectoires. (d) Dimension latérale relative mesuré en fonction de la constante  $C_d$ .

Il est alors observé une compression de la particule aboutissant à une morphologie ellipsoïdale (Figure 2.31.b). Cette compression est induite par la pénétration du champ électrique présent à la surface de l'échantillon de SAT au sein de la particule, qui a pour conséquence de focaliser les trajectoires (Figure 2.31.c) et ce, sans différence de champ d'évaporation. Cette compression semble d'autant plus importante que la constante diélectrique de la particule est petite (Figure 2.31.d). En effet, pour une constante  $C_d$  de 10, la simulation montre que la dimension latérale correspond à 60% de celle initiale et à 80% lorsque  $C_d$  est égale à 50. De plus, cette compression ne semble pas dépendre de la taille des particules (Figure 2.31.d).

Les mesures effectuées par Oberdorfer se sont uniquement focalisées sur la morphologie des particules. Il n'a pas été étudié les biais de compositions chimiques ou bien l'impact sur la densité atomique de la particule, pouvant être induit dans ces conditions. De plus, il aurait été intéressant de connaître l'effet d'une différence de constante diélectrique entre la particule et la matrice, couplée à une différence de champ d'évaporation.

En effet, dans l'hypothèse où les particules des aciers ODS auraient la structure pyrochlore de stœchiométrie  $Y_2Ti_2O_7$ , Ding *et al.* [133] ont alors mesuré une constante diélectrique ( $C_d$ ) égale à 54 pour un tel échantillon massif. La valeur mesurée pour cet oxyde est bien plus faible de celle de la matrice ferritique ( $C_d = \infty$ ).

Dans le cas des aciers ODS, nous pouvons donc dire que les particules présentent des surdensités atomiques, qui selon les auteurs qui les ont observés, seraient dues aux effets de grandissement locaux. A ce jour, nous ignorons quels sont les effets sur la morphologie des particules et les biais de composition chimique induits, mais également l'effet de la taille des particules sur cet artefact. L'apport de la simulation à la compréhension de ce phénomène est également très limité à ce jour.

La démarche de notre étude pour comprendre les effets de grandissement locaux dans le cas des aciers ODS est donc la suivante : (i) mesurer et quantifier expérimentalement les biais et (ii) confronter ces mesures à celles obtenues par simulation de l'évaporation par effet de champ. L'objectif est in fine de remonter à la caractérisation des particules corrigée de ces biais. Notre approche sera très similaire à ce qui a été fait par F. Vurpillot [125] dans le cas de particules métalliques dans une matrice métallique mais dans ce cas, il s'agira de particules isolantes dans une matrice métallique.

- Synthèse des artefacts de SAT et des biais induits :

Les aberrations chromatiques ont donc pour effet de modifier la morphologie des particules dans le plan normal à la direction de l'évaporation, par décalage des nuages atomiques des espèces chimiques constitutives de la particule. Les grandissements locaux modifient également la morphologie dans le même plan, mais également la densité atomique et la composition chimique mesurée des particules. Ces biais sont liés à la taille des particules mais également à leur position par rapport aux pôles cristallographiques.

Ainsi pour quantifier les effets de ces artefacts et déterminer si ceux-ci ont lieu pour les particules des aciers ODS, nous devons pour chaque particule : (i) quantifier la variation de morphologie, (ii) la densité atomique, (iii) la composition chimique, (iv) sa taille et (v) sa position par rapport au pôle cristallographique. La partie suivante présentera le protocole que nous avons utilisé pour mesurer ces différents paramètres ainsi que la densité numérique de ces particules et leur orientation avec la matrice.

### 2.3.3.2 Caractérisation des particules des aciers ODS analysées par SAT

Afin d'en extraire le maximum d'informations, il faut au préalable clairement identifier les particules enrichies en Y, Ti et O dans le volume analysé. L'identification individuelle de chaque particule est réalisée grâce à un algorithme de traitement des données. Il existe de nombreux algorithmes permettant de réaliser cette opération [134]. Nous avons retenu l'iso concentration pour identifier les particules des aciers ODS. Le principe de cet algorithme ainsi que les paramètres ajustables qu'il nécessite sont présentés en détails en annexe B.

A partir de cette identification, il est possible de mesurer la densité numérique de particules directement en les dénombrant. Toutefois, certaines particules peuvent apparaître au bord du volume analysé et sont donc incomplètes. Une particule non complète sera comptabilisée comme une demi-particule. La densité numérique des particules ( $N_V$ ) est calculée à partir du nombre de particules ainsi estimé ( $N_P$ ) et du nombre total d'atomes contenus dans le volume analysé ( $N_T$ ), en tenant compte du rendement de détection ( $Q$ ) et le volume atomique moyen ( $V_{at}$ ) :

$$N_V = \frac{N_P \times Q}{N_T \times V_{at}} \quad (2.24)$$

L'incertitude ( $\Delta N_V$ ) sur la densité numérique de particules ( $N_V$ ) est donnée par la relation suivante :

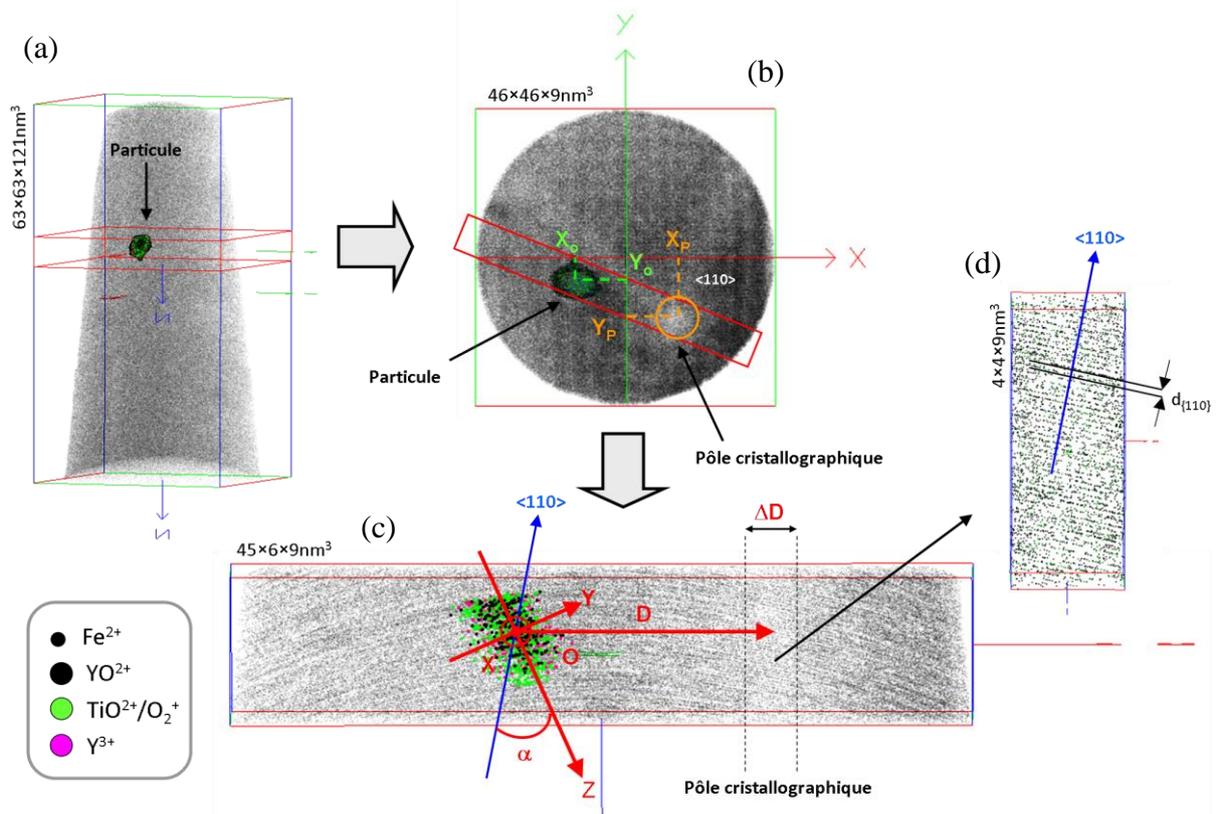
$$\Delta N_V = \frac{N_V}{\sqrt{N_P}} \quad (2.25)$$

A partir de l'exemple d'une unique particule de l'acier ODS MKCR, nous décrivons maintenant les différentes mesures réalisées pour chaque particule.

- Orientation des particules et leur distance au pôle cristallographique

Pour mesurer ces valeurs, dans un volume contenant la particule à étudier (Figure 2.32.a), nous prélevons un second volume contenant la particule mais également le pôle cristallographique  $\langle 110 \rangle$  (Figure 2.32.b). A proximité de ce pôle, la direction cristallographique  $\langle 110 \rangle$  de la matrice ferritique est visible (Figure 2.32.d). L'axe Z de la particule est défini comme indiqué sur la figure 2.32.c. La dimension suivant cette direction Z est la dimension de la particule suivant la direction de l'évaporation, considérée comme non biaisée par les artefacts de SAT. La relation d'orientation entre la particule et la matrice, correspond à l'angle  $\alpha$  que forme la direction cristallographique  $\langle 110 \rangle$  avec la direction Z

(Figure 2.32.c). Nous mesurons un angle  $\alpha$  égal à  $35^\circ$  pour la particule de la figure 2.32.c. Cette mesure est entachée d'une incertitude qu'il n'est pas aisé d'estimer, puisqu'elle est dépendante de l'utilisateur (orientation de la direction Z). Nous avons fixé cette incertitude égale à  $5^\circ$ .



**Figure 2.32 :** (a) Volume global d'une analyse de SAT représentant uniquement la particule à étudier. (b) Section du volume précédent contenant cette particule. (c) Section du volume précédent contenant la particule à étudier et le pôle cristallographique. (d) Volume au sein du pôle cristallographique permettant de visualiser la direction  $\langle 110 \rangle$ .

Pour mesurer la distance  $D$  de la particule au pôle cristallographique (Figure 2.32.c), nous estimons tout d'abord les coordonnées du barycentre  $O$  de la particule (Figure 2.32.c)  $(X_o, Y_o)$  dans le repère  $(X, Y, Z)$  de la figure 2.32.a. Cette mesure est réalisée à partir des atomes constitutifs de la particule qui ont été identifiés. Nous mesurons les coordonnées  $(X_p, Y_p)$  du pôle cristallographique sur la figure 2.32.b. La distance  $D$  est calculée à partir de la relation suivante :

$$D = \sqrt{(X_p - X_o)^2 + (Y_p - Y_o)^2} \quad (2.26)$$

Nous estimons l'incertitude de la mesure de la distance au pôle ( $\Delta D$ ) comme étant égale à la dimension apparente du pôle cristallographique, c'est-à-dire la taille de la zone présentant une plus faible densité atomique (Figure 2.32.c). Dans le cas de la particule de la figure 2.32.c, nous obtenons  $D = 13,5 \pm 3,0 \text{ nm}$ .

On notera également, et nous utiliserons par la suite, que le plan normal à la direction Z contenant les directions X et Y est appelé le plan normal à la direction de l'évaporation.

- Facteur de forme

A partir de la distribution spatiale des ions constitutifs de la particule ( $YO^{2+}$ ,  $TiO^{2+}/O_2^+$  et  $Y^{3+}$ ) de la figure 2.32.c, on peut observer que la dimension de la particule suivant la direction Y est différente de celle suivant la direction Z. Couvrat *et al.* [30] ayant observé des particules cubiques, il semble que la SAT modifie la morphologie. Afin de quantifier cette variation de morphologie, nous avons introduit un facteur de forme moyen ( $S$ ) égal à :

$$S = \frac{X \times Y}{Z^2} \quad (2.27)$$

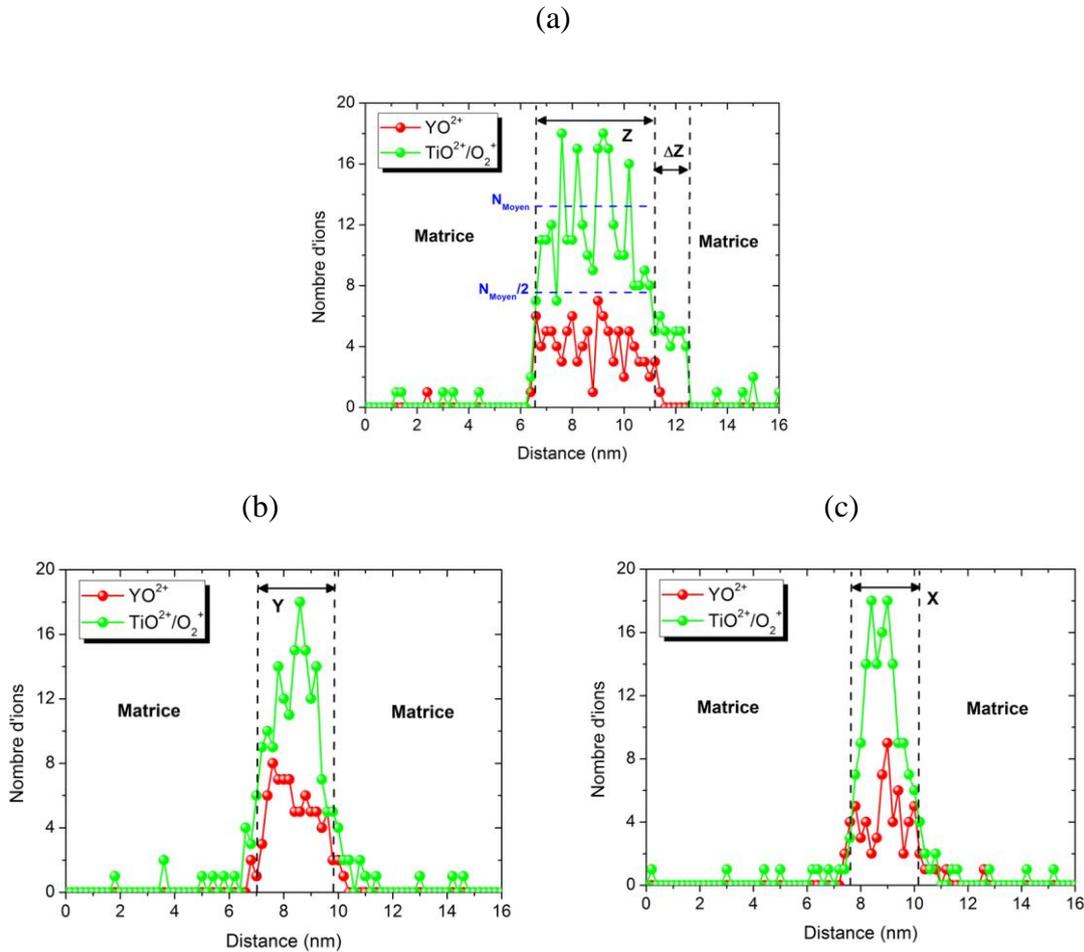
avec X, Y, Z les dimensions de la particule suivant les directions X, Y et Z.

Ces dimensions (X, Y et Z) sont mesurées à partir de profils de concentration au travers de la particule suivant la direction considérée. Ces profils sont réalisés en déplaçant un volume sonde cylindrique à travers les particules. L'axe du cylindre correspond à la direction du profil. Le rayon du cylindre ( $R_{Cyl}$ ) est choisi de telle manière qu'il soit égal à la moitié de la dimension de la particule interceptée, afin d'éviter l'influence de la matrice. Sa hauteur, qui donne la résolution en profondeur du profil est fixée à 0,2 nm. Pour chaque position du cylindre, le nombre d'atomes et la composition chimique sont calculés. Il est alors possible d'obtenir des profils de concentration ou bien des profils de densité atomique.

La figure 2.33 représente les profils tracés au travers de la particule de la figure 2.32.c afin de déterminer les dimensions Z (figure 2.33.a), Y (figure 2.33.b) et X (figure 2.33.c). Ces profils sont en nombre d'ions et représentant uniquement les ions majoritaires des particules ( $TiO^{2+}/O_2^+$  et  $YO^{2+}$ ). L'interface entre la particule et la matrice est choisie à mi hauteur entre le nombre d'atomes par unité de volume moyen contenu dans la particule et celui de la matrice (figure 2.33.a).

La figure 2.33.a montre que le nuage des ions  $TiO^{2+}/O_2^+$  est plus étendu suivant la direction Z que celui des ions  $YO^{2+}$ . Cette longueur additionnelle, notée  $\Delta Z$ , sur la figure 2.33.a, ne se retrouve pas de part et d'autre de la particule, mais uniquement après l'évaporation de la particule. A partir du profil de la figure 2.33.a, cette longueur ( $\Delta Z$ ) est estimée à  $1,4 \pm 0,2$  nm. Cette extension du nuage ne se retrouve pas le long des dimensions latérales (figure 2.33.b et figure 2.33.c). On notera au passage que les atomes des particules ne sont pas sujets aux aberrations chromatiques [127], qui introduisent un décalage des nuages

dans le plan perpendiculaire à l'évaporation. L'origine de cette traîne  $\Delta Z$  sera discutée au cours du prochain chapitre.



**Figure 2.33** : Profils en nombre d'ions  $\text{TiO}^{2+}/\text{O}_2^+$  et  $\text{YO}^{2+}$  à travers une particule suivant ses trois dimensions caractéristiques permettant d'obtenir les dimensions : (a) Z, (b) Y et (c) X. Ces figures montrent la procédure de mesure des dimensions à partir des profils. La figure (a) montre également la mesure de la traîne ( $\Delta Z$ )

Quelle que soit l'origine de cette traîne, nous considérerons qu'elle ne contribue pas à la dimension Z de la particule. Cette hypothèse sera discutée dans les chapitres suivants.

A partir des profils des figure 2.33, nous mesurons les dimensions X, Y et Z et calculons le facteur de forme ( $S$ ) de la particule. L'incertitude de mesure associée aux dimensions correspond au pas des profils, c'est-à-dire 0,2 nm. Pour la particule de notre exemple, nous obtenons :  $Z = 4,6 \pm 0,2$  nm,  $Y = 2,8 \pm 0,2$  nm et  $X = 2,6 \pm 0,2$  nm ce qui correspond à un facteur de forme ( $S$ ) de  $0,3 \pm 0,1$ . Le fait de mesurer expérimentalement, un facteur de forme inférieur à 1, traduit une compression de la particule dans le plan normal à la direction d'évaporation.

- Taille des particules

Klueh *et al.* [51] ont observé une influence de la taille des particules sur le comportement en fluage des aciers ODS 12Y1 et 12YWT. La détermination de la taille des particules est de ce fait un paramètre important.

Les grandeurs généralement données dans la littérature sont le rayon de Guinier [135] ou la taille équivalente [78]. Le rayon de Guinier s'exprime en fonction du rayon de giration (distance moyenne entre les atomes de la particule et son barycentre) [136]. Compte tenu de la morphologie cubique des particules, le rayon de Guinier ne semble pas indiqué. De plus, en SAT, en raison des aberrations de trajectoires (2.3.3.1), la morphologie peut être modifiée [125], ce qui semble être notre cas puisque nous venons de mesurer un facteur de forme inférieur à 1. Le rayon de Guinier ne sera pas utilisé dans cette étude. La taille équivalente se déduit du volume de la particule, lui-même déterminé à partir du nombre d'atomes que contient la particule identifiée ( $N_{at}$ ) et du volume atomique ( $V_{at}$ ). Cette méthode nécessite de connaître avec précision la structure cristalline de la particule ( $V_{at}$ ) et de supposer que le nombre d'atomes mesuré ( $N_{at}$ ) n'est pas biaisé par des effets de champs (2.3.3.1). La taille équivalente n'est donc pas non plus appropriée pour nos mesures.

Il a été montré par simulation numérique de l'évaporation par effet de champ que la dimension d'une particule suivant la direction d'évaporation n'est pas modifiée [125] ou du moins très peu ( $< 5\%$ ) [132]. Nous avons donc utilisé cette observation pour mesurer la taille des particules. Cette dimension peut être mesurée à l'aide d'un profil de concentration comme nous l'avons présenté précédemment ou bien en dénombrant le nombre de plans atomiques qui constitue la particule [129]. Nous utiliserons ici les profils de concentration.

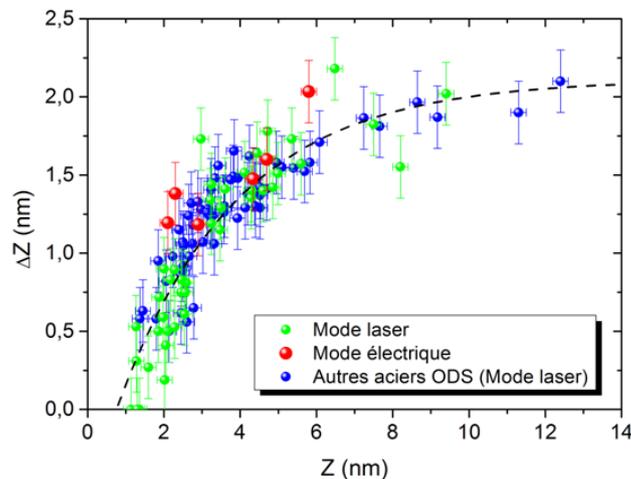
La dimension  $Z$  de la particule qui correspond à la dimension de la particule qui n'est pas biaisée par les artefacts est donc de  $4,6 \pm 0,2$  nm. En l'état, nous ne pouvons déterminer si cette dimension correspond à la taille de la particule (*i.e.* dimension d'une arête de la particule cubique) ou bien à une autre dimension caractéristique de celle-ci. Cette détermination sera présentée au cours du prochain chapitre. Nous supposons pour l'instant que la dimension  $Z$  correspond à la taille d'une arête de la particule.

- Présence d'une traîne enrichie en oxygène

Nous avons considéré que la traîne observée ne contribue pas à la dimension  $Z$  de la particule, mais il se pose la question de sa contribution à la mesure de composition chimique de la particule. Cette traîne étant formée d'ions  $TiO^{2+}/O_2^+$ , nous avons supposé que ces ions proviennent de la particule et contribuent donc à la composition chimique de celle-ci. Il est à

noter que cette traîne a déjà été observée par Cunningham pour les particules de l'acier ODS MA957 [78]. Toutefois, sa longueur et sa composition n'ont pas été déterminées. C'est ce que nous nous proposons de présenter dans cette partie. Ces informations nous permettront de déterminer son origine et *in fine* de vérifier nos hypothèses la concernant

La figure 2.33.a a montré la procédure utilisée pour mesurer la longueur  $\Delta Z$  de la traîne d'une particule. La figure 2.34 représente la longueur de la traîne ( $\Delta Z$ ) en fonction de la taille des particules ( $Z$ ). Ces mesures ont également été effectuées sur ce même acier ODS en mode électrique ainsi que sur les autres aciers ODS de cette étude (UP40F et CPR BR1 F1) en mode laser. La figure 2.34 montre que la dimension  $\Delta Z$  augmente avec la dimension  $Z$  jusqu'à  $(2,0 \pm 0,2 \text{ nm})$  pour une dimension  $Z$  égale à  $(9,6 \pm 0,2 \text{ nm})$ . Pour des dimensions plus grandes, la dimension  $\Delta Z$  semble saturer.



**Figure 2.34** : Longueur de la traîne  $\Delta Z$  (nm) en fonction de la dimension  $Z$  (nm). Le courbe en pointillés noirs correspond à l'équation :  $\Delta Z = -2.69 \times \exp(-0.32Z) + 2,11$

Si on l'on suppose que cette traîne trouve son origine dans la diffusion d'atomes de la particule dans la matrice ferritique [137], il est alors exclu de considérer la contribution thermique, induite par les pulses laser à cette hypothétique diffusion, puisque cette traîne est observée en mode électrique et en mode laser.

Pour mesurer la composition chimique de la traîne, nous extrayons son spectre de masse à partir d'une boîte placée dans celle-ci. Cependant, il est difficile d'estimer la proportion d'ions  $\text{TiO}^{2+}$  et  $\text{O}_2^+$  contenus dans le pic à 32 u.m.a. à partir du spectre de masse, extrait de la traîne d'une unique particule, du fait du faible nombre d'ions mis en jeu. Afin d'être le plus précis possible, nous avons mesuré la composition de la traîne à partir du spectre obtenu en sommant tous les spectres de masse de la traîne de toutes les particules. La composition chimique moyenne ainsi obtenue est reportée dans le tableau 2.14. Si l'on se

focalise uniquement sur les atomes d'Y, de Ti et d'O, la traîne est majoritairement constituée d'atomes d'oxygène (~ 85%at.) détectés majoritairement sous forme d'ions moléculaires  $O_2^+$  (~ 75%ions). On notera l'absence d'Y dans la traîne.

**Tableau 2.14** : Composition chimique (%at.) moyenne de la traîne. *n.s.* signifie non significatif i.e. que la valeur mesurée est inférieure à l'incertitude de mesure.

<b>Fe</b>	<b>Cr</b>	<b>Y</b>	<b>Ti</b>	<b>O</b>
61,6 ± 2,0	27,7 ± 1,8	<i>n.s.</i>	1,5 ± 0,5	9,0 ± 1,2

Dans l'hypothèse où les atomes constituant cette traîne proviennent effectivement de la particule, il est nécessaire de les prendre en compte dans les mesures de composition des particules.

- Composition chimique des particules

Il existe plusieurs méthodes en SAT pour mesurer la composition chimique de particules [134]. La méthode que nous avons retenue est basée sur l'utilisation de profils d'érosion. Le principe de l'érosion est décrit plus en détail en annexe B. Nous présenterons ici uniquement son application à l'étude de nos particules et son intérêt.

Lorsque nous identifions une particule à partir de l'algorithme dédié à cette tâche (iso-concentration), certains atomes de la matrice, proches de l'interface, sont identifiés comme appartenant à la particule. Autrement dit, l'interface de la particule, telle qu'elle est identifiée, ne correspond pas à l'interface réelle. L'objectif du profil d'érosion est de déplacer cette interface afin de s'assurer de n'être que dans la particule. Nous extrayons alors le spectre de masse de la particule ainsi « érodée ». Cet outil de traitement présente l'avantage majeur de maintenir la traîne dans la particule identifiée

Comme dans le cas de la traîne, le spectre de masse d'une particule unique comporte trop peu d'atomes pour mesurer sa composition chimique avec précision. Nous sommes donc les spectres de masses associés à des particules appartenant à la même gamme de taille (dimension Z) pour effectuer des mesures précises. Les compositions chimiques données dans la suite sont donc des moyennes par gamme de taille (de 1nm de largeur). A titre d'exemple, la composition chimique de particules dont la taille est comprise entre 4 et 5 nm est reportée dans le tableau 2.15.

**Tableau 2.15** : Composition chimique (%at.) des particules dont la taille est comprise entre 4 et 5 nm.

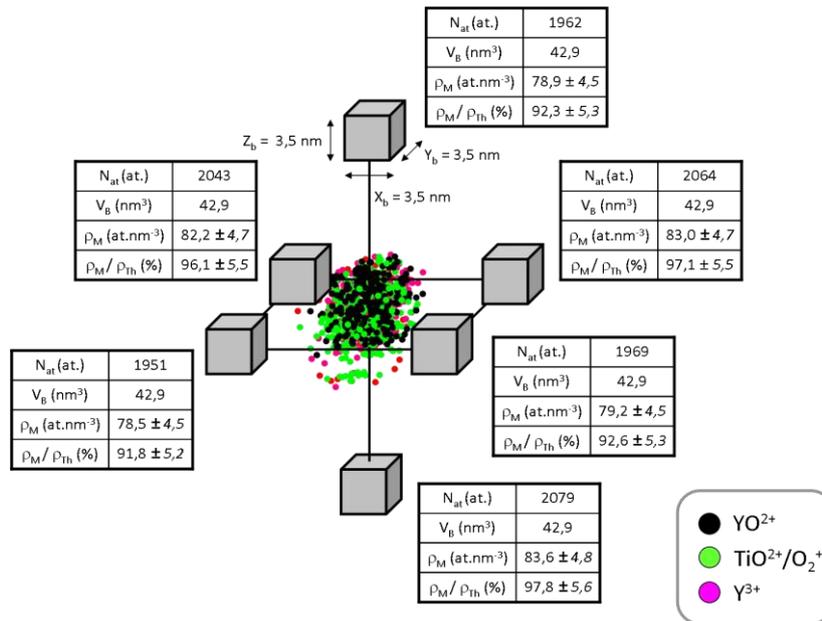
<b>Elément</b>	<b>Fe</b>	<b>Cr</b>	<b>Y</b>	<b>Ti</b>	<b>O</b>	<b>Si</b>
<b>Concentration</b>	49,7 ± 0,8	21,6 ± 0,6	8,6 ± 0,4	5,6 ± 0,3	13,4 ± 0,5	1,0 ± 0,2

Ces particules sont enrichies en Y, Ti et O ( $27,7 \pm 0,6$  %at.). Elles présentent une forte teneur en atomes de matrice (Fe, Cr et Si). L'origine de ces atomes de matrice pourrait être imputée aux recouvrements de trajectoires, nous y reviendrons.

- Densité atomique

Plutôt que la densité atomique, nous utiliserons la densité réduite des particules. Cette densité réduite, notée  $\rho$ , correspond au rapport de la densité atomique de la particule ( $\rho_{NP}$ ) divisé par la densité atomique de la matrice ( $\rho_M$ ).

Intéressons-nous tout d'abord à la densité atomique de la matrice. Pour l'estimer, nous avons placé plusieurs boîtes (dont le volume ( $V_B$ ) est de  $3,5 \times 3,5 \times 3,5$  nm<sup>3</sup>) autour de la particule que nous étudions (Figure 2.35). Dans chacune de ces boîtes, nous avons mesuré le nombre d'atomes ( $N_{at}$ ). Nous obtenons alors la densité atomique mesurée,  $\rho_M$  (at.nm<sup>-3</sup>), au rendement de détection près ( $Q = 58\%$ ), que nous avons comparée à la densité théorique d'une matrice de Fe pur CC,  $\rho_{Th}$  (en considérant un paramètre de maille  $a = 0,286$  nm): Les valeurs du rapport  $\rho_M / \rho_{Th}$  sont reportées sur la figure 2.35 pour chacune de ces boîtes.



**Figure 2.35** : Boîtes placées dans la matrice autour d'une particule dans lesquelles est mesuré le nombre d'atomes, afin d'estimer la densité atomique de la matrice.

La densité atomique mesurée de la matrice est alors très proche de la valeur théorique. On observe un écart maximal de 10%. Nous considérerons donc par la suite que la densité atomique de la matrice mesurée est égale à la valeur théorique, au rendement de détection près avec une incertitude de 10% :

$$\rho_M = \frac{Q}{V_{at}^M} \quad (2.28)$$

avec  $Q$  le rendement de détection et  $V_{at}^M$  le volume atomique moyen des atomes de matrice ( $V_{at}^M = 0,0117 \text{ nm}^3$ ).

En ce qui concerne les particules, en théorie, la densité atomique est égale à :

$$\rho_{NP} = \frac{N_M}{X \times Y \times Z} \quad (2.29)$$

où  $N_M$  correspond au nombre total d'atomes mesuré par SAT, contenu dans une particule de dimension  $X$ ,  $Y$  et  $Z$ .

En pratique, cette dernière densité est calculée à partir de profils de concentration (Figure 2.36). La densité est alors calculée à partir de l'expression suivante :

$$\rho_{NP} = \frac{N_B}{N \times d_p \times \pi R_{Cyl}^2} \quad (2.30)$$

avec  $R_{Cyl}$  le rayon du cylindre tracé pour réaliser le profil,  $d_p$  la profondeur des volumes élémentaires cylindriques dans lesquels sont mesurés les concentrations ( $d_p = 0,2 \text{ nm}$ ),  $N$  le nombre de volumes élémentaires et  $N_B$  le nombre total d'atomes contenus dans le volume  $N \times d_p \times \pi R_{Cyl}^2$ , c'est-à-dire le cœur de la particule. Ces valeurs sont reportées sur la figure 2.36, représentant un profil en nombre d'atomes suivant la dimension  $Y$  de la particule étudiée.

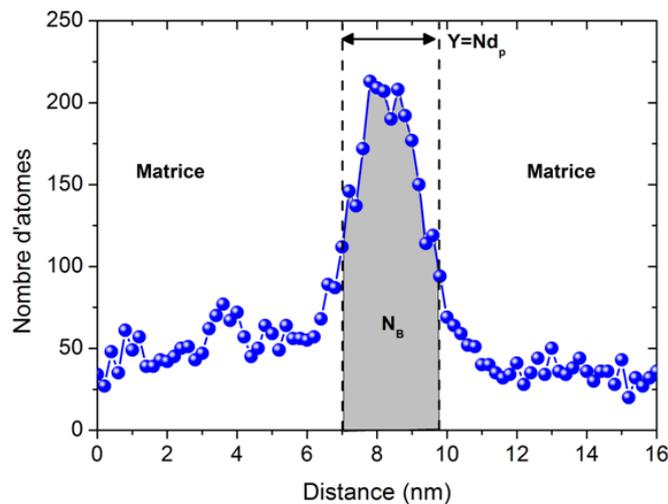


Figure 2.36 : Profil en nombre d'atomes à travers une particule suivant la dimension  $Y$ .

Notons que pour mesurer le nombre d'atomes contenus dans le volume  $N \times d_p \times \pi R_{Cyl}^2$ , nous considérons que les ions moléculaires comptent pour le nombre d'atomes, dont ils sont constitués. Nous mesurons un nombre d'atomes  $N_B$  de 2440 atomes (pour 2180 ions détectés). Dans le cas de la particule de la figure 2.36, le rayon du cylindre sonde utilisé est de 1,08 nm et  $N \times d_p$  est de 2,8 nm.

La densité réduite de la particule est donnée par le rapport de la densité atomique de la particule, calculée à partir du profil de concentration sur la densité théorique de la matrice :

$$\rho = \frac{V_{at}^M}{Q} \times \frac{N_B}{N \times d_p \times \pi R_{Cyl}^2} \quad (2.31)$$

Nous mesurons alors une densité réduite de  $3,9 \pm 0,6$  en tenant compte des ions moléculaires (contre  $3,5 \pm 0,6$  si tel n'était pas le cas). L'incertitude de mesure est calculée à partir de celle sur la dimension Y, dans ce cas 0,2 nm et de celle sur la densité atomique de la matrice mesurée par rapport à la densité théorique (10%).

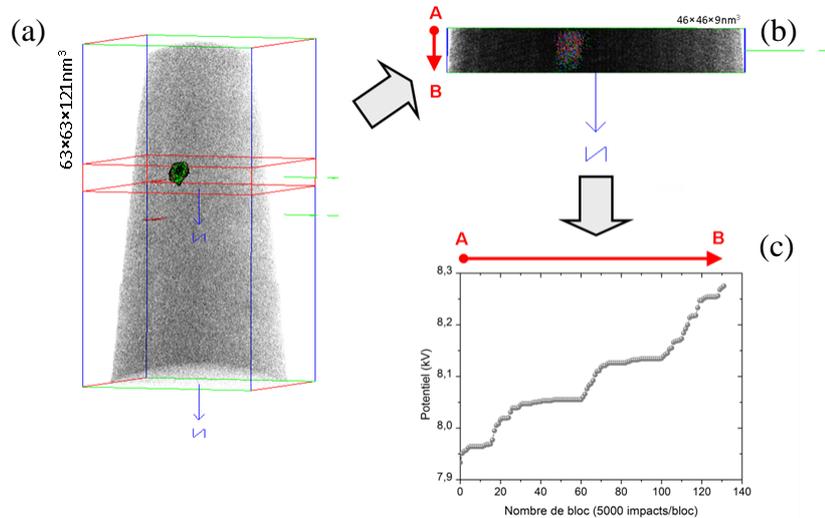
Si l'on suppose que les particules ont la structure cristalline des phases  $Y_2Ti_2O_7$ ,  $Y_2TiO_5$  ou  $YTiO_3$ , la densité réduite devrait alors être proche de 1. Le volume atomique moyen de ces phases est en effet très proche de celui de la matrice (voir tableau 2.5). La particule présente dans ce cas une forte surdensité atomique, près de 4 fois supérieure à celle de la matrice environnante.

- Dimensions réduites

Notre objectif est de comparer ces mesures expérimentales à celles de simulations numériques. Hors comme nous l'évoquerons dans la partie suivante, le modèle de simulation se limite à simuler des pointes dont le rayon de courbure est bien plus faible que ceux des échantillons de SAT (proche d'un facteur 2). La comparaison des mesures expérimentales et des simulations s'effectuera donc par l'intermédiaire de dimensions réduites, c'est-à-dire pondérée par le rayon de courbure de l'échantillon.

Nous avons donc également mesuré le rayon de courbure de l'échantillon de SAT ( $R_C$ ) au moment où la particule s'évapore. Pour réaliser cette mesure, nous repartons de la section prélevée dans le volume global (Figure 2.37.a) contenant la particule étudiée (Figure 2.37.b). La figure 2.37.c représente le potentiel continu appliqué à la pointe au cours de l'évaporation de cette section. A partir de ce potentiel, nous pouvons alors estimer le rayon de courbure de l'échantillon au moment où la particule s'évapore ( $R_C = V/E\beta$ ), puisque nous avons déterminé le coefficient  $E\beta$  pour la reconstruction 3D (partie 2.3.1). Nous considérerons un

potentiel moyen, qui est de 8,1kV dans le cas la particule de la Figure 2.37.b. Le rayon de courbure de la pointe est alors de  $45,0 \pm 1,0$  nm, lorsque la particule s'évapore ( $E\beta = 180$  V.nm<sup>-1</sup>). L'incertitude est calculée à partir de l'écart du potentiel moyen aux valeurs extremum du potentiel (Figure 2.37.c).



**Figure 2.37** : (a) Volume global d'une analyse de SAT représentant uniquement la particule à étudier. (b) Section du volume précédent contenant cette particule. (c) Potentiel continu appliqué à la pointe (kV) au cours de l'évaporation de la section contenant la particule d'intérêt.

A partir de cette dimension, nous avons introduit la taille réduite des particules ( $T^*$ ), exprimée en pourcentage du rayon de courbure de la pointe ( $R_c$ ) :  $T^* = Z/R_c \times 100$ . Dans ce cas, la particule dont la dimension  $Z$  est de  $4,6 \pm 0,2$  nm a une taille réduite de  $10,2 \pm 0,7$  %. L'utilisation de dimension réduite sera également appliquée à d'autres dimensions caractéristiques de la particule que nous venons de présenter : distance au pôle cristallographique et la longueur de la traîne.

### Conclusion partielle :

Nous venons de présenter les grandes lignes du traitement des données de SAT relatif à une particule. Celui-ci a été appliqué à l'identique à l'ensemble des particules que nous avons pu observer au cours de cette étude.

La particule qui nous a servi d'exemple a donc une dimension  $Z$  de  $4,6 \pm 0,2$  nm, ce que nous avons supposé correspondre à sa taille. La direction  $Z$  de la particule forme un angle  $35 \pm 5^\circ$  avec la direction  $\langle 110 \rangle$  de la matrice ferritique. Cette particule est distante de  $13,5 \pm 3,0$  nm du pôle cristallographique. Elle est riche en Y, Ti et O ( $8,6 \pm 0,4$  %at. d'Y,  $5,6 \pm 0,3$  %at. de Ti et  $13,4 \pm 0,5$  %at. d'O). Elle présente toutefois, de fortes teneurs en atomes de

matrice et en particulier de Fe ( $49,7 \pm 0,8\%$  at.) et de Cr ( $21,6 \pm 0,6\%$  at.). Dans la direction Z, il est observé la présence d'une traîne enrichie en oxygène dont la longueur est de  $1,4 \pm 0,2$  nm. La morphologie de la particule présente une forte compression ( $S = 0,3 \pm 0,1$ ), qui s'accompagne d'une forte surdensité atomique au cœur de la particule ( $\rho = 3,9 \pm 0,6$ ).

Cette particule présente tous les signes de la présence d'artefacts de SAT : Variation de morphologie (S), surdensité atomique ( $\rho$ ) et forte teneur en atomes de matrice (Fe et Cr)

## 2.4 Simulation de l'évaporation par effet de champ

Les biais induits par les artefacts peuvent être compris et corrigés à partir de résultats obtenus par simulation de l'évaporation par effet de champ [128,138,139]. Toutefois, à ce jour la simulation de l'évaporation par effet de champ n'a jamais été utilisée pour reproduire l'analyse de SAT de particules d'oxydes dans une matrice métallique : c'est ce que nous proposons de réaliser au cours de cette étude. Notre objectif n'est pas de se limiter à la variation de morphologie comme cela a été fait par Oberdorfer *et al.* [132] mais de réaliser une étude complète des biais engendrés, ainsi que des paramètres influents, comme cela a déjà été fait par F. Vurpillot [125] dans le cas de particules métalliques (figure 2.26). A partir de ces résultats, nous pourrons alors déterminer le comportement sous champ des particules des aciers ODS mais également les biais introduits, et par extension remonter à une caractérisation corrigée des particules observées en SAT.

Un modèle de simulation de l'évaporation par effet de champ a été développé au Groupe de Physique des Matériaux (GPM) afin de simuler les analyses de SAT et de comprendre et réinterpréter les résultats obtenus. Ce modèle a été développé par F. Vurpillot [125], [140]. Les bases de ce modèle ainsi que les modifications qui y ont été apportées afin de reproduire au mieux l'analyse en SAT d'acier ODS sont présentées dans cette partie.

### 2.4.1 Principe de la simulation

Le modèle reproduit les différentes séquences conduisant à la collection des atomes sur le détecteur, lors de l'évaporation par effet de champ d'une pointe de sonde atomique : (i) un potentiel continu est appliqué à l'échantillon simulé, (ii) le champ électrique engendré par ce potentiel dans l'espace libre autour de la pointe est calculé, (iii) un atome de surface est évaporé sous l'effet de ce champ et (iv) la trajectoire de cet ion, lors de son vol de la pointe

jusqu'au détecteur, est calculée. Cette simulation permet ainsi de déterminer la fonction de transfert pointe-image.

La pointe est modélisée en 3 dimensions, à l'échelle atomique, par un empilement de cellules polygonales quasi sphériques (Cellule de Wigner Seitz) représentant chacune un atome. Cet empilement compact d'atomes est confiné dans une enveloppe hémisphérique surmontant un tronc de cône. La pointe est soumise à un potentiel,  $V_0$ . Loin de la pointe, le potentiel est fixé à 0.

La méthode employée pour calculer le champ électrique dans l'espace environnant la pointe est basée sur la résolution de l'équation de Laplace (2.32).

$$\Delta V = 0 \quad (2.32)$$

L'espace environnant la pointe est découpé en un réseau rigide et régulier de points discrets. La maille utilisée est cubique. Ce découpage discret de l'espace permet de définir une matrice intégrant les valeurs du potentiel électrique en tout point de l'espace. Chaque nœud est repéré par ses coordonnées  $i, j$  et  $k$  dans l'espace. Le potentiel en un nœud donné est noté  $V_{i,j,k}$ . En un nœud donné, l'équation locale de Laplace (2.32) s'applique. Il est alors possible d'en déduire la valeur  $V$  en tout point du volume. La solution numérique de l'équation (2.32) peut se simplifier en une moyenne locale en chaque point. Initialement, la valeur en chaque point était calculée par la valeur du potentiel des 6 premiers voisins de ce point. Toutefois, cette méthode ne permettait pas de rendre compte des variations locales de conductivité électrique. Afin de rendre compte de ces variations, la valeur en un point est maintenant déterminée par la valeur du potentiel des 6 premiers voisins de ce point, pondéré par leurs constantes diélectrique respectives ( $Cd_{i,j,k}$ ) :

$$V_{i,j,k} = \frac{1}{\sum Cd_{i,j,k}} \left( \begin{array}{l} Cd_{i+1,j,k} \times V_{i+1,j,k} + Cd_{i-1,j,k} \times V_{i-1,j,k} \\ + Cd_{i,j+1,k} \times V_{i,j+1,k} + Cd_{i,j-1,k} \times V_{i,j-1,k} \\ + Cd_{i,j,k+1} \times V_{i,j,k+1} + Cd_{i,j,k-1} \times V_{i,j,k-1} \end{array} \right) \quad (2.33)$$

Cette contrainte doit être résolue en tout nœud libre de l'espace. Seules les limites du volume ne sont pas affectées par la résolution, afin de permettre de définir des conditions aux limites nécessaires à la résolution.

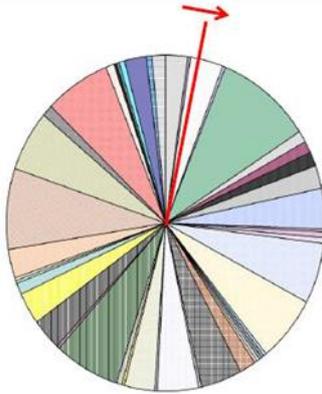
Il est alors aisé d'obtenir le champ électrique à partir du potentiel. En effet le champ électrique dérive directement du potentiel ( $\vec{E} = -\overrightarrow{grad}(V)$ ).

Afin de représenter un processus thermiquement activé d'évaporation, le choix de l'atome à évaporer est déterminé à l'aide d'un algorithme de Monte Carlo [140]. Le choix de

l'atome à évaporer est obtenu en calculant le flux d'évaporation relatif  $K_i^r$  (dépendant de la température et du champ électrique à la surface) pour chaque atome :

$$K_i^r = \frac{K_i}{\sum_{s=1}^N K_s} \quad (2.34)$$

On attribue une section angulaire de  $2\pi \times K_i^r$  à chaque flux ainsi calculé. La somme des flux d'évaporation relatifs étant égale à 1, les différentes sections angulaires ainsi calculées remplissent un diagramme circulaire (Figure 2.38).

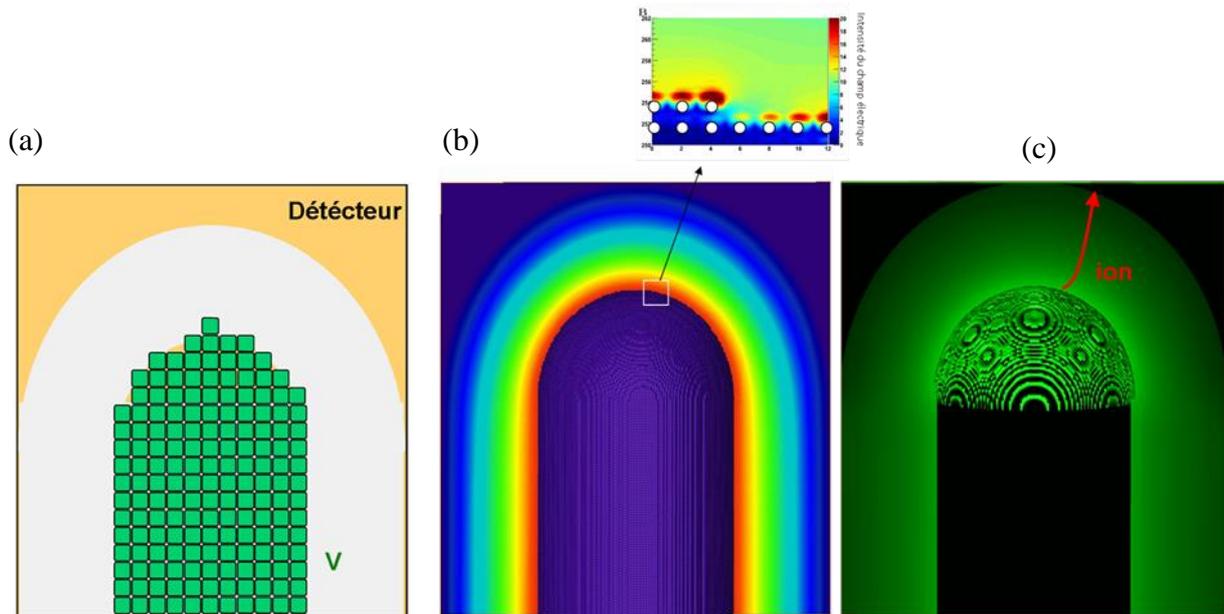


**Figure 2.38** : Diagramme circulaire représentant le flux d'évaporation relatif des atomes à la surface de la pointe simulée.

Un angle donné est déterminé par un tirage aléatoire, permettant ainsi de choisir une section angulaire. L'atome correspondant à cette section est alors évaporé. Ainsi, la probabilité d'évaporer un atome avec le plus haut flux d'évaporation relatif ( $K_i^r$ ) est grande, mais pas systématique.

La trajectoire de l'atome, ainsi choisi, est calculée à partir du premier principe de la dynamique ( $\vec{F} = q\vec{E} = m \times d^2r/dt^2$  avec  $\vec{E}(E_x, E_y, E_z)$ ). L'impact de cet ion sur un détecteur placé en face de la pointe est déduit de ce calcul de trajectoire.

Les grandes étapes de ce modèle de simulation sont représentées sur la figure 2.39. La répétition de cette procédure permet d'évaporer successivement plusieurs milliers d'atomes de la pointe. L'échantillon est érodé atome après atome, couche atomique après couche atomique. La nature de la simulation permet d'obtenir à tout moment, la distribution de champ électrique à la surface (Figure 2.39.b), l'ordre d'évaporation ou bien la forme de la pointe (Figure 2.39.a).



**Figure 2.39** : (a) Modélisation en 3D d'une pointe de SAT à l'échelle atomique. (b) Champ électrique à la surface de l'échantillon ainsi modélisé (c) Trajectoire de l'ion évaporé

## 2.4.2 Paramètres de simulation

La simulation permet de prendre en compte plusieurs paramètres : la température de l'analyse ( $T = 40\text{K}$ ) et les caractéristiques de l'échantillon. La pointe est ainsi définie par son rayon de courbe ( $R_C$ ), et sa composition chimique. Dans notre cas, la matrice est modélisée par un alliage binaire Fe-20Cr (%at.). Les dimensions des objets dispersés au sein de la matrice sont définies en nombre de distances interréticulaires. Ici, la pointe modélisée est cubique centrée, l'axe de la pointe correspondant à la direction [001]. Notons que le modèle ne permet pas de définir deux structures cristallines différentes pour les objets et la matrice. Le paramètre de maille de la matrice Fe-20Cr (%at.) étant de  $a = 0,286\text{nm}$ , la distance entre plans de type (001) est de  $0,143\text{ nm}$ . Ainsi, en indiquant le nombre de plans (001), on dimensionne les objets souhaités. Par exemple, si l'on souhaite simuler la particule que l'on a étudiée au cours de la partie précédente, dont la dimension  $Z$  est de  $4,6\text{ nm}$  (2.3.2), en supposant que celle-ci est initialement cubique, on indique que la particule est composée de 32 plans (001), correspondant à la longueur des arêtes de la particule cubique. Toutefois, dans le modèle de simulation, le rayon de courbure est limité à 88 plans (001), ce qui correspond alors à un rayon de courbure équivalent de  $12,5\text{ nm}$ , inférieur à celui que l'on observe expérimentalement pour cette particule (de  $45 \pm 1\text{ nm}$ ). Cette limitation est liée aux capacités de mémoire nécessaires à simuler des pointes dont le rayon de courbure est de  $50\text{ nm}$  ( $10^{12}$

octets [125]). Dans ce cas, la particule simulée a une taille réduite de 36% (88/32), ce qui est bien supérieur à celle mesurée expérimentalement de 10%. Ainsi pour pouvoir comparer les résultats de simulation et de SAT, nous avons décidé d'utiliser la taille réduite des particules. Dans ce cas, pour simuler une particule dont la dimension Z est de 4,7 nm et dont la taille réduite est de 10%, celle-ci est alors composée de 8 plans (001) (88×0,1). L'étude de l'influence que peut avoir le rayon de courbure (à potentiel continu appliqué constant) sur les effets de champs s'effectuera à partir d'un modèle en deux dimensions, ce qui limite alors les capacités mémoire nécessaires mais également les informations fournies (influence de la position de la particule par exemple). Dans ce cas, au lieu de simuler une pointe de SAT en 3 dimensions, il est ici simulé uniquement une section monoatomique de ce volume dans la direction de l'évaporation.

Les espèces chimiques sont caractérisées par leurs champs d'évaporation relatifs et leurs constantes diélectriques. Selon la valeur de son champ d'évaporation, un atome à la surface de la pointe s'évaporerait plus ou moins "facilement" que ses voisins. Cet effet est pris en compte de façon artificielle dans le modèle en posant que le champ électrique  $E_i$  auquel est soumis un atome de surface  $i$  est :

$$E_i = \frac{E_C}{\varepsilon_i} \quad (2.35)$$

avec  $\varepsilon_i$  le champ d'évaporation relatif de l'atome  $i$  et  $E_C$  le champ électrique calculé au niveau de l'atome  $i$  en résolvant l'équation de Laplace (équation 2.14). Dans le cas d'un alliage A-B par exemple, si A ( $\varepsilon_A = 0,8$ ) a un champ d'évaporation plus petit que B ( $\varepsilon_B = 1$ ), le champ vu par l'atome A en surface sera plus grand que celui vu par l'atome B dans la même position (respectivement  $E_C/0,8$  et  $E_C$ ). Par conséquent, la probabilité d'évaporation de A sera plus grande que celle de B.

La première difficulté est de déterminer le champ d'évaporation relatif des particules. Les champs d'évaporation relatifs sont déterminés à partir de celui du Fe. Pour des raisons de commodité, le champ d'évaporation relatif de l'élément majoritaire (*i.e.* le Fe) est arbitrairement fixé à 1 et la constante diélectrique de la matrice est considérée comme infinie en raison de sa bonne conductivité électrique. Les champs d'évaporation des espèces chimiques d'intérêt pour les aciers ODS sont reportés dans le tableau 2.16 lorsqu'ils sont connus.

**Tableau 2.16** : Valeurs des champs d'évaporation pour : Fe, Cr, Y et Ti

Eléments : j	Fe	Cr	Y	Ti
Champ d'évaporation : $E_j$ ( $V.nm^{-1}$ )	33	27	23,5	26
Champ d'évaporation relatif : $\epsilon_j$	1	0,8	0,7	0,8

Toutefois ces données de la littérature ne peuvent être utilisées dans le cas de notre étude pour plusieurs raisons. Tout d'abord, les valeurs reportées dans la littérature correspondent aux champs d'évaporation des éléments purs, qui diffèrent des champs d'évaporation d'un élément dans une phase complexe. De plus, les atomes d'Y, de Ti et d'O peuvent s'évaporer sous forme d'ions moléculaires (Figure 2.12.b) dont le champ d'évaporation n'est pas connu. Le choix a donc été fait pour l'étude des particules de considérer que celles-ci sont constituées à 100%at. en un élément A dont le champ d'évaporation ainsi que la constante diélectrique seront à déterminer.

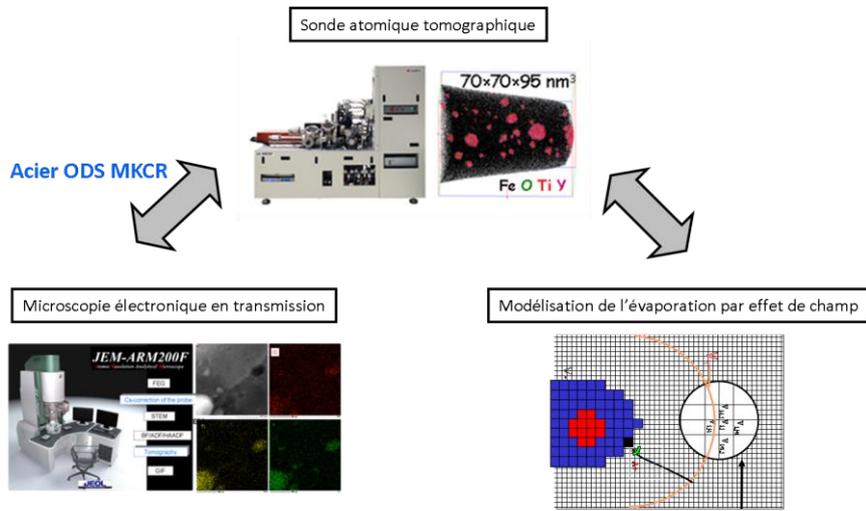
#### Conclusion partielle :

Deux paramètres de simulation sont donc à déterminer :  $\epsilon_A$  (le champ d'évaporation relatif) et  $C_d$  (la constante diélectrique). Afin de déterminer le couple solution ( $\epsilon_A, C_d$ ), nous avons réalisé plusieurs séries de simulation en faisant varier ces deux paramètres, ainsi que la taille des particules. Les mesures réalisées sur les volumes simulés le seront de manière analogue à celles réalisées sur les volumes expérimentaux. La comparaison de ces mesures permettra alors d'obtenir le couple ( $\epsilon_A, C_d$ ). Nous pourrons alors étudier les artefacts se produisant lors de l'analyse en SAT des particules des aciers ODS et en corriger les biais introduits.

## 2.5 Conclusion

Les particules de l'acier ODS MKCR analysées en SAT montrent des indices forts de la présence d'artefacts. Notre approche pour corriger et appréhender ces artefacts afin d'obtenir une caractérisation fine des particules, est de coupler ces mesures de SAT à des analyses expérimentales réalisées par MET sur ce même échantillon et à des simulations numériques de l'évaporation par effet de champ (Figure 2.40). Les analyses expérimentales sur un même acier ODS, nous permettent de nous affranchir de l'influence du matériau. Nous proposerons au cours de cette étude, pour la première fois, une étude approfondie par

simulation numérique des artefacts liés à l'évaporation par effet champ de particules d'oxydes dans une matrice métallique, adaptée à notre étude de l'acier ODS MKCR.



**Figure 2.40** : Démarche de la thèse et moyen mise en œuvre pour l'étude des biais inhérents à l'évaporation par effet de champ des particules des aciers ODS lors des analyses de SAT.

Les deux prochains chapitres seront dédiés à la caractérisation des particules de l'acier ODS MKCR à partir de ce couplage de techniques (Figure 2.40). Nous nous focaliserons tout d'abord sur la microstructure (chapitre 3) puis sur la quantification chimique (chapitre 4) des différentes phases en présence dans cet acier ODS.

Fort des conclusions que nous tirerons de ce couplage de techniques, le dernier chapitre décrira le comportement sous irradiation des particules de l'acier ODS MKCR analysées par SAT. Il décrira également l'évolution des particules au cours de l'élaboration dans les matériaux communs au CPR ODISSEE.

## CHAPITRE 3 : Microstructure d'un acier ODS

L'acier ODS MKCR a été étudié par MET (Microscopie Electronique en Transmission) et SAT (Sonde Atomique Tomographique) dans les conditions expérimentales explicitées dans le chapitre précédent (2.3.2). Cette étude de référence va nous permettre d'identifier et apporter des corrections aux biais qu'introduisent les différentes techniques sur les résultats concernant la taille et la morphologie des particules.

Ainsi, après avoir décrit la microstructure de cet acier à l'échelle mésoscopique, l'étude des particules (tailles, morphologie, structure) sera présentée. Les résultats expérimentaux seront ensuite interprétés à l'aide du modèle d'évaporation par effet de champ. Notons que tout ce qui concerne la « composition chimique » du matériau sera présentée dans le chapitre suivant.

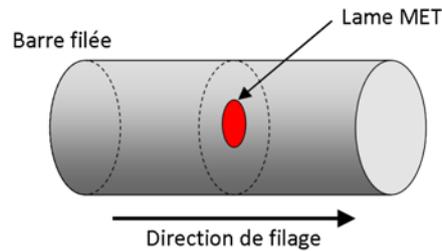
### 3.1 Description du matériau à l'échelle mésoscopique

Couvrat *et al.* [30] ont étudié cet acier ODS par MET, SAT et DNPA<sup>11</sup>. La microstructure est formée de grains allongés suivant la direction de filage (sens longitudinal) et isotropes dans le plan perpendiculaire à la direction de filage (sens transverse). La taille moyenne des grains est estimée à 0,4  $\mu\text{m}$  dans le sens transverse et à 1,1  $\mu\text{m}$  dans le sens longitudinal. Une grande densité numérique de particules ( $\sim 10^{23} \text{ m}^{-3}$ ) de taille inférieure à 5 nm est observée par MET au sein des grains ainsi qu'aux joints de grains. Couvrat a également caractérisé par MET ce même acier après filage, mais sans ajout d'oxyde d'yttrium ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). Il observe alors des grains isotropes de taille moyenne 3,9  $\mu\text{m}$ , et contenant une faible densité de particules d'oxydes de titane de taille moyenne 45 nm. L'oxygène est ici apporté par contamination lors du broyage et du filage. La taille et morphologie des grains est fortement liée à la taille et la densité numérique des particules.

---

<sup>11</sup> DNPA : Diffusion des Neutrons aux Petits Angles

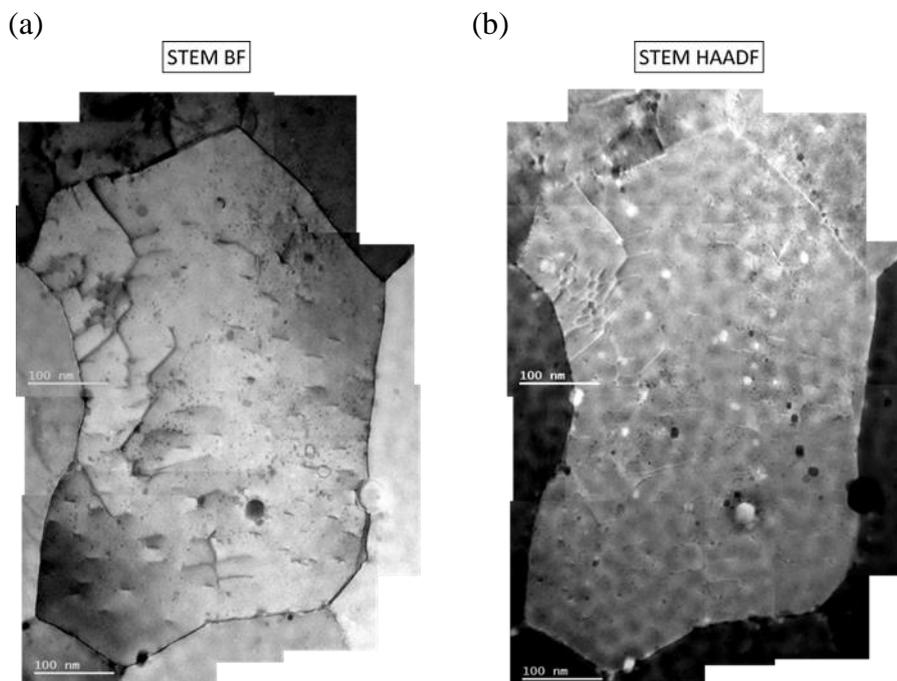
Nous avons réalisé des analyses MET sur l'acier ODS MKCR dans le sens transverse (Figure 3.1) pour étudier cette corrélation entre la taille des grains et la présence des particules.



**Figure 3.1** : Position du prélèvement de l'échantillon de MET sur la barre MKCR après filage.

La microscopie électronique a principalement été utilisée en mode STEM BF (Figure 3.2.a) et STEM HAADF (Figure 3.2.b) pour mesurer respectivement, la section apparente de chaque grain et la densité numérique des particules. Afin d'avoir une résolution de mesure de 0,5 nm, le grandissement est fixé à  $0,7 \times 10^6$ .

Les grains sont assimilés à des polygones inscrits dans un rectangle dont la largeur et la longueur sont mesurées. La taille des grains, comme estimée par Couvrat, est donnée à partir de la moyenne de la largeur et de la longueur de ce rectangle.

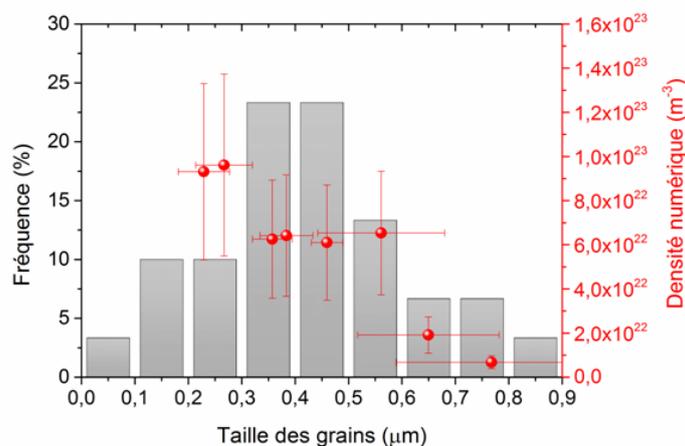


**Figure 3.2** : Superposition de plusieurs micrographies de (a) STEM BF et de (b) STEM HAADF.

La figure 3.2.b montre la présence de particules dont le contraste peut être sombre ou brillant. Seules les particules présentant un contraste sombre seront prises en compte. En effet,

du fait de la forte teneur en oxygène des particules, leur numéro atomique moyen est plus faible que celui de la matrice. Dans ce cas, les particules apparaissent en contraste sombre sur les micrographies en mode STEM HAADF. Les particules apparaissant en contraste brillant sont vraisemblablement des particules de même nature qui, dissoute par polissage électrolytique lors de la préparation des lames minces, sont redéposées à la surface de la lame. L'origine du contraste brillant dans ce cas est due à la surépaisseur (contraste de masse-épaisseur). Le décompte des particules permet de calculer leur densité numérique à partir de la section apparente mesurée et en estimant que l'épaisseur de l'échantillon est comprise entre 20 et 50 nm.

La figure 3.3 représente la densité numérique des particules au sein d'un grain en fonction de sa taille. Cette mesure de densité a été réalisée sur 8 grains de tailles différentes (0,2 à 0,8  $\mu\text{m}$ ). Sur cette même figure est également reportée la distribution de taille des grains obtenue à partir de mesures effectuées sur 35 grains.



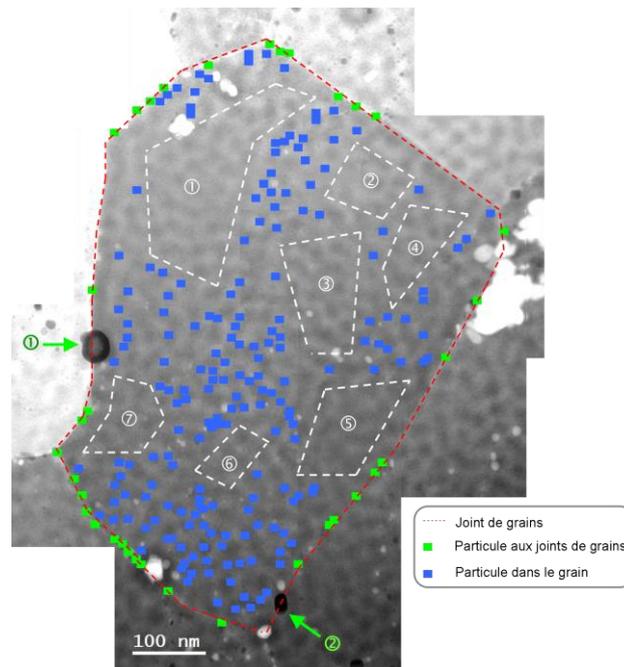
**Figure 3.3 :** Densité numérique de particules ( $\text{m}^{-3}$ ) au sein d'un grain en fonction de sa taille ( $\mu\text{m}$ ) et distribution de taille des grains.

La figure 3.3 montre que la taille de grains la plus fréquemment observée est comprise entre 0,3 et 0,5  $\mu\text{m}$ . La taille moyenne des grains (sens transverse) est égale à 0,4  $\mu\text{m}$ . Cette valeur est en bon accord avec celle mesurée par Couvrat *et al.* [30]. La figure 3.3 montre également une diminution de la densité numérique des particules au sein d'un grain lorsque sa taille augmente :  $9,5 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$  au sein de grain dont la taille est comprise entre 0,2 et 0,3  $\mu\text{m}$ ,  $0,7 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$  pour des grains dont la taille est comprise entre 0,7 et 0,8  $\mu\text{m}$ . La densité numérique des particules est ainsi divisée d'un facteur 14 entre ces deux tailles de grains. En

tenant compte de la distribution de taille des grains, la densité numérique moyenne des particules est égale à  $(0,6 \pm 0,2) \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ .

Ces observations ont également permis de montrer que la distribution spatiale des particules n'est pas homogène au sein même d'un grain. En effet, l'imagerie en mode STEM HAADF montre la présence de régions dépeuplées de particules (zones en pointillés blancs sur la figure 3.4). Ces régions ont une surface apparente comprise entre  $3 \times 10^3 \text{ nm}^2$  (région 6 de la figure 3.4) et  $19 \times 10^3 \text{ nm}^2$  (région 1 de la figure 3.4).

On observe au niveau des joints de grains des particules dont les dimensions sont bien supérieures à celles des particules dénombrées au sein du grain. La figure 3.4 montre deux particules (flèches vertes) pour lesquelles, (particule numérotée 1) le diamètre est de  $43,5 \pm 0,5 \text{ nm}$  et (particule numérotée 2) une morphologie rectangulaire dont la dimension  $d_{Min}$  est de  $16,5 \pm 0,5 \text{ nm}$  et  $d_{Max}$  de  $26,0 \pm 0,5 \text{ nm}$ . Les analyses réalisées ne nous permettent pas de déterminer la nature de ces particules.



**Figure 3.4** : Ensemble de micrographies en mode STEM HAADF permettant l'étude d'un grain complet. Les joints de grains (---) sont repérés à partir de l'imagerie en mode STEM BF. Il est reporté sur ces micrographies les particules indexées comme étant dans le grain (■) ou aux joints de grains (■).

### Discussion :

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette variation de la densité numérique des particules en fonctions de la taille des grains. Ces hypothèses sont liées au mécanisme de la croissance des grains durant le processus d'élaboration. Cette croissance, dans le cadre d'un autre travail, a été mise en évidence par Couvrat *et al.* [30] en comparant la poudre brute de broyage et le matériau après filage. Les observations MET de la poudre brute de broyage

montrent la présence de grains dont la taille moyenne est égale à 0,05  $\mu\text{m}$  contre 0,4  $\mu\text{m}$  pour le matériau filé.

La première hypothèse concernant le mécanisme de croissance est que les joints de grains peuvent être épinglés par des particules. Dans ce cas, la croissance des grains peut être ralentie. Si les particules se forment avant que les grains ne croissent et que leur distribution n'est pas homogène, la croissance des grains va donc être plus rapide dans les régions dépeuplées en particules. Par conséquent, les grains seront d'autant plus petits que la densité numérique de particules est élevée.

Il est également possible d'envisager la dissolution des particules au passage des joints de grains durant la croissance de ces derniers. Ce phénomène va générer des zones dépeuplées en particules ce qui expliquerait la distribution inhomogène des particules ainsi que la variation de la densité de particules en fonction de la taille des grains.

Les analyses effectuées sur l'échantillon MKCR ne nous permettent pas ici de favoriser un de ces mécanismes.

#### Conclusion :

Les observations en microscopie électronique du matériau MKCR montrent la présence de grains dont la taille moyenne (transverse) est égale à 0,4  $\mu\text{m}$ . De nombreuses particules (densité numérique moyenne égale à  $(0,6 \pm 0,2) \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ ) sont observées au sein de ces grains. Leur répartition est inhomogène au sein des grains mais aussi d'un grain à l'autre. Il y a une diminution de la densité des particules pour des tailles croissantes de grains.

## **3.2 Etude des particules**

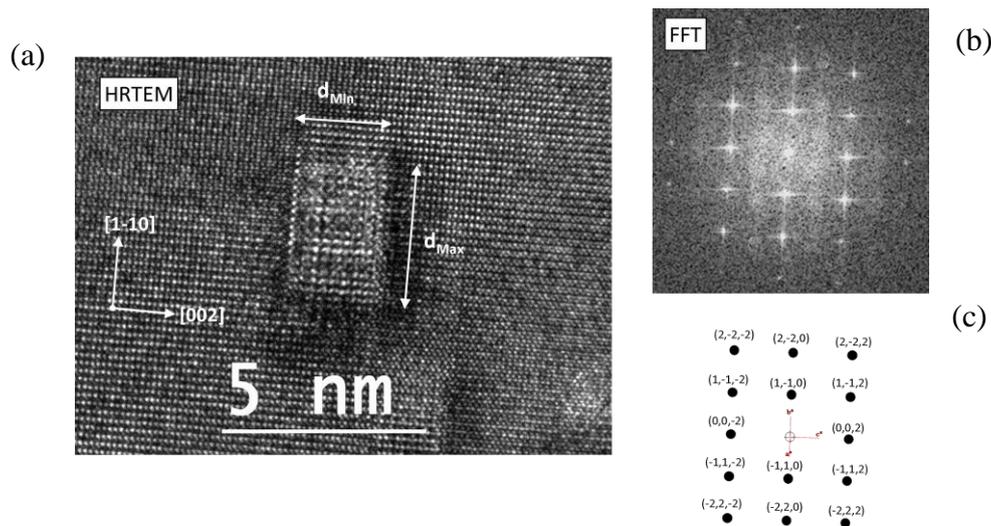
L'analyse des particules (taille, morphologie et structure) a été réalisée par MET et SAT. Nos analyses des résultats seront, le plus possible, comparées aux résultats de la littérature en essayant de comprendre les éventuelles incohérences (chapitre 1).

### **3.2.1 Analyse par MET**

Les analyses de Couvrat *et al.* [30] par MET sur l'acier ODS MKCR ont montré une corrélation entre la taille des particules et leurs morphologies. Les particules les plus nombreuses (< 10 nm) ont une morphologie cubique. Nous nous sommes donc intéressés

préférentiellement à ces particules, s'agissant également des particules le plus souvent décrites dans la littérature et les plus sujettes à controverse. Cette morphologie est également observée dans d'autres aciers ODS [35,141,142].

La figure 3.5.a montre une particule observée par MET Haute Résolution (HR). La particule imagée apparaît rectangulaire dans le plan d'observation. La figure 3.5.b correspond à la transformée de Fourier de la matrice environnante de la particule. Le logiciel CaRIne Crystallography, a permis de déterminer que cette transformée de Fourier correspond à une structure cubique centrée en axe de zone [110] (Figure 3.5.c).



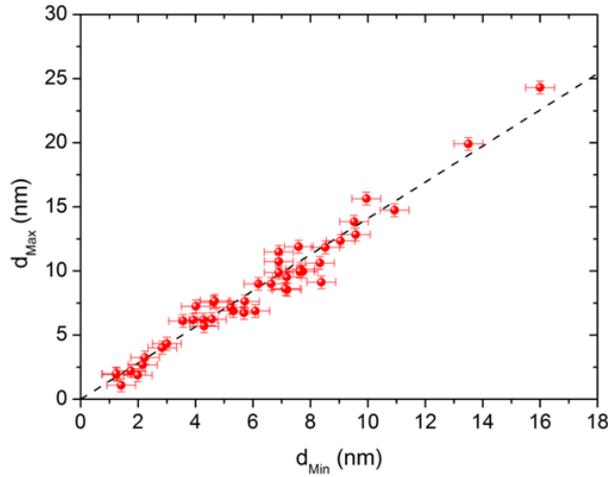
**Figure 3.5 :** (a) Image MET HR d'une particule et (b) la transformée de Fourier associée à la matrice environnante. (c) Réseau réciproque de la matrice ferritique en axe de zone [110] obtenue à partir de CaRIne Crystallography.

La particule imagée présente donc un grand côté ( $d_{Max} = 3,6$  nm) parallèle à la direction  $[1-10]$  de la matrice et un petit côté ( $d_{Min} = 2,5$  nm) parallèle à la direction  $[002]$  (Figure 3.5.a). La dimension  $d_{Max}$  a une longueur égale à  $\sqrt{2}$  fois celle de  $d_{Min}$ . Ce rapport s'explique si la particule est un cube dont les arêtes sont parallèles aux directions  $\langle 001 \rangle$  de la matrice. Dans cette hypothèse, les distances  $d_{Min}$  et  $d_{Max}$  seraient respectivement la dimension d'une arête et d'une diagonale d'une face de ce cube (soit  $\sqrt{2} \times d_{Min}$ ).

Les dimensions  $d_{Max}$  et  $d_{Min}$  ont été mesurées pour plusieurs particules lorsque la matrice est en axe de zone  $[110]$ . Les résultats sont reportés sur la figure 3.6.

La figure 3.6 montre de façon convaincante que  $d_{Max} = \sqrt{2} \times d_{Min}$  quelles que soient les particules observées. Les particules sont donc des cubes, qui par projection apparaissent rectangulaires. Les arêtes de ces cubes sont orientées suivant les directions cristallographiques

<001> de la matrice. La taille des particules cubiques correspond donc à la dimension  $d_{Min}$ , c'est-à-dire la dimension des arêtes.

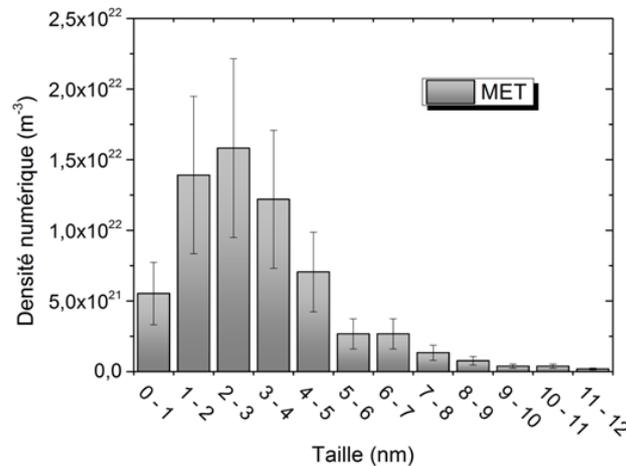


**Figure 3.6 :**  $d_{Max}$  (nm) en fonction de  $d_{Min}$  (nm). La courbe en pointillée noire correspond à  $d_{Max} = \sqrt{2} \times d_{Min}$  ( $R^2 = 0,95$ )

A partir de cela, nous avons déterminé la distribution de taille des particules (Figure 3.7) ainsi que la taille moyenne. Cette distribution est déterminée à partir des particules qui ont été observées dans tous les grains précédemment étudiés (Figure 3.3). Lorsque la matrice n'est pas en axe de zone [110],  $d_{Min}$  correspond alors à la largeur du rectangle, auquel on assimile la morphologie observée de la particule.

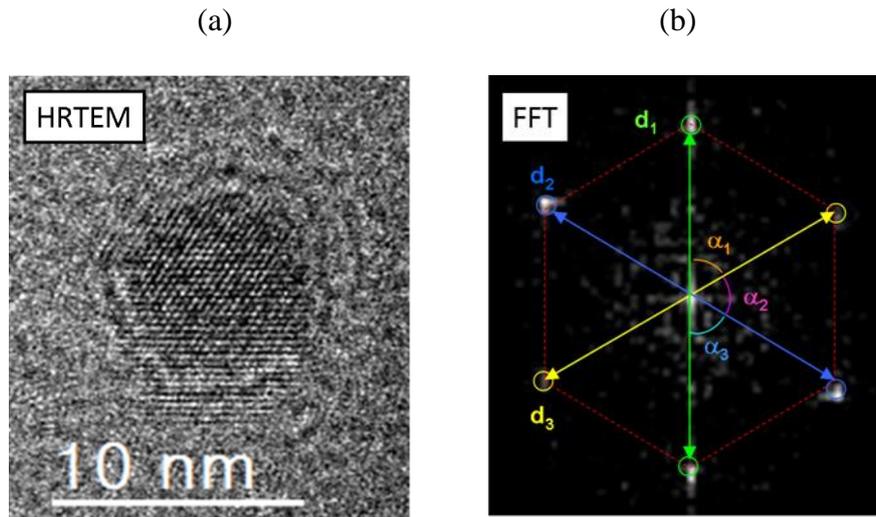
La figure 3.7 montre que la taille des particules la plus fréquemment observée est comprise entre 2 et 3 nm. La taille moyenne est égale à  $3,3 \pm 0,5$  nm.

Lors de ces mesures, nous avons également mesuré la taille moyenne des particules en fonction de la taille des grains. Les mesures montrent que la taille moyenne des particules est indépendante de la taille des grains, contrairement à leur densité numérique (Figure 3.3).



**Figure 3.7 :** Distribution de taille des particules (arête du cube) déterminée par MET

La structure cristalline des particules a été déterminée à partir d'observations en MET HR, comme illustré, à partir de l'étude de la particule visible sur la figure 3.8.a et de sa transformée de Fourier (Figure 3.8.b). Les taches de cette dernière (encerclées sur la figure 3.8.b) forment un hexagone. On mesure les dimensions  $d_1$  ( $d_1 = 7,07 \pm 0,16 \text{ nm}^{-1}$ ),  $d_2$  ( $d_2 = 6,95 \pm 0,16 \text{ nm}^{-1}$ ) et  $d_3$  ( $d_3 = 6,95 \pm 0,16 \text{ nm}^{-1}$ ) ainsi que les angles  $\alpha_1$  ( $\alpha_1 = 59^\circ$ ),  $\alpha_2$  ( $\alpha_2 = 63^\circ$ ) et  $\alpha_3$  ( $\alpha_3 = 58^\circ$ ) (Figure 3.8.b). L'incertitude de mesure sur les dimensions  $d_1$ ,  $d_2$  et  $d_3$  correspond au pas des profils d'intensité.

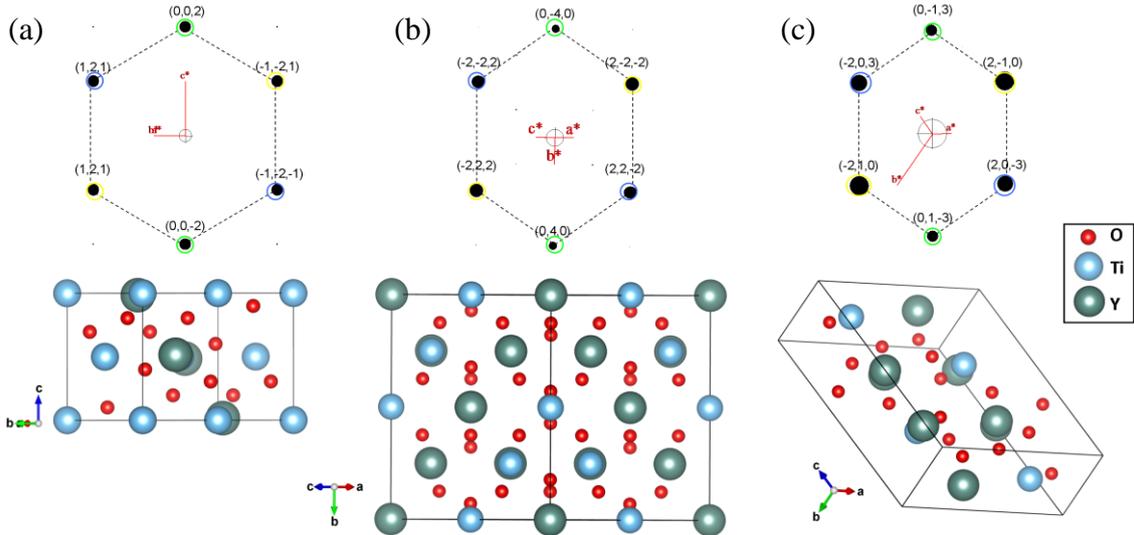


**Figure 3.8 :** (a) Image en MET HR d'une particule de  $6,7 \pm 0,1 \text{ nm}$  et (b) la transformée de Fourier associée au cœur de la particule.

La transformée de Fourier expérimentale a été comparée à celles correspondant aux phases reportées dans la littérature. Cette comparaison a été réalisée (logiciel CaRIne Crystallography) pour les phases  $\text{Y}_2\text{TiO}_5$  ( $Pnma$ ,  $a = 1,035 \text{ nm}$ ,  $b = 0,371 \text{ nm}$  et  $c = 1,135 \text{ nm}$ ),  $\text{YTiO}_3$  ( $Pnma$ ,  $a = 0,569 \text{ nm}$ ,  $b = 0,769 \text{ nm}$  et  $c = 0,533 \text{ nm}$ ) et  $\text{Y}_2\text{TiO}_7$  ( $Fd\bar{3}m$ ,  $a = b = c = 1,060 \text{ nm}$ ) [143].

Les mesures réalisées sur la FFT expérimentale (angles et distances) sont reportées dans le tableau 3.1, ainsi que celles obtenues à partir des structures cristallines de référence, suivant différents axe de zone :  $\text{YTiO}_3$  en axe de zone  $[2-10]$ ,  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  en axe de zone  $[101]$  et  $\text{Y}_2\text{TiO}_5$  proche de l'axe de zone  $[121]$ . Le réseau réciproque de ces mailles ainsi que leur représentation tridimensionnelle (à l'aide du logiciel VESTA<sup>12</sup> [144]) sont reportés sur la figure 3.9.

<sup>12</sup> VESTA : Visualization for Electronic and Structural Analysis



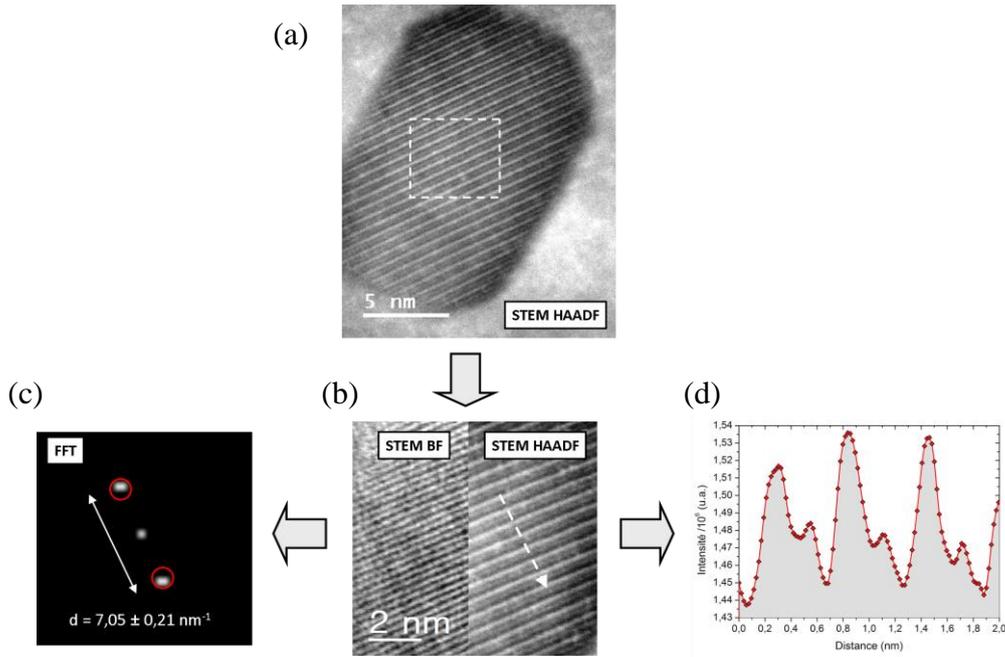
**Figure 3.9 :** Réseaux réciproques (CaRIne Crystallography) et représentations tridimensionnelles (logiciel VESTA) des mailles (a) YTiO<sub>3</sub> en axe de zone [2-10], (b) Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> en axe de zone [101] et (c) Y<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> proche de l'axe de zone [121].

**Tableau 3.1:** Distances ( $d_1$ ,  $d_2$  et  $d_3$  en nm<sup>-1</sup>) et angles ( $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  et  $\alpha_3$  en °) mesurés sur la transformée de Fourier (figure 3.8.b) associée à la particule de la figure 3.8.a. Ces mesures sont comparées à celles obtenues pour les structures cristallines de référence: YTiO<sub>3</sub> en axe de zone [2-10], Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> en axe de zone [101] et Y<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> proche de l'axe de zone [121].

	$d_1$ (nm <sup>-1</sup> )	$d_2$ (nm <sup>-1</sup> )	$d_3$ (nm <sup>-1</sup> )	$\alpha_1$ (°)	$\alpha_2$ (°)	$\alpha_3$ (°)
<b>Expérimental</b>	<b>7,07</b>	<b>6,95</b>	<b>6,95</b>	<b>59</b>	<b>63</b>	<b>58</b>
YTiO <sub>3</sub> zone [2-10]	7,51	7,32	7,32	59	62	59
Y <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> zone [101]	7,55	6,54	6,54	55	70	55
Y <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> zone [121]	7,60	6,64	6,60	55	70	55

La structure cristalline de cette particule semble peu éloignée de celle de ces phases YTiO<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et Y<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>. On trouve toutefois un meilleur accord avec les résultats expérimentaux si l'on considère une déformation de ces mailles. Si l'on prend le cas de la phase Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> par exemple, il suffit de considérer une diminution de 1,060 nm à 0,96 nm de deux arêtes de la maille et de maintenir la troisième arête inchangée. Cubique à l'origine, cette maille se retrouverait alors orthorhombique. Il en est de même pour les phases YTiO<sub>3</sub> et Y<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> : (i) de 0,769 à 0,86 nm pour la dimension  $b$  de la maille de YTiO<sub>3</sub> et (ii) de 1,035 nm à 0,81 nm pour la dimension  $a$  de la maille de Y<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>.

Attardons nous sur un second exemple. La figure 3.10.a montre une particule de taille  $d_{Min} = 11,8$  nm imagée par STEM HAADF. Une observation à plus fort grandissement ( $2 \times 10^7$ ) a été réalisée au cœur de cette particule (carré en pointillé blanc sur la figure 3.10.a) en mode STEM BF et STEM HAADF (Figure 3.10.b). La transformée de Fourier de l'image en mode STEM BF a été calculée et est représentée sur la Figure 3.10.c. Un profil d'intensité (Figure 3.10.d) a été tracé à travers l'image en mode STEM HAADF (flèche blanche de la figure 3.10.b).



**Figure 3.10** : (a) STEM HAADF d'une particule de 11,8 nm. (b) STEM BF et STEM HAADF au cœur de la particule de la figure 3.10.a (carré blanc en pointillé). (c) Transformée de Fourier de l'image STEM BF du cœur de la particule. (d) Profil d'intensité réalisé sur l'image STEM HAADF du cœur de la particule.

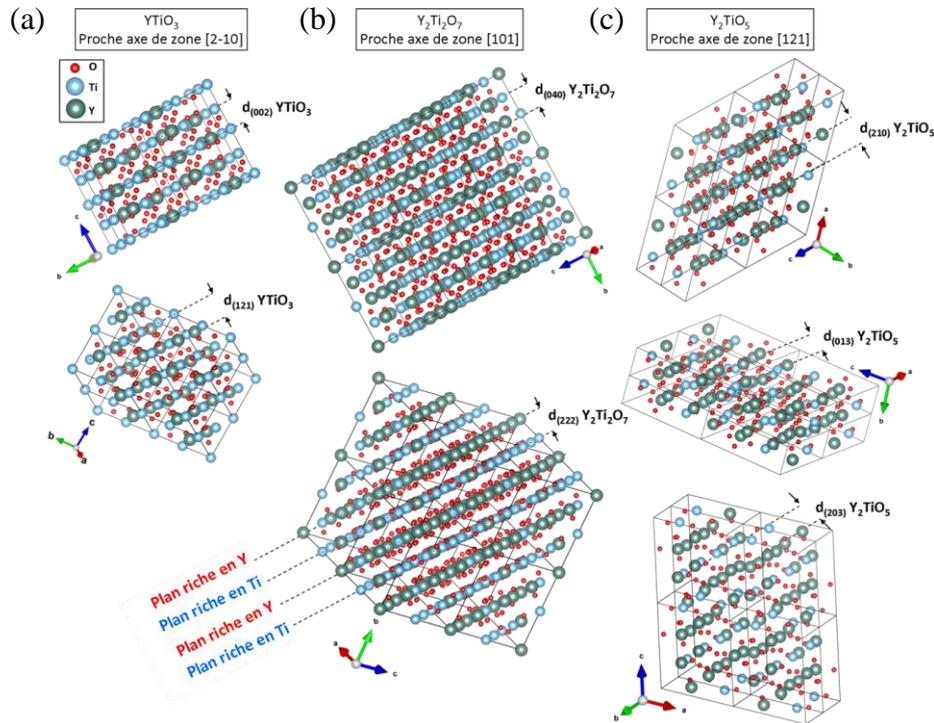
A partir de la transformée de Fourier (Figure 3.10.c) et du profil d'intensité (Figure 3.10.d), nous pouvons constater que cette particule est constituée de l'empilement de plans atomiques espacés de 0,28 nm et de compositions chimiques différentes. De manière analogue, nous avons déterminé si les structures cristallines précédemment établies,  $\text{YTiO}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et  $\text{Y}_2\text{TiO}_5$  permettent de reproduire ces observations.

Nous avons au préalable déterminé les orientations des phases  $\text{YTiO}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et  $\text{Y}_2\text{TiO}_5$  qui permettent de reproduire la transformée de Fourier calculée (Figure 3.10.c). C'est le cas pour la phase  $\text{YTiO}_3$  proche de l'axe de zone  $[-210]$  (Figure 3.11.a), la phase  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  proche de l'axe de zone  $[101]$  (Figure 3.11.b) et la phase  $\text{Y}_2\text{TiO}_5$  proche de l'axe de zone  $[121]$  (Figure 3.11.c). Notons que ces mailles doivent pour cela être déformées, suivant les directions cristallines précédemment indiquées.

Ces figures montrent bien l'empilement de plans atomiques espacés de 0,28 nm. Toutefois, seule la phase  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  permet de reproduire la succession de plans atomiques de compositions chimiques différentes. En effet, cette structure présente une succession de plans enrichis en Y et de plans enrichis en Ti.

Il semble donc que la structure cristalline associée à la particule observée figure 3.10.a soit une structure pyrochlore (correspondant à la stœchiométrie  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ) dont deux directions

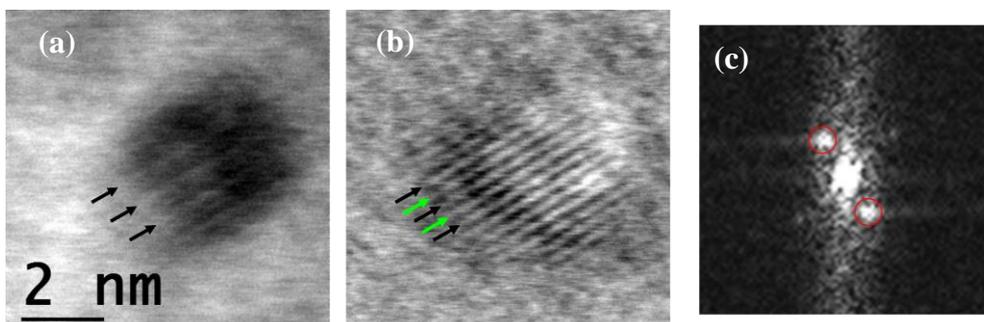
cristallographiques seraient raccourcies de 0,1 nm. L'identification pourrait être confirmée par simulation d'image de STEM HAADF (de type QSTEM<sup>13</sup> [145] par exemple).



**Figure 3.11** : Représentation tridimensionnelle des mailles des phases : (a)  $YTiO_3$  proche de l'axe de zone [2-10], (b)  $Y_2Ti_2O_7$  proche de l'axe de zone [101] et  $Y_2TiO_5$  proche de l'axe de zone [121].

La structure pyrochlore semble donc commune aux deux particules analysées. Il faut rappeler qu'elles présentent des dimensions (particule de la figure 3.8 de 6,6 nm et celle de la figure 3.10.a de 11,7 nm) bien supérieures aux dimensions des particules les plus nombreuses, comprises entre 2 et 3 nm (figure 3.7).

Les analyses de ces particules de faibles dimensions se sont avérées très complexes. La figure 3.12 montre une particule de 2,7 nm imagée en mode STEM HAADF (figure 3.12.a), en mode STEM BF (figure 3.12.b) et sa transformée de Fourier associée (figure 3.12.c).



**Figure 3.12** : (a) STEM HAADF et (b) STEM BF d'une particule de 2,7 nm et (c) sa transformée de Fourier associée.

<sup>13</sup> QSTEM : Quantitative TEM/STEM Simulations

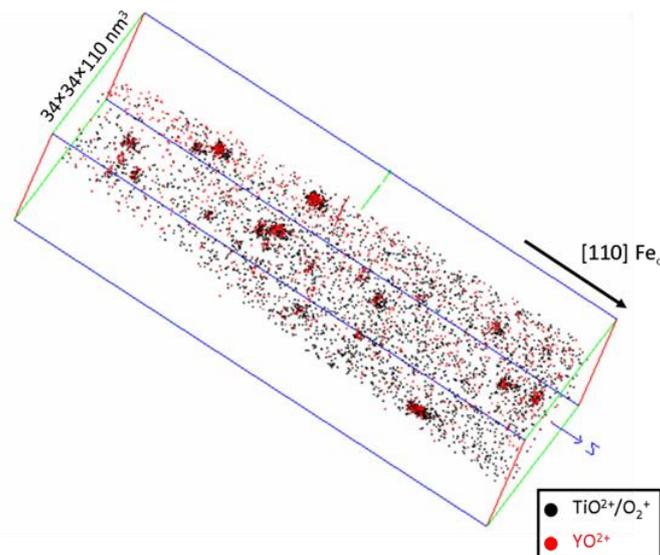
Les observations semblent très similaires à celles de la particule de la figure 3.10.a, c'est-à-dire une succession de plans atomiques de compositions chimiques différentes. La comparaison des plans atomiques observés en mode STEM HAADF (flèches noires de la figure 3.11.a) et STEM BF (flèches vertes et noires sur la figure 3.11.b), indiquent qu'il y a une variation d'intensité des plans atomiques en mode STEM HAADF. La distance entre les taches de la transformée de Fourier est de  $6,97 \pm 0,26 \text{ nm}^{-1}$  (cercles rouges de la figure 3.11.c). Cette dimension est comparable à celle que nous avons mesuré pour la particule de la figure 3.10.a ( $7,05 \pm 0,21 \text{ nm}^{-1}$ ). Ces observations convergent pour assimiler cette petite particule à une phase pyrochlore  $\text{Y}_2\text{TiO}_7$  proche de l'axe de zone  $[101]$ .

Conclusion :

Les petites et nombreuses particules de l'acier ODS MKCR sont cubiques et de taille moyenne égale à  $3,3 \pm 0,5 \text{ nm}$ . L'étude de la structure cristalline de trois particules de tailles différentes (2,7 ; 6,6 et 11,8 nm) montre qu'elles correspondent à la structure pyrochlore de stœchiométrie  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

**3.2.2 Analyse par SAT**

La figure 3.13 représente un résultat caractéristique de l'analyse par SAT de l'acier ODS MKCR obtenu dans les conditions expérimentales établies au cours du chapitre 2 (UV –  $T = 40\text{K} - f_p = 25\%$ ). La distribution spatiale des ions  $\text{TiO}^{2+}/\text{O}_2^+$  et  $\text{YO}^{2+}$  montre la présence de particules enrichies en Y, Ti et O.



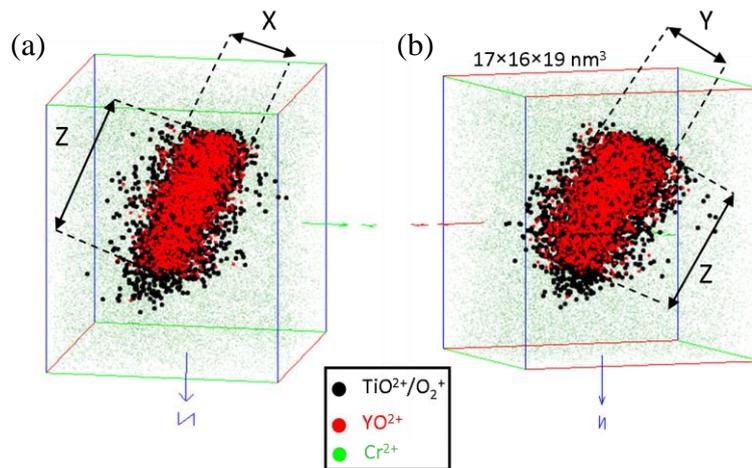
**Figure 3.13:** Distribution spatiale des ions  $\text{TiO}^{2+}/\text{O}_2^+$  et  $\text{YO}^{2+}$  obtenue par analyse en SAT de l'acier ODS MKCR.

A partir de l'identification des pôles cristallographiques observables, nous pouvons établir l'orientation de la matrice ferritique. Dans le cas de l'analyse présentée sur la figure 3.13, l'évaporation de l'échantillon s'est déroulée suivant la direction cristalline [110] de la matrice cubique centrée.

A partir du protocole d' « identification des amas » (décrit en annexe B), nous avons mesuré respectivement la taille, la densité numérique et la morphologie de ces particules. Les mesures de composition chimiques seront présentées dans le chapitre suivant.

### 3.2.2.1 Morphologie

Pour chaque particule identifiée, nous avons réalisé des profils de concentration à travers celles-ci, suivant plusieurs directions afin de mesurer les dimensions X, Y et Z définies sur la figure 3.14.a et la figure 3.14.b. Ces dimensions permettent de calculer un facteur de forme,  $S$  ( $S = (X \times Y) / Z^2$ ), caractéristique de chaque particule évaporée (voir chapitre 2.3.3.2).

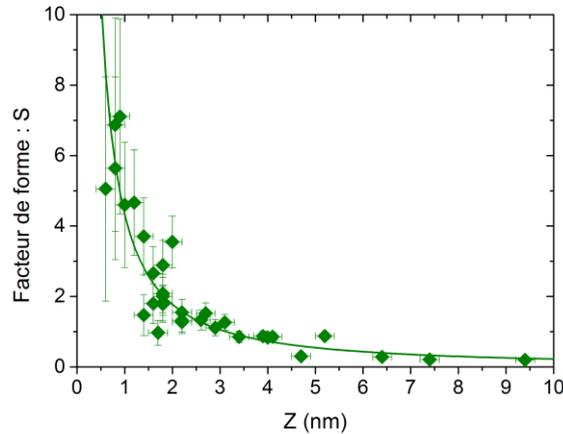


**Figure 3.14** : (a) Reconstruction tridimensionnelle d'une particule. La figure (b) est obtenue à partir de la figure (a) en effectuant une rotation de 90° autour de l'axe Z (bleu).

La particule de la figure 3.14 présente une morphologie parallélépipédique ( $X \neq Y \neq Z$ ). Cette morphologie est différente de celle que nous avons observée par microscopie électronique (cubique). L'analyse par SAT modifie donc la morphologie des particules. Cette déformation est due à une compression ou une dilatation de la particule dans le plan perpendiculaire à la direction d'évaporation. Nous supposons dans la suite de ce travail que suivant la direction Z, il n'existe pas de biais de mesure de longueur (dimension Z).

La figure 3.15 représente le facteur de forme (S) calculé pour chaque particule en fonction de la dimension Z. Celui-ci diminue lorsque la dimension Z augmente :  $4,7 \pm 1,5$

pour une dimension Z mesurée égale à  $1,2 \pm 0,2$  nm et à  $0,3 \pm 0,1$  pour Z égal à  $9,4 \pm 0,2$ . La morphologie des particules reconstruites en SAT est donc dépendante de sa taille (caractérisée par Z ici). La forme cubique (S=1) est observée lorsque Z est proche de 3nm. Au-delà de cette valeur les particules apparaissent comprimées suivant les dimensions X et Y et dilatées en deçà.



**Figure 3.15** : Facteur de forme (S) des particules en fonction de leurs dimensions Z (nm). La courbe en trait plein vert correspond à l'équation  $S = 4,3Z^{-1,3}$  ( $R^2 = 0,9$ )

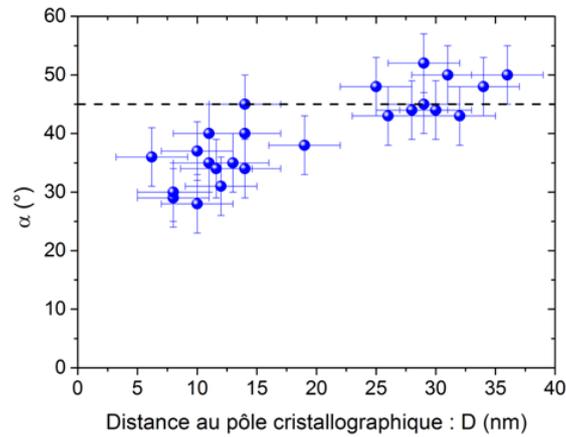
Ce comportement (dilatation, compression) en fonction de la taille de l'objet est un résultat nouveau, jamais reporté dans la littérature.

### 3.2.2.2 Taille et densité numérique

Cette partie se focalisera tout d'abord sur l'identification de la dimension Z (quelle direction cristalline d'un précipité cubique émerge en surface de l'échantillon?) et par conséquent l'estimation de la taille des particules et la confrontation aux résultats de microscopie électronique. Les mesures de densités numériques de particules sont données par la suite.

#### Identification de la dimension Z :

Puisque nous disposons en SAT de l'orientation cristallographique de la matrice, nous pouvons déterminer la direction d'analyse de l'échantillon et donc remonter à la direction associée à la mesure de Z (taille de la particule). Si l'on note  $\alpha$  l'angle entre une direction Z de la particule et la direction [110] de la matrice (voir 2.3.3.2 pour la méthodologie de la mesure de l'angle  $\alpha$ ), on peut représenter (figure 3.16)  $\alpha$  en fonction de la distance (D) : particule-pôle cristallographique.

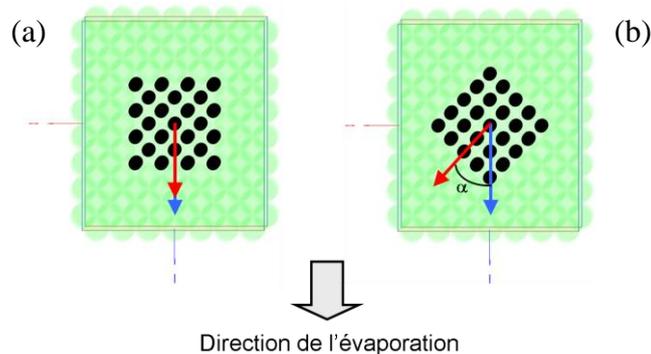


**Figure 3.16** : Angle  $\alpha$  (°) de la particule en fonction de la distance au pôle cristallographique D (nm). La courbe en pointillée correspond à un angle  $\alpha$  de 45°.

Ainsi  $\alpha$  est d'autant plus grand que la particule est située loin du pôle cristallographique. Cet angle a une valeur proche de 45° lorsque les particules sont situées à des distances D supérieures à 20 nm. Pour des particules situées entre 5 et 15 nm du pôle cristallographique, l'angle  $\alpha$  moyen est de l'ordre de  $35 \pm 5^\circ$ .

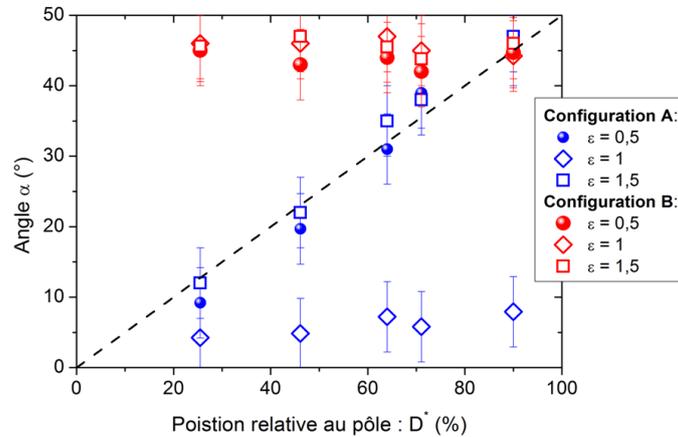
Comme nous l'avons évoqué au cours du chapitre 2, dans la partie traitant des biais inhérents à l'évaporation par effet de champ (2.3.3.a), la position de la particule par rapport aux pôles cristallographiques est un facteur prépondérant influençant la forme reconstruite de la particule. La particule se contracte en direction du pôle de bas indice le plus proche [125,132]. Ceci tend donc à déformer la particule mais joue également sur son inclinaison (modification de la valeur de l'angle  $\alpha$  avant et après évaporation). Ce dernier point est montré par les simulations.

Si l'on considère une particule cubique dans une matrice, s'évaporant selon une direction d'analyse connue, on peut donner une orientation  $\alpha$  à cette particule, comme il est représenté sur la figure 3.17.



**Figure 3.17**: Orientation d'une particule (flèche rouge) par rapport à une direction d'analyse (flèche bleue). L'angle entre ces directions est noté  $\alpha$  (ici (a) 0 ou (b) 45°).

La simulation de l'évaporation de ce type de particule a été effectuée et la mesure, après évaporation, de l'angle  $\alpha$ , est réalisée. Les résultats sont présentés sur la figure 3.18.



**Figure 3.18:** Mesure de l'angle  $\alpha$  après évaporation simulée, de deux particules orientées selon le schéma a) ou b) de la figure 3.17 (en bleu  $\alpha=0$  et en rouge  $\alpha=45^\circ$ ). Les simulations ont été réalisées pour différentes valeurs de champ d'évaporation apparent (valeur de  $\epsilon$ ). L'abscisse est donnée en %,  $D'$  étant le ratio de la taille de la particule sur le rayon de courbure de la pointe simulée.

Ces simulations montrent que 1) : si la particule présente une désorientation initiale de  $\alpha = 45^\circ$ , quelle que soit la distance ( $D'$ ) de cette particule au pôle cristallographique la désorientation reste de  $45^\circ$ . 2). En revanche, la situation est plus complexe lorsque l'angle initial est nul, puisque l'évaporation va artificiellement désorienter la particule. Il est alors impossible dans ce cas de remonter à l'orientation initiale de la particule dans la matrice ferritique. Ainsi, la figure 3.16 est complexe à interpréter. En effet, par exemple, les points autour de  $45^\circ$  peuvent provenir d'une désorientation initiale de  $45^\circ$ , mais aussi d'une désorientation quelconque initiale, transformée lors de l'évaporation.

On notera ici que la désorientation initiale ne peut pas être totalement quelconque. En effet, lorsque la direction Z des particules forme un angle de  $45^\circ$  avec la direction [110] de la matrice ferritique, l'orientation de la particule est alors selon la direction [001] de la matrice, comme observé en microscopie électronique (Figure 3.5, arêtes des particules cubiques orientées suivant les directions cristallographiques  $\langle 001 \rangle$  de la matrice). Une désorientation de  $30^\circ$ , qui correspondrait dans ce cas à des particules dont les arêtes sont dans le plan (101) de la matrice comme observé par M. Couvrat sur ce même matériau, pourrait également être possible, sans que nous puissions le confirmer en SAT.

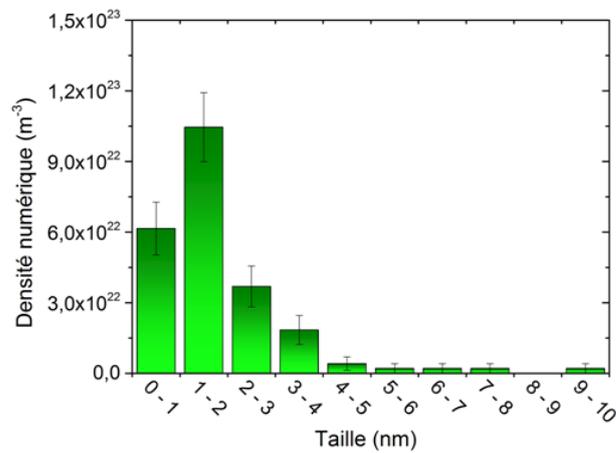
Nos travaux de microscopie électronique en transmission sur ce matériau ne nous ayant montré que des particules orientées selon le mode b) de la figure 3.17, nous

considèrerons que la dimension Z mesurée en SAT pour les particules, correspond à la dimension d'une arête.

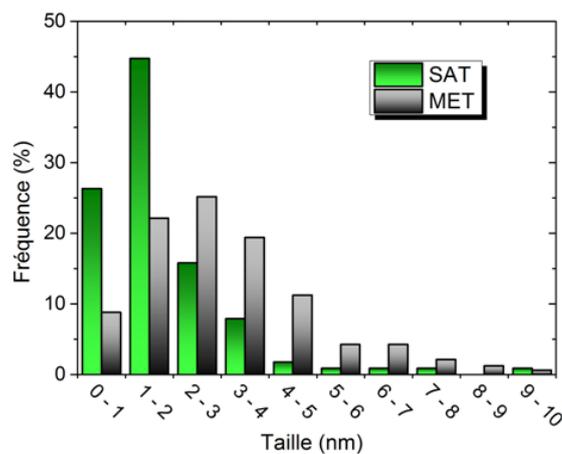
Taille et densité numérique des particules mesurées en SAT : Comparaison avec la MET

La figure 3.19 représente la distribution de tailles des particules mesurée par SAT. Les tailles les plus fréquemment observées sont comprises entre 1 et 2 nm. La taille moyenne des particules est égale à  $1,8 \pm 0,2$  nm. La densité numérique des particules est égale à  $(2,3 \pm 0,2) \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ .

La figure 3.20 représente les distributions de tailles mesurées par SAT et par MET (figure 3.7). La taille moyenne et la densité numérique des particules mesurées par SAT et MET sont reportées dans le Tableau 3.2.



**Figure 3.19:** Distribution de tailles (longueur d'une arête du cube) des particules déterminée par SAT.



**Figure 3.20 :** Distributions de tailles des particules déterminées par SAT et par MET.

**Tableau 3.2 :** Taille moyenne (nm) et densité numérique ( $10^{23} \text{ m}^{-3}$ ) des particules mesurées en MET et en SAT

	Taille moyenne (nm)	Densité numérique ( $10^{23} \text{ m}^{-3}$ )
<b>MET</b>	$3,3 \pm 0,5$	$0,6 \pm 0,2$
<b>SAT</b>	$1,8 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,2$

La figure 3.20 montre que très peu de particules de moins de 2 nm sont observées en MET par rapport à la SAT. La proportion de particules observées dont la taille est inférieure à 2nm est de 71% en SAT contre 31% en MET. Il est difficile en MET d'identifier des particules de petites tailles au grandissement utilisé ( $0,7 \times 10^6$ ). Inversement, pour les particules de plus de 3 nm, peu de particules sont observées en SAT (13%) par rapport à la MET (43%). L'origine de cette différence peut tout d'abord s'expliquer par la taille caractéristique des volumes analysés par SAT ( $50 \times 50 \times 100 \text{ nm}^3$ ). La probabilité d'intercepter en SAT des particules de grandes tailles de faible densité numérique est inférieure à la probabilité de les observer par MET.

Pour chiffrer cela, nous avons estimé la probabilité d'intercepter les particules de "grandes" tailles (*i.e.*  $> 3 \text{ nm}$ ), dans un volume de SAT, à partir des densités numériques mesurées en MET. La probabilité d'intercepter en SAT, une particule de classe de taille  $j$  est donnée par le rapport du volume analysé divisé par le volume moyen dans lequel on peut trouver une particule dans le matériau:

$$P^j = \frac{N_v^{j(\text{MET})} \times \langle N_{at} \rangle \times V_{at}}{Q} \quad (3.1)$$

avec  $N_v^{j(\text{MET})}$  la densité numérique de particule de classe de taille  $j$  mesuré en MET (Figure 3.7),  $\langle N_{at} \rangle$  le nombre moyen d'atomes dans un volume de SAT ( $\langle N_{at} \rangle = 9,3 \times 10^6 \text{ at.}$ ),  $V_{at}$  le volume atomique de la matrice ( $V_{at} = 0,0117 \text{ nm}^3$ ) et  $Q$  le rendement de détection ( $Q = 0,58$ ).

Cette expression suppose que les particules sont distribuées de manière homogène et qu'elles sont entières dans un volume de SAT. Les valeurs calculées à partir de l'expression (3.1) sont reportées dans le tableau 3.3 (ainsi que la densité numérique des particules mesurée en MET et en SAT).

**Tableau 3.3:** Probabilité  $P^j$  d'intercepter en SAT une particule de classe de taille  $j$  (nm).

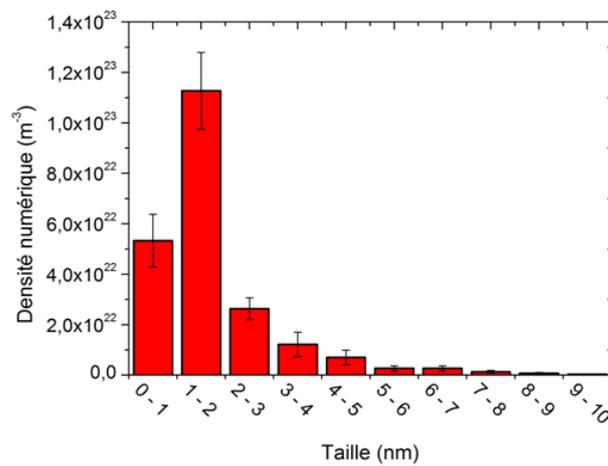
Classe de taille $j$ (nm)	3 - 4	4 - 5	5 - 6	6 - 7	7 - 8	8 - 9	9 - 10
$P^j$	2,14 $\pm 0,86$	1,24 $\pm 0,49$	0,47 $\pm 0,19$	0,47 $\pm 0,19$	0,23 $\pm 0,10$	0,13 $\pm 0,03$	0,07 $\pm 0,03$
$N_v^{j(\text{MET})} (10^{20} \text{ m}^{-3})$	121,9 $\pm 48,8$	70,5 $\pm 28,2$	26,7 $\pm 10,7$	26,7 $\pm 10,7$	13,3 $\pm 5,3$	7,6 $\pm 3,1$	3,8 $\pm 1,5$
$N_v^{j(\text{SAT})} (10^{20} \text{ m}^{-3})$	164,0 $\pm 57,9$	61,5 $\pm 35,5$	20,5 $\pm 20,5$	20,5 $\pm 20,5$	20,5 $\pm 20,5$	-	20,5 $\pm 20,5$

La probabilité d'observer dans un volume classique de SAT une particule dont la taille est comprise entre 3 et 5 nm est donc importante (plus d'une ou deux par volumes). Afin d'intercepter les particules de plus grandes tailles, plusieurs volumes de SAT, sont nécessaires

: 2 volumes pour des particules comprises entre 5 et 7 nm, 5 volumes pour des particules de 7 à 8 nm et 10 volumes pour des particules de plus grandes tailles.

Les densités numériques de SAT étant calculées à partir de 4 volumes analysés (2 en FLEXTAP et 2 en LAWATAP), cela explique qu'elles soient identiques à celles mesurées en MET pour des particules de 3 à 8 nm. En revanche, ce "faible" nombre de volumes étudiés en SAT explique la différence de densité numérique pour des particules de 8 à 9 nm.

Ainsi, la densité numérique des particules de taille inférieure à 2 nm sera donnée par la SAT. Pour les tailles supérieures à 3 nm, on préférera les données de MET. Pour des particules comprises entre 2 et 3 nm, nous utiliserons une valeur moyenne entre MET et SAT. La distribution ainsi obtenue est donnée sur la figure 3.21.



**Figure 3.21** : Densité numérique corrigée des particules ( $\text{m}^{-3}$ ) en fonction de leur taille (nm).

La taille moyenne ( $\langle D \rangle$ ) est calculée à partir de la distribution corrigée (figure 3.21) en utilisant l'expression suivante :

$$\langle D \rangle = \sum_i \frac{N_v^i}{N_v} \langle D \rangle_i \quad (3.2)$$

avec  $\langle D \rangle_i$  la taille moyenne de la classe de tailles  $i$ .

La taille moyenne ainsi calculée est égale à  $1,8 \pm 0,5$  nm. Cette valeur ainsi que celle de la densité numérique corrigée,  $(2,3 \pm 0,2) \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ , peuvent être comparées aux valeurs mesurées par DNPA [30] (2.8 nm et  $2 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ ). La taille moyenne mesurée par MET+SAT est plus petite que celle mesurée par DNPA, tandis que la densité numérique est légèrement supérieure. La distribution de taille des particules obtenue par DNPA montre que la proportion de particule de moins de 1 nm est inférieure à 1%. Si l'on soustrait la densité numérique de particule de moins de 1 nm (Figure 3.21;  $0,5 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ ) à la densité numérique

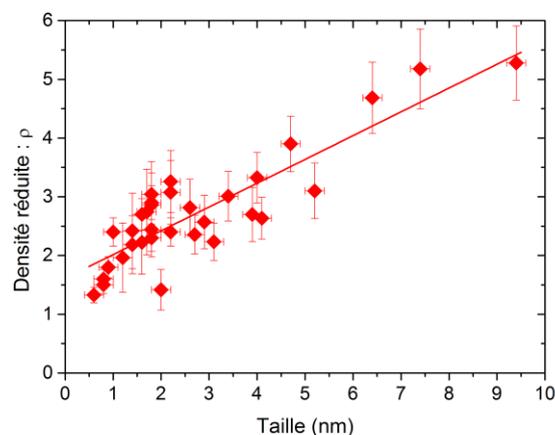
totale  $((2,3 \pm 0,2) \times 10^{23} \text{ m}^{-3})$ , la densité numérique est alors égale à  $(1,8 \pm 0,2) \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ , ce qui est alors comparable à la valeur mesurée par DNPA. Cette observation pourrait également expliquer que la taille moyenne mesurée par DNPA soit supérieure à celle par déterminée par MET+SAT.

Le couplage de techniques de caractérisation permet d'étudier toute la distribution de taille des particules de cet acier ODS. La SAT se révèle être la seule technique de caractérisation (parmi DNPA et MET) qui permet d'observer, et donc d'étudier, les particules de moins de 1 nm.

### 3.2.2.3 Densité atomique

L'étude de la densité atomique mesurée par SAT au cœur des particules est un moyen de mettre en évidence la présence éventuelle de biais inhérents à l'évaporation par effet champ. Nous avons donc mesuré pour chaque particule la densité atomique réduite  $\rho$  (voir le protocole de mesure au chapitre 2.3.3.2).

La figure 3.22 représente cette densité atomique réduite en fonction de la taille des particules. Cette figure montre que la densité réduite augmente linéairement en fonction de la taille des particules. Les valeurs de densité réduite sont comprises entre 1,3 et 5,3 pour des tailles variant de 0,5 à 10 nm. Ainsi, plus les particules observées en SAT sont grandes, plus elles semblent affectées par les aberrations de trajectoires.



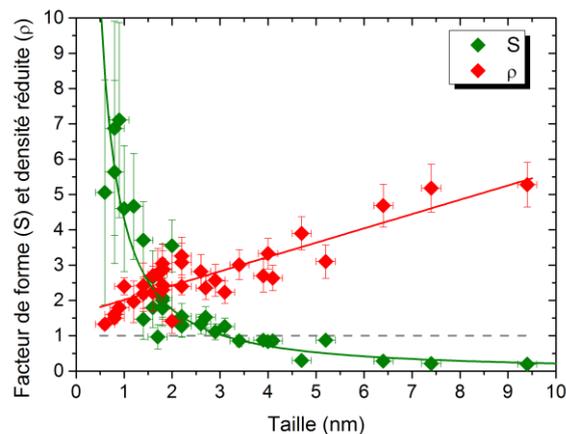
**Figure 3.22** : Densité atomique réduite ( $\rho$ ) en fonction de la taille des particules (en nm). La courbe en trait plein correspond à l'équation :  $\rho = 0,40 \times Z + 1,61$  ( $R^2 = 0,76$ )

### 3.2.3 Conclusion partielle

Les observations par microscopie électronique ont montré que les particules sont cubiques et présentent une structure cristalline proche de la structure pyrochlore. Les analyses en SAT montrent une morphologie apparente différente (parallélépipédique). Cette morphologie apparente est dépendante de la taille des particules (le facteur de forme décroît avec la taille des particules). Nous avons également mis en évidence que le cœur des particules présente une surdensité atomique. Cette dernière augmente linéairement avec la taille des particules.

Ces observations sont résumées sur la figure 3.23. On peut y distinguer 3 zones distinctes en fonction de la taille des particules :

- $Z < 3 \text{ nm}$  : Le facteur de forme est supérieur à 1, ce qui traduit une dilatation des particules perpendiculairement à la direction d'analyse. La densité réduite est supérieure à celle attendue (surdensité).
- $Z \sim 3 \text{ nm}$  : Le facteur de forme est égal à 1 (pas de biais de morphologie). Il y a toujours présence d'une surdensité atomique.
- $Z > 3 \text{ nm}$  : Le facteur de forme est inférieur à 1, ce qui montre une compression des particules perpendiculairement à la direction d'analyse. Il y a toujours présence d'une surdensité atomique.



**Figure 3.23** : Facteur de forme (S) et densité réduite (ρ) en fonction de la taille des particules.

La compréhension actuelle des aberrations de trajectoires ne permet pas d'expliquer ces résultats. Les effets connus des aberrations de trajectoires sur la morphologie et la densité atomique de particules conductrices au sein d'une matrice métallique sont reportés dans le tableau 3.4.

**Tableau 3.4 :** Influence des aberrations de trajectoires sur la morphologie et la densité atomique mesurée au cœur de particules conductrices au sein d'une matrice métallique en fonction de leur champ d'évaporation relatif (rapport entre les champs d'évaporation de la particule et de la matrice)

<b>Champ réduit</b>	<b>Morphologie</b>	<b>Densité atomique</b>
<b>Bas champ : <math>\epsilon &lt; 1</math></b>	Compression	Sur densité
<b>Haut champ : <math>\epsilon &gt; 1</math></b>	Dilatation	Sous densité

Aucun des effets reportés dans le tableau 3.4 ne permet de reproduire tous les résultats expérimentaux de cette étude. Ni une particule à bas champ, ni une particule à haut champ n'est le siège d'une dilatation et d'une surdensité, comme c'est le cas pour des particules de moins de 3 nm de notre étude. Le caractère diélectrique des particules de notre étude est donc majeur pour interpréter nos résultats expérimentaux. Nous avons donc utilisé la simulation de l'évaporation par effet de champ, en tenant compte de la nature différente entre particules et matrice, *i.e.* diélectrique-conductrice.

### **3.3 Artefacts de SAT lors de l'analyse des particules de l'acier ODS**

Cette partie décrit tout d'abord, le protocole expérimental permettant de déterminer le comportement sous champ des particules. Ceci est important pour le choix des paramètres de la simulation numérique. Une discussion expérience-simulation sera ensuite abordée.

#### **3.3.1 Comportement sous champ des particules**

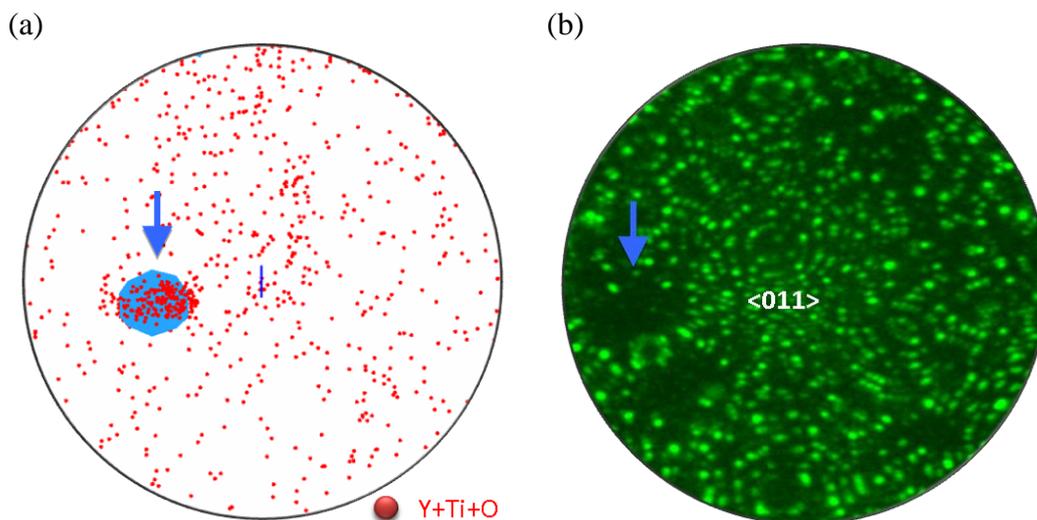
La première étape est de déterminer si le champ d'évaporation des particules est inférieur, égal ou supérieur à celui de la matrice. La microscopie ionique (FIM : Field Ion Microscopy) dont le principe est rappelé en annexe C permet d'accéder à cette information.

Cette technique permet d'imager la surface des échantillons de SAT à l'échelle atomique. Pour cela, les atomes d'un gaz image sont ionisés à proximité de la surface de l'échantillon. L'ionisation des atomes de gaz image est d'autant plus importante que le champ électrique de surface local est intense. Elle a donc préférentiellement lieu au niveau des atomes de surface en protubérance, c'est-à-dire les atomes situés en bord de terrasses atomiques. Les atomes de gaz ionisés sont alors accélérés vers un écran phosphorescent. Ainsi, à chaque atome de la surface correspond un spot lumineux sur l'écran. Dans un

système contenant plusieurs phases dont les champs d'évaporation sont différents, la pointe acquiert une forme d'équilibre telle que le champ électrique est plus intense au niveau des phases à haut champ d'évaporation. L'ionisation des atomes du gaz image est donc plus importante au niveau des phases à haut champ (et réciproquement, moins importante au niveau des phases à bas champ). Les phases à haut champ d'évaporation apparaissent donc brillantes sur les images de microscopie ionique alors que les phases à bas champ présentent un contraste sombre.

Des analyses en FIM sur des aciers ODS ont été réalisées par Marquis *et al.* [81]. Ces auteurs montrent que les particules (oxydes similaires aux nôtres) présentent un contraste sombre sur les images FIM, suggérant que leur champ d'évaporation est inférieur à celui de la matrice métallique environnante.

Nous avons vérifié cela avec notre propre matériau. Le FIM et la SAT ont été utilisés conjointement sur un même échantillon. Lors des analyses en SAT, il est possible de suivre en temps réel l'arrivée des ions sur le détecteur. Il est donc possible de déterminer à quel instant une particule enrichie en Y, Ti et O est en train de s'évaporer (Figure 3.24.a). A cet instant, l'analyse en SAT est arrêtée et la surface de l'échantillon est imagée par FIM. La figure 3.24.b montre l'image ainsi obtenue. La superposition de ces deux images permet de conclure sans ambiguïté que les particules enrichies en Y, Ti et O présentent un contraste sombre en FIM. Compte tenu de ce qui a été dit précédemment, cela suggère que les oxydes de nos matériaux sont à bas champ d'évaporation.

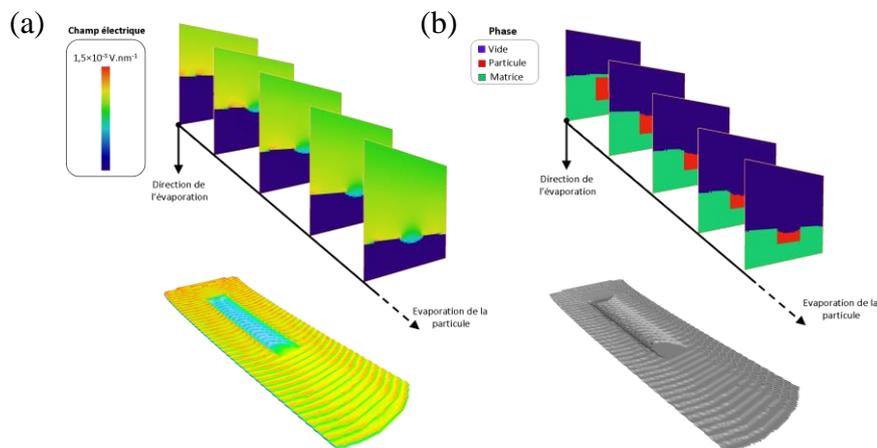


**Figure 3.24:** (a) Impact sur le détecteur des atomes d'Y+Ti+O (points rouges) montrant la présence d'une particule (flèche bleue) et (b) image de microscopie ionique associée.

Suite à ces expériences, nous avons donc réalisé des simulations, en jouant avec le champ d'évaporation relatif ( $\epsilon$ ) lié aux phases et la constante diélectrique ( $C_d$ ) des particules.

Retrouver par simulation les résultats expérimentaux doit nous donner des informations sur ces paramètres  $\varepsilon$  et  $C_d$ .

Pour réaliser cette étude, pour chaque couple de paramètre de simulation ( $\varepsilon$ ,  $C_d$ ), nous avons observé la « rugosité » (ou distribution surfacique des atomes) de la surface de l'échantillon lorsque la particule émerge, ainsi que le champ électrique au même instant. Cette observation est réalisée à partir de l'empilement de coupes longitudinales de la pointe de SAT, contenant la particule étudiée, représentant : (i) le champ électrique à la surface (Figure 3.25.a) et (ii) la rugosité de surface (Figure 3.25.b). L'exemple de la figure 3.25 est donné pour une particule métallique dans une matrice métallique.

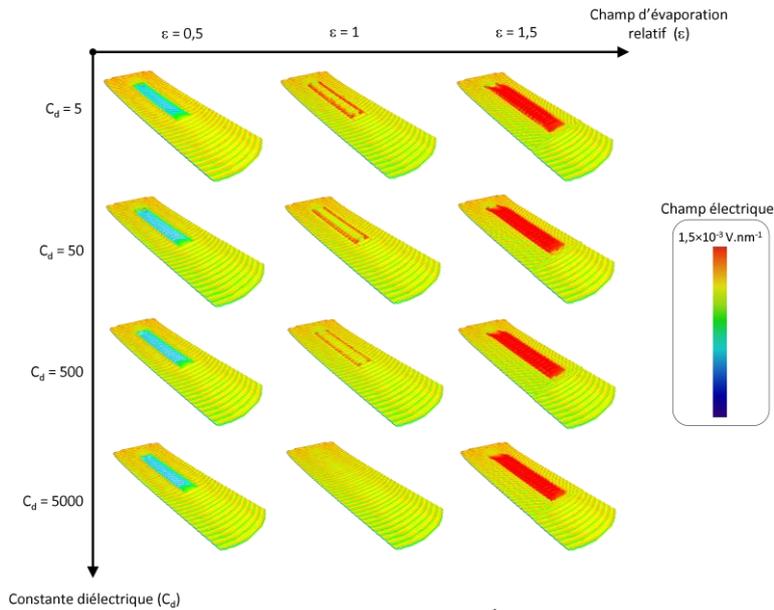


**Figure 3.25** : Empilement de coupes longitudinales de la pointe de SAT simulée contenant une particule, représentant : (a) le champ électrique à la surface et (b) la « rugosité » de surface. La particule ici représentée est une particule de taille  $22 \times d_{(001)}$  dont le champ d'évaporation relatif ( $\varepsilon$ ) est de 0,5 avec une constante diélectrique ( $C_d$ ) de 5000. Il s'agit là d'une particule métallique à bas champ dans une matrice métallique.

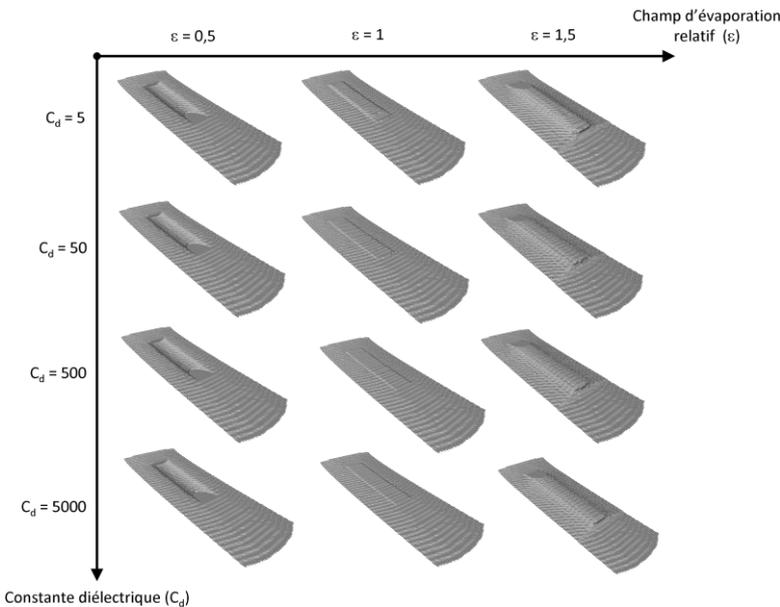
Nous avons simulé une particule (de taille fixe  $22 \times d_{(001)}$  avec  $R_c = 300 \times d_{(001)}$ ) dont nous avons fait varier le champ d'évaporation relatif ( $\varepsilon$ ) de 0,5 à 1,5 par pas de 0,5 ainsi que la constante diélectrique de 5 à 5000. Pour chacune de ces conditions, nous avons observé le champ électrique (Figure 3.26), ainsi que la rugosité de surface (Figure 3.27).

Quelle que soit la constante diélectrique ( $C_d$ ), le champ électrique à la surface d'une particule à haut champ ( $\varepsilon > 1$ ) est supérieure à celui de la matrice. L'inverse est observé dans le cas d'une particule à bas champ ( $\varepsilon < 1$ ) (Figure 3.26). Comme le montre la figure 3.27, cette variation de champ électrique est due à la variation locale du rayon de courbure à la surface de la particule. Dans le cas d'une particule à haut champ ( $\varepsilon > 1$ ), la particule se trouve en position protubérante à la surface de la pointe (Figure 3.27) et développe ainsi localement un rayon de courbure plus faible que celui de la matrice (et par extension un champ électrique

plus intense que celui de la matrice (Figure 3.26)). Le cas inverse est observé pour une particule à bas champ ( $\epsilon < 1$ ).



**Figure 3.26:** Empilement de coupes du champ électrique ( $\text{V.nm}^{-1}$ ) à la surface de la pointe ( $R_c = 300 \times d_{(001)}$ ) au cours de l'évaporation d'une particule (de taille  $22 \times d_{(001)}$ ) constituée d'une seule espèce d'atomes à différents champ d'évaporation relatif ( $\epsilon$ ) compris entre 0,5 et 1,5 et différentes constante diélectrique ( $C_d$ ) comprise entre 5 et 5000.



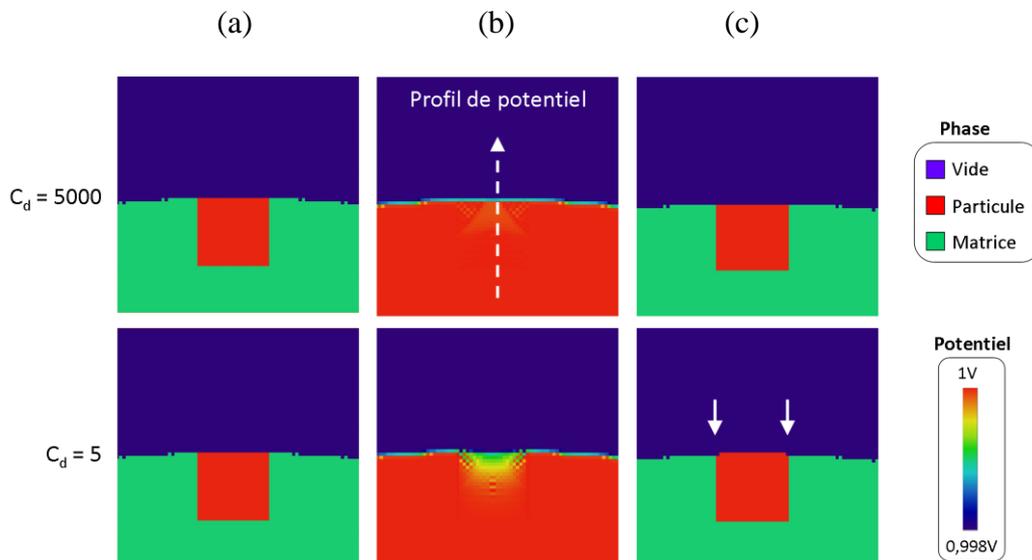
**Figure 3.27 :** Empilement de coupes montrant la surface de la pointe ( $R_c = 300 \times d_{(001)}$ ) au cours de l'évaporation d'une particule (de taille  $22 \times d_{(001)}$ ) constituée d'une seule espèce d'atomes à différents champ d'évaporation relatif ( $\epsilon$ ) compris entre 0,5 et 1,5 et différentes constante diélectrique ( $C_d$ ) comprise entre 5 et 5000.

Ainsi, quelle que soit la constante diélectrique ( $C_d$ ) associée à la particule, le contraste en imagerie ionique sera sombre pour une particule à bas champ ( $\epsilon < 1$ ) et brillant pour une particule à haut champ ( $\epsilon > 1$ ). Forts de cette première simulation et des observations expérimentales, nous pouvons dire que les particules d'oxydes de l'acier ODS étudié sont des

particules à bas champ ( $\varepsilon < 1$ ). Il faut par la suite déterminer la valeur de  $\varepsilon$  ainsi que celle de la constante  $C_d$ .

Avant de réaliser cela, attardons nous un instant sur l'étude de l'influence que peut avoir la valeur constante diélectrique de la particule, lors de son évaporation par effet de champ.

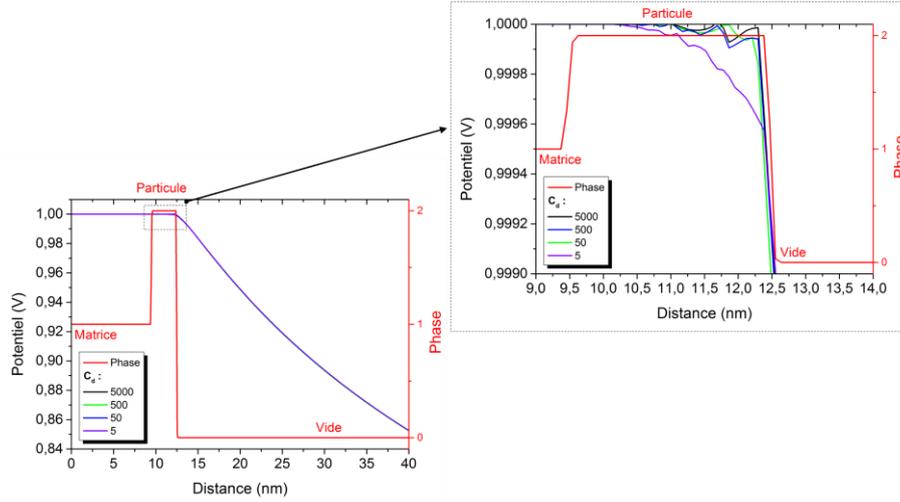
Intéressons-nous aux cas simples où il n'y a pas de différence de champ d'évaporation entre la particule et la matrice ( $\varepsilon = 1$ ). Seule la constante diélectrique est modifiée. La figure 3.26 montre que dans ce cas, il est observé à l'interface particule/matrice une augmentation du champ électrique lorsque la constante diélectrique diminue. Comme le montre la figure 3.27, cette variation du champ électrique est due à la variation locale du rayon de courbure (particule en position protubérante à la surface de la pointe). Cette variation locale du rayon est d'autant plus visible sur les figure 3.28. Cette figure représente la rugosité de la surface de la pointe lorsque la particule (pour 2 constantes  $C_d$  différentes : 5 et 5000) émerge (figure 3.28.a) ainsi que le potentiel électrique à cet instant (figure 3.28.b) et la rugosité de surface après évaporation de 100 atomes (figure 3.28.c). La figure 3.28.c (flèches blanches) montre bien que dans le cas où la particule est isolante ( $C_d = 5$ ), la particule développe localement à l'interface particule/matrice un rayon de courbure plus faible (protubérance qui génère une augmentation du champ électrique).



**Figure 3.28** : Pour deux constantes diélectriques différentes :  $C_d = 5$  et 5000 : (a) Rugosité de la pointe lorsque la particule ( $\varepsilon = 1, 22 \times d_{(001)}$ ) émerge, ainsi que (b) la potentiel électrique à cet instant et (c) rugosité de la pointe après évaporation de 100 atomes

Cette variation est induite par la diminution du potentiel à la surface de la particule isolante ( $C_d = 5$ ) par rapport à particule métallique ( $C_d = 5000$ ) (figure 3.28.b). Pour montrer

cette diminution du potentiel, nous avons réalisé des profils du potentiel électrique (flèche blanche sur la figure 3.28.b), lorsque la particule émerge à la surface de la pointe, pour différentes constantes diélectriques (Figure 3.29).



**Figure 3.29** : Profil du potentiel électrique à travers la particule lorsqu'elle émerge à la surface de la pointe pour différentes constantes diélectriques (particule de  $22 \times d_{(001)}$ ) avec  $\epsilon = 1$

La figure 3.29 montre que dans le cas d'une particule métallique ( $C_d = 5000$ ), le potentiel à la surface de la particule est égal à celui appliqué à l'échantillon (*i.e.* 1V), ce qui était attendu. On observe une diminution de ce potentiel lorsque  $C_d$  diminue. Lorsque  $C_d$  vaut 5, ce potentiel est de 0,9996 V, ce qui correspond à une diminution du potentiel de 0,04% par rapport au potentiel appliqué à l'échantillon (de 1V). Cette diminution du potentiel, certes très faible (ramenée au potentiel continu expérimentaux de l'ordre de 10kV, elle est alors de quelques volts), est alors suffisante pour induire une variation de rugosité à la surface de la particule isolante.

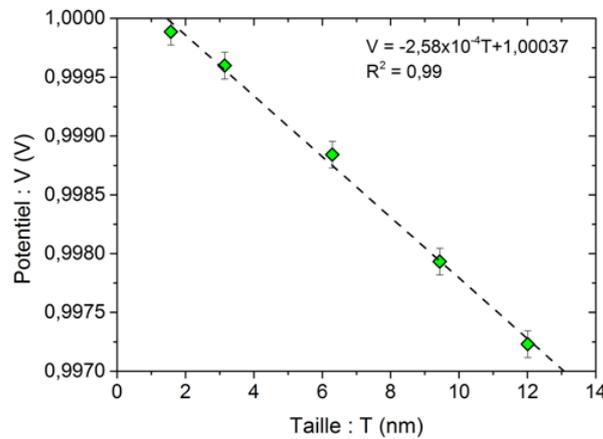
En effet, le champ d'évaporation des atomes de la matrice ( $E_M = V_M / (R_M \times \beta_M)$ ) ainsi ceux des atomes de la particule ( $E_{NP} = V_{NP} / (R_{NP} \times \beta_{NP})$ ) sont égaux lorsque que  $\epsilon = 1$  ( $R$  est le rayon de courbure local,  $V$  le potentiel et  $\beta$  le facteur de forme de la pointe des atomes de matrice ( $M$ ) et de la particule ( $NP$ )). Dans l'hypothèse où  $\beta_M \approx \beta_{NP}$ , on exprime alors le rayon de courbure local à la surface de la particule ( $R_{NP}$ ) :

$$R_{NP} = R_M \times \frac{V_{NP}}{V_M} \quad (3.3)$$

Le potentiel à la surface des particules isolantes ( $V_{NP}$ ) étant plus faible que celui à la surface de la matrice ( $V_M$  *i.e.* le potentiel continu appliqué à l'échantillon), le rayon de courbure est localement plus faible à la surface de la particule par rapport à celui de la matrice

( $R_{NP}/R_M < 1$ ). Dans ce cas ( $\epsilon = 1$ ), la nature isolante des particules induit une variation de rugosité à la surface de la particule, en comparaison à une particule métallique, en raison de la diminution du potentiel à la surface de celle-ci.

Intéressons-nous désormais au cas de notre étude : les particules à bas champ ( $\epsilon < 1$ ). Nous avons mesuré le potentiel à la surface des particules au moment où elles émergent à l'extrémité de l'échantillon et cela pour différentes tailles (Figure 3.30), pour une constante diélectrique constante ( $C_d = 5$ ). Le potentiel à la surface des particules décroît lorsque la taille des particules augmente.



**Figure 3.30** : Potentiel (V) à la surface des particules ( $C_d = 5$ ) émergeant à l'extrémité de l'échantillon pour un potentiel continu appliqué à l'échantillon de 1V.  $T = N \times d_{(001)}/2$  avec N le nombre de plans de la particule simulée. Le rayon de courbure de la pointe est de  $300 \times d_{(001)}$  soit 43 nm.

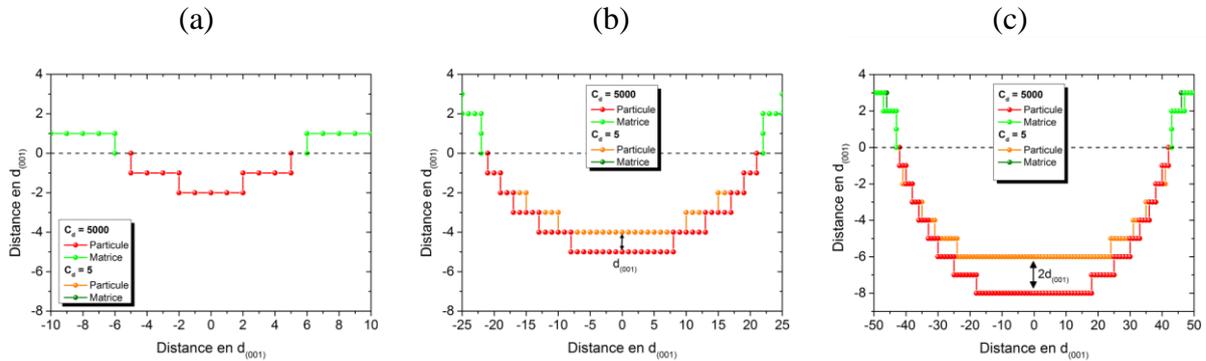
Cette différence de potentiel ayant induit dans le cas précédent ( $\epsilon = 1$ ) une variation locale du rayon de courbure de la particule isolante (par rapport à une particule métallique), nous avons regardé comme évolue celui-ci pour différentes tailles de particules.

La figure 3.31 représente la surface d'une pointe simulée lors de l'évaporation d'une particule à bas champ ( $\epsilon = 0,5$ ) isolante ( $C_d = 5$ ) et métallique ( $C_d = 5000$ ). Cette surface est représentée pour différentes tailles des particules : 1,4 nm (Figure 3.31.a), 6 nm (Figure 3.31.b) et 12 nm (Figure 3.31.c).

On observe une rugosité de surface plus importante pour une particule métallique, comparée à celle d'une particule isolante et cela est d'autant plus marqué que la taille des particules augmente. En effet, dans le cas de la particule de 12 nm (Figure 3.31.c), la profondeur de la rugosité est de  $2 \times d_{(001)}$  plus importante, tandis qu'il n'y pas d'écart pour une particule de 1,4 nm (Figure 3.31.a).

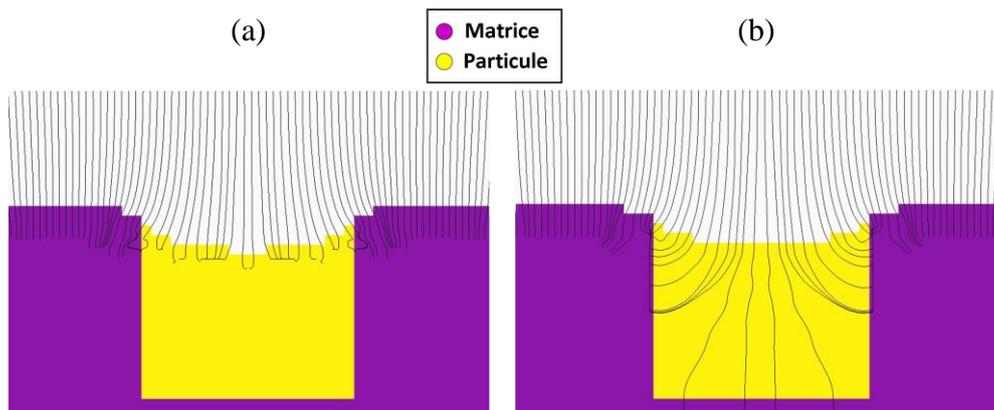
Dans le cas de particule à bas champ, en comparaison à une particule métallique, une particule isolante présentera une surface concave moins prononcée. Cette variation, induite

par la différence de potentiel à la surface de la particule isolante, sera d'autant plus marquée que la taille des particules est grande. Cette variation de concavité entre particule métallique et particule isolante va induire une différence des trajectoires ioniques entre ces deux cas.



**Figure 3.31:** Surface de la pointe simulée contenant une particule dont la constante diélectrique varie de 5 à 5000, de champ d'évaporation relatif  $\varepsilon$  constant de 0,5 et de différentes tailles : (a)  $T = 1,4 \text{ nm}$  ( $10 \times d_{(001)}$ ), (b)  $T = 6 \text{ nm}$  ( $42 \times d_{(001)}$ ) et (c)  $T = 12 \text{ nm}$  ( $84 \times d_{(001)}$ ). Chaque point représente un atome de surface.

La figure 3.32 représente les lignes de champ électrique, selon lesquelles les trajectoires sont estimées, dans le cas d'une particule métallique (Figure 3.32.a) et isolante (Figure 3.32.b) ( $\varepsilon = 0,5$  et  $22 \times d_{(001)}$ ). Dans le cas de la particule isolante, on observe au sein de celle-ci, la présence d'un champ électrique, induit par la différence de potentiel qui y règne (Figure 3.29.b), ce qui n'est pas le cas de la particule métallique dans laquelle le potentiel est constant (1V) (Figure 3.29.a).



**Figure 3.32 :** Lignes de champ dans le cas d'une particule à bas champ ( $\varepsilon = 0,5$ ,  $22 \times d_{(001)}$ ) (a) métallique ( $C_d = 5000$ ) et (b) isolante ( $C_d = 5$ ).

La seule observation des lignes de champ ne nous permet pas de conclure quant à l'effet de la nature isolante des particules sur les trajectoires ioniques, en particulier sur les aberrations de trajectoires. La reconstruction d'un volume de SAT simulé doit donner plus d'informations, ce que nous présenterons par la suite.

Conclusion partielle :

Les particules de l'acier ODS MKCR étant isolantes, de structure pyrochlore  $Y_2Ti_2O_7$  et de constante diélectrique de 54 [133], nous avons voulu comprendre le comportement de telles particules sous champ électrique.

Les résultats des simulations (et leur comparaison aux résultats expérimentaux) montrent que le contraste (sombre) observé en microscopie ionique est uniquement lié au champ d'évaporation de la particule, pas à la valeur de sa constante diélectrique. Les oxydes sont des particules dites à bas champ ( $\epsilon < 1$ ).

Les simulations comparant particules métalliques et isolantes à bas champ, ont montré que les particules isolantes présentent une surface concave moins prononcée que les particules métalliques, mais aussi la présence d'un champ électrique au sein de la particule. Ces observations sont liées aux variations de potentiel électrique observées au sein des particules isolantes.

Les trajectoires des ions issus d'une particule métallique et isolante peuvent donc être différentes et donc à l'origine de biais de reconstruction ou de composition différents. La compréhension actuelle de ces biais, associée aux particules métalliques (chapitre 2), n'est donc pas directement transposable au cas des particules isolantes des aciers ODS.

Ce sujet sera abordé dans la suite de ce chapitre. Le premier point sera la détermination des paramètres de simulation (avec  $\epsilon < 1$ ) permettant de reproduire quantitativement les résultats expérimentaux de SAT. Forts de ces données, nous observerons alors plus en détails les trajectoires ioniques dans ce cas.

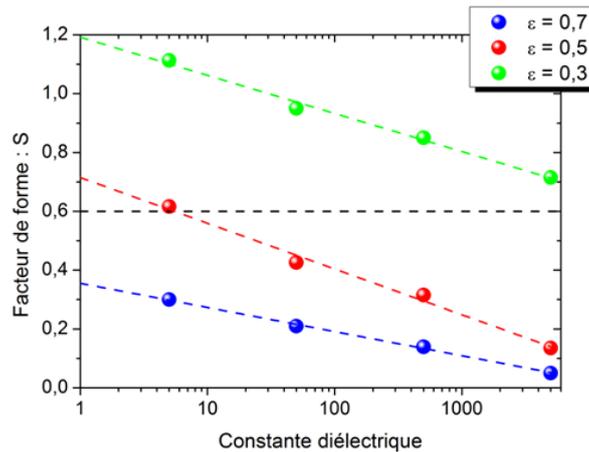
### **3.3.2 Paramétrage du modèle de simulation**

L'objectif est de déterminer s'il existe un couple de paramètres ( $C_d$ ,  $\epsilon < 1$ ) permettant de reproduire les variations de morphologie et de densité atomique observées expérimentalement pour des particules d'oxyde dans une matrice métallique.

Nous avons donc fait varier ces deux paramètres. Pour chaque champ d'évaporation relatif ( $\epsilon$ ), nous avons fait varier la constante diélectrique de 5000 (métal) à 5 ( $C_d = 5000 ; 500 ; 50$  et 5) pour trois valeurs du champ d'évaporation relatif (0,3 ; 0,5 et 0,7). Afin de pouvoir comparer simulation et expérience, nous comparerons entre elles des particules de même taille réduite, c'est-à-dire dont le rapport taille sur rayon de l'échantillon (exprimé en % du rayon de courbure de la pointe) est le même. Les simulations ont été réalisées pour une

particule dont la taille réduite est égale à 10%. Pour chacune de ces conditions, nous avons mesuré le facteur de forme. La valeur trouvée expérimentalement pour des particules de cette taille réduite était de 0,6.

La figure 3.33 représente le facteur de forme ( $S$ ) en fonction de la constante diélectrique de la particule ( $C_d$ ) pour les différentes valeurs du champ d'évaporation relatif ( $\varepsilon$ ).



**Figure 3.33** : Facteur de forme  $S$  en fonction de la constante diélectrique  $C_d$  pour différents champ d'évaporation relatifs ( $\varepsilon = 0,7 ; 0,5$  et  $0,3$ ) obtenu à partir d'une particule dont la taille relative est égale à 10%.

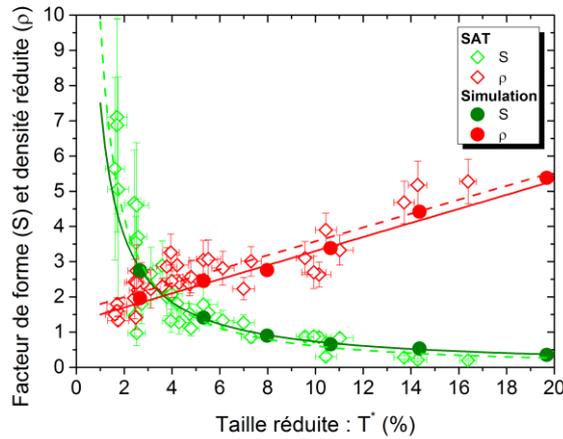
Quel que soit le champ d'évaporation relatif ( $\varepsilon$ ), le facteur de forme augmente lorsque la constante diélectrique diminue. On retrouve la valeur expérimentale du facteur de forme (0,6 ; trait en pointillé noir sur la figure 3.33), pour un champ d'évaporation relatif égal à 0,5 et une constante diélectrique égale à 5. Dans ces conditions bien particulières de tailles, nous avons un couple solution ( $C_d, \varepsilon < 1$ ).

La constante diélectrique ainsi déterminée ( $C_d = 5$ ) est éloignée de celle mesurée par Ding *et al.* [133] pour l'oxyde  $Y_2TiO_7$  (de 54), mais elle est en revanche très similaire à celle mesurée par Gossling *et al.* [146] pour l'oxyde  $YTiO_3$  (comprise entre 2 et 7).

Nous avons donc étudié si ce couple solution est applicable à toute taille de particules. Nous avons donc tout d'abord mesuré le facteur de forme, ainsi que la densité réduite, obtenus pour des particules dont la taille réduite varie de 2,5 à 20% du rayon de l'échantillon et dont le champ d'évaporation relatif est égal à 0,5 et avec une constante diélectrique de 5. Les mesures sont comparées aux valeurs expérimentales sur la figure 3.34.

La figure 3.34 montre qu'il y a un bon accord entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par simulation, quelle que soit la taille des particules, pour les paramètres précédemment établis. La simulation reproduit fidèlement la décroissance du facteur de forme et la croissance de la densité réduite en fonction de la taille des particules. Nous avons donc

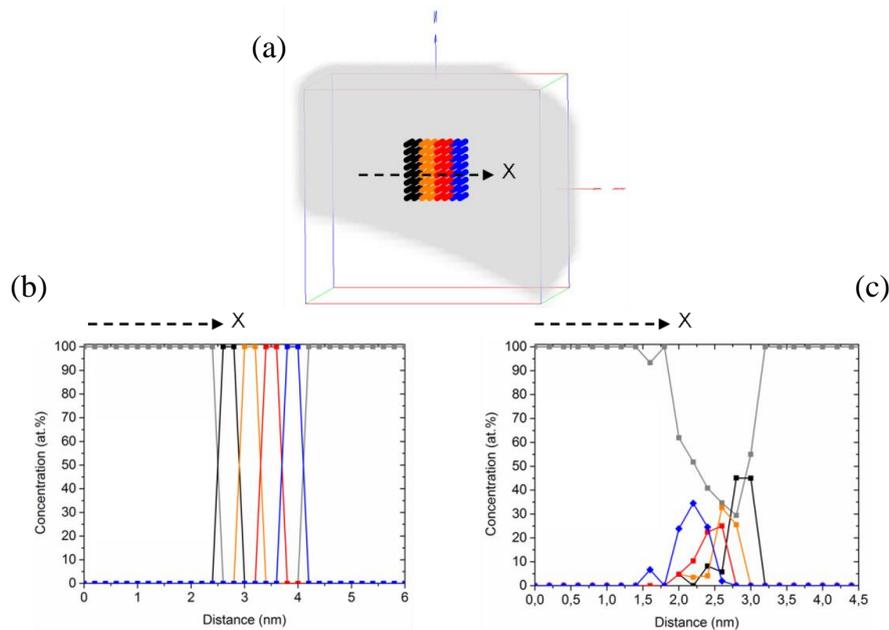
utilisé ces paramètres pour simuler et analyser finement l'évaporation d'une particule d'oxyde.



**Figure 3.34:** Facteur de forme (S) et densité réduite ( $\rho$ ) en fonction de la taille réduite ( $T^*$ ) obtenu à partir des résultats expérimentaux et de simulation.

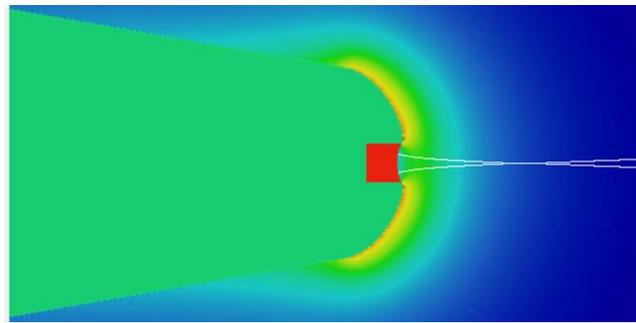
### 3.3.3 Mise en évidence du croisement des trajectoires ioniques

Afin d'associer la position d'un atome dans la reconstruction tridimensionnelle à sa position de départ dans la particule simulée ( $\epsilon = 0.5$  et  $C_d = 5$ ), chaque particule est construite par un empilement de « tranches atomiques » de nature identique (figure 3.35.a). Il est ainsi possible de suivre le comportement d'atomes de deux tranches distinctes, indépendamment les uns des autres. La figure 3.35.a représente la simulation d'une telle structure. Il s'agit là d'une particule dont la taille réduite est égale à 7%.



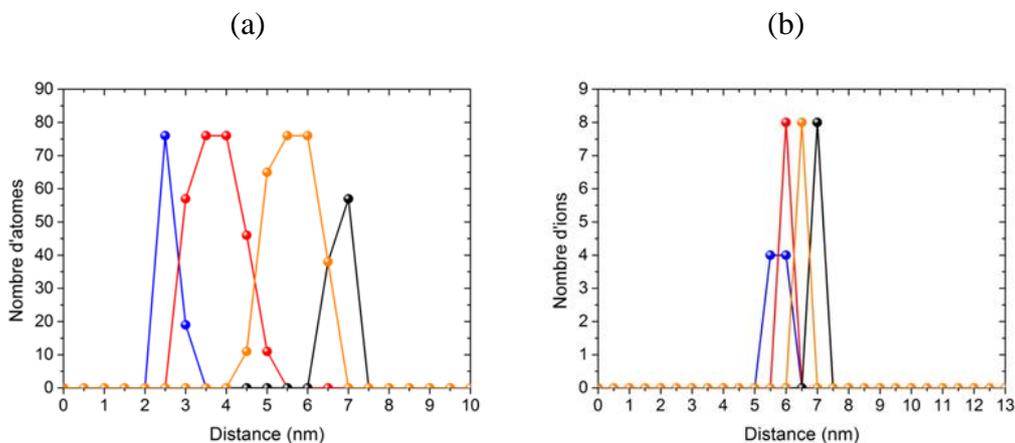
**Figure 3.35 :** (a) Simulation d'une particule constituée d'un empilement successif de couche de nature identique ( $\epsilon = 0,5$  et  $C_d = 5$ ) et (b) le profil de concentration chimique suivant la direction X reportée sur la figure 3.32.a. (c) Profil de concentration réalisé sur la particule après évaporation suivant la même direction.

On distingue clairement les différentes couches constitutives de la particule (figure 3.35.a), que l'on retrouve sur le profil de concentration réalisé suivant la direction X avant évaporation (figure 3.35.b). Un profil de concentration suivant la même direction après évaporation a été réalisé et reporté sur la figure 3.35.c . Si l'on retrouve l'empilement des couches constitutives de la particule, on remarquera que l'ordre de cet empilement suivant la direction X est inversé. Une hypothèse pour expliquer cette inversion de l'empilement est que les trajectoires peuvent se croiser dans la concavité de la rugosité. Les trajectoires, que l'on peut suivre au cours de l'évaporation simulée de la particule montrent, figure 3.36, que l'on peut être face à ce phénomène.



**Figure 3.36** : Croisement de trajectoires (en blanc) des atomes de la particule (en rouge) en cours d'évaporation.

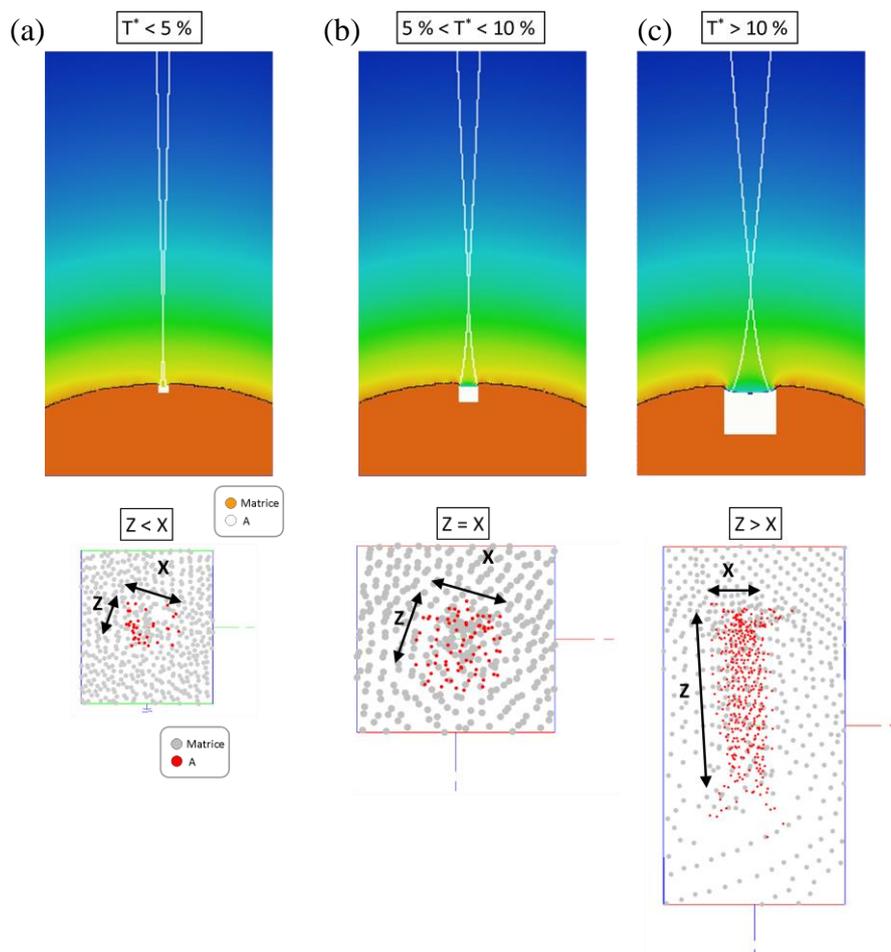
Nous avons également regardé la distribution des atomes après évaporation de particules de tailles réduites égales à 20 (Figure 3.37.a) et 2% (Figure 3.37.b), dont l'empilement atomique est identique à celui de la figure 3.35.a. Les profils réalisés sur ces particules montrent également une inversion de la séquence d'empilement des couches, signifiant que les trajectoires des ions se croisent également.



**Figure 3.37** : Profil de concentration suivant la direction X d'une particule de taille réduite  $T^*$  (a) 20% et (b) 2%.

La figure 3.38 montre le croisement de trajectoires ioniques lors de l'évaporation d'atomes de particules de tailles réduites différentes, ainsi que des cartographies atomiques issues des reconstructions après évaporation.

Dans le cas de la plus "petite" particule ( $T^* < 5\%$ , figure 3.38.a), les trajectoires des ions se croisent à proximité de la surface de la pointe. Les trajectoires divergent ensuite suffisamment pour que la surface impactée par les ions sur le détecteur soit plus grande que celle qui l'aurait été sans aberrations de trajectoires. On observe ainsi sur la cartographie atomique une dilatation de la particule ( $S > 1$  i.e.  $X > Z$ ). Pour une taille critique des particules (figure 3.38.b), le croisement a toujours lieu, mais la résultante est identique à celle de trajectoires non focalisées. La morphologie ne sera donc pas biaisée ( $S = 1$  i.e.  $X = Z$ ). Pour des tailles de particules supérieures à la taille critique (figure 3.38.c), le croisement a toujours lieu mais suffisamment loin de l'échantillon pour que les particules apparaissent comprimées ( $S < 1$  i.e.  $X < Z$ ). Cependant, n'oublions pas, que l'empilement des couches constituant les particules est inversé.



**Figure 3.38 :** Trajectoires (en blanc) des atomes de la particule (en rouge) en cours d'évaporation de particules initialement cubiques pour différentes tailles ainsi que les reconstructions 3D: (a) inférieures, (b) égale et (c) supérieure à la taille critique.

Conclusion partielle :

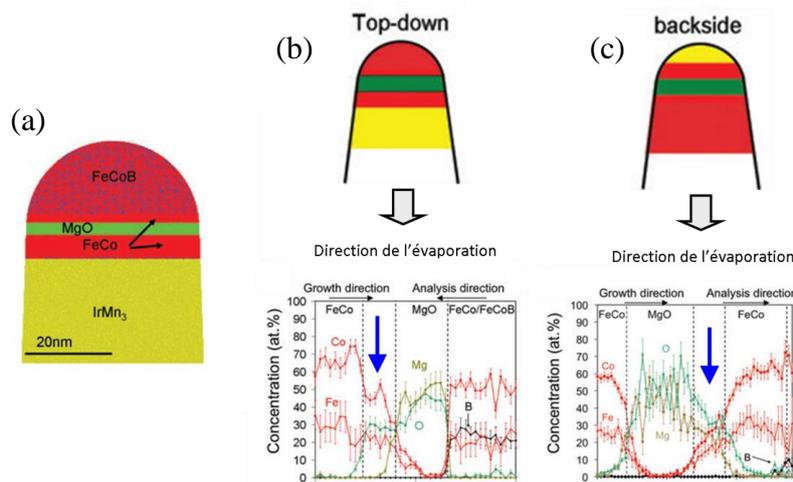
Le croisement des trajectoires ioniques permet d'expliquer l'évolution du facteur de forme en fonction de la taille observée expérimentalement. En l'état, le croisement des trajectoires ne permet pas d'expliquer à lui seul l'évolution de la densité réduite mesurée. En effet, cette dernière quantité liée à la variation de morphologie (induite par le croisement des trajectoires), peut également varier à cause des phénomènes liés aux biais de composition chimique. Ce point sera abordé au cours du prochain chapitre.

Le croisement de trajectoires est à l'origine de l'apparente morphologie parallélépipédique des particules de l'acier ODS, observées en SAT, alors que celles-ci sont initialement cubiques, comme il a pu être observé en MET.

**3.3.4 Origine de la traîne**

Lors du protocole de mesures des tailles des particules, nous n'avons pas pris en compte la traîne en oxygène observée. En effet, nous avons supposé qu'elle était provoquée par des artefacts liés à la physique de l'évaporation sous champ. Cette partie a pour objectif d'étudier ce possible artefact.

Un phénomène de « traîne » enrichie en oxygène a déjà été observé par Marquis *et al.* [147] lors de l'analyse par SAT de multicouches FeCoB / FeCo / MgO / FeCo / IrMn<sub>3</sub> (Figure 3.39.a).



**Figure 3.39:** (a) Système multicouches FeCoB / FeCo / MgO / FeCo et IrM<sub>3</sub>. (b) Profil de concentration obtenu en SAT suivant l'ordre de cet empilement et (c) suivant l'ordre inverse d'empilement de ce système multicouche.

Des atomes d'O sont observés dans la couche de FeCo située après la couche de MgO suivant la direction de l'évaporation (flèche bleue sur la figure 3.39.b). Afin de s'assurer que

ces atomes d'O ne provenaient pas d'une contamination durant l'élaboration, des analyses ont été réalisées sur le même échantillon mais suivant l'inverse de la séquence d'empilement des couches. De l'O est de nouveau détecté dans la couche FeCo (flèche bleue sur la figure 3.39.c) analysée après la couche de MgO. L'oxygène détecté dans les couches FeCo n'est donc pas inhérent à une contamination lors de l'élaboration, mais est bel et bien un artefact lié à la technique.

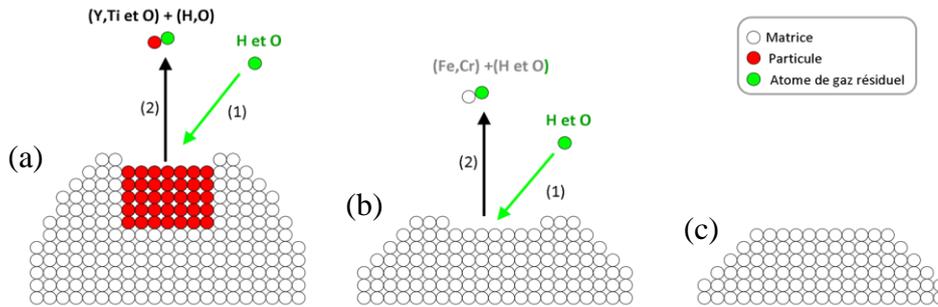
Les auteurs de cette étude ont émis l'hypothèse que l'O observé dans la couche de FeCo analysée après celle de MgO pourrait être due soit à : 1) l'adsorption puis l'évaporation par effet de champ d'atomes de gaz résiduels - dont l'oxygène - sur les zones de la surface où le champ électrique est le moins intense (zones présentant un plus faible rayon de courbure), soit : 2) à la diffusion sous champ et/ou la rétention des atomes d'O de la couche MgO. L'analyse détaillée des spectres de masses liés à ces traînes montre qu'aucun autre ion/atome de gaz résiduel (autre que l'oxygène) n'est détecté dans la traîne. Les auteurs privilégient donc la seconde hypothèse.

Ce système (oxyde MgO entre deux couches métalliques FeCo) présente des similarités avec l'étude des particules d'oxydes au sein d'une matrice métallique. Le même phénomène pourrait expliquer la traîne d'oxygène observée dans la matrice, derrière chaque particule. Nous avons donc examiné les deux hypothèses émises par Marquis *et al.* (Adsorption de gaz résiduels et diffusion/rétention d'O).

#### Adsorption de gaz résiduels :

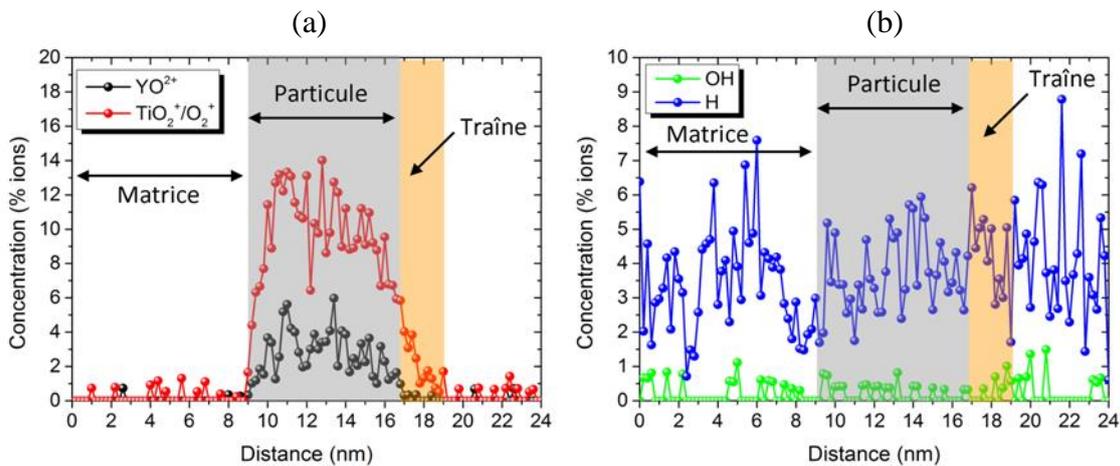
Lorsque le champ électrique à la surface de l'échantillon est faible, des atomes du vide résiduel peuvent être adsorbés puis évaporés, seuls ou sous la forme d'ions moléculaires. Ils ont alors la possibilité d'être détectés avec les ions issus de l'échantillon. Nous avons mis ce phénomène en évidence, lors d'analyses avec une fraction d'impulsion équivalente de 85% (rappelons que plus la fraction équivalente est élevée, moins le champ électrique est intense). Dans ce cas, les atomes de fer de la matrice peuvent s'évaporer sous forme d'ions moléculaires de  $\text{FeH}_2\text{O}^{2+}$  (on note cela l'évaporation assistée du fer à bas champ, avec une molécule d'eau). Dans notre cas, où une particule à bas champ d'évaporation émerge à la surface de l'échantillon, il peut y avoir adsorption et évaporation d'atomes du gaz résiduel, seuls ou sous forme d'ions moléculaires associés aux atomes de la particule (Figure 3.40.a). Lorsque la particule est intégralement évaporée, le champ électrique dans l'empreinte de la particule demeure plus faible que celui de l'environnement proche (matrice environnante, Figure 3.40.b). L'évaporation des atomes de la matrice environnante conduit *in fine* à la forme

d'équilibre de l'échantillon (Figure 3.40.c). Le temps qu'il faut (ou bien physiquement le nombre de plan à évaporer) pour que cette nouvelle forme d'équilibre soit atteinte, peut générer de l'absorption et de l'évaporation de gaz résiduels. Ceci engendre alors une traîne riche en oxygène. Toutefois, ce mécanisme devrait également provoquer la présence d'hydrogène, et d'ions moléculaires constitués d'hydrogène et d'oxygène ( $\text{OH}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ).



**Figure 3.40** : Schéma de la séquence d'évaporation des atomes d'une particule à bas champ et son interaction avec les atomes de gaz résiduels de la chambre d'analyse: (a) pendant son évaporation et (b) à la fin de celle-ci (c) jusqu'à l'homogénéisation de la pointe.

Afin de valider (ou non) ce mécanisme, nous avons réalisé des profils de concentration à travers plusieurs particules (20 particules), suivant la direction Z, en ayant une attention toute particulière aux ions de nature  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}_3^+$ ,  $\text{OH}^+$  et  $\text{H}_2\text{O}^+$ . La figure 3.41 montre un profil caractéristique de ceux observés. L'espèce notée H sur la figure comprend les ions  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2^+$  et  $\text{H}_3^+$  et l'espèce notée OH, les ions  $\text{H}_2\text{O}^+$  et  $\text{OH}^+$ . Les profils de concentrations liés aux ions  $\text{YO}^{2+}$  et  $\text{TiO}^{2+}/\text{O}_2^+$  sont également représentés sur la figure (a) afin de repérer la zone où se trouve la traîne enrichie en oxygène.



**Figure 3.41**: Profil de concentration en ions (a)  $\text{YO}^{2+}$ ,  $\text{TiO}^{2+}/\text{O}_2^+$  et (b) en H (représentant  $\text{H}^+ + \text{H}_2^+ + \text{H}_3^+$ ) et OH (représentant  $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{OH}^+$ ) à travers une particule de 7 nm suivant la direction Z.

Les profils montrent que les concentrations en ions « OH » et « H » sont constantes dans la matrice, dans la particule ainsi que dans la traîne. Ceci est quantifié par les valeurs

moyennes mesurées et reportées dans le tableau 3.5. Tous les profils réalisés sur les 20 particules aboutissent à cette même observation. La traîne n'est donc pas constituée d'ions (ou molécules) liés à l'adsorption / évaporation d'atomes ou molécules du gaz résiduel. La présence de l'oxygène dans cette traîne est donc liée à l'oxygène intrinsèque de la particule.

**Tableau 3.5 :** Concentrations moyennes en ions OH et H au sein de la matrice, au sein d'une particule et au sein de la traîne issus des profils de concentration de la figure 3.41.

Concentration (%ions)	Matrice	Particule	Traîne
OH ( $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{OH}^+$ )	$0,22 \pm 0,09$	$0,19 \pm 0,09$	$0,28 \pm 0,11$
H ( $\text{H}^+ + \text{H}_2^+ + \text{H}_3^+$ )	$3,64 \pm 0,38$	$3,74 \pm 0,39$	$4,08 \pm 0,40$

Diffusion de l'O de la particule au sein de la matrice:

La traîne d'oxygène observée « en arrière » des particules pourrait donc s'expliquer par la diffusion de cet élément au sein de la matrice métallique. Cette traîne est observée ou bien en mode électrique (sans élévation de température de l'échantillon) ou en mode laser (avec élévation de la température). Il est donc peu probable qu'il s'agisse d'un phénomène diffusionnel, celui-ci devant opérer à une température de 40K (température de l'échantillon en mode électrique). Par ailleurs, ce phénomène de diffusion ne peut pas être accéléré par le champ électrique, puisque celui-ci ne pénètre pas dans la matrice (Figure 3.32).

La diffusion de l'O au sein de la matrice et l'absorption de gaz résiduels ne permettant pas d'expliquer l'origine de la traîne, il reste à envisager le phénomène de rétention préférentielle. Ce phénomène intervient lorsque les pulses (électrique ou laser) ne sont pas d'amplitudes suffisantes pour évaporer une espèce chimique dite à « haut champ d'évaporation ». Ces atomes se retrouvent alors isolés en surface de l'échantillon, en retard sur la séquence d'évaporation et donc « repoussés » de un à plusieurs plans atomiques dans la reconstruction tridimensionnelle.

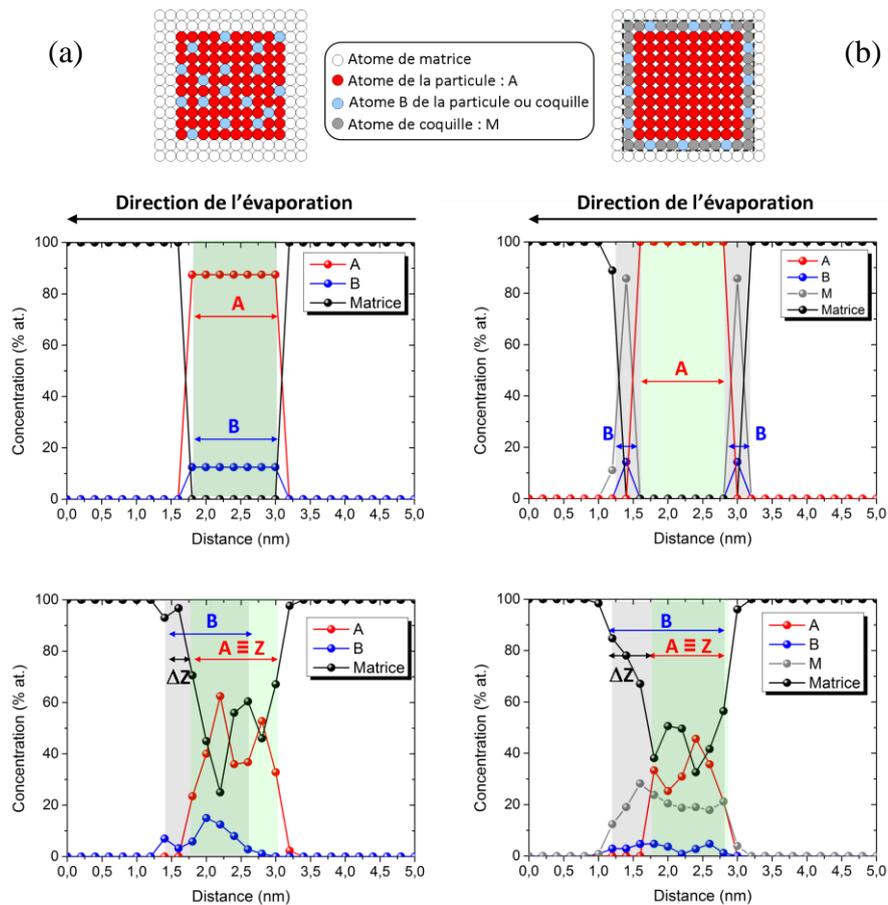
Rétention préférentielle de l'O :

Pour étudier cette hypothèse, nous avons comparé deux simulations:

- (i) une particule isolante à bas champ ( $\epsilon_A = 0,5$ ,  $C_d = 5$ , voir partie 3.3.2) contenant 10 %at. d'atomes B à haut champ ( $\epsilon_B \geq 1$ ,  $C_d = 5$ ) (Figure 3.42.a)
- (ii) une particule isolante à bas champ pure en A ( $\epsilon_A = 0,5$ ,  $C_d = 5$  voir partie 3.3.2) entourée d'une coquille (d'épaisseur monoatomique) pure en atomes à haut champ d'évaporation. Cette coquille est constituée de 10% at. d'atomes B ( $\epsilon_B \geq 1$ ,  $C_d = 5$ ) et le complément en atomes M ( $\epsilon_M = \epsilon_B$ ,  $C_d = 5$ ).

La concentration en élément à haut champ d'évaporation, 10 %at., correspond à la concentration en O que l'on mesure expérimentalement dans la traîne (*i.e.*  $9,0 \pm 1,2$  %at., voir tableau 2.14). Nous considérons ici que les atomes d'O présent dans la traîne sont ces atomes à haut champ d'évaporation. Ce point sera discuté par la suite.

Les figures suivantes représentent schématiquement les deux scénarios envisagés, le profil de concentration initial associé et celui obtenu après simulation de l'évaporation, pour une particule de taille réduite 7% ( $\epsilon_B = 1,3$ ,  $C_d = 5$ ).



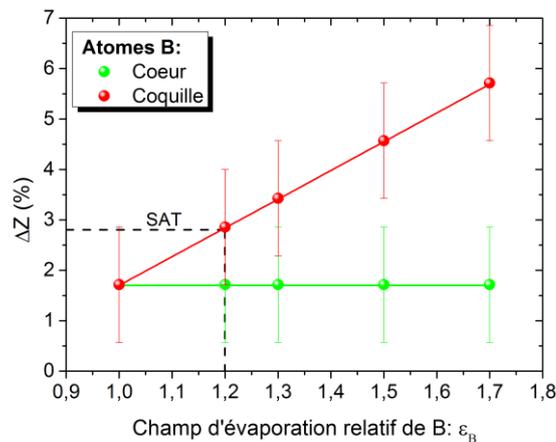
**Figure 3.42** : Représentation schématique des particules simulées avec la présence d'une espèce à haut champ d'évaporation. Les profils de concentration associés avant et après simulations de l'évaporation sont donnés : (a) Particule à bas champ contenant des atomes à haut champ et (b) particule à bas champ entouré d'une coquille contenant des atomes à haut champ (B). La particule simulée a une taille réduite de 7% et  $\epsilon_B = 1,3 = \epsilon_M$

Quelle que soit la configuration initialement simulée (Figure 3.42.a et figure 3.42.b), les profils de concentration montrent des biais de composition chimique liés à l'espèce A après évaporation. Cette variation de composition chimique sera abordée en détails dans le prochain chapitre, nous nous focaliserons ici uniquement sur la distribution spatiale des atomes à haut champ (*i.e.* B et M selon le cas).

Quel que soit le scénario envisagé, la particule présente après reconstruction, une traîne enrichie en B, notée  $\Delta Z$  sur les figure 3.42. Dans le cas de la particule isolante contenant 10 %at. d'atomes à haut champ B, on observe après évaporation, un décalage des nuages atomiques de A et de B dans le sens de l'évaporation (Figure 3.42.a), comme cela a déjà été observé pour des particules métalliques [125]. La particule entourée d'une coquille d'éléments à haut champ, présente uniquement un décalage du nuage atomique de B et de M, après évaporation de la particule.

Ce dernier cas de figure (Figure 3.42.b) semble correspondre aux effets observés expérimentalement. Afin de s'en assurer, nous avons mesuré la longueur de la traîne ( $\Delta Z$ ) pour différents champ d'évaporation  $\varepsilon_B$  (entre 1 et 1,7) pour les deux scénarios envisagés, puis comparé aux mesures expérimentales, pour une taille de particule donnée (7%). Ces mesures sont reportées sur la figure 3.43.

Cette figure représente la longueur réduite  $\Delta Z$  (% du rayon de l'échantillon) mesurée à partir des profils de concentration (Figure 3.42) en fonction du champ d'évaporation relatif des atomes de B ( $\varepsilon_B$ ), selon que les atomes à haut champ B sont situés au cœur de la particule ou bien dans la coquille.

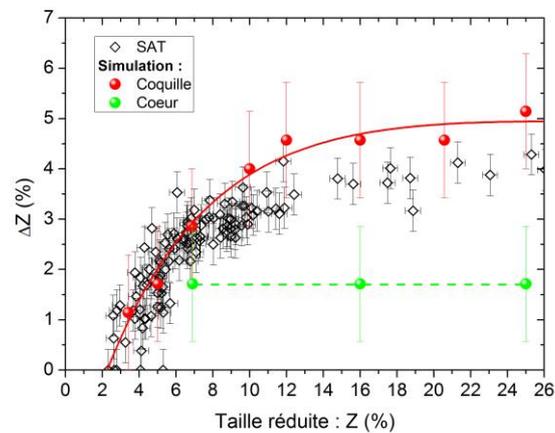


**Figure 3.43:**  $\Delta Z$  (%) en fonction du champ d'évaporation des atomes de B ( $\varepsilon_B$ ) selon que ceux-ci sont situés au cœur de la particule (Figure 3.42.a) ou bien dans une coquille (Figure 3.42.b).

A particule de taille constante (7%), la longueur de la traîne ( $\Delta Z$ ) augmente en fonction du champ d'évaporation des atomes de B, lorsque ceux-ci sont situés au sein d'une coquille entourant la particule (de  $1,7 \pm 1,2\%$  pour  $\varepsilon_B = 1$  à  $5,7 \pm 1,2\%$  pour  $\varepsilon_B = 1,7$ ). La longueur de traîne est constante ( $1,7 \pm 1,2\%$ ) lorsque les atomes à haut champ B sont situés initialement au cœur de la particule.

Expérimentalement, on mesure une longueur de traîne  $\Delta Z$  de 2,8 % pour des particules dont la taille est de 7% du rayon de l'échantillon. On retrouve un bon accord entre résultats expérimentaux et simulation lorsque les atomes B sont situés au sein d'une coquille avec un champ d'évaporation relatif de 1,2 (Figure 3.43).  $\Delta Z$  est alors de  $2,9 \pm 1,2$  %. Toutefois, compte tenu des incertitudes de mesures, cela peut être également le cas lorsque les atomes à haut champ se situent au cœur de la particule avec  $\Delta Z = 1,7 \pm 1,2$  %.

Nous avons donc étudié si ces scénarios sont applicables à toutes les tailles de particules rencontrées. Nous avons donc mesuré la longueur  $\Delta Z$  de la traîne pour des particules dont la taille réduite varie de 3 à 25 %. Les mesures issues de ces simulations sont comparées aux valeurs expérimentales et reportées sur la figure 3.44.



**Figure 3.44** : Longueur de la traîne  $\Delta Z$  (%) en fonction de la taille réduite des particules (%) selon que les atomes à haut champ B ( $\epsilon_B = 1,2$ ) sont situés au cœur de la particule (Figure 3.42.a) ou bien dans une coquille (Figure 3.42.b). Ces résultats de simulation sont comparés aux résultats expérimentaux.

La longueur de la traîne  $\Delta Z$  est constante en fonction de la taille des particules, lorsque les atomes à haut champ se situent au cœur des particules ( $\Delta Z$  est de  $1,7 \pm 1,2$  %). Lorsque les atomes à haut champ se trouvent dans une coquille, on observe que la longueur de cette traîne augmente de  $1,2 \pm 1,2$  % pour  $Z$  égal à 3,4% à  $4,6 \pm 1,2$  % pour  $Z$  égal à 12%, jusqu'à saturer pour des particules de taille supérieure à 12% ( $\Delta Z$  moyen est de  $4,7 \pm 1,2$  % dans ce cas). La simulation d'une coquille constituée d'éléments à haut champ d'évaporation permet de reproduire quantitativement l'évolution observée expérimentalement et cela pour toute la distribution de taille de particules (Figure 3.44).

Cette correspondance entre simulation et expérience, nous permet de donner une explication à la présence de cette traîne. Ceci étant établi, la traîne ne doit donc pas être prise

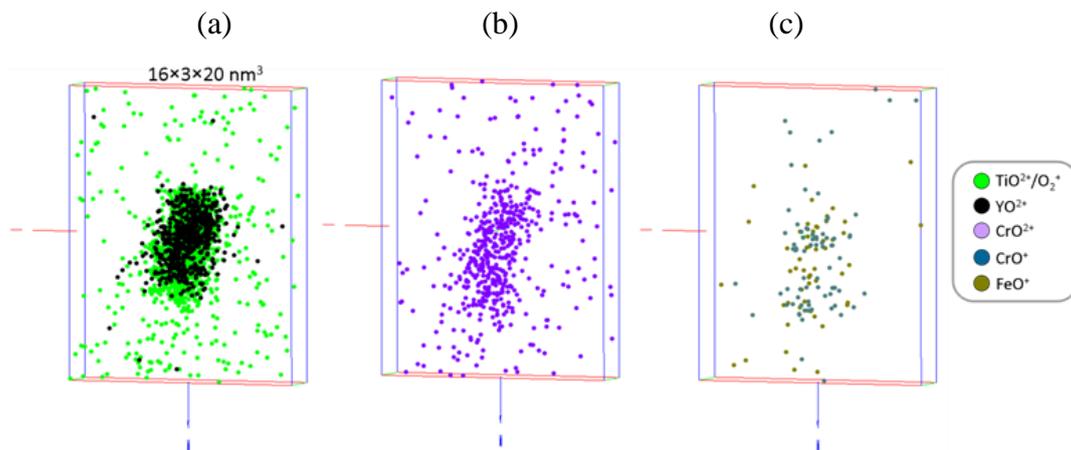
en compte lors des mesures de la taille des particules. La dimension Z jusqu'alors établie correspond donc à la taille réelle des particules.

Discussion :

La structure envisagée en simulation, ainsi que les résultats obtenus, soulèvent des interrogations qu'il convient d'aborder.

Le premier point que nous devons aborder est l'origine de la coquille constituée d'une espèce à haut champ d'évaporation (ici de l'oxygène), que nous avons introduite dans les simulations pour reproduire la traîne.

La figure 3.45.a permet de visualiser une particule enrichie en Y, Ti et O. La figure 3.45.b et la figure 3.45.c montrent la présence au cœur de cette particule d'ions moléculaires  $\text{CrO}^{2+}$  (majoritairement),  $\text{CrO}^+$  et  $\text{FeO}^+$ .

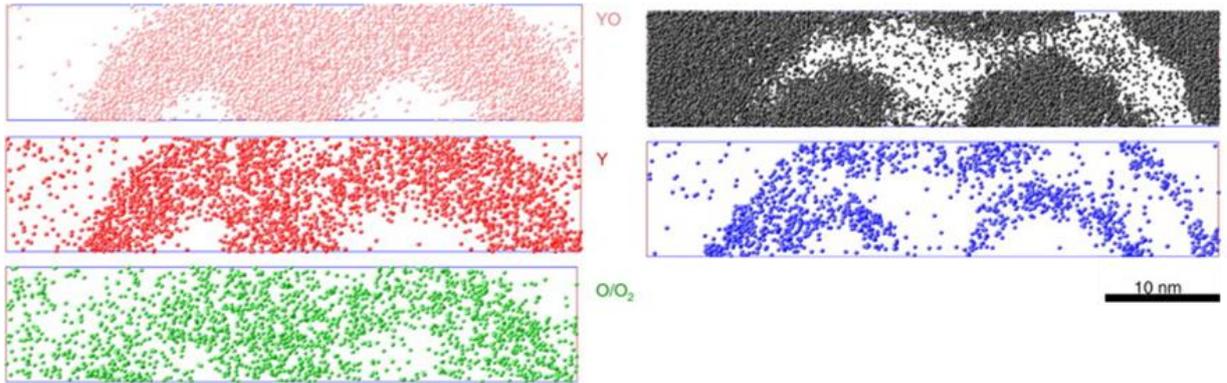


**Figure 3.45 :** Distribution spatiale des ions (a)  $\text{TiO}^{2+}/\text{O}_2^+$  et  $\text{YO}^{2+}$ , (b)  $\text{CrO}^{2+}$  et (c)  $\text{CrO}^+$  et  $\text{FeO}^+$

Selon l'hypothèse où la particule est pure en Y, Ti et O (nous le verrons dans le chapitre suivant), ces ions moléculaires ne peuvent provenir que de l'interface entre la particule et la matrice. En effet, la quantité d'oxygène dans la matrice étant en très faible teneur ( $0,12 \pm 0,01$  %at.), celui-ci ne peut pas provenir de la matrice environnante. La concentration en ions moléculaires de type CrO et FeO (i.e.  $\text{FeO}^{2+} + \text{CrO}^{2+} + \text{CrO}^+$ ), détectés dans la matrice, est de 0,017 % contre 0,87 % ions (en moyenne) dans les particules. Ceci suggère donc que les ions moléculaires métal-oxygène sont formés à l'interface particule (Y-Ti-O) - matrice (Fe-Cr) lors de l'évaporation sous champ de l'échantillon.

Cette hypothèse est confortée par des analyses de SAT réalisées sur un acier ODS dit "modèle" ( $\text{Fe-38Y}_2\text{O}_3$  %at.) et couplées à de la spectrométrie Mössbauer [148]. Dans ces

analyses (SAT), il est observé des ions moléculaires de type FeO localisés uniquement aux interfaces des phases en présence (Figure 3.46) tandis qu'aucun oxyde de Fe n'est détecté par spectrométrie Mössbauer. Il s'agit ici encore d'un phénomène lié à l'évaporation sous champ d'espèces métal-oxygène qui se font face aux interfaces interphases.



**Figure 3.46** : Analyse en SAT d'un acier ODS "modèle" (Fe-38Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> %at.) : Distribution spatiale des ions YO, Y, O/O<sub>2</sub>, Fe et Fe<sub>2</sub>O mettant en évidence deux phases : Riche en Fe et en YO [148].

Ainsi, les « atomes » à haut champ qui constituent la coquille du modèle précédent peuvent être assimilés aux ions moléculaires issus de l'interaction entre les atomes d'oxygène de la particule et les atomes de fer et de chrome de la matrice environnante. L'évaporation de ces atomes, situés à l'interface, s'effectuerait sous forme d'ions moléculaires, dont on fera l'hypothèse, que le champ d'évaporation est augmenté d'un facteur 1,2 par rapport aux espèces de la matrice environnante.

En admettant cela, on confirme, d'une part, que la traîne enrichie en oxygène ne doit pas être prise en compte dans la dimension des particules, et d'autre part, que les atomes d'oxygène constitutifs de la traîne doivent être ré-introduit dans la composition chimique des particules. Il faudra tout de même confirmer que les particules ne contiennent pas ni de Fe (comme supposé par C. Williams *et al.* [7]) ni de Cr, fait que nous montrerons au cours du prochain chapitre.

### 3.4 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié l'acier ODS MKCR par MET. Cette analyse a permis de mettre en évidence la présence de particules nanométriques. La distribution de ces particules n'est pas homogène au sein des grains. De plus, la densité

numérique des particules est dépendante de la taille des grains. Les gros grains ( $> 0,6\mu\text{m}$ ) présentent une très faible densité numérique de particules.

Une étude à plus haute résolution a montré que les particules sont de forme cubique. Leur taille moyenne est constante, quelle que soit la taille des grains, et égale à 3,3 nm. Ces particules présentent une structure cristalline proche de celle de la structure pyrochlore de stœchiométrie  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

Nous avons également pu montrer que le couplage de techniques (MET+SAT) permet de caractériser toute la distribution de taille des particules de cet acier ODS. De ces deux techniques, la SAT est la plus adaptée à l'étude des particules de moins de 2 nm, tandis que la MET l'est pour des particules de plus de 3 nm.

Les particules initialement cubiques sont déformées et observées sous la forme de parallélépipèdes en SAT. Le facteur de forme, introduit pour caractériser la morphologie des particules observées en SAT, est dépendant de la taille de celles-ci. Cette variation s'accompagne d'une surdensité atomique, imputée à des artefacts de SAT.

La compréhension des artefacts de SAT que nous avons jusqu'alors, héritée de l'étude de systèmes à particules métalliques dans une matrice métallique, ne nous permet pas d'expliquer les résultats observés, en raison principalement de la nature isolante des particules des aciers ODS.

Nous avons montré que quelle que soit la nature de la particule (isolante ou métallique), le contraste en FIM est uniquement lié à son champ d'évaporation. L'observation des particules d'oxydes par FIM confirme qu'elles sont bien à bas champ d'évaporation.

La simulation de l'évaporation par effet de champ a montré que ces résultats expérimentaux peuvent s'expliquer par le croisement des trajectoires ioniques lors de l'évaporation de particules diélectriques ( $C_d = 5$ ) à bas champ d'évaporation ( $\epsilon = 0,5$ ).

Les simulations numériques de l'évaporation par effet de champ ont permis de montrer que la rétention préférentielle d'une espèce (l'oxygène) et la formation d'ions moléculaires (à base d'oxygène) autour de la particule (soit une couche atomique de haut champ ( $\epsilon = 1,2$ )) permet de reproduire l'effet d'une traîne en oxygène. Celle-ci ne doit donc pas être prise en compte dans les mesures de tailles des particules et les atomes d'oxygène associés doivent être intégrés dans les mesures de compositions chimiques, sujet du prochain chapitre.

# CHAPITRE 4 : Optimisation des mesures de compositions chimiques des différentes phases d'un acier ODS mesurées par sonde atomique tomographique

Dans ce chapitre, les biais dans les mesures de compositions chimiques sont mis en évidence et une correction est proposée. Les compositions corrigées sont confrontées à des analyses complémentaires, expérimentales et numériques.

## 4.1 Composition chimique mesurée par SAT

Dans cette partie, les mesures brutes des compositions chimiques des différentes phases de l'acier ODS MKCR sont étudiées. On entend par « brute », les compositions issues d'une analyse par SAT, corrigées uniquement en tenant compte du bruit de fond et des recouvrements isotopiques (paragraphe 2.3.3.2).

### 4.1.1 Composition « brute » de la matrice d'un acier ODS

Les compositions chimiques globales (*i.e.* incluant la matrice et les particules) et celles de la matrice, mesurées dans l'acier MKCR, sont reportées dans le tableau 4.1.

**Tableau 4.1:** Compositions chimiques moyennes (%at.) globale et de la matrice de l'acier ODS MKCR. Le Fe est en complément. L'incertitude est donnée par  $\max\{0,01; 2\sigma\}$  avec  $\sigma$  l'incertitude d'échantillonnage.

Elément	Nominale	Globale	Matrice
<b>Cr</b>	19.20	<b>19,73 ± 0,03</b>	<b>19,67 ± 0,04</b>
<b>Y</b>	0.15	<b>0,11 ± 0,01</b>	<b>0,02 ± 0,01</b>
<b>Ti</b>	0.35	<b>0,19 ± 0,01</b>	<b>0,03 ± 0,01</b>
<b>O</b>	0.22	<b>0,34 ± 0,02</b>	<b>0,12 ± 0,01</b>
<b>W</b>	0.30	<b>0,16 ± 0,01</b>	<b>0,15 ± 0,01</b>
<b>Si</b>	0.59	<b>0,96 ± 0,04</b>	<b>0,92 ± 0,01</b>
<b>Mn</b>	0.30	<b>0,35 ± 0,02</b>	<b>0,35 ± 0,01</b>
<b>Ni</b>	0.19	<b>0,15 ± 0,01</b>	<b>0,14 ± 0,01</b>

Ces mesures ont été effectuées à partir de quatre volumes différents afin de s'assurer de leur représentativité et de leur reproductibilité. Elles ont été obtenues à partir de deux SAT différentes : LAWATAP (2 volumes) et FLEXTAP (2 volumes) dans les conditions optimales

d'analyses. Les valeurs reportées dans le tableau 4.1 correspondent aux valeurs moyennes obtenues à partir de ces quatre volumes. Afin de réaliser cette moyenne, nous nous sommes assuré au préalable que les résultats issus des deux sondes atomiques étaient similaires.

Des traces de P, Al, Cu, V, N et C (*i.e.* < 0,01 %at.) sont également détectées. Les mesures reportées dans le tableau 4.1 montrent un bon accord entre la composition globale mesurée et la composition nominale de l'acier pour le Cr, le Mn, l'Y et le Ni. Les teneurs en Ti et en W mesurées sont plus faibles que celles attendues et inversement pour le Si et l'O. En ce qui concerne le Ti, l'écart entre la composition globale mesurée et la composition nominale peut s'expliquer par la présence de gros oxydes de titane de stœchiométrie TiO<sub>2</sub>. De tels oxydes n'ont pas été interceptés lors des analyses de sonde atomique. En revanche, les analyses par microsonde électronique réalisées par Couvrat *et al.* [30] ont montré la présence de ces particules au sein de l'acier ODS MKCR. Ces particules sont sphériques. Leur diamètre ( $D$ ) est compris entre 0,8 et 2,5  $\mu\text{m}$  et leur densité numérique ( $N_v^{TiO_2}$ ) est estimée à  $10^{15} \text{ m}^{-3}$ . La fraction volumique d'oxydes TiO<sub>2</sub> peut être calculée à partir de leur taille et de leur densité numérique, ou en faisant bilan de matière prenant en compte les concentrations en Ti nominale ( $X_{Ti}^N = 0,35\%$ ), des oxydes TiO<sub>2</sub> ( $X_{Ti}^{TiO_2} = 33\%$ ), et globale mesurée en sonde ( $X_{Ti}^G$ ) qui correspond à l'ensemble du Ti situé hors des oxydes TiO<sub>2</sub> (expression 4.1). Notons que l'expression 4.1 suppose que les volumes atomiques sont les mêmes dans les oxydes et dans la matrice ferritique.

$$f_v = \frac{4}{3}\pi \times \left(\frac{D}{2}\right)^3 \times N_v^{TiO_2} = \frac{X_{Ti}^N - X_{Ti}^G}{X_{Ti}^{TiO_2} - X_{Ti}^G} \quad (4.1)$$

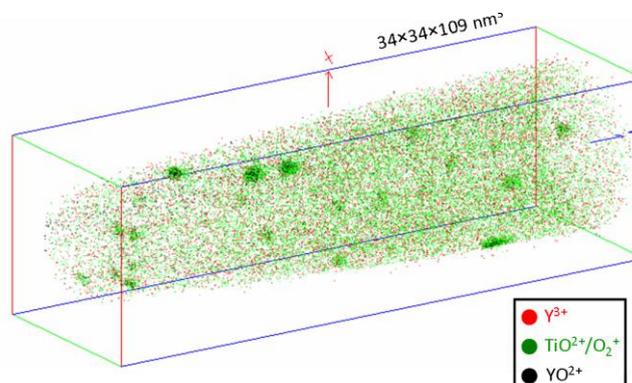
$X_{Ti}^N$  et  $X_{Ti}^{TiO_2}$  étant connues, les données de Couvrat *et al.* [30] permettent d'estimer  $X_{Ti}^G$  et de comparer cette valeur aux données de sonde atomique (expression 4.2). Le calcul donne  $X_{Ti}^G$  compris entre 0,08 et 0,34%at. selon que la taille des oxydes est de 0,8 ou 2,5 $\mu\text{m}$ . On retrouve la valeur mesurée en sonde atomique ( $X^G = 0,19\%$ ) pour une taille moyenne des oxydes de titane égale à 2,1 $\mu\text{m}$ . Ainsi, les gros oxydes de titane observés par Couvrat *et al.* [30] peuvent expliquer l'écart entre les mesures de sonde atomique et la composition nominale de l'acier.

La composition globale mesurée par sonde indique également un excès d'oxygène par rapport à la composition nominale. Des analyses ont été réalisées par Brocq *et al.* sur un autre acier ODS [3] afin de s'assurer que l'excès d'O (également observé dans ce cas) n'était pas un artefact de SAT. Ces analyses ont montré que l'excès d'O n'était pas dû à la SAT mais provenait probablement d'une contamination durant le processus d'élaboration. Par

extrapolation, une contamination de l'acier MKCR durant l'élaboration est donc envisageable. Cependant, Couvrat *et al.* [30] ont réalisé des mesures de composition chimique par microsonde électronique, sur la poudre brute de broyage de l'acier ODS MKCR. La concentration en O mesurée par microsonde (0,26%at.) est équivalente à la concentration nominale en O (0,22%at.). Il n'y a donc pas de contamination en O durant le broyage. La contamination a éventuellement lieu durant les traitements thermomécaniques ultérieurs (gainage et/ou filage). Si l'on tient compte des particules de  $\text{TiO}_2$  ( $X_{\text{O}}^{\text{TiO}_2} = 66\% \text{at.}$ ) précédemment évoquées (densité numérique de l'ordre de  $10^{15} \text{ m}^{-3}$  et taille de  $2,1 \mu\text{m}$  pour expliquer la concentration en Ti mesurée) et de la concentration globale en oxygène mesurée par SAT (0,34%), la concentration nominale en oxygène est estimée à 0,66% au lieu des 0,22% attendus. Ainsi la majorité de l'oxygène du matériau proviendrait de la contamination lors de l'élaboration.

Lors de nos analyses tests pour déterminer les conditions optimales d'analyses, nous n'avons pas observé de variation de composition chimique en Si, contrairement au W (paragraphe 2.3.2). Cette observation suggère alors que le déficit en W mesuré (Tableau 4.1) serait intrinsèque à l'analyse par SAT, tandis que l'excès en Si, serait quant à lui bien présent dans le matériau.

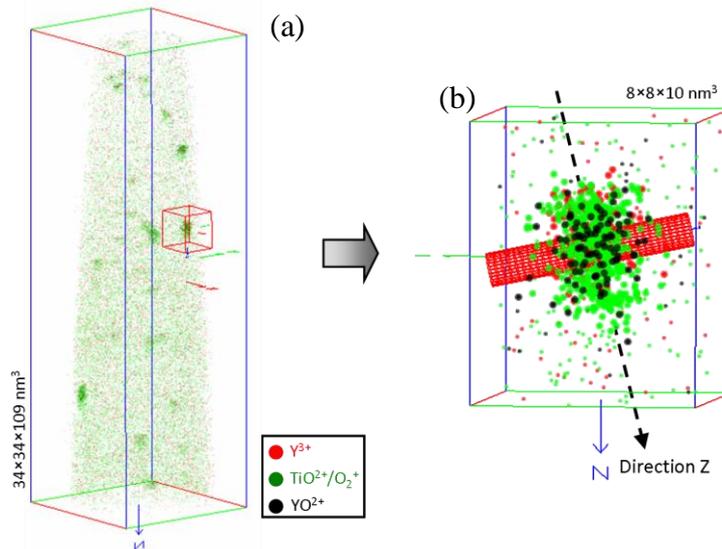
La comparaison entre les compositions chimiques globales et de la matrice montre uniquement des variations de concentration significatives pour l'Y (0,02/0,11%at.), le Ti (0,03/0,19%at.) et l'O (0,12/0,34%at.). Les concentrations des autres éléments (Cr, W, Si, Mn et Ni) sont constantes, aux incertitudes de mesures près. Les différences de concentration en Y, Ti et O entre composition globale et de matrice sont dues à la présence des particules enrichies en Y, Ti et O, comme le montre la figure 4.1 représentant la distribution des ions associées à l'évaporation de ces atomes ( $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{YO}^{2+}$  et  $\text{TiO}^{2+}/\text{O}_2^+$  majoritairement) dans un volume de matière analysée par SAT.



**Figure 4.1:** Distribution spatiale des ions  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{YO}^{2+}$  et  $\text{TiO}^{2+}/\text{O}_2^+$  obtenue par analyse en SAT dans l'acier ODS MKCR.

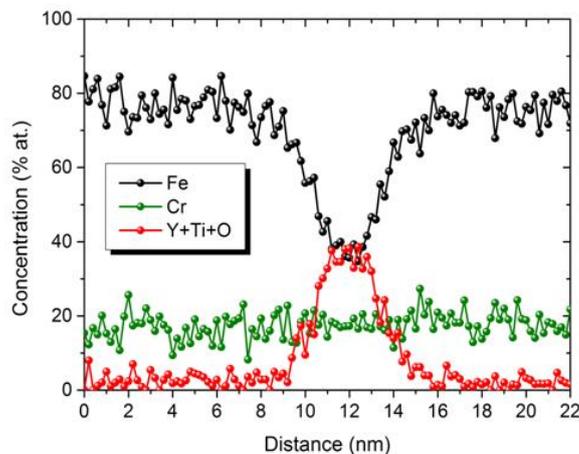
### 4.1.2 Mesures « brutes » de la composition chimique des nano-particules

La figure 4.2.a représente la distribution spatiale des ions  $Y^{3+}$ ,  $YO^{2+}$  et  $TiO^{2+}/O_2^+$  au sein d'un volume de matière de l'acier ODS MKCR analysé par SAT, montrant des particules enrichies en Y, Ti et O. Une fois l'identification de ces particules réalisée, il est possible d'analyser individuellement chacune d'entre elles. Dans un premier temps, un profil de concentration est tracé à travers la particule suivant sa direction Y (Figure 4.2.b).



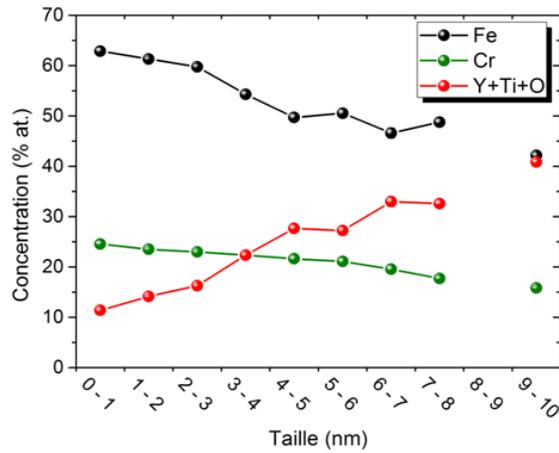
**Figure 4.2:** (a) Distribution spatiale des ions  $Y^{3+}$ ,  $YO^{2+}$  et  $TiO^{2+}/O_2^+$  obtenue par analyse en SAT dans l'acier ODS MKCR et (b) Volume contenant la particule à étudier.

La figure 4.3 montre un profil de concentration à travers une particule de 6nm suivant la direction Y, c'est-à-dire dans le plan normal à la direction Z de la particule (profil réalisé à partir d'un cylindre, comme représenté sur la figure 4.2.b).



**Figure 4.3:** Profil de concentration (% at.) en Fe, Cr et Y+Ti+O à travers une particule suivant sa dimension Y.

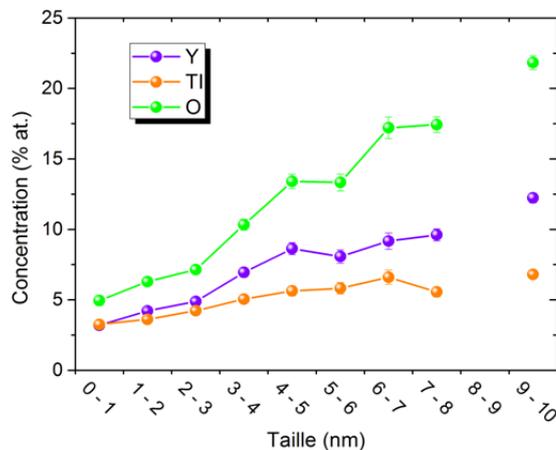
La figure 4.4 représente les concentrations (%at.) en Fe, Cr et Y+Ti+O mesurées en fonction de la taille de ces particules.



**Figure 4.4:** Concentration (%at.) en Fe, Cr et Y+Ti+O des particules en fonction de leurs tailles (nm).

Cette figure montre que les concentrations mesurées évoluent avec la taille des particules: les concentrations en Fe et Cr diminuent (de 90%at. pour les plus petites à 60%at. pour les plus grandes) et celles de Y+Ti+O augmentent avec la taille des particules. Une faible teneur en Si ( $1,1 \pm 0,1\%$ at.) est également mesurée. Celle-ci est constante quelle que soit la taille des particules. Cette teneur en Si est proche de celle de la matrice ( $0,92 \pm 0,01\%$ at.). On observe également la présence d'une faible teneur de Mn, Ni et W. La concentration en ces éléments est inférieure à 0,3%at. Ces valeurs sont également proches de celles mesurées dans la matrice (Tableau 4.1).

La figure 4.5 représente les concentrations en Y, Ti et O mesurées en fonction de la taille des particules. Cette figure montre que les concentrations en Y, Ti et O augmentent avec la taille des particules : respectivement de 3,2 à 12,2%at. pour l'Y, 3,2 à 7,1%at. pour le Ti et de 4,9 à 21,8%at. pour l'O. L'augmentation de la teneur en Ti semble être moins marquée.



**Figure 4.5:** Concentration (%at.) en Y, Ti et O des particules en fonction de leurs tailles (nm).

Du fait de la dépendance de la composition chimique mesurée à la taille des particules, leur composition moyenne est définie à partir de la distribution de taille des particules, selon l'expression suivante :

$$\langle C_j \rangle = \frac{\sum_i f_i C_j(i)}{\sum_i f_i} \quad (4.2)$$

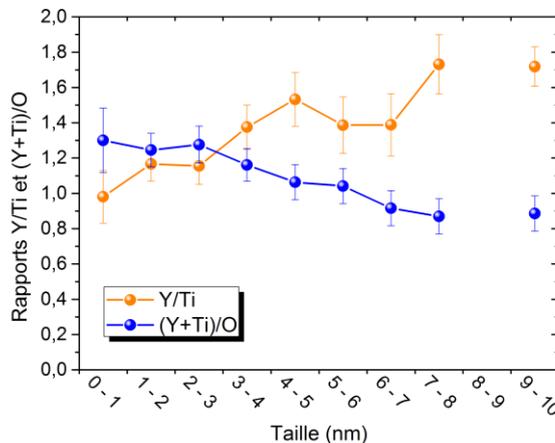
où  $\langle C_j \rangle$  est la concentration moyenne en élément  $j$ ,  $f_i$  et  $C_j(i)$  sont respectivement la proportion de particules de classe de taille  $i$  et la concentration en élément  $j$  pour la classe de taille considérée. Cette valeur moyenne accorde un poids plus important aux particules les plus nombreuses, plutôt qu'aux particules les plus grosses.

Les valeurs moyennes ainsi calculées sont reportées dans le tableau 4.2. Les concentrations moyennes montrent une forte teneur en Fe et Cr au cœur des particules, comme il a pu être observé dans d'autres études [74,75,77,79,80,149].

**Tableau 4.2:** Concentration moyenne (%at.) en Cr, Y, Ti, O et Si au sein de particules. Le Fe est le complément.

Element	Cr	Y	Ti	O	Si
Concentration (%at.)	23,3 ± 0,5	4,7 ± 0,3	3,9 ± 0,2	7,1 ± 0,3	1,1 ± 0,1

La figure 4.6 représente les rapports Y/Ti et (Y+Ti)/O en fonction de la taille des particules. Comme nous l'avons dit précédemment, la teneur en Ti augmente moins que les teneurs en Y et en O avec la taille des particules. Ainsi les rapports Y/Ti et (Y+Ti)/O ne sont pas constants. Le rapport (Y+Ti)/O décroît légèrement en fonction de la taille des particules (de 1,3 ± 0,2 pour les plus petites à 0,9 ± 0,1 pour les plus grandes) alors que le rapport Y/Ti augmente (de 1,0 ± 0,2 pour les plus petites à 1,7 ± 0,1 pour les plus grandes).



**Figure 4.6:** Rapports Y/Ti et (Y+Ti)/O des particules en fonction de leurs taille (nm)

La stœchiométrie semble donc évoluer en fonction de la taille des particules (d'YTiO<sub>2</sub> à Y<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>). Ces stœchiométries sont différentes de celles qui ont été observées par SAT dans la littérature [74,75,77,79,80,149]. Il semble toutefois que pour des particules de grandes tailles (> 7nm) la stœchiométrie estimée à partir des rapports Y/Ti et (Y+Ti)/O : Y<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>, est similaire à celle envisagée par Claisse *et al.* [150] par calcul ab-initio.

### Discussion :

Les résultats des mesures de composition chimique « brutes » des particules dépendent de la taille de ces dernières, qu'il s'agisse de la teneur en Fe, en Cr ou bien de celle en Y, Ti et O (Figure 4.4 et figure 4.5). La notion de concentrations moyennes doit donc être considérée avec précaution dans ce cas. Miller *et al.* [149] se sont penchés sur cette question. Ils ont réalisé des analyses en SAT sur l'acier ODS 12YWT. La composition moyenne en Y, Ti et O des particules observées (taille moyenne de  $4,0 \pm 0,8$  nm) est calculée selon deux méthodes différentes : (i) moyenne de la composition de toutes les particules et (ii) composition calculée sur tous les atomes contenus dans les particules. Ils observent des variations de concentrations suivant la méthode utilisée : Y (de  $9,22 \pm 7,8$  selon (i) à  $4,31 \pm 0,44$  %at. selon (ii)), Ti (de  $19,9 \pm 8,7$  à  $12,6 \pm 0,72$  %at.) et O (de  $23,6 \pm 10,6$  à  $14,1 \pm 0,75$  %at.). Selon les auteurs, cette variation s'explique par l'évolution de la composition des particules en fonction de leur taille, puisque la première méthode donne un poids plus important aux particules les plus nombreuses, ici les petites, alors que la seconde méthode donne un poids plus important aux particules contenant le plus d'atomes (les plus grosses donc). Ainsi, l'évolution de la composition chimique des particules avec leur taille et le fait que la composition moyenne peut être calculée de plusieurs façons, pourrait être à l'origine de certaines incohérences relevées dans la littérature.

Afin de s'affranchir des biais dus à la façon de calculer la moyenne, et afin de ne pas masquer l'information concernant la corrélation entre taille et composition chimique des particules, nous donnerons systématiquement les compositions chimiques des particules en fonction de leurs tailles. A cela nous ajouterons les valeurs moyennes calculées avec l'expression 4.2, afin de pouvoir comparer avec les données de la littérature.

La composition chimique des particules comprend une teneur importante en Fe et en Cr. Williams *et al.* [7] ont suggéré que tous les atomes de Fe mesurés par SAT dans les petites particules de l'acier ODS Eurofer 97 étaient introduits artificiellement par des aberrations de trajectoires, puisque que les particules de « grandes » tailles (>10 nm) observées par ces auteurs n'en contiennent pas. Les compositions chimiques mesurées par Williams sont

corrigées en éliminant des particules tous les atomes de Fe ainsi que les atomes de Cr dans des proportions correspondant à la composition de la matrice environnante.

Comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, les effets de grandissement locaux peuvent être tels que les trajectoires ioniques se croisent entre l'échantillon et le détecteur. Par conséquent, les atomes de matrice peuvent être introduits jusqu'au cœur des particules, quelles que soient leurs tailles. La correction proposée par Williams *et al.* [7] ne peut donc pas s'appliquer aussi simplement aux particules de notre étude.

#### Conclusion partielle :

Les mesures « brutes » de compositions chimiques des particules par SAT montrent une forte teneur en Fe et en Cr qui diminue avec la taille des particules. De plus, les rapports Y/Ti et (Y+Ti)/O évoluent également avec la taille des particules.

Afin de déterminer les biais de composition chimique inhérents à l'analyse en SAT de ces particules, nous avons mis en place un modèle de correction. Ce modèle, ainsi que les compositions chimiques corrigées sont présentés dans la prochaine partie.

## **4.2 Modèle de correction des mesures de composition chimique de SAT**

### **4.2.1 Expression analytique de la densité atomique au cœur des particules mesurée en SAT**

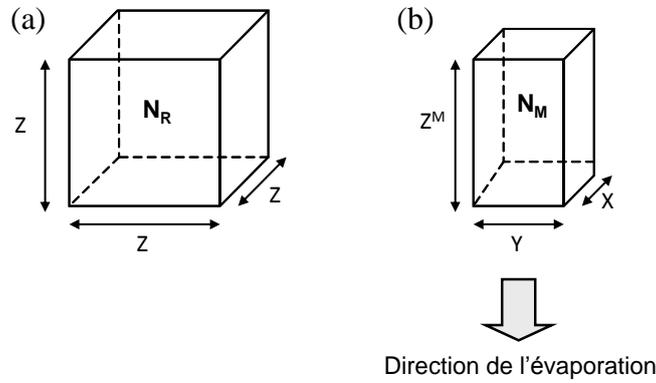
Les variations de densité atomique (augmentation ou baisse) sont générées par les aberrations et les recouvrements de trajectoires. Ceci engendre des effets sur les formes et les compositions mesurées. La densité atomique au cœur des particules nous renseigne donc sur les biais (composition et morphologie).

Nous avons montré au cours du chapitre 2 (2.3.3.2) que la densité atomique mesurée au sein de la matrice est très proche de la valeur théorique pour une matrice de Fe pur CC. Nous considérerons donc par la suite que la densité atomique de la matrice mesurée est égale cette valeur, au rendement de détection près :

$$\rho_M = \frac{Q}{V_{at}^M} \quad (4.3)$$

avec  $Q$  le rendement de détection et  $V_{at}^M$  le volume atomique moyen des atomes de matrice ( $V_{at}^M = 0,0117 \text{ nm}^3$ ).

Considérons une particule initialement cubique, d'arête  $Z$  constituée de  $N_R$  atomes (nombre d'atomes réel que devrait contenir une telle particule après évaporation), dont le volume initial est  $V_I$  (Figure 4.7.a). Après évaporation par effet de champ, le volume de cette particule, analysée par SAT est  $V_{NP} = X \times Y \times Z^M$  où  $X$ ,  $Y$  et  $Z^M$  sont les dimensions mesurées de la particule, telles que définies sur la figure 4.7.b. Dans l'hypothèse, qui sera discutée ultérieurement, où la dimension de la particule suivant la direction d'évaporation n'est pas biaisée par les phénomènes inhérents à l'évaporation par effet de champ,  $Z = Z^M$  [125].



**Figure 4.7:** Représentation schématique d'une particule (a) initiale et (b) après évaporation par effet de champ. Initialement, la particule de volume  $V_I$  est constituée de  $N_R$  atomes. Après évaporation par effet de champ, le volume de la particule ( $V_{NP}$ ) est égal à  $X \times Y \times Z^M$  et contient de  $N_M$  atomes.

En raison des recouvrements de trajectoires,  $N^{Mix}$  atomes de la matrice peuvent être artificiellement introduit dans la particule. De plus, des atomes de la particule peuvent être perdus par évaporation préférentielle (2.3.2) par exemple. Un nombre d'atomes de la particule ( $N^{NQ}$ ) peut ainsi être non quantifié. Le nombre d'atomes au cœur des particules est donc égal au nombre d'atomes initialement contenu dans la particule ( $N_R$ ) auquel s'ajoute le nombre d'atomes de la matrice environnante introduits artificiellement du fait des aberrations de trajectoires ( $N_{Mix}$ ), moins le nombre d'atomes non quantifiés ( $N^{NQ}$ ) :

$$N^M = N^R + N^{Mix} - N^{NQ} \quad (4.4)$$

La densité atomique mesurée en SAT au cœur d'une particule ( $\rho_{NP}$ ) est alors égale au nombre d'atomes mesurés au cœur de cette particule ( $N_M$ ) divisé par son volume ( $V_{NP}$ ) :

$$\rho_{NP} = \frac{N_M}{V_{NP}} = \frac{N_R + N_{Mix} - N^{NQ}}{X \times Y \times Z} \quad (4.5)$$

Si l'on tient compte du facteur de forme ( $S$ ) défini par  $S = XY/Z^2$  et de l'expression de  $N_R$ , qui par définition est égal à  $N_R = Q \times Z^3 / V_{at}^{NP}$  ( $V_{at}^{NP}$  le volume atomique de la particule), l'expression (4.5) devient alors :

$$\rho_{NP} = \frac{Q}{S \times V_{at}^{NP}} \times \left( 1 + \frac{N_{Mix}}{N_R} - \frac{N_{NQ}}{N_R} \right) \quad (4.6)$$

A partir de cette dernière expression et de celle de la densité atomique de la matrice (4.3), on exprime alors la densité atomique réduite ( $\rho$ ) :

$$\rho = \frac{V_{at}^M}{V_{at}^{NP}} \times \frac{1}{S} \left( 1 + \frac{N_{Mix}}{N_R} - p^{NQ} \right) \quad (4.7)$$

où  $p^{NQ}$  est la proportion d'atomes de la particule non quantifiés ( $p^{NQ} = N_{NQ}/N_R$ ).

La densité atomique théorique de la structure pyrochlore ( $73,9 \text{ at.nm}^{-3}$ ) est très proche de celle de la matrice ( $85,5 \text{ at.nm}^{-3}$ ). Toutefois, si l'on tient compte du redimensionnement de cette maille, envisagé dans le chapitre précédent pour interpréter les observations des particules en METHR (diminution de 2 dimensions de 0,1 nm), la densité atomique est alors égale à  $90,1 \text{ at.nm}^{-3}$ , ce qui est légèrement supérieur à la densité de la matrice environnante ( $\sim 5\%$ ). Compte tenu de cette faible variation entre la densité atomique de la matrice et celle de la particule, nous considérerons que le volume atomique de la particule est égal à celui de la matrice :  $V_{at}^M = V_{at}^{NP}$ . Cette dernière égalité simplifie l'équation de la densité réduite :

$$\rho = \frac{1}{S} \left( 1 + \frac{N_{Mix}}{N_R} - p^{NQ} \right) \quad (4.8)$$

La densité réduite mesurée dans les particules comprend donc deux contributions majeures :

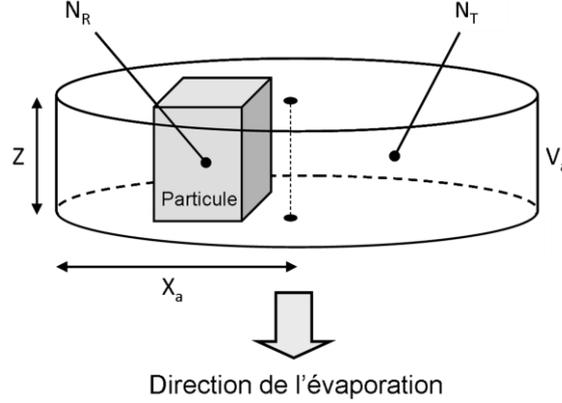
- Biais de morphologie :  $S$
- Biais de composition chimique :  $N^{Mix}$  et  $p^{NQ}$

Dans le cas, où les particules ne sont sujettes à aucun biais ( $S=1$ ,  $N^{Mix}=0$  et  $p^{NQ}=0$ ), la densité atomique réduite mesurée par SAT est donnée par le rapport des volumes atomiques moyens dans chaque phase :  $\rho = V_{at}^M / V_{at}^{NP} \approx 1$ .

Les effets de grandissement locaux contractent ou dilatent les dimensions perpendiculaires à l'axe de l'analyse. Ils n'affectent donc pas  $Z$  [125]. Une hypothèse utilisée pour établir l'expression (4.8) est donc que la dimension  $Z$  des particules n'est pas biaisée. Cependant, si des atomes ne sont pas détectés ( $N^{NQ}$ ), le volume n'est pas incrémenté en profondeur. La taille des particules peut donc être sous-estimée. Nous avons donc déterminé

dans quelles limites, la proportion d'atomes non quantifiés ( $p^{NQ}$ ) induit une sous-estimation significative de la taille des particules.

On considère une particule cubique d'arête  $Z$ , contenant  $N_R$  atomes. Le volume évaporé lors de l'analyse de cette particule est un cylindre de rayon  $X_a$  et de hauteur  $Z$ , contenant  $N_G$  atomes (Figure 4.8).



**Figure 4.8:** Volume de matière analysé en SAT ( $V_a$ ) de profondeur  $Z$  contenant une NP cubique de taille ( $Z$ ). Le volume est assimilé à un cylindre centré sur le point  $O$  de rayon  $X_a$  et de hauteur  $Z$ .

Dans un volume  $V_a$  de SAT contenant  $N_T$  atomes de la matrice et  $N_R$  atomes d'une particule d'arête  $Z$  (figure 4.12), la profondeur analysée est :

$$N_R \times V_{at}^{NP} + N_T \times V_{at}^M = \pi X_a^2 \times Z \quad (4.9)$$

La surface apparente du cylindre analysé est exprimée à partir de la surface du détecteur ( $S_d$ ) et du grandissement ( $G$ ):  $\pi X_a^2 = S_d / G^2$ . A partir de l'expression du grandissement ( $G = L / (m+1)R_C$ ) et de celle du rayon de courbure de l'échantillon ( $R_C = V / E\beta$ ), l'expression (4.9) devient :

$$N_R \times V_{at}^{NP} + N_T \times V_{at}^M = S_d \times \left( \frac{(m+1)}{L \times E\beta} \right)^2 \times V^2 \times Z \quad (4.10)$$

avec  $L$  la longueur de vol,  $(m+1)$  le facteur de compression ( $m+1 = 1,6$ ) et  $V$  le potentiel auquel s'évapore la particule. Pour alléger l'écriture, on pose :

$$\theta = S_d \times \left( \frac{(m+1)}{L \times E\beta} \right)^2 \quad (4.11)$$

$\theta$  ( $\text{nm}^2 \cdot \text{V}^{-2}$ ) est une constante pour une analyse donnée. Dans le cas des analyses de SAT en LAWATAP ( $S_d = 4,7 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ ,  $L = 0,114 \text{ m}$  et  $E\beta = 180 \text{ V} \cdot \text{nm}^{-1}$ ), la constante  $\theta$  est égale à  $2,85 \times 10^{-5} \text{ nm}^2 \cdot \text{V}^{-2}$ .

On exprime alors la profondeur sondée  $Z$  :

$$Z = \frac{1}{\theta \times V^2} (N_R \times V_{at}^{NP} + N_T \times V_{at}^M) \quad (4.12)$$

Dans l'hypothèse où  $N^{NQ}$  atomes de la particule sont perdus par évaporation préférentielle, le même raisonnement que pour le calcul de  $Z$  conduit à l'expression de la profondeur mesurée par SAT,  $Z_M$  :

$$Z_M = \frac{1}{\theta \times V^2} ((N_R - N_{NQ}) \times V_{at}^{NP} + N_T \times V_{at}^M) = Z - N_{NQ} \times V_{at}^{NP} \times \frac{1}{\theta \times V^2} \quad (4.13)$$

L'erreur sur l'incrément en profondeur due à la perte d'atomes de la particule est donc :

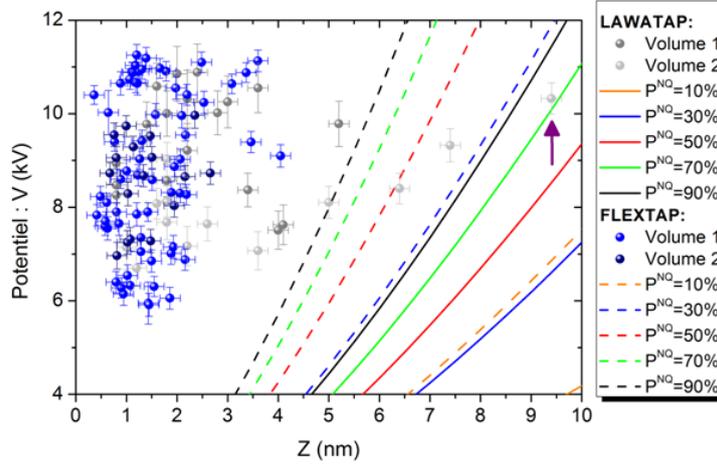
$$\Delta Z = Z - Z_M = p^{NQ} \times Z^3 \times \frac{1}{\theta \times V^2} \quad (4.14)$$

L'erreur sur l'incrément en profondeur ( $\Delta Z$ ) induite par la non détection d'atomes des particules est dépendante de la taille initiale de ces dernières ( $Z^3$ ), ainsi que du potentiel auquel elles s'évaporent ( $\propto 1/V^2$ ). On obtient par exemple une sous-estimation de la profondeur ( $\Delta Z$ ) de 0,01 nm pour une particule de 3 nm analysée en LAWATAP ( $(\theta=2,85 \times 10^{-5} \text{ nm}^2 \cdot \text{V}^{-2})$ ) dont 60% des atomes ne sont pas quantifiés ( $p^{NQ}$ ) et s'évaporant à un potentiel de 7 kV. Dans ces conditions, la sous-estimation de la profondeur ( $\Delta Z=0,01\text{nm}$ ) est inférieure à l'incertitude de mesure donnée par  $d_{(110)} = 0,2 \text{ nm}$ . Cette erreur peut donc être négligée. Afin de déterminer le domaine de validité de l'expression de la densité réduite, nous avons estimé la proportion maximale d'atomes non détectés pour laquelle la sous-estimation de l'incrément en profondeur ( $\Delta Z$ ) est inférieure à l'incertitude de mesure ( $d_{(110)}$ ) et peut être négligée.

D'après la relation (4.14),  $\Delta Z$  est négligeable si  $\Delta Z = p^{NQ} \times Z^3 \times \frac{1}{\theta \times V^2} < d_{(110)}$ , c'est-à-dire si:

$$V > Z^{3/2} \times \sqrt{\frac{p^{NQ}}{\theta \times d_{(110)}}} \quad (4.15)$$

La figure 4.9 représente les courbes  $V = Z^{3/2} \sqrt{p^{NQ} / \theta \times d_{(110)}}$  pour le FLEXATP ( $\theta=9,41 \times 10^{-6} \text{ nm}^2 \cdot \text{V}^{-2}$ ) et le LAWATAP ( $\theta=2,85 \times 10^{-5} \text{ nm}^2 \cdot \text{V}^{-2}$ ) pour différentes valeurs de  $p^{NQ}$  entre 10 et 90%. Les coordonnées ( $V$ ;  $Z$ ) mesurées pour chaque particule sont également reportées. Pour chaque particule dont le point caractéristique est situé au-dessus des courbes  $V(Z)$ , on peut considérer que  $Z = Z_M$ .



**Figure 4.9:** Potentiels  $V$  (kV) expérimentaux auxquels s'évaporent les particules en fonction de leurs tailles  $Z$  (nm) ( $f_p = 25\%$ ) et le potentiel  $V$  (kV) calculé en fonction de la taille  $Z$  des particules pour différentes proportions d'atomes non quantifiés des particules initiales  $p^{NO}$  : 10, 30, 50, 70 et 90% à partir de la relation (4.15).

La figure 4.9 montre que pour toutes les particules analysées en FLEXTAP, l'erreur commise sur la mesure de  $Z$  est inférieure à l'incertitude de mesure. Par conséquent l'expression analytique de la densité réduite (4.8) est valable pour toutes ces particules. Il en est de même pour les analyses en LAWATAP, exceptée pour la plus grosse particule (9,4 nm) dont la taille est sous-estimée si on considère une proportion  $p^{NO}$  supérieure à 70% (particule repérée par une flèche sur la figure 4.9). L'expression 4.8 reste donc valide pour nos analyses tant que  $p^{NO}$  reste inférieure à 70%.

Conclusion partielle:

Une expression analytique de la densité atomique réduite ( $\rho$ ) mesurée par SAT a été établie. Cette expression est valable pour la majorité des particules de l'acier ODS MKCR analysées (95%). La différence entre densité atomique réduite mesurée et théorique est due à des effets de grandissements locaux et de recouvrements de trajectoires induisant respectivement des biais de morphologie et de composition chimique. Cette expression ne permet pas en l'état de quantifier les biais de composition chimique, puisqu'ils sont composés de l'introduction artificielle d'atomes de la matrice environnante d'une part et de la non quantification d'une partie des atomes des particules d'autre part. A partir de l'expression de la densité réduite, il est possible de déterminer la proportion d'atomes de la particule non quantifiés si l'on corrige au préalable les compositions chimique en tenant compte des atomes de la matrice introduits artificiellement. Cette correction est l'objet de la prochaine partie.

## 4.2.2 Evaluation du nombre d'atomes Fe et Cr artificiellement introduits dans les particules

L'objectif est ici d'estimer la proportion d'atomes de matrice introduits dans les particules, du fait des recouvrements de trajectoires. Cette correction est basée sur le calcul des fractions volumiques.

La fraction volumique des particules peut être déterminée de différentes manières. La première méthode utilise la densité numérique des particules ( $N_v$ ) et leur taille moyenne par classe de taille  $i$ . Les particules étant cubiques, la fraction volumique noté  $f_{v1}$  est égale à :

$$f_{v1} = \sum_i (N_v)_i \langle Z^3 \rangle_i \quad (4.16)$$

La seconde méthode est basée sur la conservation de la matière. Dans un système biphasé (une matrice et des nano-particules), la concentration globale de l'élément considéré ( $X^G$ ) est donnée par la relation :

$$X^G = f_m \times X^{NP} + (1 - f_m) \times X^M \quad (4.17)$$

où  $X^{NP}$  est la concentration de cet élément dans les particules,  $X^M$  dans la matrice et  $f_m$  la fraction molaire des particules.

La fraction molaire des nano-particules est donc donnée par la relation :

$$f_{v2} = \frac{X^G - X^M}{X^{NP} - X^M} \quad (4.18)$$

Dans l'hypothèse où les volumes atomiques des deux phases sont les mêmes, la fraction volumique est égale à la fraction molaire. Compte tenu de ce que nous avons dit précédemment sur le volume atomique de la phase pyrochlore ( $V_{at}^M = V_{at}^{NP}$ ), nous ferons cette hypothèse dans la suite des calculs.

La fraction volumique ( $f_{v2}$ ) a été calculée à partir des concentrations de l'Y, du Ti et de l'O mesurées par sonde atomique. Notons que les compositions globales utilisées sont également celles mesurées par sonde atomique, plutôt que les concentrations nominales, ceci afin de s'affranchir de possibles erreurs liées à la contamination par l'oxygène lors de l'élaboration de l'acier ou à la présence d'autres phases dans les quelles Y, Ti ou O pourraient se trouver. Les résultats de ces calculs sont reportés dans le tableau 4.6. Il apparaît que la fraction volumique  $f_{v1}$  est plus petite que  $f_{v2}$ .

La fraction volumique  $f_{v1}$  est en bon accord avec celle mesurée par Couvrat *et al.* [30] par MET (0,58%) et DNPA (0,75%).  $f_{v2}$  serait donc surestimée, ce qui suggère l'existence de

biais dans les compositions chimiques des particules mesurées par SAT. Ces biais sont vraisemblablement induits par l'introduction artificielle des atomes de la matrice environnante au sein des particules. Il s'agit majoritairement de biais en atomes de Fe et de Cr, tous les autres éléments étant très largement minoritaires au sein de la matrice. Seuls le Fe et le Cr seront donc considérés dans les corrections proposées.

Une première correction possible est celle proposée par Williams *et al.* [7] qui consiste à soustraire aux particules tous les atomes de Fe ainsi que les atomes de Cr dans les proportions de la composition de la matrice. Les valeurs de  $f_{v2}$  calculées après avoir corrigé ainsi la composition chimique des particules sont également reportées dans le tableau 4.6 (ligne « correction en Fe »). Cette correction réduit les différences entre  $f_{v1}$  et  $f_{v2}$  mais ne permet pas de retrouver une égalité des fractions volumiques.

Une seconde correction est donc proposée. La fraction volumique  $f_{v2}$  est calculée en considérant qu'il n'y a pas du tout d'atomes de Fe ni de Cr dans les particules. Dans ce cas, les fractions volumiques  $f_{v1}$  et  $f_{v2}$  sont égales (Tableau 4.6, ligne « sans Fe et Cr »). Cette égalité suggère donc fortement qu'il n'y a initialement pas d'atome de Fe ni de Cr dans les particules.

**Tableau 4.3:** Fractions volumiques (en %) calculées à partir des résultats bruts de SAT, à partir des compositions corrigées en Fe selon la correction effectuée par Williams *et al.* [7] et en retranchant le Fe et le Cr des particules.

Fraction volumique	$f_{v1}$ (%)	$f_{v2}Y$ (%)	$f_{v2}Ti$ (%)	$f_{v2}O$ (%)
<b>Brut</b>	<b>0,55 ± 0,13</b>	<b>2,01 ± 1,24</b>	<b>4,37 ± 2,24</b>	<b>3,10 ± 0,56</b>
<b>Correction en Fe [7]</b>	<b>0,55 ± 0,13</b>	<b>0,82 ± 0,51</b>	<b>1,76 ± 0,90</b>	<b>1,27 ± 0,32</b>
<b>Sans Fe et Cr</b>	<b>0,55 ± 0,13</b>	<b>0,31 ± 0,19</b>	<b>0,66 ± 0,33</b>	<b>0,48 ± 0,08</b>

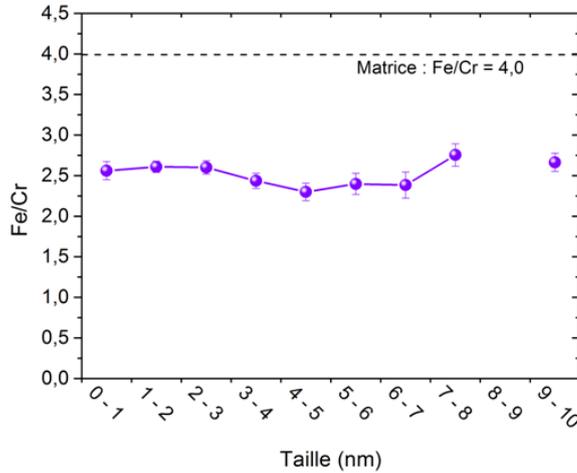
#### Conclusion partielle:

Le calcul de la fraction volumique des particules permet de déterminer que la quasi-totalité des atomes de Fe et de Cr détectés au sein des particules sont introduits par les aberrations de trajectoires. Cela signifie également qu'en moyenne 85 % des atomes détectés au sein des particules sont apportés par cet artefact.

### **4.2.3 Mise en évidence d'une structure cœur/coquille des particules**

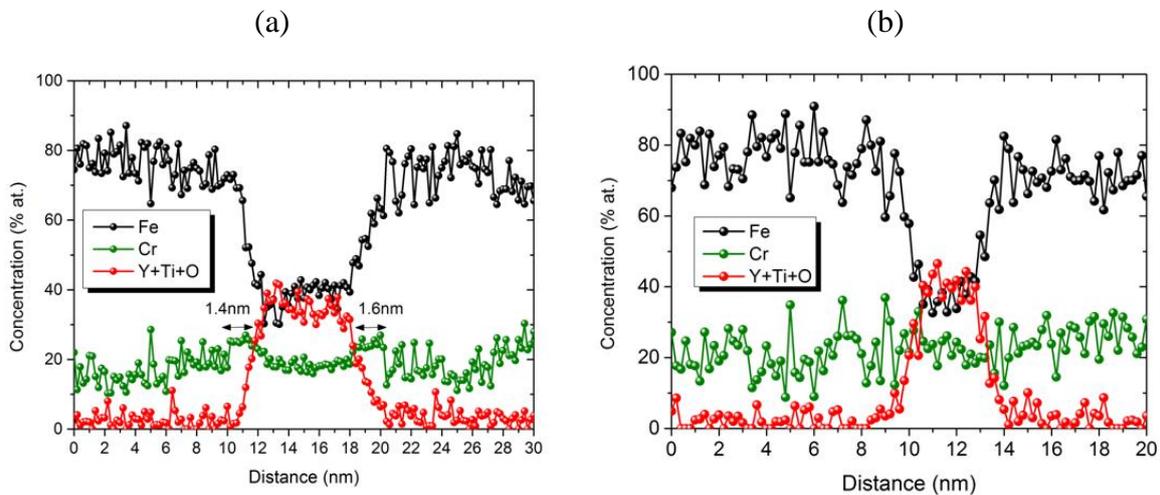
Si les atomes de Fe et de Cr détectés au sein des particules proviennent exclusivement de la matrice, le rapport Fe sur Cr dans les particules doit être égal à celui de la matrice

(environ 4). Or, comme le montre la figure 4.10, le rapport Fe/Cr mesuré au sein des particules est inférieur à celui de la matrice. Il reste constant quelle que soit la taille des particules. Sa valeur moyenne est égale à  $2,6 \pm 0,1$ . Il semble donc que l'environnement proche de la particule ne soit pas identique à la matrice.



**Figure 4.10:** Rapport Fe/Cr mesuré au cœur des particules en fonction de leurs tailles (nm). La courbe en pointillés correspond au rapport Fe/Cr de la matrice (~4.0).

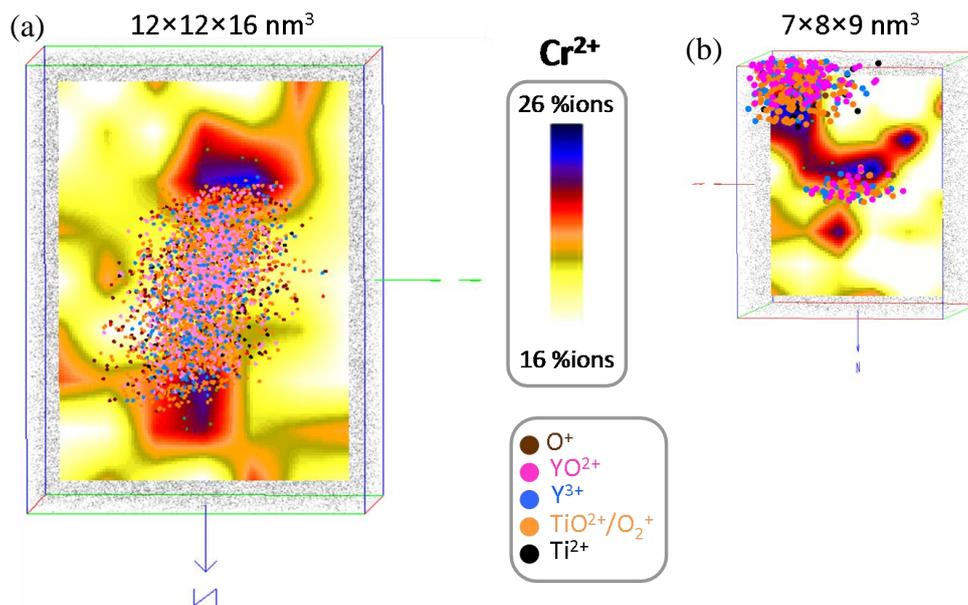
Afin de vérifier cette hypothèse, des profils de concentration en Fe, Cr et Y+Ti+O sont tracés suivant la dimension Z d'une particule (Figure 4.11.a) et suivant ses dimensions Y ou X (Figure 4.11.b et figure 4.3 respectivement).



**Figure 4.11:** Profil de concentration (% at.) en Fe, Cr et Y+Ti+O à travers une particule suivant sa dimension (a) Z et (b) suivant Y

Le profil de concentration suivant la dimension Z montre une zone enrichie en Cr à l'interface de la particule. Cela suggère la présence d'une structure cœur/coquille enrichie en Cr. Une telle structure cœur/coquille a déjà été observée par Marquis *et al.* [81] et De Castro *et al.*[151]. A partir de ce profil, l'épaisseur de la coquille enrichie en Cr est estimée à  $1,5 \pm 0,2$

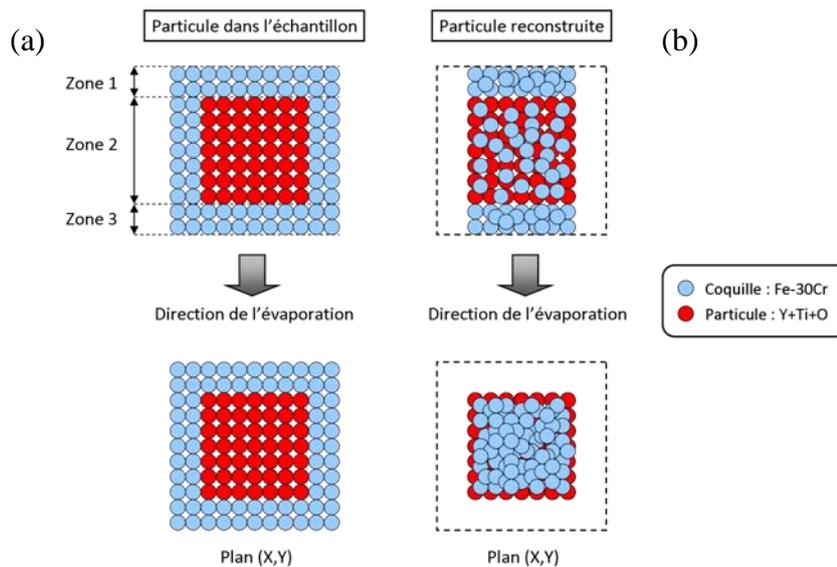
nm, ce qui est similaire aux observations de Williams *et al.* [7] pour l'acier ODS Eurofer 97 ( $2,0 \pm 0,5$  nm). Les concentrations en Fe et Cr de cette coquille sont proches de 70 et 30%at. respectivement, ce qui correspond à un rapport Fe/Cr d'environ 2,3. Ce rapport est très proche de celui obtenu au cœur des particules. Comme le montrent les figure 4.11 et la figure 4.3, la coquille enrichie en Cr n'est pas visible suivant les dimensions Y et X de la particule. La coquille de Cr est uniquement visible sur les profils selon la direction d'évaporation. Ceci apparaît clairement sur la figure 4.12 où sont superposées la distribution spatiale des atomes constitutifs de deux particules (Y, Ti et O) et des cartographies en deux dimensions de la concentration en ions  $\text{Cr}^{2+}$  à proximité de ces particules. Cette figure montre clairement des zones enrichies en Cr avant et après les particules, suivant la direction d'évaporation, mais pas sur les parties latérales de celles-ci. Notons, qu'à partir des profils de concentration tracés à travers les particules de la figure 4.12, nous n'observons pas de différence significative de l'épaisseur des deux coquilles (respectivement  $1,5 \pm 0,2$  nm et  $1,2 \pm 0,2$  nm pour les particules des figure 4.12.a et figure 4.12.b).



**Figure 4.12:** Superposition de la distribution spatiale des atomes constitutifs des NPs (Y, Ti et O) et d'une cartographie en deux dimensions de la concentration en ions  $\text{Cr}^{2+}$  pour 2 particules de tailles différentes : (a) 6,4 et (b) 0,8 nm (flèche noire).

Ces observations peuvent s'expliquer par les aberrations de trajectoires. Soit Z la direction de l'évaporation des particules. Les deux faces des particules perpendiculaires à la direction d'évaporation sont parallèles au plan (X ; Y) et les quatre faces contenant cette direction (faces latérales) sont parallèles aux plans (Y ; Z) ou (X ; Z). Les particules ayant un champ d'évaporation inférieur à celui de la matrice, le rayon de courbure local de l'échantillon est

supérieur à son rayon de courbure moyen. Il y a donc focalisation des trajectoires ioniques. Les atomes de Fe et de Cr de la coquille situés sur les faces latérales (zone 2 de la figure 4.13.a) viennent donc frapper le détecteur dans la même région que les atomes de la particule. De ce fait, la coquille n'est pas visible latéralement et les atomes de Fe et de Cr correspondants apparaissent dans la particule sur la reconstruction 3D. Le rapport Fe/Cr mesuré au cœur des particules est donc lié au rapport Fe/Cr de la coquille. Puisque ce dernier est constant et inférieur à celui de la matrice, quelle que soit la taille des particules observées (Figure 4.10), toutes les particules possèdent vraisemblablement une structure cœur/coquille. Les atomes de la coquille situés sur les faces perpendiculaires à la direction d'évaporation (zones 1 et 3 de la figure 4.13.a), ne sont pas ou peu sujets à ces aberrations de trajectoires puisque la coquille (Fe-30Cr %at.) et la matrice (Fe-20Cr %at.) ont des champs d'évaporation très similaires. Ces considérations permettent d'expliquer qualitativement la manière dont apparaît la coquille sur les reconstructions des volumes analysés par SAT (Figure 4.13.b).



**Figure 4.13:** Représentation schématique d'une particule constituée d'une structure cœur/coquille enrichie en Cr (a) avant évaporation et (b) reconstruite après évaporation de l'échantillon. La particule ici reconstruite schématiquement présente un facteur de forme (S) de 1 avec  $X = Y$ .

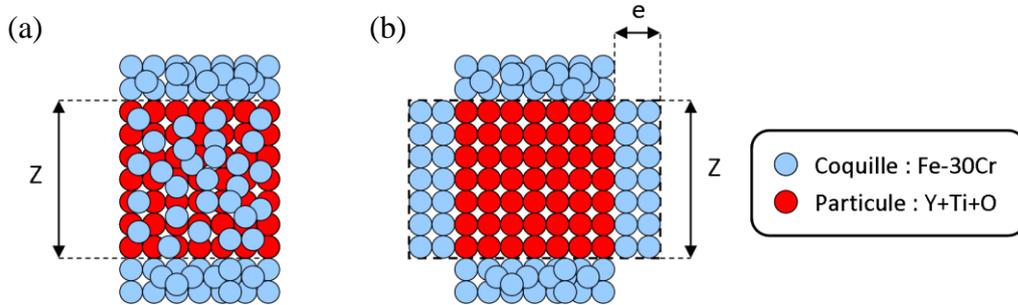
Discussion :

Afin de vérifier l'interprétation que nous faisons du comportement de la coquille enrichie en Cr sous champ, nous avons comparé nos résultats expérimentaux de SAT à un modèle analytique décrit ci-après.

Supposons que les particules sont initialement pures en Y, Ti et O. Soit  $V_i$ , le volume d'épaisseur  $e$  duquel proviennent tous les atomes de Fe et de Cr mesurés au sein des particules (Figure 4.14). Ce volume est égal à  $4Z^2e + 4e^2Z$ . En supposant que les volumes atomiques

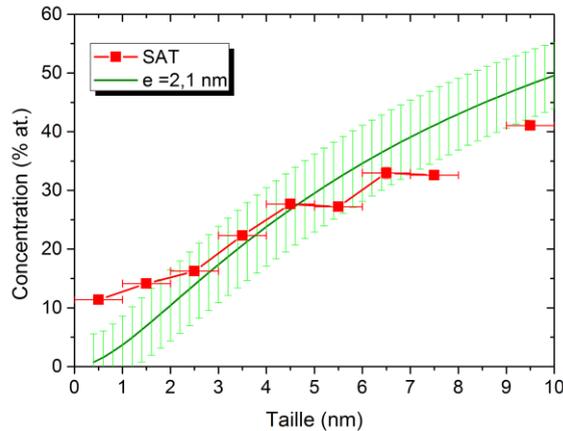
sont les mêmes dans toutes les phases, la concentration en Y+Ti+O que l'on devrait mesurer dans la particule, si l'on introduit tous les atomes contenus dans  $V_i$  est :

$$C_i = \frac{Z^3}{Z^3 + 4eZ^2 + 4e^2Z} \quad (4.19)$$



**Figure 4.14:** Représentations schématiques (a) d'une particule de taille  $Z$  telle qu'observée par SAT et (b) de la même particule dont tous les atomes de Fe et de Cr mesurés au sein de celle-ci sont extraits et placés dans un volume  $V_i$  d'épaisseur  $e$ .

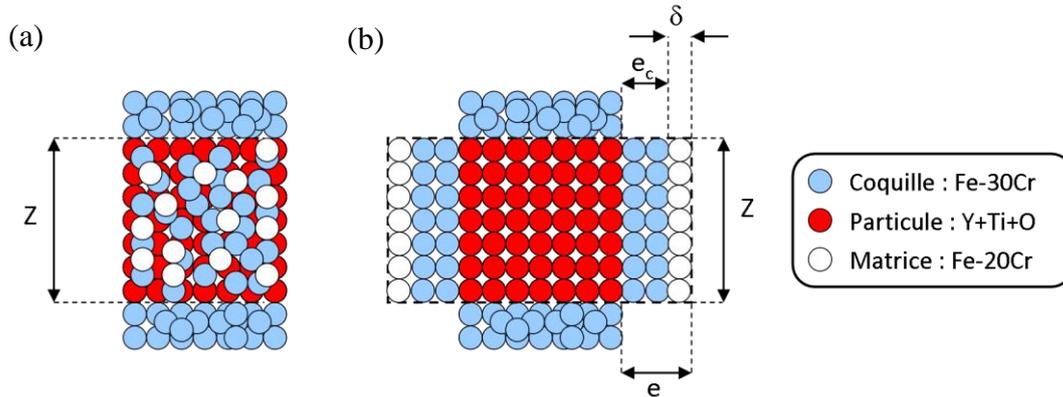
La figure 4.15 représente la concentration,  $C_i$  ainsi calculée pour une épaisseur,  $e$  égale à 2,1 nm, en fonction de la taille des particules. Ces valeurs calculées sont comparées à celles mesurées expérimentalement en Y+Ti+O par SAT (figure 4.15).



**Figure 4.15:** Concentration en Y, Ti et O mesurée par SAT et calculée à partir de l'expression (4.19) pour une épaisseur de coquille,  $e = 2,1$  nm en fonction de la taille des particules. Les incertitudes sont estimées à partir de celle sur la dimension  $Z$  ( $d_{[110]} = 0,2$  nm).

Quelle que soit la taille des particules, on retrouve un bon accord entre la concentration en Y+Ti+O mesurée et celle calculée à partir de l'expression (4.19), si l'épaisseur  $e$  est fixée à 2,1 nm. Cette épaisseur est supérieure à celle de la coquille riche en Cr mesurée expérimentalement ( $e_c$ , Figure 4.11.a). Cela explique que la partie de la coquille située sur les faces latérales ne soit pas visible sur les reconstructions 3D (Figure 4.12). Cela signifie

également qu'en plus des atomes de la coquille riche en Cr, des atomes de la matrice sont introduits dans les particules (Figure 4.16.b).



**Figure 4.16:** Représentations schématiques (a) d'une particule de taille  $Z$  telle qu'observée par SAT et (b) de la même particule dont tous les atomes de Fe et de Cr mesurés au sein de celle-ci sont extraits et placés dans un volume  $V_i$  d'épaisseur  $e$  englobant la coquille et des atomes de matrice.

Si tel est le cas, la concentration en Cr de la coquille, déterminée à partir du rapport Fe/Cr mesuré au sein des particules, est sous-estimée. Nous avons donc estimé l'influence de ces atomes de matrice sur le rapport Fe/Cr que nous mesurons au sein des particules :

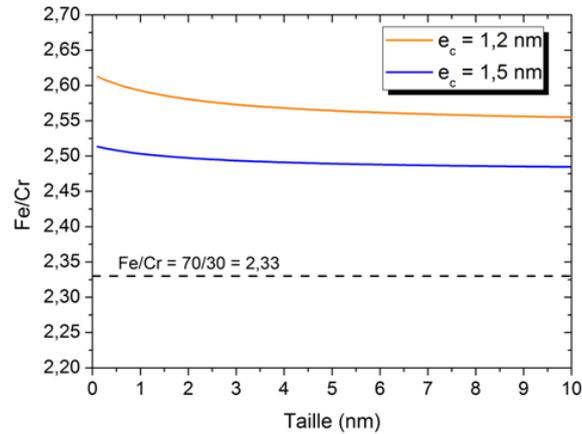
$$\frac{Fe}{Cr} = \frac{C_{Fe}^C \times V_C + C_{Fe}^M \times V_M}{C_{Cr}^C \times V_C + C_{Cr}^M \times V_M} \quad (4.20)$$

avec  $C_i^j$  la concentration en élément  $i$  (Fe ou Cr) dans la région  $j$  (coquille riche en Cr ( $C$ ) ou matrice ( $M$ )) et  $V_j$  le volume cette région  $j$ , dont proviennent les atomes. Pour la coquille,  $V_C = 4Z^2e_c + 4e_c^2Z$  et pour la matrice  $V_M = 2\delta Z^2 + 2eZ\delta + 2\delta^2Z$  avec  $\delta = e - e_c$  (figure 4.17.b).

Nous avons effectué ce calcul pour différentes tailles de particules, en tenant compte de la composition chimique de la matrice (Tableau 4.1, Fe = 80 %at. et Cr = 20 %at.) et de celle de la coquille, mesurée à partir de profils de concentration (Figure 4.11.a, Fe = 70 %at. et Cr = 30 %at.). Ce calcul a été réalisé pour deux épaisseurs de coquille ( $e_c$ ) : 1,2 et 1,5 nm, correspondant aux valeurs extremum observées. L'épaisseur  $e$  de la région d'où proviennent les atomes introduits au sein des particules est maintenue égale à 2,1 nm. Les valeurs ainsi calculées sont reportées sur la figure 4.17.

La figure 4.17 montre que le rapport Fe/Cr calculé décroît en fonction de la taille des particules. Cependant l'écart entre les rapports Fe/Cr maximal (cas des plus petites particules) et minimal (cas des plus grosses particules considérées, soit 10nm) reste faible : respectivement de 0,06 et 0,03 pour une épaisseur de coquille  $e_c$  égale à 1,2 et 1,5 nm. Cet écart est inférieur à l'incertitude de mesure de SAT, égale à 0,1 (Figure 4.10), ce qui peut

expliquer que nous trouvons un rapport constant expérimentalement. Nous considérerons donc uniquement les valeurs moyennes du rapport Fe/Cr calculé (2,6 pour  $e_c = 1,2$  nm et 2,5 pour 1,5 nm), qui quelle que soit la valeur de  $e_c$  choisie, restent supérieures au rapport Fe/Cr mesuré expérimentalement dans la coquille (2,3).



**Figure 4.17:** Rapport Fe/Cr au cœur des particules calculé avec l'expression 4.20, en fonction de la taille des particules, pour deux épaisseurs de coquille riche en Cr ( $e_c$ ) : 1,2 et 1,5 nm. Dans les 2 cas, la coquille contient 30% de Cr, soit un rapport Fe/Cr égal à 2,33.

Les rapports calculés sont proches de la valeur moyenne mesurée au cœur des particules ( $2,6 \pm 0,1$ ) (Figure 4.10). Cela indique qu'en plus de l'introduction de la coquille de Cr, des atomes de matrice sont également introduits dans les particules, mais dans une moindre proportion (en moyenne 20% des atomes introduits). Ainsi la différence entre le rapport Fe/Cr au cœur des particules et celui de la matrice nous révèle la présence d'une coquille enrichie en Cr mais ne permet pas de remonter directement à la teneur en Cr de la coquille. Les profils de concentration suivant la direction de l'évaporation semblent de ce fait plus adaptés à la quantification du Cr dans la coquille.

Conclusion partielle :

Le rapport Fe/Cr mesuré au cœur des particules est différent de celui de la matrice ce qui indique la présence d'une structure cœur/coquille enrichie en Cr (Fe-30%at. de Cr). Ceci est confirmé par les profils de concentration à travers les particules et les cartographies de la concentration en Cr autour des particules. Cette structure est présente quelle que soit la taille des particules analysées. Un mélange de la coquille et de la particule se produit lors de l'analyse par SAT de ces objets. Cela modifie la mesure de composition locale et une correction s'avère nécessaire.

#### 4.2.4 Proportion des atomes non quantifiés

Dans la section 4.2.2, nous avons montré que les atomes de Fe et de Cr détectés au sein des particules sont issus d'artefacts liés à la physique de l'émission de champ. Fort de cette information, il est désormais possible d'utiliser l'expression (4.8) pour déterminer la proportion d'atomes de la particule non quantifiés,  $p^{NQ}$ . Si on retire tous les atomes provenant de l'environnement proche, du fait des aberrations de trajectoires, alors  $N_{Mix} = 0$  et l'équation (4.8) se réécrit :

$$\rho^* = \frac{1}{S} (1 - p^{NQ}) \quad (4.21)$$

On peut alors exprimer la proportion d'atomes non quantifiés :

$$p^{NQ} = 1 - S \times \rho^* \quad (4.22)$$

$\rho^*$  correspond à la densité réduite corrigée des atomes de Fe et de Cr introduits artificiellement dans la particule. En théorie, elle est égale à :

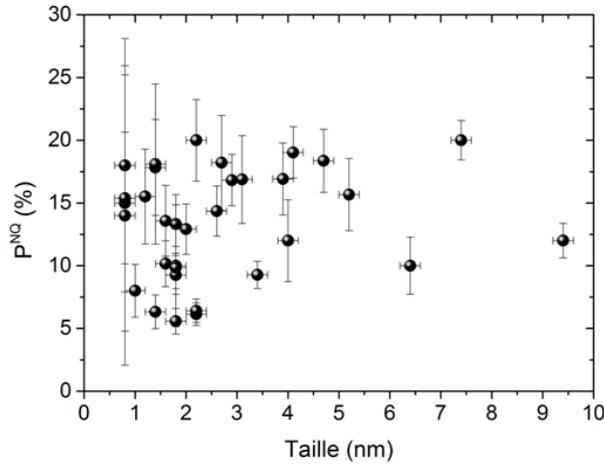
$$\rho^* = \frac{V_{at}^M}{Q} \times \frac{N_R^d}{X \times Y \times Z} \quad (4.23)$$

où  $N_R^d$  correspond au nombre d'atomes détectés par SAT, contenus dans une particule de laquelle on a soustrait les atomes de Fe et de Cr. En pratique, cette densité réduite peut être estimée à partir des profils de concentration tracés à travers chaque particule. Ces profils sont tout d'abord corrigés en soustrayant tous les atomes de Fe et de Cr contenus dans la particule. La densité est alors calculée à partir de l'expression suivante :

$$\rho^* = \frac{V_{at}^M}{Q} \times \frac{N_C}{N \times d_p \times \pi R_{Cyl}^2} \quad (4.24)$$

avec  $R_{Cyl}$  le rayon du cylindre utilisé pour tracer le profil,  $d_p$  la profondeur des volumes élémentaires cylindriques dans lesquels sont mesurées les concentrations ( $d_p = 0,2$  nm),  $N$  le nombre de volumes élémentaires et  $N_C$  le nombre total d'atomes contenus dans le volume  $N \times d_p \times \pi R_{Cyl}^2$  à l'exception des atomes de Fe et de Cr.

La proportion d'atomes non quantifiés dans les particules ( $p^{NQ}$ ) est ensuite calculée en utilisant l'expression (4.22). Les résultats sont reportés sur la figure 4.19, en fonction de la taille des particules.



**Figure 4.18:** Proportion d'atomes des particules non quantifiées,  $p^{NO}$  (%) en fonction de la taille des particules (nm).

La figure 4.18 montre que la proportion d'atomes non quantifiés en fonction de la taille des particules est constante et en moyenne égale à 15 %.

#### Discussion :

Il a été envisagé de déterminer la ou les espèces chimiques des particules (Y, Ti et O) non quantifiées à partir des fractions volumiques  $f_{v2}^Y$ ,  $f_{v2}^{Ti}$  et  $f_{v2}^O$  (Tableau 4.3). Toutefois, en raison des incertitudes de mesures, cette comparaison ne révèle aucune différence significative. Une autre méthode (analytique, numérique ou expérimentale) doit être mise en place pour déterminer quels sont les atomes qui ne sont pas quantifiés.

Après cette analyse fine des différents effets affectant la quantitativité des mesures lors de l'analyse en sonde atomique d'un acier ODS, il convient de garder à l'esprit qu'elle n'est pas forcément applicable à tout matériau. Chaque système est un cas unique, qu'il convient de traiter systématiquement dans tous les détails.

### **4.2.5 Conclusion partielle**

Le calcul des fractions volumiques de particules nous a permis de montrer que les mesures de compositions chimiques de ces dernières sont biaisées, par l'introduction d'atomes de leur environnement proche, du fait des aberrations de trajectoires. Les particules seraient alors pures en Y, Ti et O. Ces atomes proviennent majoritairement d'une coquille enrichie en Cr dont la composition chimique est estimée à partir de profil de concentration, suivant la direction Z des particules (Fe-30Cr %at).

Nous avons ensuite établi l'expression analytique de la densité réduite afin d'estimer la proportion d'atomes des particules qui ne sont pas quantifiés. Cette proportion est constante en fonction de la taille des particules et en moyenne de 15%. Toutefois, nous n'avons pu établir si cela affecte les atomes d'Y, de Ti ou d'O de manière identique. Pour répondre à cette interrogation, mais également confirmer l'interprétation que nous avons faite des résultats de SAT, des analyses expérimentales et numériques complémentaires ont été réalisées.

### **4.3 Validations expérimentale et numérique de la correction des mesures de compositions chimiques obtenues par SAT**

Afin de conforter nos conclusions et d'apporter des éléments de réponse supplémentaires quant à la stœchiométrie des particules, nous avons réalisé des analyses complémentaires et fait appel, une nouvelle fois à la modélisation :

1°/ Analyse en SAT d'un oxyde massif : L'un des objectifs est de déterminer si, dans les conditions d'analyse de l'acier, la stœchiométrie mesurée est biaisée ou non. La composition chimique étant connue dans le cas de l'oxyde massif, nous pourrions alors déterminer quelles sont les atomes affectés et ainsi corriger les mesures réalisées sur les particules.

2°/ Analyses par MET : Les mesures de composition chimique de SAT réalisées sur l'acier ODS seront comparées à des mesures effectuées par EDS et EELS sur des particules de la même gamme de taille.

3°/ Modélisation numérique : A l'aide de cet outil, nous étudierons les biais qui peuvent être induits lors de l'évaporation par effet de champ. L'un des objectifs est de vérifier nos corrections en atomes de Fe et de Cr à partir des fractions volumiques, mais également de vérifier l'existence de la structure cœur/coquille des particules.

#### **4.3.1 Analyse par SAT d'un oxyde massif connu : $Y_2Ti_2O_7$**

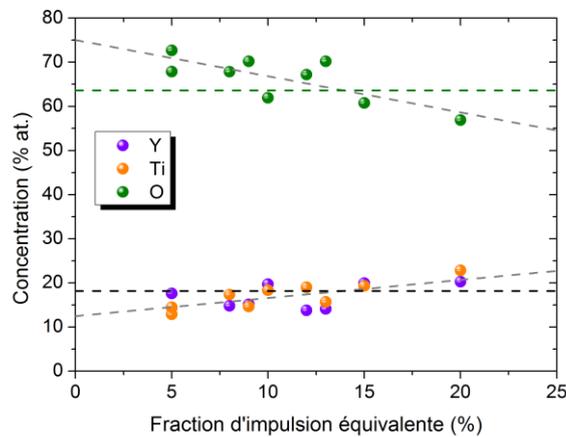
Un oxyde massif de stœchiométrie connue,  $Y_2Ti_2O_7$ , a été analysé par SAT. Les échantillons sont préparés par la méthode du lift-out (annexe A). Deux échantillons ont été analysés avec succès sur le FLEXTAP à 40K avec des impulsions laser UV. Ces conditions de température et de longueur d'onde correspondent à celles utilisées pour l'acier ODS MKCR. La gamme de fraction équivalente étudiée pour cet oxyde est comprise entre 5 et 20%. Il n'a pas été possible d'atteindre des fractions équivalentes plus élevées en raison des

énergies laser nécessaires (50nJ/pulse pour 25%). Le nombre d'atomes collectés pour chaque analyse est de l'ordre  $10^5$  atomes.

Dans un premier temps, les compositions mesurées dans ces différentes conditions d'analyses seront présentées. Ces mesures permettront d'estimer la proportion d'atomes non quantifiés, ainsi que les espèces concernées. Enfin, la comparaison de ces mesures à celles réalisées sur les particules de l'acier ODS MKCR permettra de proposer des corrections supplémentaires des compositions chimiques.

Analyse en SAT de l'oxyde massif  $Y_2Ti_2O_7$  :

La figure 4.24 représente les concentrations en Y, Ti et O mesurées en SAT en fonction de la fraction d'impulsion équivalente.



**Figure 4.19:** Concentrations en Y, Ti et O (%at.) en fonction de la fraction d'impulsion équivalente  $f_p$  (%) mesurées pour un oxyde massif  $Y_2Ti_2O_7$ . Les droites en pointillés verts et noirs correspondent aux concentrations attendues en O et Y ou Ti respectivement et celles en pointillés gris à l'ajustement des concentrations mesurées.

Cette figure montre que les concentrations en Y et Ti sont très semblables, en effet les rapports Y/Ti mesurés sont compris entre  $1,2 \pm 0,1$  et  $0,9 \pm 0,1$ . La concentration en oxygène semble diminuer en fonction de la fraction d'impulsion équivalente de  $72,7 \pm 0,3$  %at. pour une fraction de 5% à  $56,9 \pm 0,3$  %at. pour une fraction de 20%. La stœchiométrie, estimée à partir des rapports Y/Ti et (Y+Ti)/O, évolue d' $YTiO_5$  pour une fraction de 5% (Y/Ti = 1 et (Y+Ti)/O = 0,4) à  $YTiO_3$  pour une fraction de 20% (Y/Ti = 1 et (Y+Ti)/O = 0,7). Ces valeurs sont estimées à partir d'ajustements linéaires des points expérimentaux. Nous avons considéré que les tendances de l'Y et du Ti sont identiques puisque le rapport Y/Ti est proche de 1. Les droites ainsi obtenues sont reportées sur la figure 4.19 ( $C_O = -0,82f_p + 75$  et  $C_{Y,Ti} = 0,41f_p + 12,5$ ). Ces droites montrent que l'on retrouve la composition nominale attendue à une fraction d'impulsion équivalente de 14%. A partir de ces courbes, les concentrations en Y, Ti et O

mesurées à une fraction d'impulsion équivalente de 25% sont estimées à  $22,7 \pm 0,3$  %at. pour l'Y et le Ti et à  $54,6 \pm 0,3$  %at. pour l'O (stœchiométrie alors proche d' $Y_2Ti_2O_5$ ).

Proportion des atomes non quantifiés :

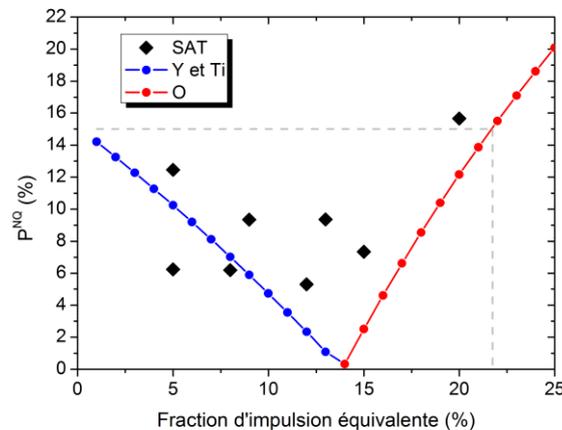
Les compositions chimiques mesurées mettent en évidence un excès ou un déficit en oxygène par rapport à la composition de la phase  $Y_2Ti_2O_7$ , selon que la fraction équivalente est respectivement inférieure ou supérieure à 14%. La proportion d'atomes non quantifiés peut être estimée à partir des concentrations en oxygène mesurée ( $C_O^M$ ) et théorique ( $C_O^{Th}$ ) de la phase pyrochlore. Dans le cas où un déficit en oxygène est mesuré, en supposant qu'il n'y a pas de perte en Y et Ti, on obtient :

$$p^{NQ} = \frac{C_O^{Th} - C_O^M}{1 - C_O^M} \quad (4.25)$$

Pour des fractions équivalentes inférieures à 14%, un excès d'oxygène est mesuré. Celui-ci peut être attribué à la perte d'Y et de Ti, dans les mêmes proportions pour ces 2 éléments puisque le rapport Y/Ti demeure constant et égal à 1. Dans ce cas, la proportion d'atomes non quantifiés est donnée par la relation :

$$p^{NQ} = 1 - \frac{C_O^{Th}}{C_O^M} \quad (4.26)$$

A partir des relations (4.25) et (4.26) et des ajustements linéaires concentrations en oxygènes mesurées expérimentalement, nous avons estimé la proportion d'atomes non quantifiés pour des fractions équivalentes comprises entre 1 et 25%. Les résultats sont reportés sur la figure 4.20.



**Figure 4.20:** Proportion d'atomes non quantifiés,  $p^{NQ}$  (%) en fonction de la fraction d'impulsion équivalente (%), calculées à partir de l'ajustement linéaire des concentrations en oxygène (courbe rouge et bleue) ou des mesures de sonde atomique (points noirs). La valeur moyenne estimée dans les particules de l'acier ODS MCKR (15%) est indiquée en pointillés gris.

Il apparait que la proportion d'atomes non quantifiés dans les particules peut correspondre à celle mesurée pour l'oxyde massif pour une fraction d'impulsion équivalente de 22%. Pour cette fraction, les atomes non quantifiés sont vraisemblablement des atomes d'oxygène

Si l'on suppose que pour une même fraction d'impulsion équivalente, les nano-particules s'évaporent de la même manière que l'oxyde massif (ce qui n'est pas trivial, la fraction équivalente dans le cas des nano-particules étant ajustée lors de l'évaporation de l'acier ODS, c'est-à-dire, essentiellement d'une matrice métallique), alors :

(i) Pour une fraction équivalente d'environ 25%, les proportions d'atomes non quantifiés estimées dans les nano-particules - à partir de considérations sur la densité réduite - et dans l'oxyde massif - à partir de l'écart entre compositions mesurée et nominale - sont en très bon accord.

(ii) L'extrapolation des conclusions tirées pour l'oxyde massif au cas des nano-particules implique que les 15% d'atomes non quantifiés dans les nano-particules sont des atomes d'oxygène.

Correction des mesures de compositions chimiques :

Compte tenu des remarques précédentes, nous avons corrigé les compositions chimiques en considérant que 15% des atomes des particules étaient perdus, ces atomes étant tous des atomes d'oxygène. Les concentrations corrigées en Y, Ti et O ( $C_i^C$ ) sont obtenues à partir des relations suivantes :

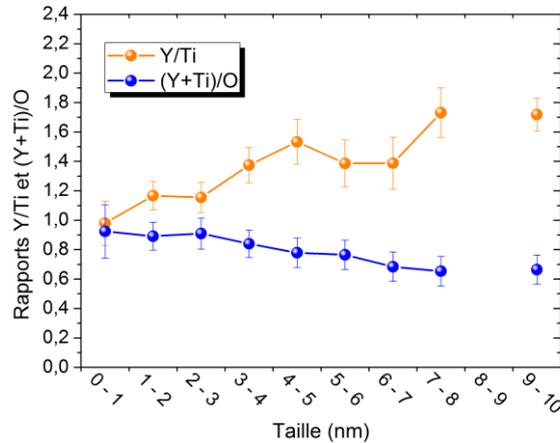
$$X_o^C = X_o^M (1 - p^{NQ}) + p^{NQ} \quad (4.27)$$

$$X_{Y,Ti}^C = X_{Y,Ti}^M (1 - p^{NQ}) \quad (4.28)$$

avec  $X_i^M$  la concentration en l'espèce i mesurée par SAT et  $p^{NQ}$  égale à 15%.

Les rapports Y/Ti et (Y+Ti)/O ainsi corrigés sont représentés sur la figure 4.21, en fonction de la taille des particules.

Les corrections appliquées ne modifient pas les tendances observées précédemment. Le rapport Y/Ti augmente avec la taille des particules alors que le rapport (Y+Ti)/O diminue. Du fait du l'ajout d'oxygène, la stœchiométrie, après correction, évolue de YTiO<sub>2</sub> pour les plus petite particules à Y<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> pour les plus grosses observées en SAT.



**Figure 4.21:** Rapports Y/Ti et (Y+Ti)/O corrigés en fonction de la taille des particules (nm)

### Conclusion partielle :

L'analyse en SAT d'une phase pyrochlore massive ( $Y_2Ti_2O_7$ ) a montré que l'on mesure la composition nominale pour une fraction d'impulsion équivalente de 14% (UV – T=40K). Pour des fractions plus importantes - respectivement plus faibles -, un déficit – respectivement excès - en O est observé. Dans tous les cas le rapport Y/Ti reste constant et égal à la valeur attendue (Y/Ti=1).

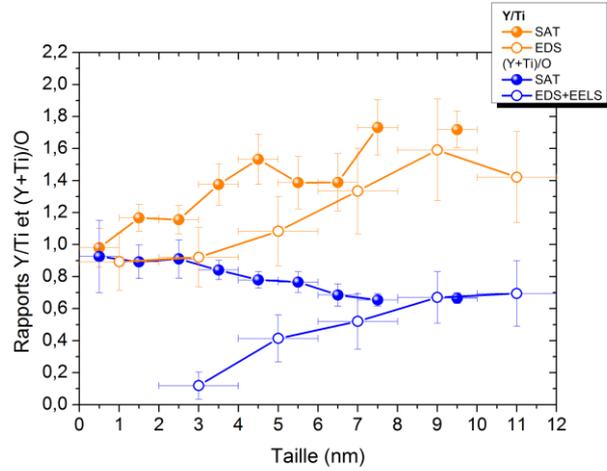
A partir de ces mesures, nous avons estimé que les compositions des particules étaient biaisées du fait de la perte sélective d'atomes d'oxygène. La proportion d'atomes d'oxygène non quantifiés est estimée à 15% des atomes de la particule, toutes espèces confondues.

Afin de confirmer ces conclusions, des analyses EDS et EELS (STEM) ont été réalisées sur l'acier ODS MKCR.

### **4.3.2 Couplage MET/SAT**

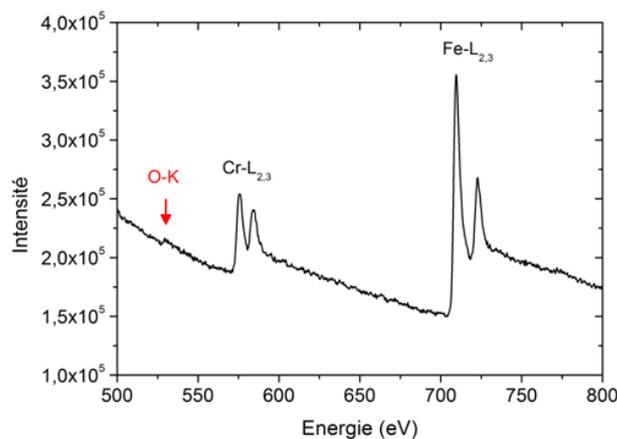
Les mesures par EDS permettent de déterminer le rapport Y/Ti des particules alors que l'EELS fournit des informations sur le Ti et l'O. Le couplage entre les deux techniques donne donc accès au rapport (Y+Ti)/O. La taille des particules a quant à elle été déterminée à partir de l'imagerie en mode STEM HAADF.

La figure 4.22 représente les rapports Y/Ti et (Y+Ti)/O mesurés en fonction de la taille des particules. Les résultats de SAT après correction sont également reportés sur cette figure.



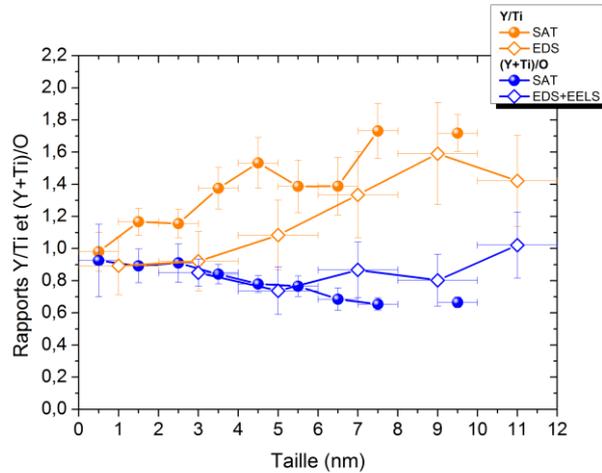
**Figure 4.22:** Rapports Y/Ti et (Y+Ti)/O des particules mesurés par EDS et EELS en fonction de la taille des particules (nm). Les résultats de SAT après correction sont également

Les rapports Y/Ti mesurés par EDS sont cohérents avec les résultats de SAT (Figure 4.22). Les deux techniques montrent que ce rapport augmente avec la taille des particules, d'environ 1 pour les plus petites, à environ 1,5 à 2 pour des particules de 8 à 10 nm. Le rapport (Y+Ti)/O déterminé en combinant EDS et EELS est en bon accord avec celui mesuré par SAT pour des particules de 8 à 10 nm. En revanche, pour les particules de taille inférieure, le rapport déterminé en combinant EDS et EELS est très inférieur à celui mesuré par SAT. De plus, il semble augmenter avec la taille des particules, alors que la SAT montre la tendance opposée. Cette différence pourrait s'expliquer par la présence d'une couche d'oxydation à la surface de l'échantillon de MET qui affecterait les mesures en oxygène. La figure 4.23 montre un spectre EELS associé à la matrice, sur lequel on observe la raie K de l'oxygène. La concentration en oxygène mesurée sur ce spectre est de  $6,8 \pm 0,7$  %at. (Cr de  $18,6 \pm 1,9$  %at. et le Fe en complément). Cette forte concentration en oxygène mesurée par EELS confirme l'existence d'une couche d'oxydation à la surface de l'échantillon (probablement de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).



**Figure 4.23 :** Spectre EELS brut de la matrice de l'acier ODS MKCR.

Nous avons donc corrigé les mesures réalisées sur les particules à partir du spectre EELS de la matrice. Pour cela, ce dernier est soustrait au spectre de chaque particule à l'aide du logiciel Digital Micrograph. Cette opération permet de déconvoluer le spectre de la particule de celui de la couche d'oxydation et de la matrice. Nous obtenons ainsi un rapport Ti/O corrigé, qui combiné au rapport Y/Ti mesuré par EDS, nous permet de remonter au rapport (Y+Ti)/O des particules. La figure 4.24 représente le rapport (Y+Ti)/O ainsi corrigé en fonction de la taille des particules.



**Figure 4.24:** Rapports Y/Ti et (Y+Ti)/O (corrigé) des particules mesurés par EDS et EELS en fonction de la taille des particules (nm). Il est également reporté ceux mesurés à partir des résultats de SAT corrigés.

Comme le montre cette figure, le rapport (Y+Ti)/O corrigé se rapproche de celui mesuré par SAT (corrigé également). Ce rapport reste constant pour la gamme de taille de particules analysées par EELS. Sa valeur (en moyenne de  $0,8 \pm 0,2$ ) est similaire à celle mesurée par SAT pour des particules de plus de 3 nm (en moyenne de  $0,7 \pm 0,1$ ). La correction apportée aux mesures de SAT semble donc justifiée.

Conclusion partielle :

Les mesures réalisées par STEM EDS et EELS (après correction de l'influence de la couche d'oxydation à la surface de l'échantillon) montrent des résultats analogues à ceux obtenus par SAT, après correction. La comparaison SAT/STEM permet donc de confirmer les corrections apportées aux résultats de SAT.

Fort des conclusions de la partie 4.2.2, portant sur la teneur initiale en Fe et en Cr des particules, ainsi que des résultats du chapitre précédent, il est maintenant possible de conclure sur la nature de ces particules. Elles sont pures en Y, Ti et O et possèdent une structure cristalline proche de la phase pyrochlore (du moins les particules de plus de 3 nm). Leur

stœchiométrie évolue en fonction de leur taille : proche d' $\text{YTiO}_2$  pour les plus petites (1nm) à  $\text{Y}_2\text{TiO}_5$  pour les plus grandes (10nm). Ces particules ont toutes une structure cœur/coquille enrichie en Cr. Cette coquille a une teneur en Cr estimée à 30%at. (Fe en complément) et une épaisseur comprise entre 1,2 et 1,5 nm.

Dans la partie suivante, le modèle d'évaporation par effet de champ est utilisé pour tester et vérifier ces conclusions.

### **4.3.3 Etude par simulation des biais sur la mesure des compositions chimiques**

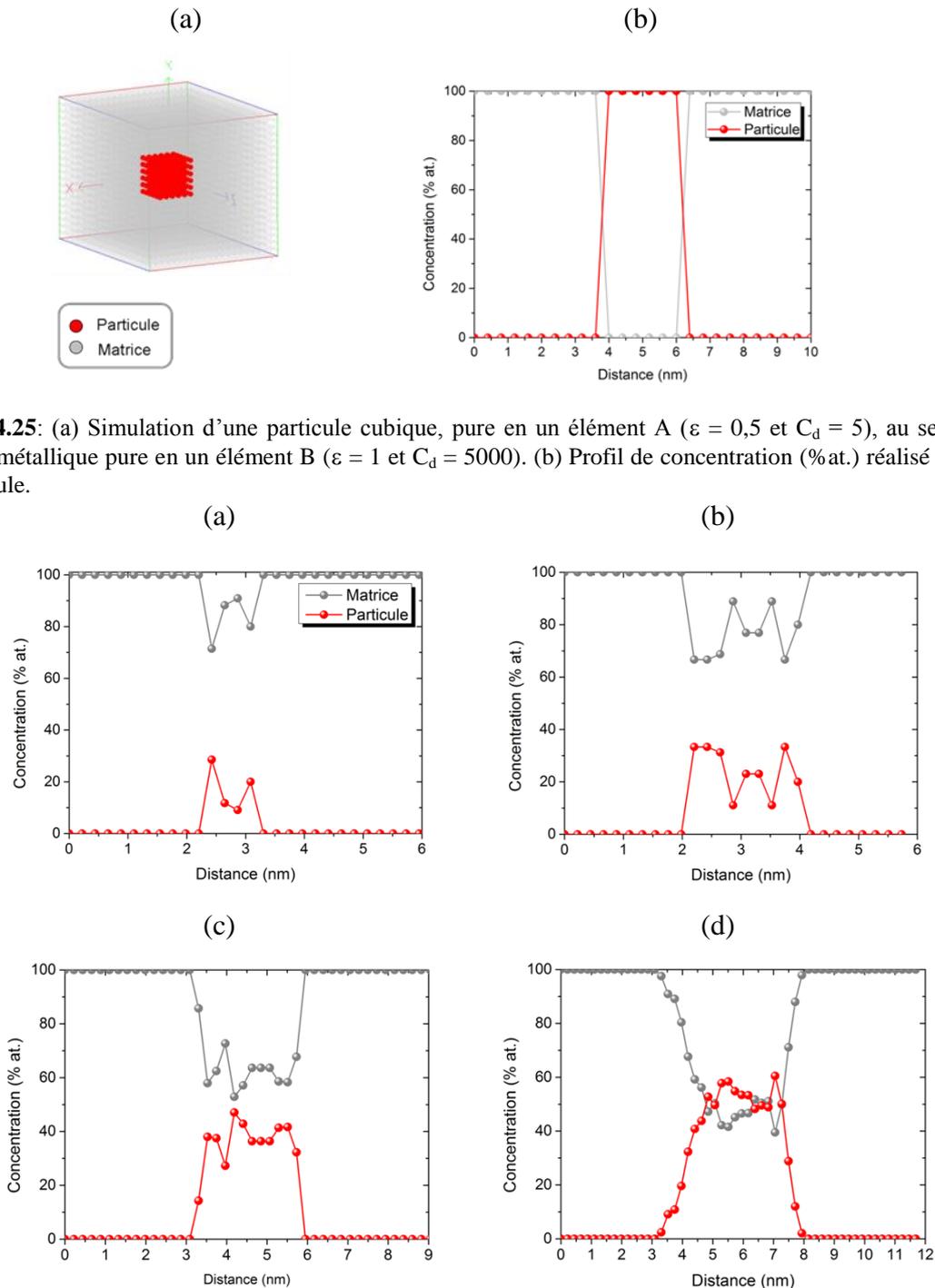
Cette partie abordera deux points distincts mais d'égales importances: (i) l'introduction artificielle d'atomes provenant de l'environnement local des particules et (ii) l'environnement local de ces particules. Le premier objectif de cette partie est de quantifier le nombre d'atomes introduits artificiellement afin de vérifier notre correction. Le second objectif est de vérifier que le rapport Fe/Cr mesuré au cœur des particules traduit bien de la présence d'une structure cœur/coquille enrichie en Cr.

#### Introduction artificielle d'atomes de la matrice environnante :

Afin de vérifier si l'évaporation de particules pures en Y, Ti et O peut aboutir à des reconstructions telles que celles observées expérimentalement, nous sommes partis de particules pures en un élément A, représentant les atomes d'Y, de Ti et d'O (dont les champs d'évaporation ne sont pas connus), et avons mesuré la composition de ces particules après évaporation. Les particules simulées sont cubiques (Figure 4.25.a). Leur champ d'évaporation relatif et leur constante diélectrique sont respectivement égaux à 0,5 et 5. Elles sont situées au sein d'une matrice métallique pure en un élément B ( $\epsilon = 1$  et  $C_d = 5000$ ) (Figure 4.25.b). Ces paramètres correspondent à ceux établis au chapitre 3 afin de reproduire la variation de morphologie des particules. Nous avons fait varier la taille des particules, de telle sorte que la gamme de taille réduite explorée par simulation corresponde à celle observée expérimentalement, c'est-à-dire entre 5 et 20%.

La figure 4.26 représente des profils de concentration après évaporation, à travers des particules de différentes tailles, suivant leurs directions d'évaporation. La comparaison de ces profils avec à ceux tracés à travers les particules avant évaporation (figure 4.25.b) montre que les particules contiennent une forte teneur en atomes de matrice après évaporation. Avec le

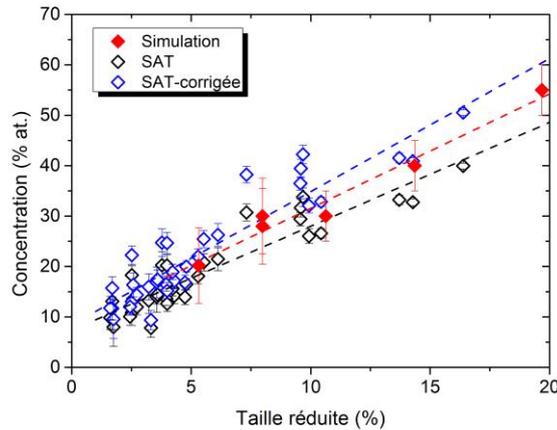
jeu de paramètres choisi, les atomes de matrice sont présents dans toute la particule. Comme le montre la figure 4.26, cette proportion d'atomes de matrice est d'autant plus importante que la particule est petite. En effet, le profil de concentration réalisé sur une particule de taille réduite de 5% montre une concentration en atomes de matrice comprise entre 70 et 90% au cœur de la particule (figure 4.26.a), tandis que cette concentration n'est que de 40 à 50% pour une particule dont la taille réduite est de 20% (figure 4.26.d).



**Figure 4.25:** (a) Simulation d'une particule cubique, pure en un élément A ( $\varepsilon = 0,5$  et  $C_d = 5$ ), au sein d'une matrice métallique pure en un élément B ( $\varepsilon = 1$  et  $C_d = 5000$ ). (b) Profil de concentration (%at.) réalisé à travers la particule.

**Figure 4.26:** Profils de concentration (%at.) en atomes de matrice et de particule, à travers des particules de tailles réduites : (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% et (d) 20%.

La concentration en A mesurée au cœur des particules, en fonction de leur taille, après simulation de l'évaporation par effet de champ est comparée aux résultats expérimentaux sur la figure 4.30. Ces dernières valeurs correspondent aux concentrations en Y+Ti+O mesurées en SAT. Sur cette figure, il est également reporté les valeurs expérimentales corrigées des 15% d'atomes perdus. Cette figure montre clairement l'augmentation de la concentration en atomes de matrice mesurée au cœur des particules lorsque leur taille diminue, aussi bien pour l'expérience que pour la simulation.



**Figure 4.27:** Concentrations mesurées au cœur des particules (%at.) en Y+Ti+O (analyses de SAT) et en atomes A (simulation de l'évaporation par effet de champ) en fonction de la taille réduite des particules (%) :  $\varepsilon = 0,5$  et  $C_d = 5$ . Il est également reporté sur cette figure la concentration en Y+Ti+O corrigée des atomes perdus ( $p^{NQ} = 15\%$ ) (Analyses de SAT corrigées).

Les mesures de simulation coïncident aussi bien avec les mesures expérimentales qu'avec celles corrigées. Les simulations ne permettent pas de confirmer la proportion  $p^{NQ}$  estimée. Cependant, elles confirment que les particules ne contiennent initialement pas de Fe et de Cr. Ces éléments sont introduits artificiellement, du fait des recouvrements de trajectoires. La proportion de fer et de chrome introduits est d'autant plus importante que les particules sont petites.

Mise en évidence de la structure cœur/coquille des particules :

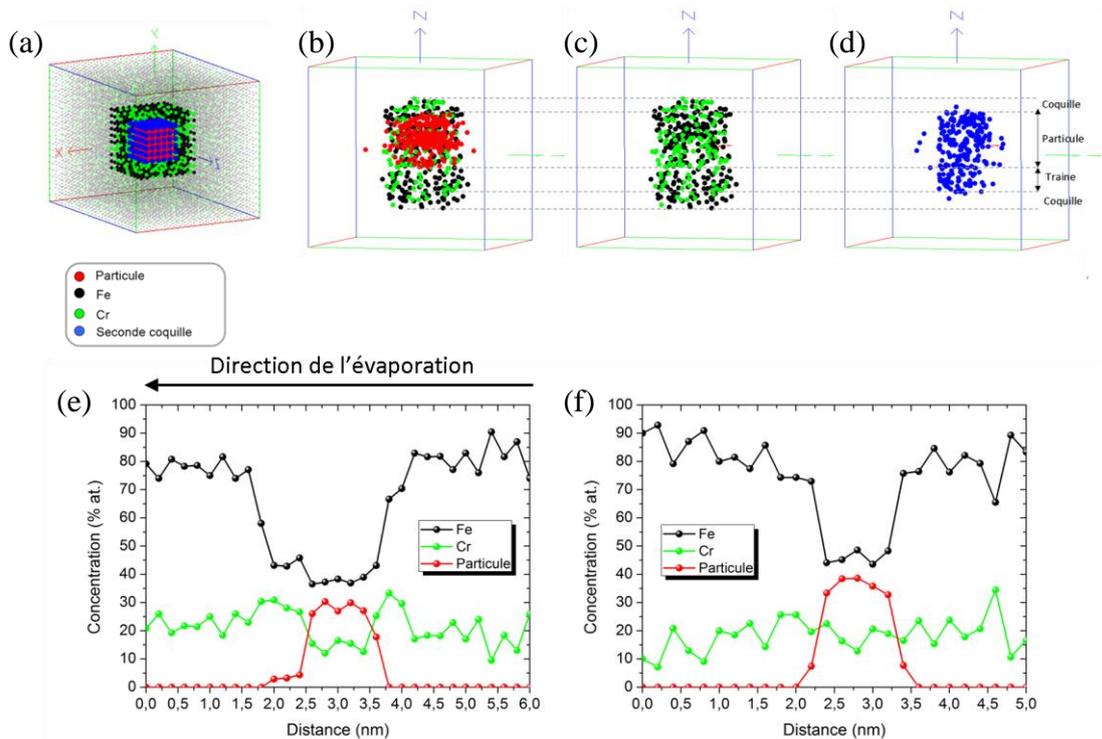
Les atomes de Fe et de Cr détectés au cœur des particules proviennent de l'environnement proche de ces dernières. Le rapport Fe/Cr mesuré expérimentalement au cœur des particules étant inférieur à celui de la matrice, nous en avons déduit que les particules possèdent une coquille enrichie en Cr.

Afin de vérifier cette interprétation, nous avons simulé l'évaporation d'une particule cubique, pure en A ( $\varepsilon = 0,5$  et  $C_d = 5$ ), entourée de deux coquilles (Figure 4.28.a). La

première est la coquille enrichie en Cr, dont nous avons fixé le champ d'évaporation relatif à 0,8 (Fe-30Cr %at.,  $C_d = 5000$ ). La taille réduite de la particule simulée est proche de 7%, ce qui correspondrait à une particule de 3,1 nm, dans une pointe dont le rayon de courbure serait égal à 45 nm. L'épaisseur de la coquille est fixée de telle sorte que le rapport épaisseur de coquille sur taille de particule corresponde au rapport expérimental (3,1/1,5), c'est-à-dire une épaisseur de 3,5%. La seconde coquille est une couche atomique située entre la particule et la coquille riche en Cr. Elle est composée de Fe et de Cr dans les mêmes proportions que la coquille riche en Cr (Fe/Cr = 2,33), ainsi que de 10% d'atomes B supposés correspondre à l'O situé à l'interface particule – coquille riche en Cr. L'ensemble des atomes de cette coquille sont supposés être à haut champ d'évaporation ( $\epsilon = 1,2$  et  $C_d = 5$ ).

La figure 4.28.b montre la distribution spatiale des atomes de la particule ainsi que ceux des atomes de Fe et de Cr de la coquille de Cr après évaporation, obtenue à partir des paramètres de simulation précédemment exposés. La figure 4.28.c représente uniquement les atomes de cette coquille (Fe et Cr) et la figure 4.28.d, ceux de la seconde coquille contenant des atomes à haut champ.

Tout d'abord, nous pouvons observer que la coquille enrichie en Cr n'est plus visible latéralement, que ce soit sur la reconstruction 3D (figure 4.28.b) ou sur le profil de concentration (figure 4.28.f). Le rapport Fe/Cr mesuré au cœur de la particule est égal à  $2,7 \pm 0,3$ . Ce rapport est légèrement supérieur à de celui de la coquille (rapport de 2,3), comme observé expérimentalement. Ce point a été expliqué par le fait qu'en plus de la coquille, des atomes de matrice sont également introduits au sein des particules. Ainsi, le modèle confirme que la coquille de Cr est bien introduite artificiellement au cœur de la particule lors de l'évaporation. La coquille enrichie en Cr est visible uniquement en avant et en arrière de la particule, suivant la direction de l'évaporation (figure 4.28.e et figure 4.28.b). L'épaisseur mesurée de cette coquille est comprise entre 2,3 et 3,5 % (à 1,2% près), proche celle initialement introduite dans le modèle (3,5%). La concentration moyenne en Cr de cette coquille ( $30,0 \pm 5,1$  %at.) est proche de sa concentration initiale. On observe également une traîne, après l'évaporation de la particule. La longueur de cette traîne est de  $2,3 \pm 1,2$  %. La concentration en O de cette traîne (*i.e.* en atomes de B) est de  $5,5 \pm 2,5$  %at. Cette concentration est plus faible que celle que nous avons mesuré expérimentalement (de  $9,0 \pm 1,2$  %at.) et que celle initialement introduite dans la coquille à haut champ (de 10%at.). Il semble donc que la proportion d'atomes d'O placés dans la coquille à haut champ soit plus importante que celle fixée (*i.e.* 10%).

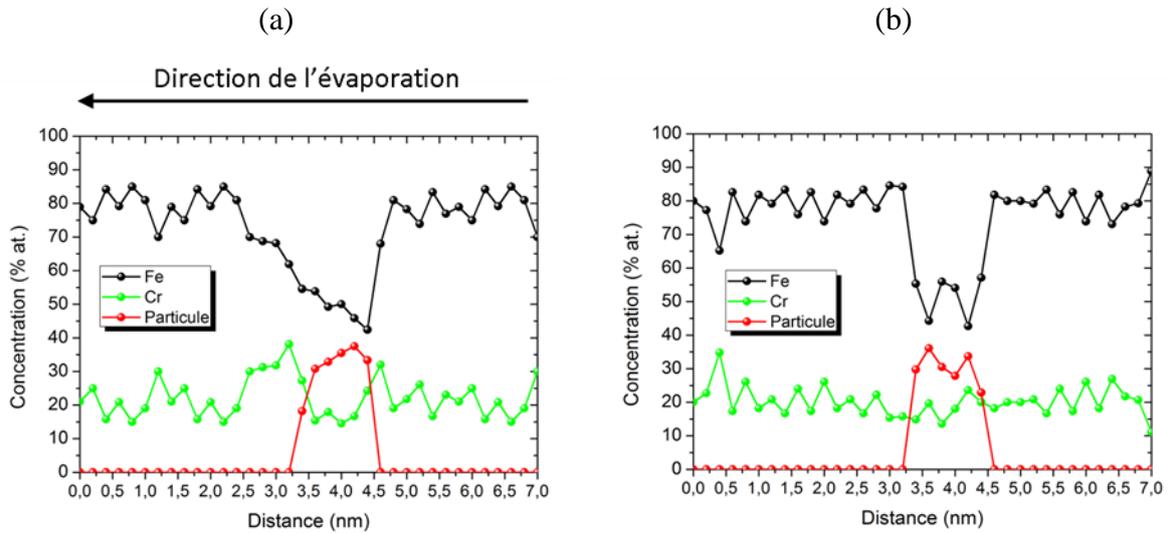


**Figure 4.28:** (a) Simulation d'une particule cubique pure en un élément A ( $\varepsilon = 0,5$  et  $C_d = 5$ ) possédant deux coquilles : la première enrichie en Cr (Fe-30Cr%at.) et une seconde composée de Fe, de Cr et d'atomes à haut champ ( $\varepsilon = 1,2$  et  $C_d = 5$ ), au sein d'une matrice métallique (Fe-20Cr%at.). (b) Distribution spatiale des atomes de la particule, et de la coquille riche en Cr. (c) Seuls les atomes de la coquille de Cr sont représentés. (d) Seuls les atomes de coquille à haut champ sont représentés. Profils de concentration à travers la particule (e) suivant la direction d'évaporation et (f) dans le plan normal à cette direction.

En de nombreux points, la simulation reproduit les observations expérimentales. Toutefois, des différences entre modèle et expérience sont observées. Ces différences sont discutées dans la partie suivante.

### Discussion :

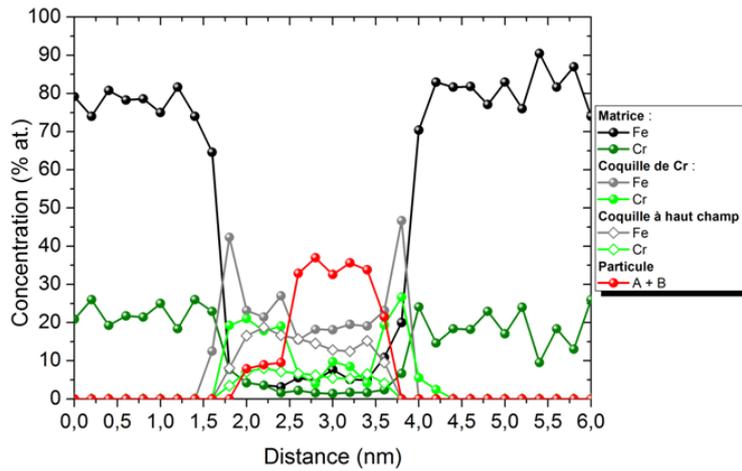
Nous avons également réalisé des simulations sans la coquille à haut champ, tous les autres paramètres restant les mêmes (Figure 4.29). La partie latérale de la coquille riche en Cr est toujours introduite dans la particule (Figure 4.29.b). Elle reste visible en amont et en aval de la particule suivant la direction de l'évaporation (Figure 4.29.a). Toutefois, les profils de concentrations montrent que l'épaisseur de la coquille mesurée en amont de la particule (de  $1,2 \pm 1,2$  %) est significativement plus petite que celle mesurée en aval (de  $4,7 \pm 1,2$  %). Cette différence n'est pas observée expérimentalement. Ceci conforte l'idée qu'au niveau de l'interface particule / coquille riche en chrome, les espèces chimiques s'évaporent sous un champ plus élevé.



**Figure 4.29:** Profils de concentration à travers la particule (a) suivant la direction d'évaporation et (b) dans le plan normal à cette dernière direction.

La concentration en O de la traîne ( $5,5 \pm 2,5$  %at., figure 4.28.e) est plus faible que celle mesurée expérimentalement ( $9,0 \pm 1,2$  %at.). Il semble donc que la teneur en O que nous avons introduite dans la coquille à haut champ soit insuffisante. Lorsque la concentration en O dans la coquille à haut champ est fixée à 25%at. dans les simulations, la concentration en O mesurée dans la traîne est égale à  $8,8 \pm 2,9$  %at., ce qui est similaire à la valeur moyenne mesurée expérimentalement. Une teneur si élevée semble cohérente avec l'interprétation faite de cette coquille à haut champ dans le chapitre 3 : elle représente l'interface particule / coquille riche en chrome, au niveau de laquelle les atomes d'oxygène sont en interaction avec les atomes de fer et de chrome et s'évaporent sous un champ plus intense. Toutefois, pour confirmer ce point, il faudrait disposer d'une description de l'interface particule/coquille à l'échelle atomique.

Avec ces paramètres de simulation, le rapport Fe/Cr mesuré au cœur des particules ( $2,7 \pm 0,3$ ) est légèrement différent de celui de la coquille ( $70/30 = 2,3$ ). Pour expliquer, cette différence nous avons supposé que des atomes de matrice étaient également introduits au sein des particules. Analytiquement, nous avons estimé que 20% des atomes introduits au sein des particules, provenaient de la matrice (partie 4.2.3). Les profils de concentration à travers les particules simulées montrent effectivement la présence au cœur des particules d'atomes de Fe et de Cr provenant de la matrice. Ces atomes sont visibles sur le profil de concentration de la figure 4.30.



**Figure 4.30:** Profil de concentration à travers une particule suivant la direction de l'évaporation. Il est indiqué la provenance des atomes de Fe et de Cr mesurés : matrice, coquille de Cr et coquille à haut champ.

Au cœur de la particule, on mesure une concentration en atomes de Fe et de Cr provenant de la matrice respectivement de  $6,5 \pm 1,5$  %at. et  $1,8 \pm 0,8$  %at.. Ces atomes représentent 15% des atomes de Fe et de Cr introduits dans la particule. Cette proportion est proche de celle estimée analytiquement (20%).

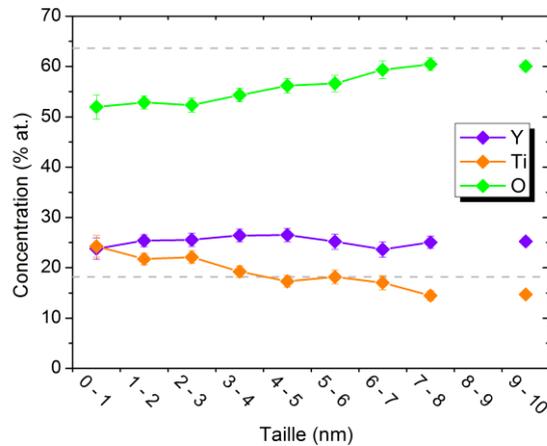
Conclusion partielle :

A partir de la simulation de l'évaporation par effet de champ, nous avons tout d'abord observé une introduction d'atomes de l'environnement local des particules en raison des effets de champs. Les paramètres de simulation établis au cours du chapitre 3, afin de reproduire la variation de morphologie des particules, reproduisent également les compositions chimiques mesurées dans les particules, en partant initialement de particules pures en Y, Ti et O. Cette observation conforte notre correction à partir des fractions volumiques et nos conclusions à ce sujet : les particules de l'acier ODS MKCR sont pures en Y, Ti et O.

Le rapport fer sur chrome au sein des particules s'explique par la présence d'une coquille enrichie en chrome. L'observation de celle-ci par sonde atomique est correctement reproduite par le modèle si l'on suppose que les atomes situés à l'interface particule/coquille s'évaporent à plus haut champ que les autres. Nous avons supposé que ces atomes s'évaporent sous forme d'ions moléculaires métal-oxygène (le métal étant dans ce cas préférentiellement le chrome). Ce processus permet également de reproduire la traîne enrichie en oxygène.

### 4.3.4 Composition chimique corrigée

Les particules ne contenant initialement pas de Fe ni de Cr, nous avons corrigé la concentration mesurée par soustraction de ces atomes. L'analyse en SAT d'un oxyde massif ( $Y_2Ti_2O_7$ ) et la simulation, ont permis d'affiner cette correction. En effet, il semble qu'environ 15% des atomes des particules ne sont pas quantifiés. Dans les conditions d'analyses utilisées, il s'agit vraisemblablement des atomes d'O. Les concentrations ainsi corrigées en fonction de la taille des particules sont représentées sur la figure 4.31.



**Figure 4.31** : Composition chimique des particules (%at.) corrigée en atomes de matrice et en atomes d'oxygène en fonction de la taille des particules (nm). Les concentrations en Y, Ti et O correspondant à la stœchiométrie  $Y_2Ti_2O_7$  (en pointillé noir pour l'O et en pointillé gris pour l'Y et le Ti) sont également indiquées.

La comparaison des concentrations corrigées avec celles attendues pour la stœchiométrie théorique  $Y_2Ti_2O_7$  montre que les particules ne possèdent pas cette stœchiométrie. Cependant les corrections effectuées semblent correctes puisque il y a un bon accord entre les mesures de SAT et d'EDS/EELS corrigées dans les deux cas.

Finalement, les particules sont pures en Y, Ti et O et la stœchiométrie évolue de  $YTiO_2$  ( $Y/Ti = 1,1 \pm 0,1$  et  $(Y+Ti)/O = 0,9 \pm 0,2$ ) pour des particules de moins de 2 nm à  $Y_2TiO_5$  pour les particules de plus de 8 nm ( $Y/Ti = 1,7 \pm 0,1$  et  $(Y+Ti)/O = 0,7 \pm 0,1$ ). Elles sont entourées d'une coquille enrichie en chrome de 1,5nm d'épaisseur.

## 4.4 Conclusion

La caractérisation de cet acier ODS par SAT s'avère complexe en raison du comportement sous champ de la dispersion de particules, dont la taille moyenne est égale à

$1,8 \pm 0,2$  nm. Elle est rendue possible par le couplage de la SAT avec d'autres méthodes d'analyses (MET + EDS/EELS), mais aussi grâce à l'analyse en SAT d'un oxyde massif ( $Y_2Ti_2O_7$ ) et au recours à la simulation de l'évaporation par effet champ.

Il ressort de ce travail que les particules sont pures en Y, Ti et O et entourées d'une coquille enrichie en Cr (Fe-30%at.) dont l'épaisseur est constante (comprise entre 1,2 et 1,5 nm). Leur stœchiométrie n'est pas constante et évolue d' $YTiO_2$  pour les plus petites (< 2 nm) à  $Y_2TiO_5$  pour les plus grandes analysées par SAT (> 8 nm). Ces particules sont cubiques et présentent une structure cristalline proche de la structure pyrochlore (du moins pour les particules qui ont été caractérisées finement en MET (*i.e.* > 3 nm)).

Nous avons montré qu'il est possible par simulation de reproduire les biais des données de SAT en considérant que les particules sont à bas champ d'évaporation ( $\varepsilon = 0,5$ ) et isolantes ( $C_d = 5$ ). Il est également nécessaire d'introduire une coquille à haut d'évaporation au niveau de l'interface particule / coquille enrichie en Cr. Cette coquille est un artifice de simulation qui peut s'interpréter par le fait qu'au niveau de cette interface, le comportement sous champ des atomes d'O de la particule est modifié par leur interaction avec ceux de la coquille enrichie en Cr. Ces atomes, s'évaporent à un champ plus élevé (1,2 fois celui de la matrice) et constituent une traîne sur les reconstructions. Il s'avère ainsi nécessaire de prendre en compte les atomes d'O de la traîne dans les mesures de composition chimique des particules mais pas pour la mesure de leurs tailles.

# CHAPITRE 5: De la formation des particules des aciers ODS à leur comportement sous irradiation

## 5.1 Formation des nano-particules

Cette étude a été réalisée à partir des analyses sur les aciers ODS CPR et UP40 au cours de différentes étapes de leur élaboration. Les poudres brutes de broyage (CPR BR1 et UP40B) et les matériaux après filage (CPR BR1 F1 et UP40F) ont été analysés. Après filage, les matériaux sont soumis à un traitement thermique dit d'homogénéisation, à 1050°C pendant une heure. Nous avons également étudié l'effet de ce traitement thermique dans le cas de l'acier ODS CPR (CPR BR1 F1 R1). Le tableau 5.1 recense les différentes analyses qui ont été effectuées sur ces matériaux.

**Tableau 5.1 :** Bilan des analyses effectuées sur les nuances UP40 (UP40B et UP40F) et CPR (CPR BR1, CPR BR1 F1 et CPR BR1 F1 R1).

Nuance	UP40		CPR		
	UP40B	UP40F	CPR BR1	CPR BR1 F1	CPR BR1 F1 R1
<b>SAT</b>	O (3 analyses)	O (4 analyses)	O (4 analyses)	O (4 analyses)	O (4 analyses)
<b>MET</b>	-	-	-	O	-

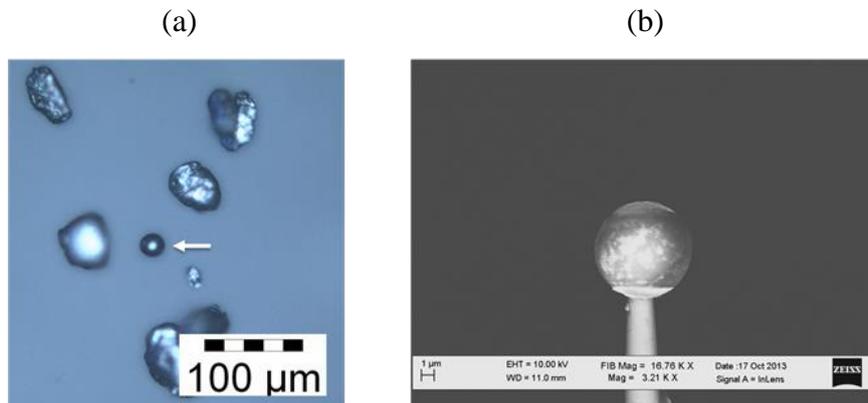
Les parties suivantes présenteront d'abord les résultats de ces analyses sur les poudres brutes de broyage puis sur les aciers filés en distinguant les nuances CPR et UP40. Après discussion de ces résultats, une comparaison de tous les aciers ODS après filage (MKCR, CPR BR1 F1 et UP40) sera également présentée.

Il est important de noter que tous les résultats de SAT sont obtenus dans les conditions optimales ( $T = 40K$ , UV,  $f_p = 25\%$  (chapitre 2)) et tiennent compte des corrections établies dans les chapitres 3 et 4.

### 5.1.1 Analyse des poudres brutes de broyages

#### A. CPR

La poudre CPR BR1 a tout d'abord été observée par microscopie optique (Figure 5.1.a). Celle-ci montre la présence de grains de poudres polyédriques d'environ 30 à 60  $\mu\text{m}$  (Figure 5.1.a) mais également des grains de poudres sphériques de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre (flèche blanche sur la Figure 5.1.a et Figure 5.1.b). La proportion de ces derniers est égale à 3,5%. Il s'agit, après analyse par SAT (Tableau 5.2), de poudres pré-alliées de FeCrWNiSiMn non broyées.



**Figure 5.1 :** (a) Micrographie optique de la poudre CPR BR1 mettant en évidence la présence de grains sphériques de petites tailles (flèche blanche). (b) Imagerie MEB d'un grain de poudre sphérique déposé sur une pointe support métallique.

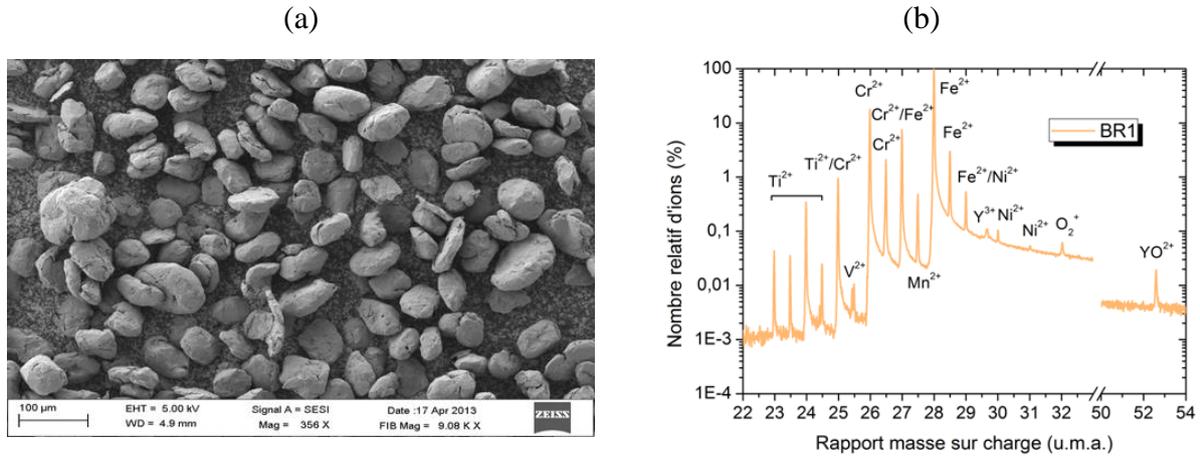
**Tableau 5.2 :** Concentration (% at. et % pds.) des éléments observés dans les grains sphériques de la poudre BR1 (Flèche blanche sur la figure 5.1) comparée à celle des éléments de la poudre pré alliée de FeCrWNiSiMn. Le Fe est en complément. Des traces de V sont également mesurées (< 0,01 % at.).

Elément	Globale BR1		FeCrWNiSiMn	
	% pds	% at.	% pds	% at.
<b>Cr</b>	$14,0 \pm 0,05$	$14,94 \pm 0,05$	14,0	15,0
<b>W</b>	$0,43 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,01$	1,0	0,3
<b>Si</b>	$0,24 \pm 0,01$	$0,47 \pm 0,01$	0,3	0,6
<b>Mn</b>	$0,26 \pm 0,01$	$0,26 \pm 0,01$	0,3	0,3
<b>Ni</b>	$0,14 \pm 0,01$	$0,13 \pm 0,01$	0,2	0,2

- **CPR BR1**

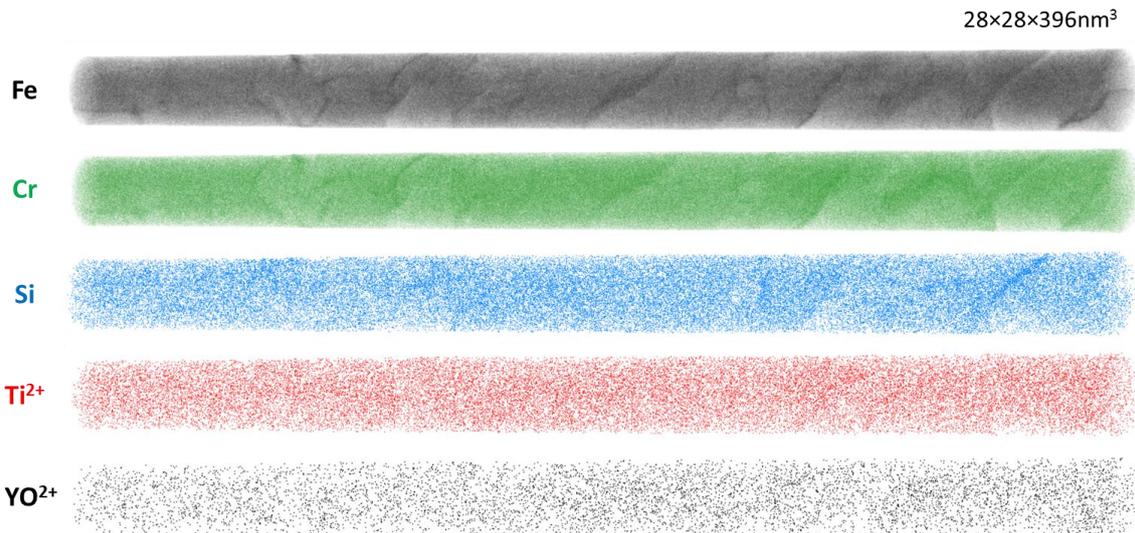
La poudre broyée (CPR BR1) a été analysée en SAT. Les échantillons sont prélevés par "lift out" au sein des grains de poudre, puis usinés de manière annulaire (annexe 1). Pour ce faire, les poudres sont déposées sur de la laque d'argent (Figure 5.2.a) puis observées par MEB. Dans un premier temps nous mesurons leurs dimensions. La taille moyenne des grains de poudre est égale à 38  $\mu\text{m}$ . La figure 5.2.b représente le spectre de masse obtenu pour l'analyse en SAT de la poudre CPR BR1. Le spectre de masse montre la présence de Fe, Cr,

Mn, Ni, V mais aussi d'Y, de Ti et d'O. Le spectre de masse complet montre également la présence de Si et de W.



**Figure 5.2 :** (a) Imagerie par MEB de la poudre CPR BR1 déposée sur de la laque d'argent et (b) Spectre de masse obtenu de l'analyse en SAT de la poudre CPR BR1

La distribution spatiale de ces éléments est représentée sur la figure 5.3. La distribution hétérogène du Fe et du Cr illustre la présence de grains nanométriques. La figure 5.3 montre une distribution spatiale homogène des ions Ti<sup>2+</sup> et YO<sup>2+</sup>. Tous les volumes analysés en SAT montrent une distribution homogène des atomes d'Y, de Ti et d'O. Il n'y a donc pas de particules enrichies en ces éléments.



**Figure 5.3 :** Distribution spatiale du Fe, Cr, Si ainsi que des ions Ti<sup>2+</sup> et YO<sup>2+</sup> au sein de la poudre CPR BR1.

Les concentrations moyennes obtenues à partir de tous les volumes de SAT sont reportées dans le tableau 5.3. Il y a un bon accord entre la composition globale et la composition nominale pour le Cr, Y, Ti, O, Ni, Si et Mn. La teneur en W est plus faible que

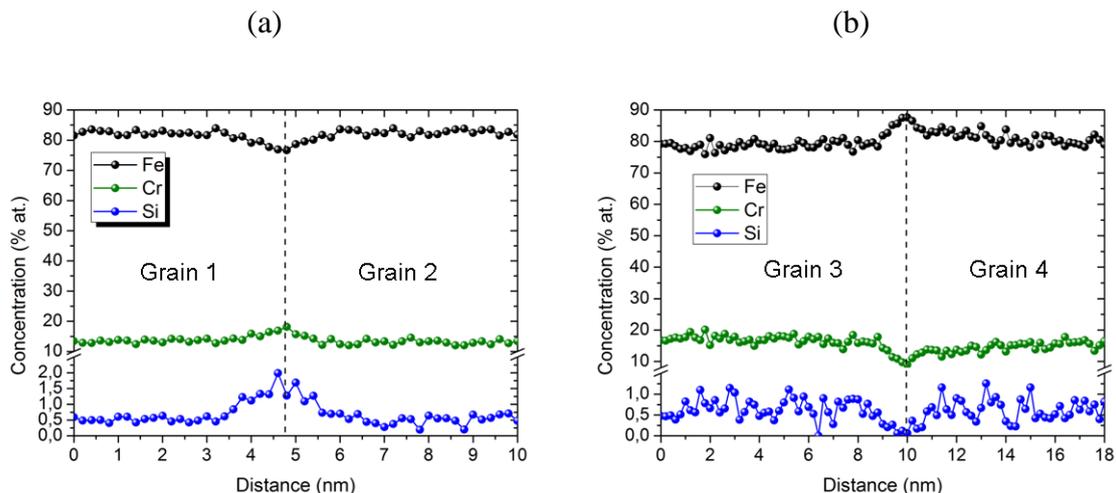
celle attendue (0,18 pour 0,3%at. attendu). Les compositions chimiques montrent également la présence de C mais aussi de P et V sous forme de traces (<0,01%at.).

**Tableau 5.3 :** Composition chimique moyenne (%at.) globale sur tous les volumes analysés par SAT de la poudre CPR BR1. Le Fe est en complément.

Élément	Nominale	Globale
<b>Cr</b>	15,0	15,04 ± 0,02
<b>Y</b>	0,15	0,11 ± 0,01
<b>Ti</b>	0,35	0,30 ± 0,01
<b>O</b>	0,22	0,22 ± 0,01
<b>W</b>	0,30	0,18 ± 0,01
<b>Ni</b>	0,19	0,15 ± 0,01
<b>Si</b>	0,59	0,54 ± 0,01
<b>Mn</b>	0,30	0,32 ± 0,01
<b>C</b>	-	0,02 ± 0,01

Les poudres broyées (CPR BR1) ne présentent pas de particules enrichies en Y, Ti et O. Par ailleurs, l'ensemble de l'oxygène et du titane est détecté dans la solution solide. Il est donc raisonnable de dire qu'il n'existe pas de particules de type TiO. Cela indique également qu'il n'y a pas de contamination en O durant le broyage. Le broyage permet de fabriquer une poudre avec une solution solide de tous les atomes d'Y, de Ti et d'O.

Des profils de concentration ont été réalisés aux joints de grains afin d'en déterminer la composition chimique. Des joints de grains enrichis en Cr (18,2 ± 1,3 %at.) et en Si (1,3 ± 0,3 %at.) ont pu être observés (Figure 5.4.a). D'autres sont appauvris en ces éléments: Cr (8,9 ± 2,3 %at.) et Si (0,1 ± 0,1 %at.) (Figure 5.4.b).



**Figure 5.4 :** Profil de concentration (%at) en Fe, Cr et Si au niveau des joints de grain (trait en pointillé) montrant (a) un enrichissement en Cr et en Si et (b) un appauvrissement en Cr et en Si.

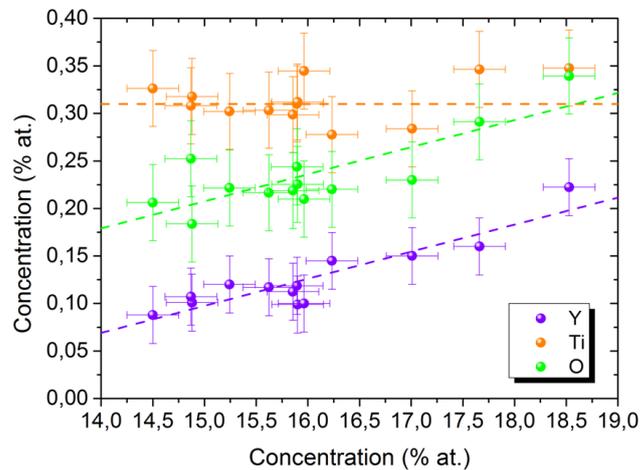
Les profils de concentration montrent des fluctuations de la teneur en Cr de part et d'autre des joints de grains. Des mesures de composition chimique réalisées dans les différents grains de

la figure 5.4 (reportées dans le tableau 5.4) montrent des fluctuations importantes de la teneur en Cr d'un grain à l'autre, de  $14,33 \pm 0,27$  %at. (grain 1) à  $18,55 \pm 0,28$  %at. (grain 3).

**Tableau 5.4 :** Composition chimique (%at.) des grains situés de part et d'autres des joints de grains (JDG) de la figure 5.4.a et de la figure 5.4.b. Le Fe est en complément.

	Grain 1	Grain 2	Grain 3	Grain 4
<b>Cr</b>	$14,33 \pm 0,27$	$14,50 \pm 0,25$	$18,55 \pm 0,28$	$16,23 \pm 0,28$
<b>Y</b>	$0,07 \pm 0,02$	$0,09 \pm 0,02$	$0,22 \pm 0,03$	$0,14 \pm 0,03$
<b>Ti</b>	$0,35 \pm 0,05$	$0,33 \pm 0,04$	$0,35 \pm 0,04$	$0,28 \pm 0,04$
<b>O</b>	$0,21 \pm 0,04$	$0,21 \pm 0,04$	$0,34 \pm 0,03$	$0,22 \pm 0,03$
<b>W</b>	$0,16 \pm 0,03$	$0,15 \pm 0,02$	$0,14 \pm 0,02$	$0,13 \pm 0,03$
<b>Ni</b>	$0,13 \pm 0,03$	$0,13 \pm 0,03$	$0,16 \pm 0,04$	$0,15 \pm 0,03$
<b>Si</b>	$0,55 \pm 0,06$	$0,49 \pm 0,05$	$0,63 \pm 0,06$	$0,54 \pm 0,05$
<b>Mn</b>	$0,36 \pm 0,05$	$0,25 \pm 0,04$	$0,29 \pm 0,03$	$0,21 \pm 0,03$

Il semble que les concentrations en Y et en O soient d'autant plus élevées que l'est celle en Cr (tableau 5.4). Afin de confirmer cette observation, des mesures supplémentaires ont été réalisées dans d'autres grains. Les résultats sont résumés sur la figure 5.5 qui représente la concentration des éléments Y, Ti et O en fonction de la concentration en Cr au sein des grains. La concentration en Y et en O augmente avec la concentration en Cr (de  $0,09 \pm 0,02$  à  $0,22 \pm 0,03$  %at. pour l'Y et de  $0,18 \pm 0,02$  à  $0,34 \pm 0,04$  %at. pour l'O) tandis que la concentration en Ti reste constante (moyenne de  $0,31 \pm 0,04$  %at.).



**Figure 5.5 :** Concentration en Y, Ti et O (%at.) en fonction de la concentration en Cr (%at.) dans différents grains. La courbe en pointillés verts correspond à l'équation  $C_O = 0,028 \times C_{Cr} - 0,22$  et celle en violet à l'équation  $C_Y = 0,028 \times C_{Cr} - 0,33$ .

Conclusion sur les analyses SAT de la nuance CPR brute de broyage (CPR BR1):

Les analyses en SAT de la poudre brute de broyage CPR BR1 ont montré que, dans les grains de poudres effectivement broyés, tous les atomes d'Y, de Ti et d'O forment une solution

solide durant le broyage. A cette étape de l'élaboration, aucune particule enrichie en Y, Ti et O n'est formée, ni vraisemblablement aucun autre type de particule. Les analyses ont montré la présence de fluctuations des teneurs en Cr, Y et O d'un grain à l'autre. La teneur en Y et O est d'autant plus importante que l'est la teneur en Cr tandis que celle en Ti reste constante.

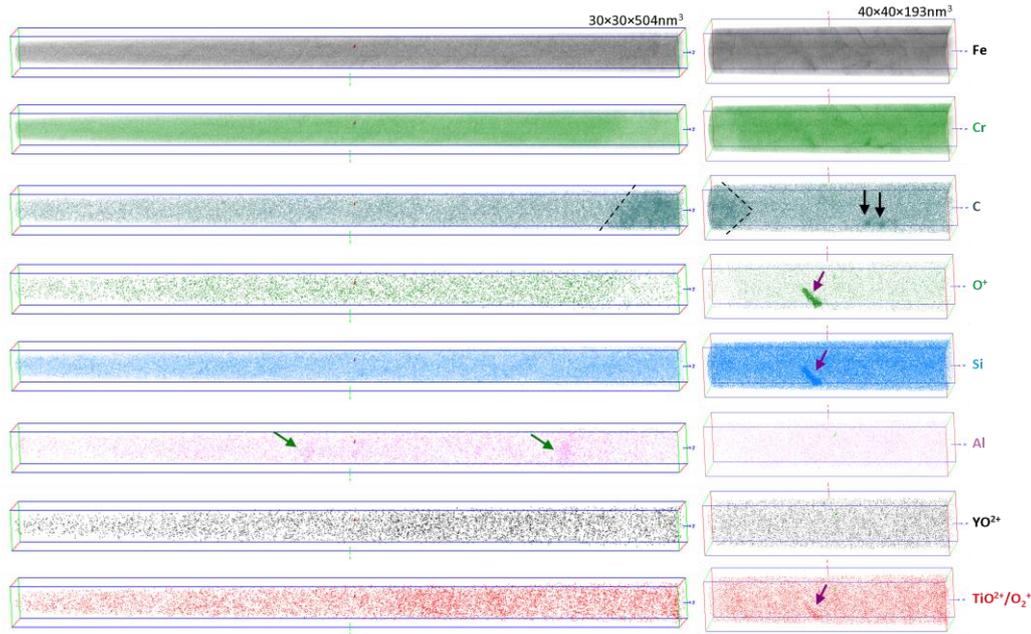
### B. UP40B

Tous les grains de poudres de la nuance UP40 observés par microscopie optique ont une morphologie polygonale ce qui suggère que la totalité des grains UP40B a effectivement été broyée. La figure 5.6 représente deux volumes consécutifs obtenus par SAT. On y observe plusieurs types de particules. Les compositions chimiques moyennes brutes de ces particules sont reportées dans le tableau 5.5. Nous n'avons pas cherché à corriger ces mesures en raison de la trop faible densité numériques de ces particules. Trois types de particules se distinguent (figure 5.6) :

- Particules enrichies en Al (P-Al): Elles ont une morphologie ellipsoïdale, dont les dimensions moyennes des axes majeurs et mineurs sont respectivement  $17,9 \pm 0,2$  nm et  $6,7 \pm 0,2$  nm. La densité numérique de ces particules est égale à  $(2,1 \pm 1,5) \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ .
- Particules enrichies en C: Parmi ces particules, nous avons distingué les particules uniquement enrichies en C (P-C) et une particule enrichie également en Mo (P-CMo observée incomplète sur la figure 5.6). Les premières sont sphériques. Leur rayon moyen est égal à  $2,5 \pm 0,2$  nm et leur densité numérique est la même que celle des P-Al.
- Particules enrichies en Si et O (P-SiO): Une unique particule a été observée. Il n'est pas possible de la dimensionner puisqu'elle n'est que partiellement interceptée par le volume analysé (sa taille est donc supérieure à 30 nm).

Aucune des particules observées n'est enrichie à la fois en ions  $\text{TiO}^{2+}/\text{O}_2^+$  et  $\text{YO}^{2+}$ . Il n'y a donc pas de particules d'Y, Ti et O à ce stade de l'élaboration.

A partir de ces observations, les compositions globale et de la matrice (sans tenir compte des particules précédemment évoquées) ont été mesurées (Tableau 5.6). Ces compositions chimiques révèlent un excès d'O, pouvant être imputé à la contamination de la poudre au cours du procédé, et un défaut de W par rapport à la composition nominale. Les mesures de composition globale montrent également une forte teneur en C (0,42 %at.) due à la présence des particules de type P-C et P-CMo (0,06 %at. de Mo). La présence du C et du Mo peut être imputée à une contamination par les billes d'acier 440C utilisées durant le broyage. Ces billes d'acier contiennent 0,4 à 0,8% de Mo, 0,95 à 1,20% de C et 16 à 18% de Cr (% massique).



**Figure 5.6 :** Distribution spatiale du Fe, Cr, C, Si, Al et des ions  $YO^{2+}$ ,  $TiO^{2+}/O_2^+$  et  $O^+$  dans deux volumes de UP40B obtenus par SAT. Les flèches indexent les différentes particules observées : particules enrichies en C (P-C, flèches noires), C et Mo (P-CMo, pointillés noirs), Al (P-Al, flèches vertes) et SiO (P-SiO, flèches violettes).

**Tableau 5.5 :** Concentration moyenne (%at.) des différentes particules observées dans la poudre UP40B. Le Fe est en complément. (n.s. signifie non significatif et correspond à des valeurs  $< 0,01$  %at.)

Élément	P-Al	P-SiO	P-C	P-CMo
Cr	$14,6 \pm 0,9$	$13,6 \pm 0,5$	$25,8 \pm 1,4$	$10,3 \pm 0,1$
Y	$0,3 \pm 0,2$	n.s.	-	n.s.
Ti	$0,3 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,1$	-	$0,2 \pm 0,1$
O	$0,5 \pm 0,2$	$9,8 \pm 0,5$	-	$0,3 \pm 0,1$
W	-	-	-	n.s.
Si	$0,5 \pm 0,2$	$4,4 \pm 0,3$	$0,4 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,1$
Mn	$0,4 \pm 0,2$	$0,2 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,1$
Ni	-	$0,2 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,1$
C	$0,1 \pm 0,1$	-	$7,5 \pm 0,8$	$2,2 \pm 0,1$
Mo	-	-	-	$0,4 \pm 0,1$
Al	$1,4 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,1$	-	n.s.

**Tableau 5.6 :** Compositions chimiques moyennes de la matrice et globale (en %at.) sur tous les volumes analysés par SAT de la poudre UP40B. Le Fe est le complément.

Élément	Nominale	Globale	Matrice
Cr	15,0	$14,57 \pm 0,03$	$15,37 \pm 0,03$
Y	0,12	$0,07 \pm 0,01$	$0,08 \pm 0,01$
Ti	0,29	$0,23 \pm 0,01$	$0,22 \pm 0,01$
O	0,17	$0,27 \pm 0,01$	$0,25 \pm 0,01$
W	0,30	$0,20 \pm 0,01$	$0,19 \pm 0,01$
Si	0,59	$0,57 \pm 0,01$	$0,55 \pm 0,01$
Mn	0,30	$0,26 \pm 0,01$	$0,26 \pm 0,01$
Ni	0,19	$0,16 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,01$
C	-	$0,42 \pm 0,01$	$0,08 \pm 0,01$
Al	-	$0,04 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,01$
Mo	-	$0,06 \pm 0,01$	-

Conclusion sur les analyses de SAT de la nuance UP40 brute de broyage (UP40B):

Les analyses réalisées sur la poudre UP40B révèlent la présence d’une faible densité numérique de particules de tailles nanométriques enrichies en Al ou en SiO ou en C. Les analyses ne révèlent pas la présence de particules enrichies en Y, Ti et O. Parmi les particules enrichies en C, une particule l’est également en Mo. Rappelons que la présence de ce dernier élément (Mo) est à éviter en raison de sa forte activation sous irradiation neutronique.

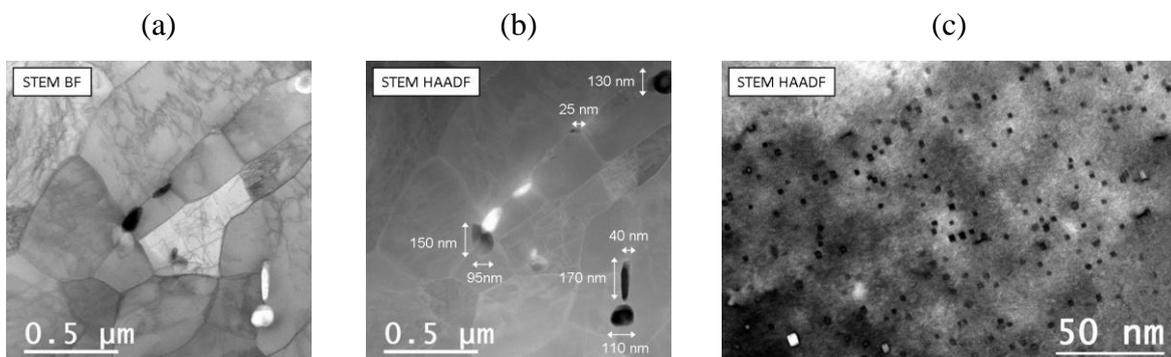
**5.1.2 Analyses des aciers filés**

**A. CPR**

• **CPR BR1 F1**

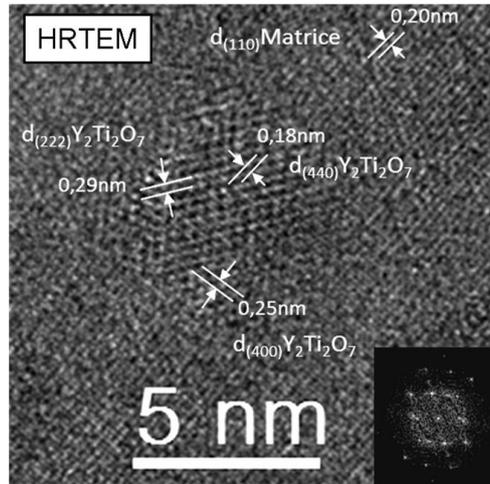
Des analyses par MET ont été réalisées sur l’acier CPR après filage (CPR BR1 F1). La taille moyenne des grains dans le plan perpendiculaire à la direction de filage est de 0,44  $\mu\text{m}$  (mesures réalisées à partir de l’imagerie en mode STEM BF (Figure 5.7.a)). Aux joints de grains, des particules de taille importante (*i.e.* supérieure à 25 nm) sont observées (particules de contraste sombre en STEM HAADF sur la figure 5.7.b) et ont pu être identifiées par EELS comme étant des particules de TiO (V. Badjeck - CPR ODISSEE). Leur rapport Ti/O est compris entre 0,8 et 2,9.

On se focalisera maintenant sur les particules au sein des grains (Figure 5.7.c en mode STEM HAADF) dont la forme apparaît rectangulaire dans le plan d’observation et dont les dimensions sont inférieures à celles des particules localisées aux joints de grains ( $d_{\text{Min}}$  moyen des particules présentant un contraste sombre sur la figure 5.7.c est de  $2,1 \pm 0,5$  nm). Les observations en STEM HAADF ont révélé qu’il s’agit de particules cubiques ( $d_{\text{Max}} = \sqrt{2} \times d_{\text{Min}}$ ).



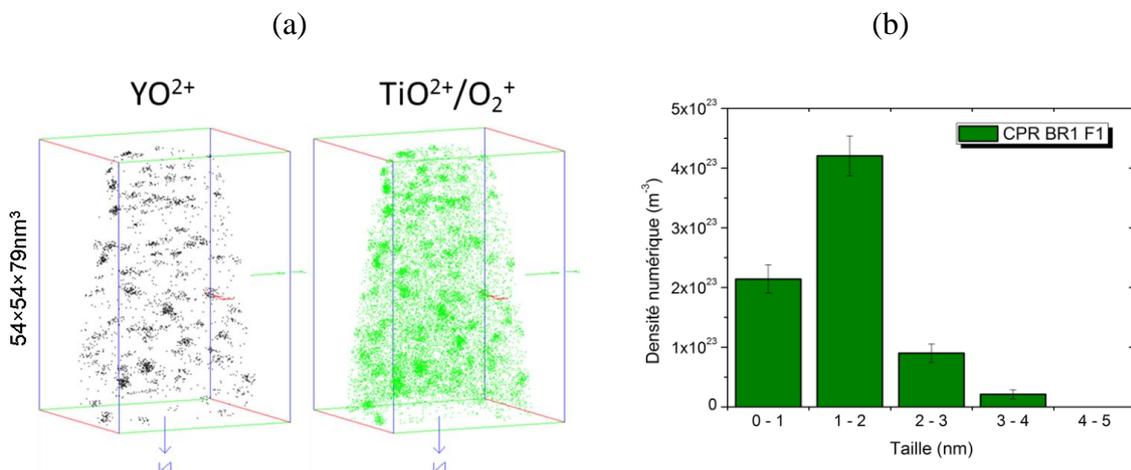
**Figure 5.7 :** Imagerie STEM (a) BF et (b) HAADF de plusieurs grains. (c) Imagerie STEM HAADF au sein d’un grain.

L'imagerie en haute résolution de la particule de la figure 5.8.a est compatible avec une structure cristalline de type pyrochlore en axe de zone [110] dont un des axes de la maille est raccourcie de 0,1 nm. Les plans (440) de la particule imagée sont parallèles aux plans (110) de la matrice (Figure 5.8.a).



**Figure 5.8** : Image MET Haute Résolution d'une particule de 3,8 nm ( $d_{\text{Min}}$ ) correspondant à une structure pyrochlore en axe de zone [110].

Les analyses en SAT montrent que ces particules sont enrichies en Y, Ti et O (Figure 5.9.a). Les concentrations moyennes globale et de la matrice sont reportées dans le tableau 5.7. On observe un déficit en Ti et un excès en O par rapport à la composition nominale. Le déficit de Ti provient selon toute vraisemblance de la présence de particules TiO (Figure 5.7.b). L'excès d'O peut quant à lui être imputé à une contamination durant les étapes de l'élaboration postérieures au broyage (gainage et/ou filage).



**Figure 5.9** : (a) Distribution spatiale des ions  $YO^{2+}$  et  $TiO^{2+}/O_2^+$  obtenue par analyse en SAT et (b) Distribution de taille et densité numérique (mesurée par SAT) des particules (nm) de l'acier CPR BR1 F1.

**Tableau 5.7 :** Compositions chimiques moyennes (%at.) globale et de matrice sur tous les volumes analysés par SAT de l'acier CPR BR1 F1. Fe en complément.

Elément	Nominale	Globale	Matrice
<b>Cr</b>	15,0	15,27 ± 0,02	14,79 ± 0,02
<b>Y</b>	0,15	0,09 ± 0,01	0,04 ± 0,01
<b>Ti</b>	0,35	0,22 ± 0,01	0,11 ± 0,01
<b>O</b>	0,22	0,39 ± 0,01	0,25 ± 0,01
<b>W</b>	0,30	0,18 ± 0,01	0,17 ± 0,01
<b>Si</b>	0,59	0,56 ± 0,01	0,54 ± 0,01
<b>Mn</b>	0,30	0,30 ± 0,01	0,29 ± 0,01
<b>Ni</b>	0,19	0,15 ± 0,01	0,15 ± 0,01
<b>C</b>	-	0,04 ± 0,01	0,03 ± 0,01

La figure 5.9.b représente la distribution de taille des particules obtenue par SAT. Seules les tailles mesurées en SAT sont présentées puisqu'il s'agit de l'unique technique d'analyse appliquée à tous les échantillons de cette étude. La figure 5.9.b montre que la distribution de taille est centrée sur l'intervalle 1 à 2 nm. La taille moyenne des particules est de  $1,4 \pm 0,2$  nm. La densité numérique des particules est égale à  $(7,5 \pm 0,4) \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$  et leur fraction volumique est égale à  $0,4 \pm 0,1$  %.

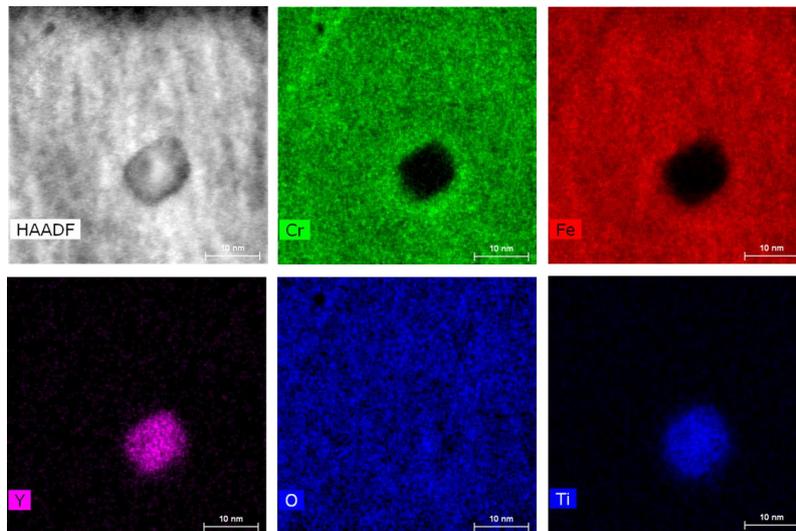
Le tableau 5.8 indique les compositions des particules obtenues par classe de taille. Les particules sont pures en Y, Ti et O., Bien que proches d'une classe de taille à une autre, les concentrations en Y, Ti et O conduisent à un rapport (Y+Ti)/O qui varie de 0,68 à 0,82 avec une incertitude de plus ou moins 0,10. Les rapports des deux stœchiométries classiques  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$  étant respectivement 0,56 et 0,78 il est difficile d'indiquer une tendance claire de la stœchiométrie rencontrée ici pour ces nanoparticules.

**Tableau 5.8 :** Concentration (%at.) en Y, Ti et O, ainsi que les rapports Y/Ti et (Y+Ti)/O, au cœur des particules de l'acier ODS CPR BR1 F1 en fonction de leur taille. Il est également reporté les valeurs moyennes.

Taille (nm)	Concentration (%at.)			Rapports	
	Y	Ti	O	Y/Ti	(Y+Ti)/O
<b>0 - 1</b>	21,8 ± 4,6	20,9 ± 4,5	57,3 ± 5,5	1,04 ± 0,43	0,74 ± 0,33
<b>1 - 2</b>	20,3 ± 1,3	24,7 ± 1,4	55,0 ± 1,5	0,82 ± 0,09	0,82 ± 0,10
<b>2 - 3</b>	21,9 ± 1,6	21,1 ± 1,6	57,0 ± 1,9	1,04 ± 0,15	0,75 ± 0,12
<b>3 - 4</b>	20,5 ± 1,6	19,8 ± 1,6	59,6 ± 1,9	1,03 ± 0,15	0,68 ± 0,10
<b>moyenne</b>	20,9 ± 1,6	23,0 ± 1,6	56,0 ± 1,9	0,91 ± 0,15	0,78 ± 0,12

On notera toutefois que la valeur moyenne des compositions de l'ensemble des particules, toutes classes de tailles confondues, (tableau 5.8), donne un rapport (Y+Ti)/O égal à 0,78, valeur représentative de la stœchiométrie  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ .

En raison des biais de composition inhérents à l'évaporation par effet de champ, une forte teneur en Fe et en Cr (77.5% au total) est mesurée au cœur des particules (cf chapitre 4). Le rapport de Fe/Cr mesuré au cœur des particules est constant et égal à  $3,3 \pm 0,3$ . Il est différent de celui de la matrice qui est égal à 5,5. Cette différence des rapports Fe/Cr traduit la présence d'une structure cœur/coquille où la coquille est enrichie en Cr. Les profils de concentration (suivant la direction Z) montrent une coquille d'épaisseur comprise entre 1,1 et 1,5 nm (à 0,2 nm près) avec une concentration de  $25,0 \pm 2,8$  %at. en Cr. Des cartographies chimiques réalisées par EDS sur un MET TITAN (FEI) sur ce même acier ODS révèlent également cette coquille de Cr (Figure 5.10).



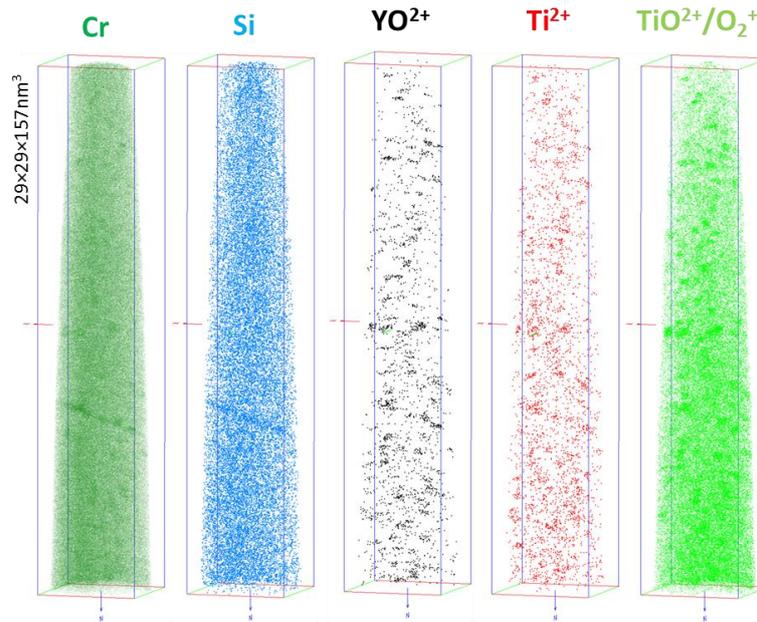
**Figure 5.10** : Image en mode STEM HAADF et cartographies chimiques en Cr, Fe et Y, O et Ti associées obtenues par EDS (clichés A. Etienne).

#### Conclusion sur les analyses de la nuance filée CPR (CPR BR1 F1):

Les analyses réalisées sur l'acier ODS CPR BR1 F1 montrent la présence de particules cubiques dont la taille moyenne (l'arête) est égale à  $1,4 \pm 0,2$  nm et de densité numérique  $(7,5 \pm 0,4) \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ . Elles présentent une structure pyrochlore. Leur stœchiométrie semble proche de  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$  (après corrections des compositions), même si  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ne peut pas être totalement exclue pour certaines d'entre elles. Ces particules présentent une structure cœur/coquille enrichie en Cr quelles que soient leurs tailles.

- **CPR BR1 F1 R1**

Toutes les analyses en SAT de l'acier ODS CPR BR1 F1 R1 ont montré la présence de particules enrichies en Y, Ti et O (Figure 5.11).



**Figure 5.11** : Distribution spatiale des ions Cr et Si et des ions moléculaires  $\text{YO}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{2+}$  et  $\text{TiO}^{2+}/\text{O}_2^+$  d'un volume de l'acier CPR BR1 F1 R1 obtenu par SAT.

Les concentrations moyennes globale et de la matrice mesurées pour cet acier sont reportées dans le tableau 5.9. Il y a un bon accord entre la composition nominale et celle mesurée pour le Ni et le Mn. Un excès de Cr, de Si et d'O est observé. Les concentrations en Y, Ti et W sont plus faibles que celles attendues (comme précédemment observé pour l'acier brut de filage). Les mesures montrent également la présence de V, Al et P sous forme de traces ( $< 0,01\%$  at.).

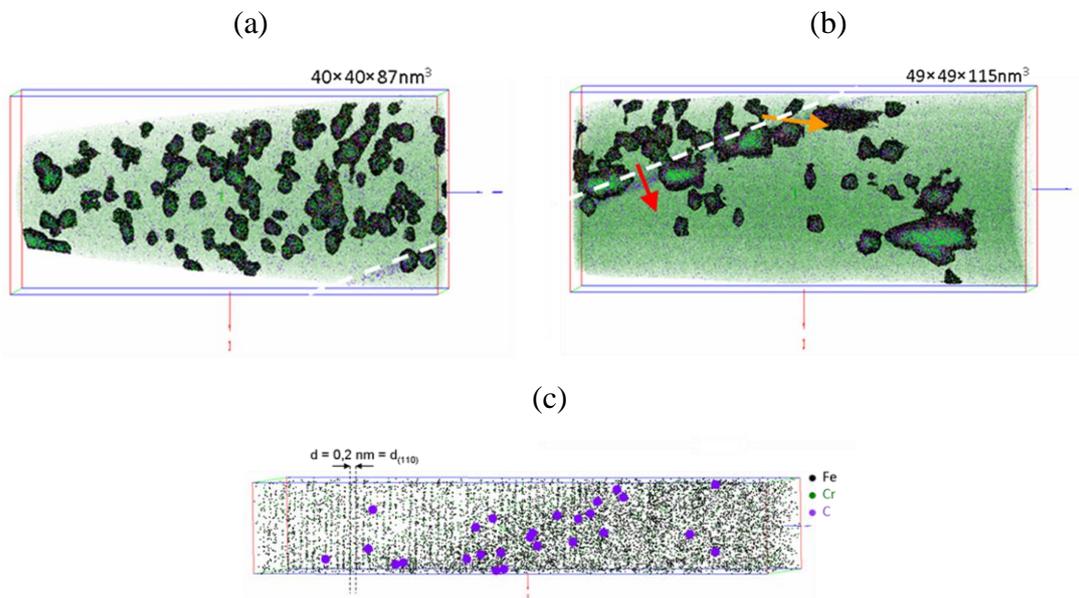
La comparaison de la composition de la matrice à celle de l'acier après filage (Tableau 5.7) indique une diminution de la teneur en O (de 0,25 à 0,15% at.) et une augmentation de la teneur en Si (de 0,54 à 0,76% at.). Cet excès de Si serait alors lié à une contamination durant le recuit. La diminution de la teneur en O de la matrice serait éventuellement liée à un enrichissement en O des particules de TiO durant le recuit. En effet, d'une part les teneurs en Y et Ti de la matrice, ainsi que globale n'évoluent pas après recuit thermique, suggérant qu'il en est de même pour la composition chimique des particules (ce qui sera confirmée par la suite). D'autre part, le parcours quadratique moyen des atomes d'O dans le Fe pendant une heure à  $1050^\circ\text{C}$  ( $\sqrt{6Dt} = 170 \mu\text{m}^1$ ) est supérieur à la dimension des grains ( $0,44 \mu\text{m}$  en moyenne dans le sens transverse du filage) et permet donc à l'oxygène d'atteindre les particules TiO localisées aux joints de grains (figure 5.7.b). L'excès de Cr sera discuté par la suite.

<sup>1</sup> A  $1050^\circ\text{C}$ , le coefficient de diffusion de l'O dans le Fe est de  $1,4 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [152].

**Tableau 5.9 :** Compositions chimiques moyennes (%at.) globale et de matrice sur tous les volumes analysés par SAT de l'acier CPR BR1 F1 R1. Le Fe est en complément.

Elément	Nominale	Globale	Matrice
Cr	15,0	$17,37 \pm 0,02$	$17,21 \pm 0,02$
Y	0,15	$0,07 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,01$
Ti	0,35	$0,20 \pm 0,01$	$0,12 \pm 0,01$
O	0,22	$0,26 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,01$
W	0,30	$0,16 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,01$
Si	0,59	$0,78 \pm 0,01$	$0,76 \pm 0,01$
Mn	0,30	$0,29 \pm 0,01$	$0,29 \pm 0,01$
Ni	0,19	$0,21 \pm 0,01$	$0,23 \pm 0,01$
C	-	$0,04 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,01$

Les volumes reconstruits de la figure 5.12 correspondent à une même analyse de SAT (figure 5.12.a et figure 5.12.b). Nous avons reporté sur la figure 5.12.a et la figure 5.12.b, le joint de grain observé dans chacun de ces volumes. Afin de s'assurer qu'il s'agit bien d'un joint de grain, nous avons regardé la distribution des atomes de part et d'autre (flèche orange de la figure 5.12.b). La figure 5.12.c représente la distribution des atomes de Fe, Cr et C ainsi obtenue. D'un côté, il est clairement observé la présence de plans atomiques de type (110), ce qui n'est pas le cas de l'autre côté du fait de la désorientation cristalline. Il s'agit donc bien d'un joint de grain.



**Figure 5.12 :** Distribution spatiale des particules identifiées dans deux volumes consécutifs de l'acier CPR BR1 F1 R1: (a) et (b). Le joint de grain observé dans ces volumes est repéré en pointillés blancs. (c) Volume de SAT prélevé au niveau du joint de grain de la figure 5.12.b, repéré par la flèche orange.

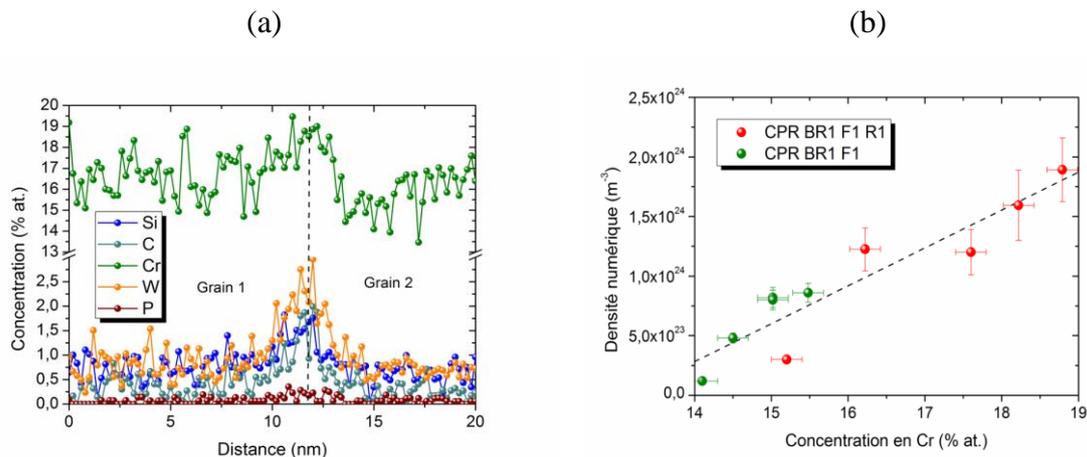
Les profils de concentration révèlent un enrichissement en Cr au niveau du joint de grains ( $18,9 \pm 1,9$  %at.) mais également en W ( $2,7 \pm 0,5$  %at.), Si ( $1,7 \pm 0,4$  %at.), C ( $1,9 \pm 0,4$  %at., voir figure 5.12.c) et P ( $0,25 \pm 0,1$  %at.) (Figure 5.13.a). La figure 5.12.a et la figure

5.12.b montrent que la densité numérique de particules est différente dans les deux grains (Tableau 5.10). Pour chacun des grains observés, nous mesurons la concentration en Cr de la matrice, ainsi que la densité numérique de particules. Ces mesures sont reportées dans le tableau 5.10.

**Tableau 5.10** : Concentration en Cr (%at.) de la matrice et densité numérique des particules ( $m^{-3}$ ) dans les grains 1 et 2 de la figure 5.13.

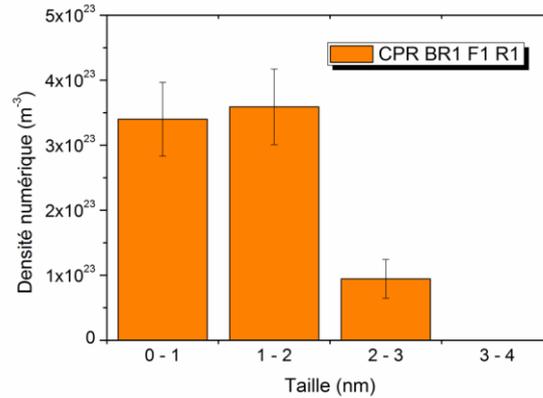
	Grain 1	Grain 2
<b>Concentration Cr (%at.)</b>	$17,6 \pm 0,1$	$15,2 \pm 0,1$
<b>Densité numérique (<math>10^{23}m^{-3}</math>)</b>	$12,0 \pm 0,2$	$3,0 \pm 0,9$

La densité numérique de particules augmente lorsque la concentration en Cr du grain où elles sont localisées est importante. Cette tendance est bien marquée sur la figure 5.13.b qui représente la densité numérique des particules, dans différents grains, en fonction de la concentration en Cr des grains au sein desquels les particules se trouvent. Les mesures réalisées sur l'acier ODS CPR BR1 F1 sont également représentées.



**Figure 5.13** : (a) Profil de concentration en Si, C, Cr, W et P au travers du joint de grains de la figure 5.12 (flèche rouge de cette figure) et (b) Densité numérique de particules ( $m^{-3}$ ) des aciers ODS CPR BR1 F1 et CPR BR1 F1 R1 en fonction de la teneur en Cr (%at.) du grain dans lequel elle est mesurée. La courbe en pointillée correspond à l'équation  $N_v = 3 \times 10^{23} C_{Cr} - 4 \times 10^{24}$ .

La taille moyenne des particules par grain est constante quelle que soit la densité numérique mesurée. La taille moyenne des particules sur tous les volumes est égale à  $1,6 \pm 0,2$  nm. La densité numérique moyenne est égale à  $(7,9 \pm 0,3) \times 10^{23} m^{-3}$  ( $f_v = 0,2\%$ ) avec des variations de densité numérique allant de  $(3,0 \pm 0,9) \times 10^{23} m^{-3}$  à  $(18,9 \pm 2,7) \times 10^{23} m^{-3}$ . La figure 5.14 représente la distribution de taille des particules, au sein des grains. La proportion de particules dont la taille est inférieure à 2 nm est de 88%.



**Figure 5.14** : Distribution de taille des particules (nm) de l'acier CPR BR1 F1 R1.

Comme le montrent les valeurs du tableau 5.11, correspondant aux concentrations moyennes des particules par classe de tailles, celles-ci sont pures en Y, Ti et O. Les concentrations en Y, Ti et O sont constantes en fonction de la taille des particules. Cela se traduit par une stœchiométrie égale à celle de  $Y_2Ti_2O_5$  (Y/Ti moyen de  $0,9 \pm 0,1$  et (Y+Ti)/O de  $0,8 \pm 0,1$ ). On notera toutefois ici un léger mais systématique enrichissement en Ti au dépend de l'yttrium (aux incertitudes près) en comparaison de la stœchiométrie pour laquelle 22% de titane et 22% d'yttrium sont attendus.

**Tableau 5.11** : Concentration (%at.) en Y, Ti et O, ainsi que les rapports Y/Ti et (Y+Ti)/O, au cœur des particules de l'acier ODS CPR BR1 F1 R1 en fonction de leur taille. Il est également reporté les valeurs moyennes

Taille (nm)	Concentration (%at.)			Rapports	
	Y	Ti	O	Y/Ti	(Y+Ti)/O
<b>0 - 1</b>	$20,1 \pm 1,5$	$23,6 \pm 1,6$	$56,3 \pm 1,8$	$0,85 \pm 0,10$	$0,78 \pm 0,10$
<b>1 - 2</b>	$20,3 \pm 1,1$	$23,3 \pm 1,1$	$56,4 \pm 1,3$	$0,87 \pm 0,07$	$0,77 \pm 0,07$
<b>2 - 3</b>	$20,3 \pm 2,4$	$23,9 \pm 2,6$	$55,8 \pm 2,8$	$0,85 \pm 0,16$	$0,79 \pm 0,17$
<b>moyenne</b>	$20,2 \pm 1,4$	$23,5 \pm 1,5$	$56,3 \pm 1,7$	$0,86 \pm 0,10$	$0,78 \pm 0,10$

Ici encore, le rapport Fe/Cr mesuré au cœur des particules ( $3,1 \pm 0,1$ ) est différent de celui de la matrice ( $4,6 \pm 0,8$ ). Cette différence de rapport traduit l'existence d'une structure cœur/coquille enrichie en Cr (avec une épaisseur comprise entre 1,0 et 1,4 nm à 0,2 nm près et une concentration en Cr de  $26,5 \pm 2,5$  %at. mesurée à partir de profils de concentration).

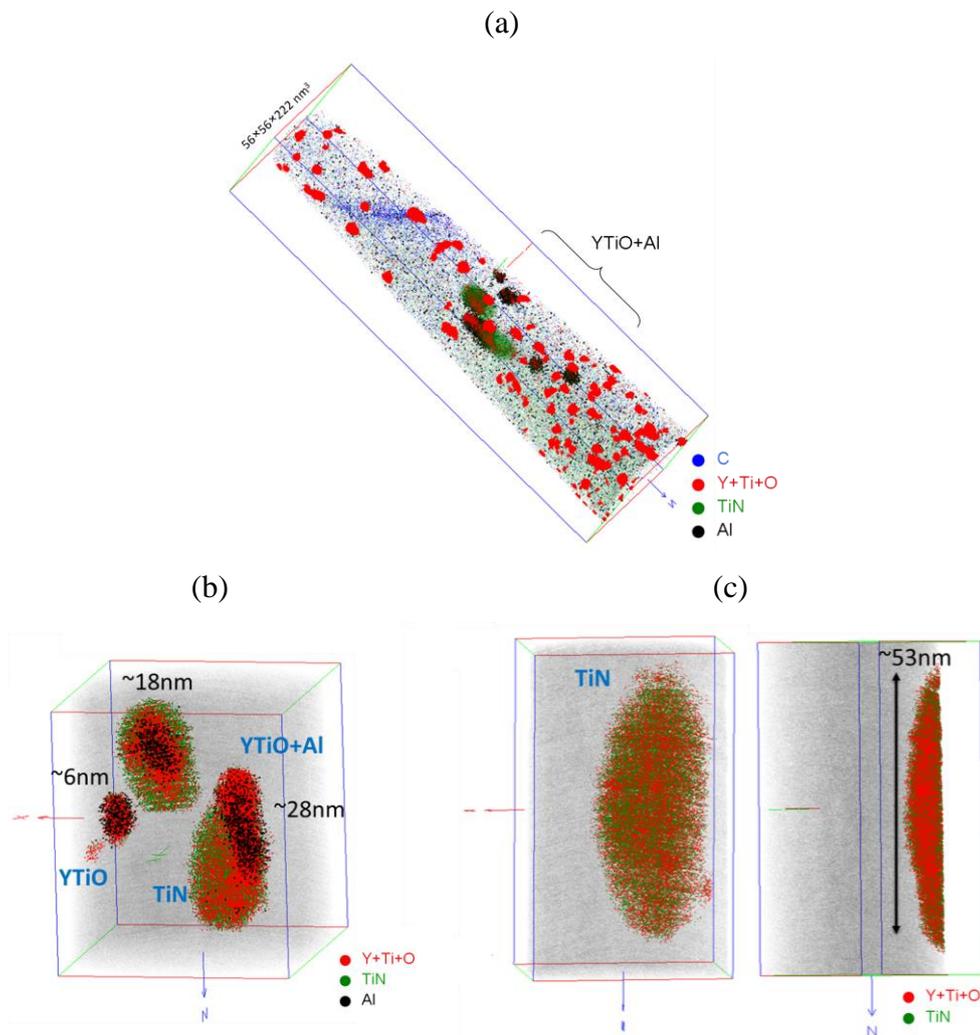
**Conclusion sur les analyses de la nuance filée CPR et recuite 1h@1050°C (CPR BR1 F1 R1):**

Les analyses réalisées sur l'acier ODS CPR BR1 F1 R1 en SAT montrent la présence de particules enrichies en Y, Ti et O dont la taille moyenne est égale à  $1,6 \pm 0,2$  nm et de densité numérique  $(7,9 \pm 0,3) \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ . Une fluctuation de densité numérique importante est

observée de part et d'autre des joints de grains, en lien avec les teneurs en Cr intragranulaires. Les mesures de composition chimique des particules par SAT montrent une stœchiométrie égale à  $Y_2Ti_2O_5$ . Ces particules possèdent une structure cœur/coquille enrichie en Cr.

### B. UP40 F

La figure 5.15 représente un des volumes de SAT obtenu lors des analyses de l'acier UP40F. La distribution spatiale des atomes montre la présence de trois types de particules : (i) enrichies en Y, Ti et O, (ii) enrichies en Y, Ti, O ainsi qu'en Al et (iii) des nitrures de titane (TiN). Ces différentes particules sont visibles sur la figure 5.15.b, extraite de la figure 5.15.a, et sur la figure 5.15.c. Les concentrations moyennes globales des volumes et celles de la matrice sont reportées dans le tableau 5.12.



**Figure 5.15 :** (a) Distribution spatiale de l'Al (noir), du C (bleu), et des ions  $YO^{2+}$ ,  $TiO^{2+}/O_2^+$ ,  $Ti^{2+}$  et  $O^+$  (rouge) et  $TiN^+$  (vert) dans l'acier ODS UP40F, (b) Volume de SAT de la figure (a) mettant en évidence la présence de particules enrichies en YTiO, YTiO+Al et TiN. (c) Volume de SAT montrant une particule incomplète enrichie en TiN.

Les concentrations moyennes globales des volumes et de la matrice sont reportées dans le tableau 5.12. Les concentrations globales montrent des déficits en W, Mn et Y et un excès d'O par rapport à la concentration nominale. Il est à noter une concentration importante en N due à la présence de particules enrichies en Ti et N. Pour le Ti, on observe un bon accord entre composition globale et nominale. Les mesures de composition montrent également la présence de traces de P et de V (<0,01% at.).

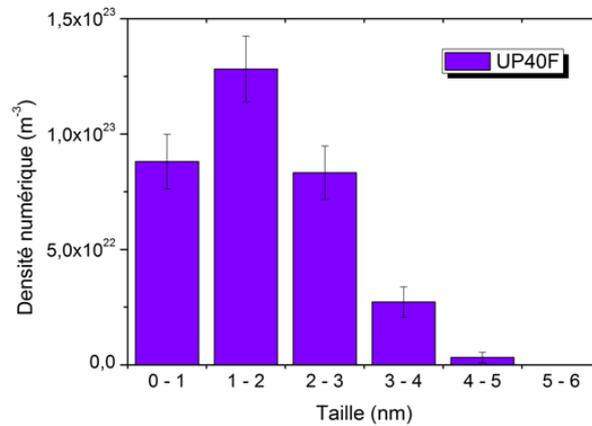
**Tableau 5.12** : Compositions chimiques moyennes de la matrice (%at.) et globale de tous les volumes analysés par SAT de l'acier UP40F. Le Fe est en complément. (n.s. signifie non significatif et correspond à des valeurs < 0,01 %at.)

Elément	Nominale	Globale	Matrice
<b>Cr</b>	15,0	15,40 ± 0,02	15,36 ± 0,02
<b>Y</b>	0,12	0,06 ± 0,01	0,02 ± 0,01
<b>Ti</b>	0,29	0,28 ± 0,01	0,03 ± 0,01
<b>O</b>	0,17	0,25 ± 0,01	0,10 ± 0,01
<b>W</b>	0,30	0,13 ± 0,01	0,12 ± 0,01
<b>Si</b>	0,59	0,65 ± 0,01	0,61 ± 0,01
<b>Mn</b>	0,30	0,19 ± 0,01	0,20 ± 0,01
<b>Ni</b>	0,19	0,15 ± 0,01	0,15 ± 0,01
<b>C</b>	-	0,03 ± 0,01	0,02 ± 0,01
<b>Al</b>	-	0,03 ± 0,01	n.s.
<b>N</b>	-	0,21 ± 0,01	0,07 ± 0,01

Les particules, enrichies en YTiO+Al, ont une taille moyenne de  $6,4 \pm 0,2$  nm et une densité numérique de  $(6,8 \pm 0,3) \times 10^{21} \text{m}^{-3}$ . Il est à noter que ces particules ont été observées dans un unique volume de SAT (zone reportée YTiO+Al sur la figure 5.15.a) parmi les quatre volumes analysés. Leur distribution semble donc très hétérogène. Les particules enrichies en Ti et N (Ti/N~1) ont une taille, suivant la direction de l'évaporation, supérieure à 20 nm et une densité numérique égale à  $(1,8 \pm 0,2) \times 10^{21} \text{m}^{-3}$ . Compte tenu du bon accord en Ti, entre composition globale et nominale, il semble que la densité numérique des particules de TiN mesurée en SAT soit représentative du matériau. Ces particules (YTiO+Al et TiN) présentent des dimensions plus grandes que celles enrichies uniquement en Y, Ti et O. Toutefois, la densité numérique de ces dernières est bien plus importante. Elles ont une taille moyenne de  $1,7 \pm 0,2$  nm et une densité numérique de  $(3,3 \pm 0,2) \times 10^{23} \text{m}^{-3}$ . La figure 5.16 représente la distribution de taille de ces particules et leur composition moyenne est reportée dans le tableau 5.13.

Les concentrations en O sont constantes en fonction de la taille des particules. La concentration en Y diminue avec la taille des particules (de  $28,0 \pm 2,0$  (< 1 nm) à  $23,8 \pm 2,2$  %at. (> 4 nm)) et celle de Ti augmente (de  $15,3 \pm 1,6$  (< 1 nm) à  $19,6 \pm 2,1$  %at. (> 4 nm)). Cela traduit une évolution de la stoechiométrie de  $\text{Y}_2\text{TiO}_4$  vers  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ . Le rapport Fe/Cr

moyen mesuré au cœur de ces particules ( $3,4 \pm 0,1$ ) montre que les particules ont une structure cœur/coquille enrichie en Cr. L'épaisseur de cette coquille est comprise entre 1,2 et 1,6 nm à 0,2 nm près et sa concentration en Cr est de  $22,2 \pm 2,5$  %at. (grandeurs déterminées à partir de profils de concentration).



**Figure 5.16** : Distribution de taille des particules enrichies en Y, Ti et O de l'acier ODS UP40F

**Tableau 5.13** : Concentration (%at.) en Y, Ti et O, ainsi que les rapports Y/Ti et (Y+Ti)/O, au cœur des particules de l'acier UP40F en fonction de leur taille. Il est également reporté les valeurs moyennes

Taille (nm)	Concentration (%at.)			Rapports	
	Y	Ti	O	Y/Ti	(Y+Ti)/O
0 - 1	28,0 ± 2,0	15,3 ± 1,6	56,7 ± 2,2	1,8 ± 0,3	0,8 ± 0,1
1 - 2	26,3 ± 1,1	21,1 ± 1,0	52,5 ± 1,2	1,2 ± 0,1	0,9 ± 0,1
2 - 3	25,2 ± 0,9	21,9 ± 0,9	52,9 ± 1,1	1,2 ± 0,1	0,9 ± 0,1
3 - 4	23,2 ± 1,1	23,6 ± 1,1	53,2 ± 1,3	1,0 ± 0,1	0,9 ± 0,1
4 - 5	23,8 ± 2,2	19,6 ± 2,1	56,6 ± 2,6	1,2 ± 0,2	0,8 ± 0,1
<b>Moyenne</b>	26,2 ± 1,3	20,0 ± 1,1	53,8 ± 1,5	1,4 ± 0,2	0,9 ± 0,1

#### Conclusion sur les analyses de la nuance UP40 filée (UP40F):

Les analyses de SAT ont montré la présence de plusieurs types de particules nanométriques au sein de cet acier : TiN, YTiO+Al et YTiO. Les plus nombreuses ( $3,3 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ ) et les plus petites (1,7 nm) sont les particules uniquement enrichies en Y, Ti et O. Ces particules sont pures en ces éléments. Les mesures de composition chimique par SAT des particules montrent que la stœchiométrie de celles-ci évolue selon la taille de  $\text{Y}_2\text{TiO}_4$  (<1 nm) à  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$  (> 4 nm). Ces particules présentent également une structure cœur/coquille enrichie en Cr.

### 5.1.3 Discussion des résultats

Nous présenterons tout d'abord une synthèse des analyses réalisées sur les matériaux filés, afin éventuellement d'en dégager des conditions optimales d'élaboration. Nous

discuterons ensuite de la formation des particules au cours de leur élaboration par comparaison des poudres brutes de broyage et des aciers après filage. Au cours des résultats présentés, il a pu être observé des variations de densité numérique de ces particules. Nous discuterons de l'origine de cette observation. Enfin, nous discuterons de la coquille de Cr présente autour des particules.

Comparaison des aciers filés :

Attardons nous sur la comparaison des différents aciers filés. Les conditions d'élaboration des différents aciers considérés ici (MKCR, UP40F et CPR BR1 F1) sont présentées dans le tableau 5.14. Les conditions d'élaboration post-broyage étant identiques (gainage 2h à 400°C puis filage à 1100°C), seules les conditions de broyage sont reportées (le détail des conditions d'élaboration a été présenté au cours du chapitre 2). Il est également reporté la taille moyenne des particules, leur densité numérique ainsi que leur fraction volumique.

**Tableau 5.14** : Récapitulatif des conditions de broyage des aciers ODS MKCR, CPR BR1 F1 et UP40F ainsi que des mesures de taille et densité numérique des particules par SAT

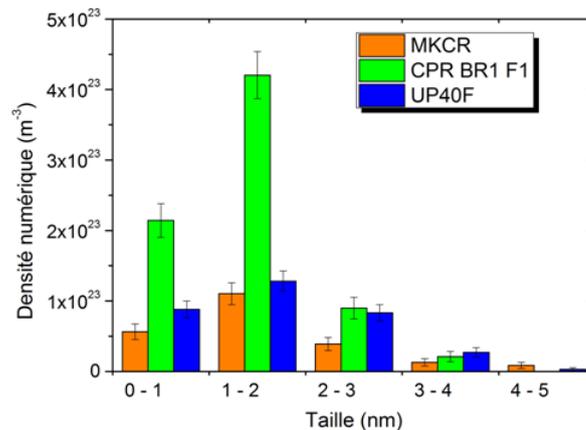
		<b>MKCR</b>	<b>CPR BR1 F1</b>	<b>UP40F</b>
<b>Broyage</b>	<b>Réactifs</b>	FeCrWTi +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeCrW+TiH <sub>2</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeCrW+Fe <sub>2</sub> Ti+ YFe <sub>2</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	<b>Atmosphère</b>	H		Ar
	<b>Broyeur</b>	Broyeur à boulets (Mecachrome)		Attriteur vertical (CEA Saclay)
	<b>Durée</b>	176h à 44tr/min		10h à 440tr/min
<b>Particules</b>	<b>Taille (nm)</b>	1,9 ± 0,2	1,4 ± 0,2	1,7 ± 0,2
	<b>Densité numérique (10<sup>23</sup> m<sup>-3</sup>)</b>	1,2 – 3,6	1,2 – 8,6	2,6 – 4,5
	<b>Fraction volumique (%)</b>	0,5	0,4	0,3

La distribution de taille des particules de ces aciers est représentée sur la figure 5.17 (uniquement pour les particules enrichies Y, Ti et O, de moins de 5 nm). Rappelons que toutes ces valeurs sont celle obtenues par SAT, puisqu'il s'agit de l'unique technique d'analyse commune à l'étude de tous les aciers ODS.

La dispersion des particules de l'acier MKCR est comparable à celle de l'acier UP40F. Toutefois, les conditions d'élaboration de l'acier MKCR sont à privilégier compte tenu d'une contamination en Al et en Mo pour la nuance UP40.

La comparaison des aciers MKCR et CPR BR1 F1 montre que ce dernier présente une distribution de particules plus dense et plus fine, dont la taille moyenne des particules est plus

petite (Tableau 5.14 et figure 5.17). Deux points majeurs distinguent ces deux aciers. Il s'agit de la teneur en Cr (18Cr pour MKCR et 14Cr pour CPR BR1 F1 (%pds)) ainsi que du procédé d'incorporation du Ti (par l'intermédiaire d'une poudre de TiH<sub>2</sub> dans le cas de la nuance CPR, directement dans la poudre pré-alliée - Fe-18Cr-1W-0,3Ti (%pds) - dans l'acier MKCR). Nous ne pouvons distinguer l'influence de l'un ou l'autre de ces paramètres, toutefois les conditions de broyage de la nuance CPR semblent adaptées pour obtenir la distribution de particules souhaitée.



**Figure 5.17** : Distributions de tailles des particules des aciers ODS MKCR, CPR BR1 F1 et UP40F.

Pour la nuance CPR, les caractéristiques de la distribution de taille des particules (1,4 nm (avec une taille maximale de 4 nm), densité numérique moyenne de  $(7,5 \pm 0,4) \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$  sont comparables, voire supérieures, à celles des aciers industriels tel l'acier MA957 [153] (taille moyenne de 2,3 nm, distribution comprise entre 1 et 4 nm avec les plus nombreuses centrées sur 2 nm et une densité numérique de  $3,2 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$  – résultats de SAT). Les analyses de l'acier CPR BR1 F1 R1 montrent que le recuit pendant 1h à 1050°C n'influence pas les caractéristiques de la distribution initiale de particules (Figure 5.9.b et figure 5.14). Les particules de la nuance CPR restent stables à haute température, ce qui est un point important pour une utilisation en conditions réelles.

#### Formation des particules :

Les analyses de SAT de la poudre brute de broyage CPR BR1 ainsi que celle de la poudre UP40B ont montré une distribution homogène en Y, Ti et O (hormis une unique particule de SiO pour l'acier UP40B). Pendant le broyage, il y a donc une mise en solution solide (sursaturée) complète de l'Y, du Ti et de l'O dans une matrice de Fe et de Cr. Pendant les traitements thermomécaniques ultérieurs (gainage et/ou filage), il y a formation des

oxydes nanométriques (CPR BR1 F1 et UP40F). Ces particules formées sont denses et de tailles nanométriques. Les faibles concentrations en Y, Ti et O dans la matrice après filage suggèrent que les particules se forment et croissent en consommant la sursaturation présente dans la matrice, après broyage (ou éventuellement pendant le broyage pour l'acier MKCR dont la poudre n'a pas été analysée au cours de ce travail).

Coquille enrichie en Cr :

Tous les oxydes d'Y et de Ti présentent une structure cœur/coquille enrichie en Cr, quel que soit l'acier ODS étudié. Les premières observations de notre étude semblent indiquer que la teneur en Cr de cette coquille est d'autant plus importante que l'est la teneur en Cr dans la matrice de l'acier considéré : coquilles contenant en moyenne  $(30,0 \pm 2,5)\%Cr$  dans l'acier ODS MKCR (Fe-19,7Cr% at.),  $(25,0 \pm 2,8)\%Cr$  dans la nuance CPR BR1 F1 (Fe-14,8Cr % at.) et  $(26,5 \pm 2,5)\%Cr$  pour la nuance CPR BR1 F1 R1 (Fe-17,2% at).

Pour vérifier cette tendance, nous nous sommes intéressés aux analyses de SAT sur différents aciers ODS reportées dans la littérature. Nous nous sommes uniquement focalisés sur les aciers ODS proches de ceux de notre étude, c'est-à-dire à ceux présentant des particules obtenues par co-broyage de FeCrWTi avec de l'yttria. Nous ne tenons ainsi pas compte par exemple des aciers ODS MA957, contenant du Mo, ni de l'acier ODS Eurofer 97, à forte teneur en V. A partir des données de la littérature, nous mesurons la teneur en Cr de la coquille ( $X_{Cr}^C$ ) de deux manières :

- A partir de profils de concentration (lorsque ceux-ci sont accessibles dans la littérature) [154,155]
- A partir du rapport Fe/Cr mesuré dans les particules par les différents auteurs [44,62,79,80,156,157].

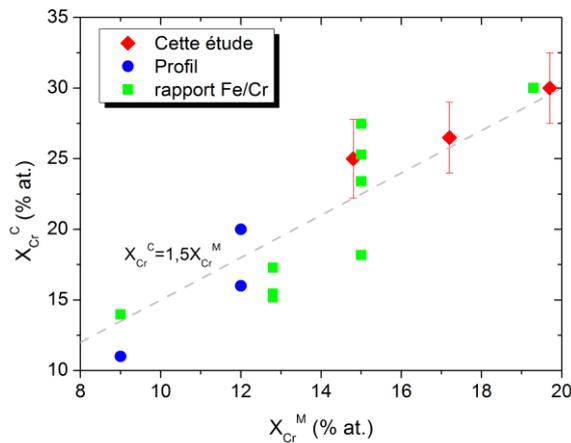
Au cours du chapitre précédent, nous avons montré que le rapport Fe/Cr traduit l'introduction latérale de la coquille enrichie en Cr ainsi que d'atomes de la matrice. Nous pouvons ainsi estimer la teneur en Cr de la coquille ( $X_{Cr}^C$ ) à partir du rapport Fe/Cr mesuré au cœur des particules de la littérature ( $(Fe/Cr)_L$ ) :

$$X_{Cr}^C = \frac{X_{Fe}^M \times V_M + V_C - \left(\frac{Fe}{Cr}\right)_L \times X_{Cr}^M \times V_M}{V_C \left( \left(\frac{Fe}{Cr}\right)_L + 1 \right)} \quad (5.1)$$

avec  $X_i^M$  la concentration de la matrice de l'espèce i (Fe ou Cr),  $V_C$  le volume de la coquille latérale introduite ( $V_C = 4Z^2 e_c + 4e_c^2 Z$ ) avec  $e_c$  l'épaisseur de la coquille de Cr, Z la taille de

la particule et  $V_M$  le volume de matrice latérale introduite ( $V_M = 2\delta Z^2 + 2eZ\delta + 2\delta^2 Z$ ) avec  $\delta = e - e_c$  et  $e = 2,1$  nm. On prendra ici une valeur moyenne de l'épaisseur de la coquille ( $e_c = 1,3$  nm). La concentration  $X_{Cr}^C$ , ainsi calculée évolue peu en fonction de la taille des particules (voir chapitre précédent). Nous utiliserons donc une concentration moyenne.

Les concentrations en Cr de la coquille ainsi calculées (rapport Fe/Cr reporté sur la figure 5.18), ainsi que celle déterminées à partir des profils de concentration (reporté profil sur la figure 5.18) sont représentés en fonction de la teneur en Cr dans la matrice de l'acier ODS considéré ( $X_{Cr}^M$ ).



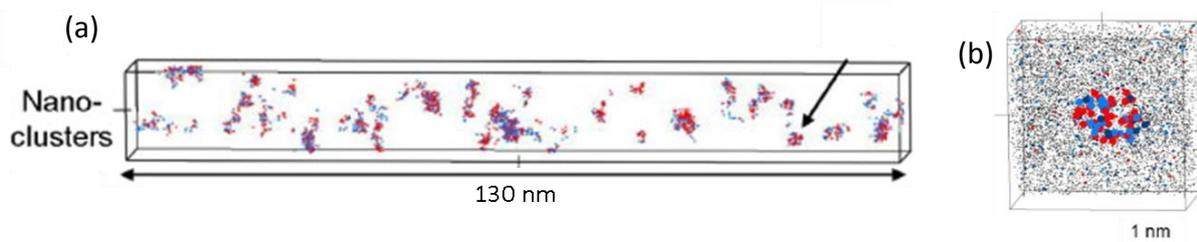
**Figure 5.18** : Concentration en Cr de la coquille  $X_{Cr}^C$  (% at.) en fonction de la teneur en Cr de la matrice  $X_{Cr}^M$  (% at.).

La concentration en Cr de la coquille est donc d'autant plus importante que l'est la concentration en Cr de la matrice de l'acier ODS considéré. L'ajustement linéaire montre un facteur de 1,5 entre ces deux concentrations de Cr ( $X_{Cr}^C = 1,5 \times X_{Cr}^M$ , figure 5.18).

Pour interpréter cette évolution, nous sommes repartis du mécanisme de formation des particules envisagé par Hsiung *et al.* [20] : (i) fragmentation de l'oxyde d'yttrium ( $Y_2O_3$ ) durant le broyage, formant une solution solide sursaturée en Y, Ti et O, (ii) formation d'amas par agglomération de l'Y, du Ti et de l'O combinés à la matrice formant des particules amorphes, (iii) cristallisation des particules amorphes vers des oxydes, constituées d'une coquille. La coquille serait alors formée par les éléments de matrice présents au sein des particules lors du premier stade de formation puis rejetés vers l'interface.

Les observations par SAT de Brocq *et al.* [74] de particules formées au cours du broyage (Figure 5.19.a), montrent que leur concentration en Cr est égale à celle de la matrice. Ces particules sont sphériques (Figure 5.19.b). Il n'est pas observé de surdensité atomique au sein des particules, ce qui laisse supposer que les particules ne sont pas sujettes aux artefacts de

SAT qui ont été jusqu'ici décrits. Cela est confirmé par la fraction volumique des particules mesurée par SAT (calculées à partir de la taille des particules et de leur densité numérique, ainsi qu'à partir des compositions chimiques) qui est égale à celle mesurée par DNPA ( $f_v$  de 0,6 %) [158]. Les mesures de compositions chimiques de SAT ne sont alors pas biaisées. La concentration moyenne en Cr des particules est alors de  $14,9 \pm 1,8$  %at., ce qui correspond à la concentration en Cr de la matrice ( $14,3 \pm 0,1$  %at.).



**Figure 5.19** : (a) Distribution spatiale des particules identifiées au sein d'un volume de SAT d'un acier ODS brute de broyage. (b) Zoom sur une particule. Les ions  $Y^{3+}$ ,  $YO^{2+}$  et  $O^+$  sont représentés en rouge, en bleu foncé les ions  $Ti^{2+}$  et en bleu les ions  $TiO^{2+}/O_2^+$ .

Lors de la cristallisation, les particules s'appauvrissent en Fe et en Cr, initialement présents. Un calcul simple montre que la quantité de chrome nécessaire à former une coquille est présente dans le volume de croissance de la particule (*i.e.* le chrome présent dans un volume égal au volume final de la particule et rejeté à l'interface), lorsque l'arête du cube est supérieure à 2 nm. En dessous de cette valeur, il est nécessaire que du chrome de la matrice environnante participe à la constitution de la coquille. Les raisons physiques de la présence de cette coquille entre l'oxyde et la matrice ne sont pas connues. La minimisation de l'énergie interfaciale et l'accommodation des réseaux à l'interface en sont certainement l'origine.

Nos observations expérimentales permettent de valider que les conditions d'élaboration d'un ODS après filage (ODS CPR BR1 F1) sont appropriées à l'obtention d'une fine et dense dispersion d'oxydes.

La finalité de ces matériaux est d'être utilisés dans les conditions extrêmes des futures centrales nucléaires (température, irradiation et corrosion). A ce jour, nous avons peu de retour d'expérience quant au comportement des particules dans ces conditions. Nous nous sommes donc intéressés au comportement de ces particules uniquement sous irradiation à haute température. Parmi les aciers étudiés, la nuance CPR présentent les caractéristiques recherchées pour une utilisation en conditions réelles. Toutefois les irradiations ayant été réalisées avant ce constat, seul l'acier ODS MKCR a été irradié. La partie suivante présentera l'étude des particules de l'acier ODS MKCR en SAT sous irradiation.

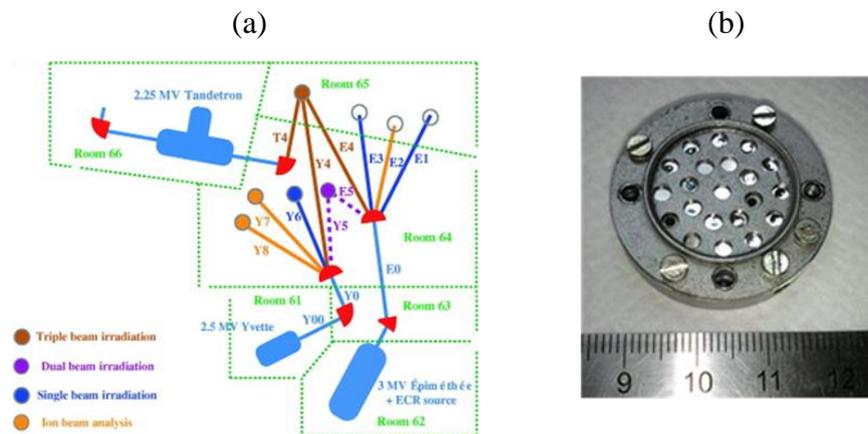
## 5.2 Evolution sous irradiation

Cette partie présente les études réalisées sur l'acier ODS MKCR irradié à deux températures différentes, représentatives d'une part des températures des réacteurs de génération IV RNR-Na (*i.e.* 500°C) et d'autre part de fusion (*i.e.* 700°C) [1]. Les conditions expérimentales d'irradiation et la préparation des échantillons pour les analyses en SAT sont préalablement exposées.

### 5.2.1 Conditions d'irradiation

#### A. Dispositif expérimental

Les irradiations ont été réalisées sur l'installation JANNUS de Saclay [159,160]. L'installation est composée de trois accélérateurs permettant de réaliser des irradiations multifaisceaux (Figure 5.20.a). Dans cette étude, seul l'accélérateur Epiméthée a été utilisé. Le porte échantillon (Figure 5.20.b) est placé dans la chambre triple faisceau où règne un vide d'environ  $10^{-8}$  mbar. Le faisceau d'ion arrive avec un angle d'incidence de  $15^\circ$  par rapport à la normale de l'échantillon. Les échantillons sont maintenus en température (500°C ou 700°C) par une plaque chauffante, sur laquelle est vissé le porte-échantillons.



**Figure 5.20 :** (a) Représentation schématique de l'installation JANNUS de Saclay [159,160] et (b) Porte échantillon utilisé pour les irradiations.

Les conditions d'irradiation subies par l'acier ODS MKCR sont reportées dans le tableau 5.15.

**Tableau 5.15 :** Conditions d'irradiations de l'acier ODS MKCR

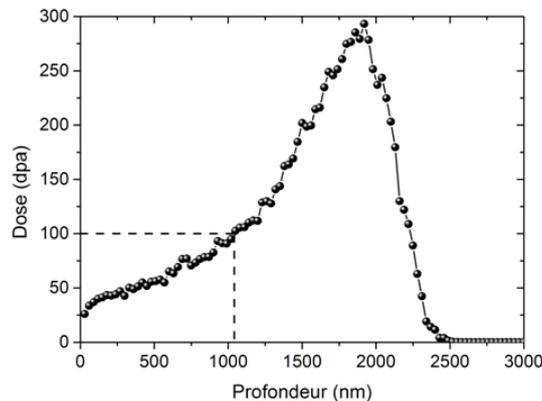
Température (°C)	Ions	Energie (MeV)	Flux ( $\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )	Fluence ( $\text{m}^{-2}$ )
500	$\text{Fe}^{5+}$	10	$6,8 \times 10^{16}$	$1,5 \times 10^{21}$
700	$\text{Fe}^{5+}$	10	$11,3 \times 10^{16}$	$1,7 \times 10^{21}$

### B. Détermination des doses d'irradiation

Les doses reçues par les échantillons, quantifiées en dpa (déplacement par atome) sont calculées à partir du logiciel SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) [161]. Ce logiciel permet de déterminer les trajectoires des ions incidents et des atomes cibles déplacés ainsi que les déplacements induits dans les cascades de déplacements. Les calculs sont basés sur une approche de type Monte-Carlo. Le nombre de dpa reçu est donné par la relation suivante:

$$dpa = \frac{n(p) \times f}{\rho} \quad (5.2)$$

où  $n(p)$  est le nombre de lacunes créées par  $\text{\AA}$  et par ion incident à la profondeur de pénétration  $p$  de l'échantillon,  $f$  est la fluence et  $\rho_{\text{at}}$  est la densité atomique de l'échantillon. Les paramètres suivants ont été choisis pour le calcul de la dose par SRIM: ion incident de Fe de 10MeV, angle d'incidence de  $15^\circ$ , cible en alliage Fe-20Cr (%pds) de densité atomique  $\rho_{\text{at}}$  égale  $8,5 \times 10^{22} \text{ at.cm}^{-3}$ , énergie de seuil de déplacement du Fe et du Cr égale à 40eV [162] et un nombre d'ions incidents de 10000. Les calculs sont réalisés dans le mode « Full damage cascades ». La figure 5.21 représente la dose reçue par l'échantillon cible (en dpa) en fonction de la profondeur (nm) par rapport à la surface irradiée. Afin d'analyser, par exemple un échantillon ayant reçu une dose de 100 dpa, celui-ci doit être prélevé à une profondeur proche de 1000 nm par rapport à la surface irradiée (figure 5.21).

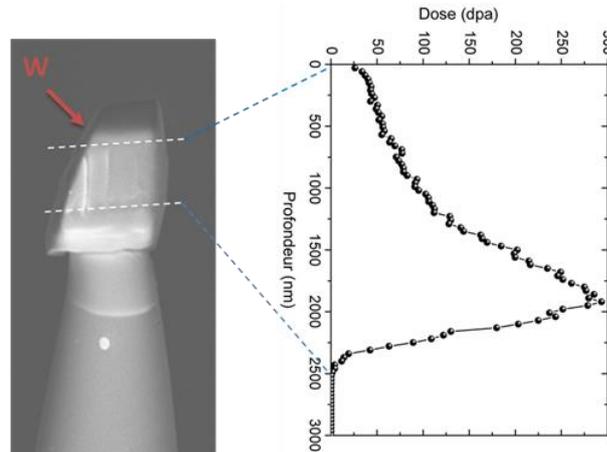


**Figure 5.21** : Dose d'irradiation (dpa) en fonction de la profondeur (nm) par rapport à la surface de l'échantillon. Profil obtenu à partir du logiciel SRIM.

### C. Préparation des échantillons

La préparation des échantillons est réalisée au sein d'une station MEB-FIB. Une couche de W ( $\sim 1 \mu\text{m}$  d'épaisseur) est préalablement déposée sur une zone d'intérêt ( $20 \times 2 \mu\text{m}^2$ ). Celle-ci est ensuite prélevée par lift-out, puis déposée sur une pointe support (Figure 5.22). La couche de W joue le rôle de protection face au dommage d'irradiation/implantation

éventuellement induit par les ions incidents Ga du système FIB. Par usinage annulaire, l'échantillon est taillé sous la forme d'une pointe pour sonde atomique. A partir de l'imagerie en MEB, il est possible de mesurer et de contrôler la profondeur par rapport à la surface à laquelle se situe l'extrémité de la pointe (annexe 1). Le profil de dommage calculé permet alors d'estimer la dose d'irradiation de l'échantillon de SAT prélevé.



**Figure 5.22** : Image MEB montrant un plot de l'acier ODS MKCR protégé par une couche de W déposée sur une pointe support. Il est également reporté le profil d'endommagement en fonction de la profondeur du plot.

Le tableau 5.16 recense les différentes analyses de SAT qui ont été réalisées durant cette étude sur l'échantillon MKCR irradié. La profondeur (nm) à laquelle l'échantillon a été prélevé et la dose correspondante sont également reportées. Dans le cas de longs volumes analysés, dans lequel un gradient de dose significatif est présent, une estimation des doses à différentes profondeurs est également indiquée.

**Tableau 5.16** : Recensement des analyses de SAT effectuées sur l'acier ODS MKCR irradié à 500°C et 700°C avec la dose d'irradiation associée. Le volume V2 est scindé en plusieurs sous volumes en raison du nombre important d'ions collectés ( $50 \times 10^6$  ions).

T (°C)	Volume de SAT	Profondeur (nm)	Longueur de l'analyse SAT (nm)	Dose (dpa)
500	500 - V1	300	174	$50 \pm 10$
	500 - V2	350	212	$50 \pm 10$
700	700 - V1	270	167	$50 \pm 10$
		1100	400	$150 \pm 40$
	700 - V2	1500	160	$210 \pm 30$
		1660	150	$270 \pm 40$
		1810	150	$270 \pm 40$
		1960	90	$220 \pm 40$
700 - V3	2200	100	$80 \pm 60$	

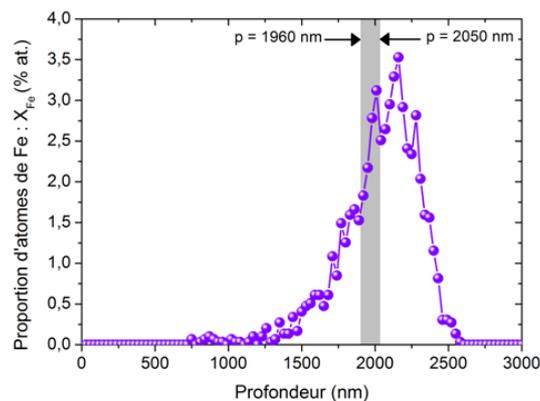
A partir des analyses réalisées, nous pouvons étudier l'influence de la température pour une dose d'irradiation donnée (50 dpa) par comparaison des volumes de SAT 500-V1 et V2 avec

700-V1 et suivre une cinétique en dpa (50, 80, 150, 210 et 270 dpa) pour une température d’irradiation de 700°C (volumes 700-V1, V2 et V3).

#### D. Profil d’implantation des ions Fe

Puisque des échantillons sont prélevés jusque dans le pic d’endommagement, il est important de prendre en compte l’implantation des ions fer et les modifications de composition chimique qui en résultent éventuellement.

La proportion d’atomes de Fe implantés ( $X_{Fe}$ ) en fonction de la profondeur, c’est à dire le nombre d’atomes de Fe implanté par atome du matériau non irradié, se calcule aisément à partir des informations fournies par SRIM. Le profil obtenu est représenté sur la figure 5.23. Il apparaît que pour des profondeurs inférieures à 1000 nm la proportion  $X_{Fe}$  est négligeable (inférieure à l’incertitude de mesure en SAT *i.e.* < 0,01 %). Si l’on tient compte du profil d’endommagement (Figure 5.21), cela signifie que pour des échantillons dont la dose est inférieure à 100 dpa,  $X_{Fe}$  est négligeable. Cela n’est pas le cas pour des doses d’irradiation plus importantes.



**Figure 5.23** : Proportion d’atomes de Fe implantés par irradiation  $X_{Fe}$  (%at.) en fonction de la profondeur (nm) estimée à partir du logiciel SRIM

Les valeurs de  $X_{Fe}$  calculées pour les volumes analysés, irradiés à plus de 100dpa, sont reportées dans le tableau 5.17. Il s’agit à chaque fois de la valeur moyenne de  $X_{Fe}$  sur toute la profondeur du volume de SAT (par exemple, zone hachurée en gris sur la figure 5.23 correspondant à un début d’analyse à une profondeur de 1960nm pour une profondeur sondée par SAT de 90nm).

**Tableau 5.17** : Valeur moyenne de la proportion d’atomes de Fe implantés lors de l’irradiation,  $X_{Fe}$  (%at.) pour les différents volumes analysés en SAT (Tableau 5.16) dont la dose d’irradiation est supérieure à 100 dpa

Volume de SAT	700 – V3					700 – V4
	150 ± 40	210 ± 30	270 ± 40	270 ± 40	220 ± 40	80 ± 60
Dose (dpa)	1100	1500	1660	1810	1960	2200
Profondeur d’analyse (nm)	400	160	150	150	90	100
$X_{Fe}$ (%at.)	0,1	0,5	1,1	1,7	2,6	2,5

Connaissant la proportion de fer implanté dans un volume donné et en supposant que la composition de ce volume était initialement la composition nominale, il est possible de calculer sa composition après implantation. Les concentrations en fer et en espèces i, après implantation, sont données par:

$$X_{Fe}^{imp} = \frac{X_{Fe}^N + X_{Fe}}{1 + X_{Fe}} \quad (5.3)$$

$$X_i^{imp} = \frac{X_i^N}{1 + X_{Fe}} \quad (5.4)$$

avec  $X^N$  les concentrations nominales.

Nous avons calculé la composition après implantation du volume ayant reçu la plus grande quantité d’ions fer ( $X_{Fe} = 2,6\%$ ) en supposant que sa composition chimique était initialement la composition nominale. Les résultats sont reportés dans le tableau 5.18. Il apparaît clairement que même dans ce cas, la composition chimique de l’acier n’est pas modifiée significativement par l’implantation. Ceci est d’autant plus vrai que les interstitiels (ions implantés) diffusent très vite, ce qui tend à homogénéiser rapidement leur concentration dans le matériau. Leur influence sur la composition locale doit donc être moindre et sera négligée dans la suite de ce chapitre.

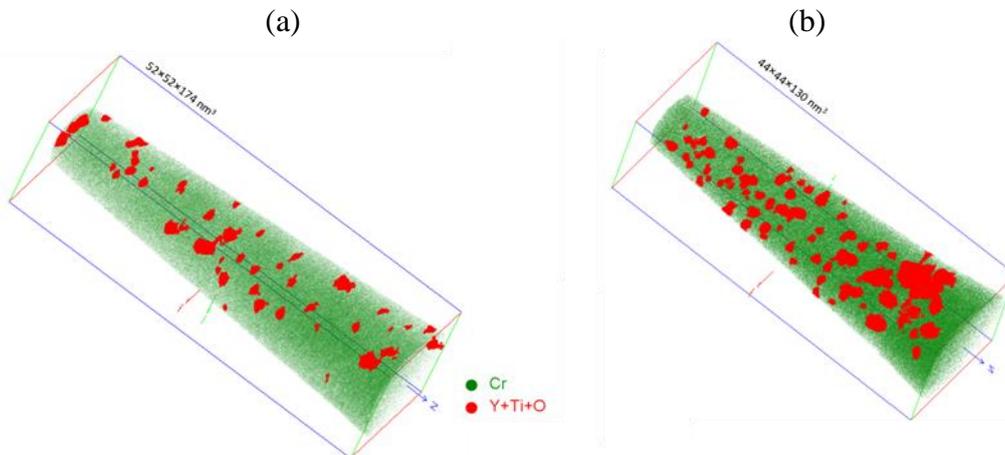
**Tableau 5.18** : Compositions chimiques de l’acier MCKR nominale et calculée pour une proportion d’ions fer implantés égale à 2,6% du nombre d’atomes initial. Les valeurs sont en %at. le complément est le fer.

	Cr	Y	Ti	O	W	Mn	Ni	Si
Nominale	19,2	0,15	0,35	0,22	0,3	0,3	0,2	0,6
Après implantation	18,7	0,15	0,34	0,21	0,29	0,29	0,19	0,58

### 5.2.2 Influence de la température d’irradiation à dose constante (50 dpa)

La figure 5.24 représente la distribution spatiale des atomes de Cr et d’Y+Ti+O d’un volume irradié à 50 dpa à 500°C (Figure 5.24.a) et à 700°C (Figure 5.24.b). Pour ces deux températures d’irradiation, on observe toujours la présence de particules enrichies en Y, Ti et

O. Les mesures des compositions chimiques globales et de matrice sont reportées dans le tableau 5.19.



**Figure 5.24** : Distribution spatiale des atomes de Cr (vert) et des atomes d'Y+Ti+O (rouge) de l'échantillon irradié à 50dpa à (a) 500°C et (b) à 700°C

**Tableau 5.19** : Composition chimique moyenne (%at.) globale et de la matrice des échantillons de référence, irradiés à 50dpa@500°C et 50dpa@700°C. Fe en complément.

Élément	Référence		50 dpa @ 500°C		50 dpa @700°C	
	Globale	Matrice	Globale	Matrice	Globale	Matrice
<b>Cr</b>	19,73 ± 0,03	19,67 ± 0,04	18,97 ± 0,04	19,31 ± 0,04	21,53 ± 0,08	21,34 ± 0,08
<b>Y</b>	0,11 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,16 ± 0,02	0,04 ± 0,02
<b>Ti</b>	0,19 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,13 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,40 ± 0,04	0,10 ± 0,04
<b>O</b>	0,34 ± 0,02	0,12 ± 0,01	0,33 ± 0,02	0,17 ± 0,02	0,50 ± 0,05	0,13 ± 0,05
<b>W</b>	0,16 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,14 ± 0,02	0,15 ± 0,02	0,29 ± 0,04	0,29 ± 0,04
<b>Si</b>	0,96 ± 0,04	0,92 ± 0,01	1,05 ± 0,05	1,03 ± 0,05	1,09 ± 0,02	1,08 ± 0,02
<b>Mn</b>	0,35 ± 0,02	0,35 ± 0,01	0,29 ± 0,02	0,31 ± 0,02	0,03 ± 0,02	0,04 ± 0,02
<b>Ni</b>	0,15 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,13 ± 0,02	0,12 ± 0,02	0,21 ± 0,04	0,22 ± 0,04

Peu de variations significatives sont observées entre le matériau de référence et les échantillons irradiés. De manière générale, les concentrations en solutés ont tendance à être plus élevées dans les échantillons irradiés 700°C. Ceci pourrait s'expliquer par une inhomogénéité du matériau à une échelle supérieure à celle des volumes sondés. Il est important de noter que dans les échantillons irradiés à 50dpa@700°C, une diminution drastique de la teneur en Mn est observée ( $0,03 \pm 0,02$  %at.). L'origine de cette évolution n'est pas expliquée. Nous n'avons détecté aucune particules « exotiques » ni ségrégation de

Mn permettant d'expliquer cette variation. Lescoat *et al.* [141] ont observé par EFTEM sous irradiation la formation de carbures (20-50nm) de type (Cr, Mn, C) à une dose de 219dpa@500°C (Fe<sub>18</sub>Cr<sub>1</sub>W<sub>0,3</sub>Ti+0,6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La formation de carbures de manganèse pourrait être une cause de la diminution observée dans notre cas.

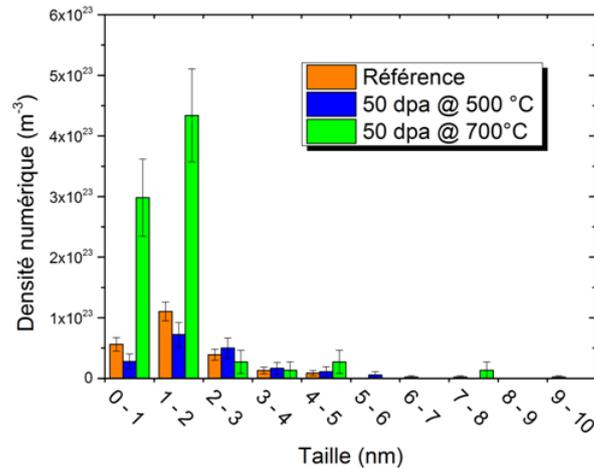
Intéressons-nous maintenant aux particules observées. Comme le montre la figure 5.25, la densité numérique de particules de l'acier MKCR irradié à 50dpa@700°C semble plus importante que celle du même acier irradié à 50dpa@500°C. Les mesures de taille et de densité numérique effectuées sont reportées dans le tableau 5.20. Celles-ci montrent qu'il n'y a pas de changement de la taille moyenne ni de la densité numérique entre l'acier de référence et celui irradié à 50dpa@500°C. L'acier irradié à 50dpa@700°C présente au contraire une densité numérique plus importante de particules dont la taille moyenne est inférieure à celles de l'échantillon de référence et de l'échantillon irradié à 50dpa@500°C.

**Tableau 5.20** : Taille moyenne (nm) et densité numérique ( $10^{23}m^{-3}$ ) des particules de l'acier ODS MKCR de référence et irradié à 50dpa@500°C et à 50dpa@700°C

	Référence	50 dpa @ 500°C	50 dpa @ 700°C
<b>Taille moyenne (nm)</b>	1,9 ± 0,2	2,2 ± 0,2	1,5 ± 0,2
<b>Densité numérique (<math>10^{23} m^{-3}</math>)</b>	1,2 - 3,6	1,7 - 2,0	8,1 ± 0,9

Lorsque l'on observe la distribution de taille des particules dans les différentes conditions (référence et irradié), on constate que les plus nombreuses ont des tailles comprises entre 1 et 2 nm (Figure 5.25). Si l'on tient compte des conclusions de nos observations de MET sur l'échantillon de référence (variation de densité d'un facteur 14 entre les différents grains (figure 3.3) corrélée à la taille des grains et à la teneur en Cr locale), on ne peut exclure la possibilité que la densité numérique élevée observée dans les échantillons irradiés à 50dpa@700°C soit liée à l'effet de la taille des grains et donc un effet de localisation du prélèvement de l'échantillon. Les compositions chimiques reportées dans le tableau 5.19 confortent cette hypothèse. La forte densité numérique observée après irradiation à 700°C serait donc un effet de prélèvement plutôt que de l'irradiation.

Les mesures des compositions chimiques au cœur des particules indiquent de fortes teneurs en Fe et en Cr et sont donc corrigées. Les particules sont alors pures en Y, Ti et O. La composition chimique moyenne des particules est reportée dans le tableau 5.21. Il est également reporté les rapports moyens Y/Ti, (Y+Ti)/O et Fe/Cr (Tableau 5.22). La figure 5.26 représente les rapports Y/Ti et (Y+Ti)/O des particules pour ces différentes conditions en fonction de la taille des particules.



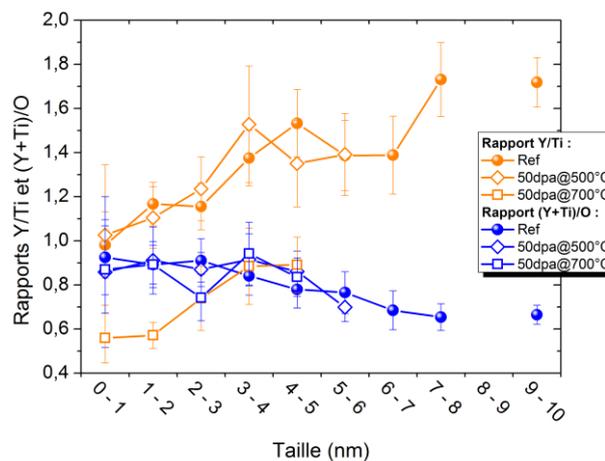
**Figure 5.25** : Distribution de tailles des particules de l’acier ODS MKCR de référence, irradié à 50dpa@500°C et irradié à 50dpa@700°C.

**Tableau 5.21** : Compositions chimiques moyennes corrigées en Y, Ti et O (%at.) des particules de l’acier ODS MKCR de référence et irradié à 50dpa@500°C et à 50dpa@700°C.

Rapports	Référence	50 dpa @ 500°C	50 dpa @ 700°C
<b>Y</b>	25,1 ± 1,4	25,4 ± 2,1	17,3 ± 1,7
<b>Ti</b>	21,8 ± 1,4	21,5 ± 2,0	29,5 ± 1,9
<b>O</b>	53,1 ± 1,6	53,1 ± 2,3	53,2 ± 2,0

**Tableau 5.22** : Rapport moyen Y/Ti, (Y+Ti)/O et Fe/Cr au cœur des particules de l’acier ODS MKCR de référence et irradié à 50dpa@500°C et à 50dpa@700°C.

Rapports	Référence	50 dpa @ 500°C	50 dpa @ 700°C
<b>Y/Ti</b>	1,1 ± 0,1	1,2 ± 0,2	0,6 ± 0,1
<b>(Y+Ti)/O</b>	0,9 ± 0,1	0,9 ± 0,2	0,9 ± 0,1
<b>Fe/Cr</b>	2,6 ± 0,1	3,1 ± 0,3	2,4 ± 0,2

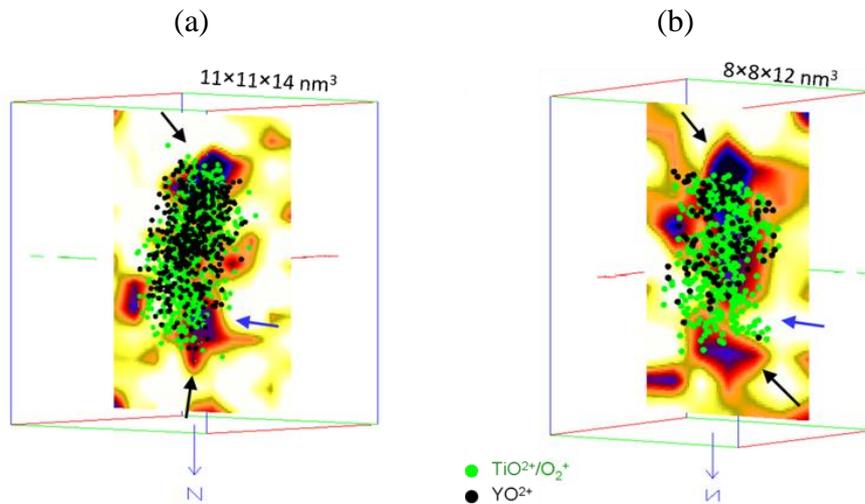


**Figure 5.26** : Rapports Y/Ti et (Y+Ti)/O mesurés par SAT en fonction de la taille des particules (nm) de l’acier ODS MKCR de référence, irradié à 50dpa@500°C et à 50dpa@700°C.

Le rapport Y/Ti est plus faible dans les particules de l’acier irradié à 700°C que dans celles de l’acier de référence et irradié à 500°C. Ceci est dû à la fois à une teneur en Y

moindre et également à une teneur en Ti plus élevée dans les particules de l'acier irradié à 50dpa@700°C. Par conséquent, le rapport (Y+Ti)/O reste le même dans toutes les conditions.

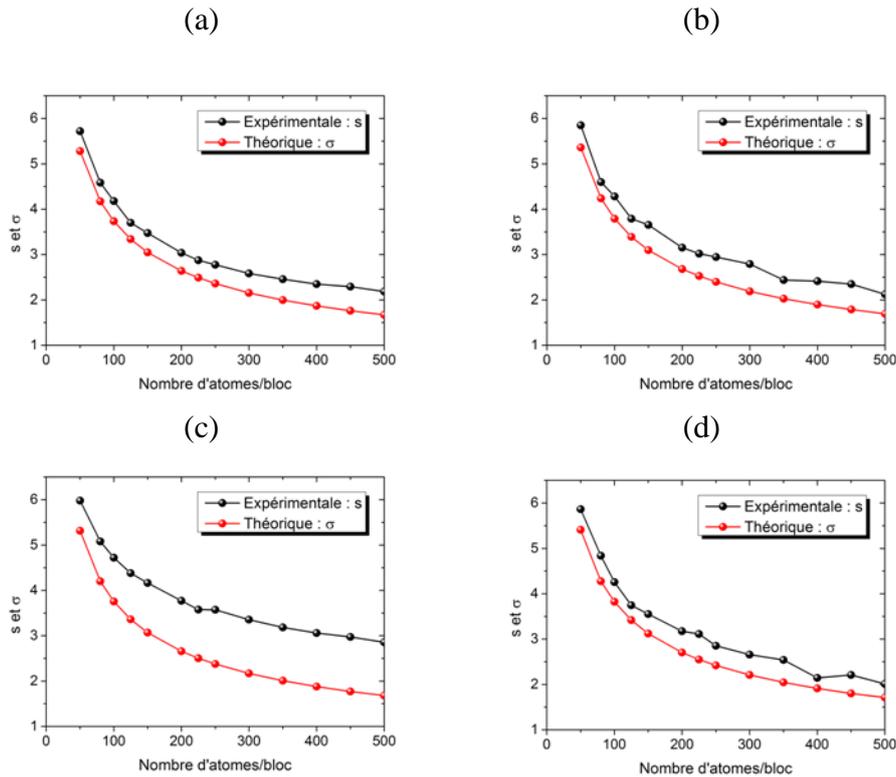
Le rapport Fe/Cr au cœur des particules traduit ici encore la présence d'une structure cœur coquille enrichie en Cr. Cette coquille est visible après chacune des deux irradiations. Les figure 5.27 a et b montrent deux régions enrichies en Cr en amont et en aval des particules (flèches noires): figure 5.27.a pour 50dpa@500°C et figure 5.27.b pour 50dpa@700°C. De même, la traîne enrichie en O est observée (flèches bleues de la figure 5.27).



**Figure 5.27** : Superposition de la distribution spatiale des atomes constitutifs des particules (Y, Ti et O) et d'une cartographie en deux dimensions de la concentration en ions Cr<sup>2+</sup> de l'acier ODS irradié (a) à 50dpa@500°C et (b) à 50dpa@700°C

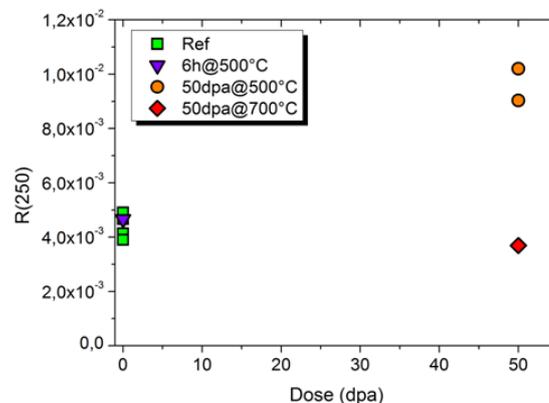
Nous avons également regardé la distribution spatiale des solutés dans la matrice. Aucune particule d'une autre nature, telles que des phases riches en Cr ( $\alpha'$  ou  $\sigma$ ) ou des particules de Mn, Ni et Si n'est visible sur les reconstructions. Selon le diagramme de phase proposé par W. Xiong *et al.* [163], aucune phase riche en Cr n'est attendue à 700°C alors que  $\alpha'$  est attendue à 500°C. Afin de déterminer si des germes de  $\alpha'$  sont présents après irradiation, nous avons utilisé un outil de traitement statistique des données permettant une analyse plus fine qu'une simple inspection visuelle des reconstructions (annexe B). Cet outil permet de quantifier l'écart entre la distribution en Cr expérimentale et une distribution théorique aléatoire [164].

Cet outil a également été appliqué aux données recueillies sur le matériau non irradié ainsi qu'à des analyses d'échantillons prélevés sur la face non irradiée des pastilles de 3mm de diamètre placées dans l'implanteur. Ces échantillons ont donc subi un recuit 6h@500°C. Les résultats pour les différentes conditions sont représentés sur la figure 5.28.



**Figure 5.28** : Comparaison de la distribution du Cr expérimentale et théorique dans (a) l'échantillon de référence, (b) recuit 6h@500°C, (c) irradié à 50dpa@500°C et (d) irradié à 50dpa@700°C

La quasi-totalité des distributions expérimentales du Cr sont proches d'une distribution aléatoire. Cependant, l'écart entre distributions aléatoire et expérimentale semble plus important dans le cas de l'acier irradié à 50dpa@500°C (Figure 5.28.c). Cet écart peut être quantifié au moyen du coefficient R(250) (annexe B). Les valeurs de ce coefficient pour les différentes conditions sont reportées sur la figure 5.29. Il apparaît clairement que l'écart entre la distribution expérimentale du Cr et distribution théorique aléatoire est nettement plus élevé dans l'échantillon irradié à 50dpa@500°C que dans les autres.



**Figure 5.29**: Coefficient R(250) en fonction de la dose d'irradiation pour les échantillons irradiés à 500 et 700°C. Il est également reporté le coefficient mesuré dans l'échantillon de référence et dans l'échantillon recuit 6h@500°C.

Notons toutefois que seul l'outil statistique présenté ici met en évidence une évolution de la distribution du Cr après irradiation à 500°C. D'autres outils de traitement de données de SAT ont été utilisés (INN [165], identification d'amas enrichis en Cr (annexe B)) et ne permettent pas de confirmer cette observation. Si des germes d'une phase riche en Cr existent réellement dans le matériau irradié à 500°C, ils doivent être si petits ou si peu enrichis en Cr que seul l'outil statistique présenté ci-dessus permet de suggérer leur présence.

#### Conclusion partielle :

Pour une dose d'irradiation de 50dpa à 500°C et 700°C, les analyses de SAT montrent que l'acier ODS MKCR contient toujours une densité importante de nano-particules. L'irradiation semble n'avoir aucun effet sur la distribution de taille des particules. Les particules présentent toujours une structure cœur/coquille enrichie en Cr. A l'aide d'un outil statistique, il est suggéré la présence de germes enrichis en Cr. Toutefois des analyses à plus fortes doses sont nécessaires pour clarifier ce point.

### **5.2.3 Stabilité sous irradiation des nano-particules jusqu'à des doses de 270 dpa à 700°C**

Dans cette partie, nous présentons les résultats obtenus sur les échantillons irradiés à 700°C jusqu'à des doses de 270dpa. Ceci correspond au volume 700-V1 précédemment décrit, ainsi qu'aux volumes 700-V2 et 700-V3 (Tableau 5.16).

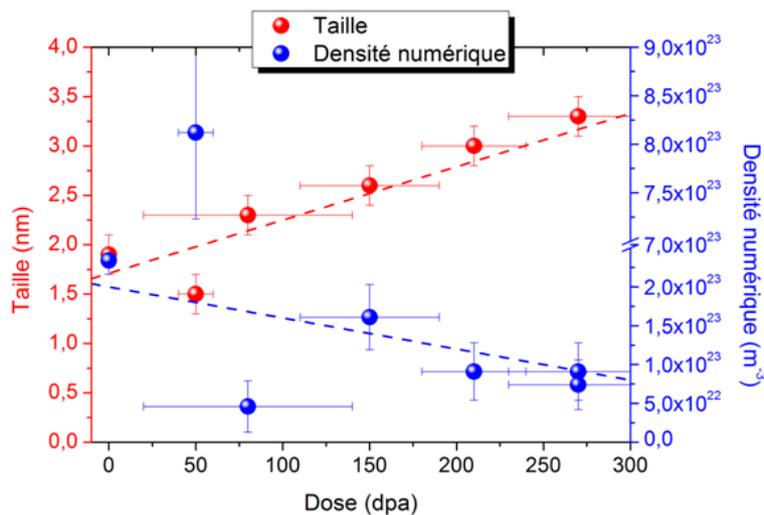
La figure 5.31 représente la distribution spatiale des atomes de Cr et d'Y+Ti+O dans tous ces volumes en fonction de la profondeur d'extraction et de la dose d'irradiation associée. Hormis pour l'irradiation à 220dpa (située après le pic de dommage), on observe toujours la présence de particules enrichies en Y, Ti et O. Les analyses montrant la présence de particules jusqu'à 270dpa, nous supposons ici que l'absence de particules du volume irradié à 220dpa peut être imputée à la présence de zones dépeuplées en particules comme observé par MET sur l'acier de référence.

Le tableau 5.23 recense toutes les mesures effectuées sur ces volumes : compositions chimiques moyennes globale, de la matrice et des particules, rapports de concentration dans les particules, taille moyenne et densité numérique des particules. Compte tenu du volume total analysé à 220dpa, le fait de ne pas observer de particule implique que leur densité

numérique est inférieure à  $4,6 \cdot 10^{22} \text{m}^{-3}$ . Une telle valeur est cohérente avec celles mesurées dans les échantillons irradiés à des doses différentes. Notons toutefois que le volume irradié à 220dpa présente une forte teneur en Cr. Compte tenu de nos observations précédentes, une forte densité numérique de particules est attendue dans ce cas. L'absence de particules au sein de ce volume ne peut donc être liée à un effet de l'irradiation.

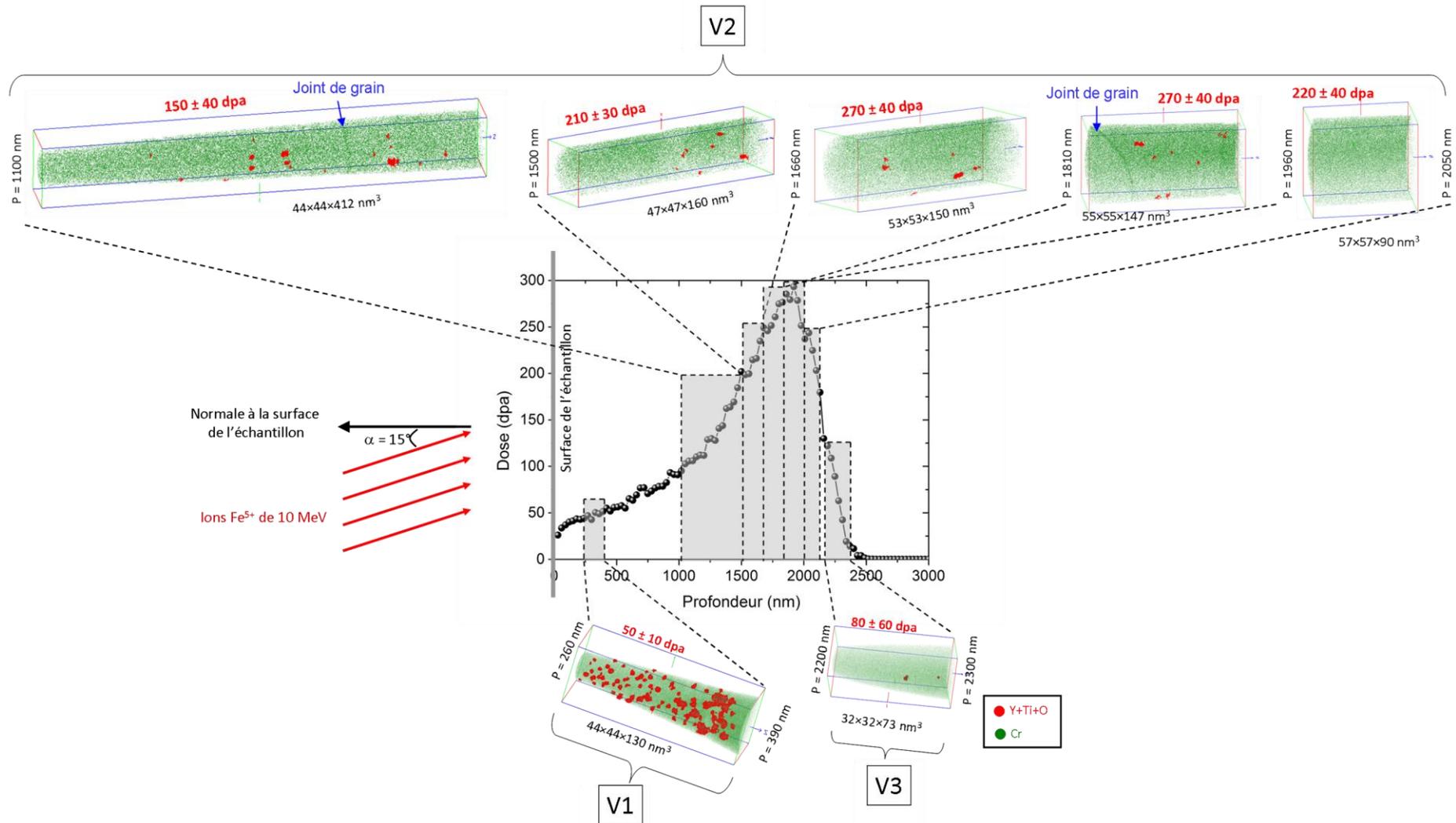
Peu de variations significatives de composition chimique (volume global et matrice) sont observées, hormis pour la teneur en Mn et en W. On observe toujours un appauvrissement en Mn dans ces volumes, quelle que soit la dose d'irradiation ( $0,02 \pm 0,01$  %at. à 270dpa). Pour des doses supérieures à 50dpa, on observe également un appauvrissement en W ( $0,03 \pm 0,01$  %at. dès 80dpa). Nous n'avons pas détecté de particules enrichies en Mn et en W pour expliquer cette évolution.

Concernant les particules, une augmentation de leur taille moyenne (de  $1,9 \pm 0,2$  nm pour la référence à  $3,3 \pm 0,2$  nm à 270dpa) et une diminution de leur densité numérique (de  $(2,3 \pm 0,2) \times 10^{23} \text{m}^{-3}$  pour la référence à  $(0,7 \pm 0,3) \times 10^{23} \text{m}^{-3}$  à 270dpa) sont observées (tableau 5.23). Ces résultats sont reportés en fonction de la dose sur la figure 5.30. Les tendances décrites apparaissent clairement, ce qui conforte l'idée que les variations de taille et de densité observées résultent d'un effet de l'irradiation plutôt que d'effets de prélèvement.



**Figure 5.30** : Taille moyenne (nm) et densité numérique ( $\text{m}^{-3}$ ) des particules en fonction de la dose d'irradiation (dpa).

**Figure 5.31:** Distribution spatiale des atomes de Cr (vert) et des atomes d'Y+Ti+O (rouge) de l'acier ODS MKCR irradié. Il est reporté la profondeur à laquelle chaque volume a été prélevé et la dose d'irradiation correspondante.

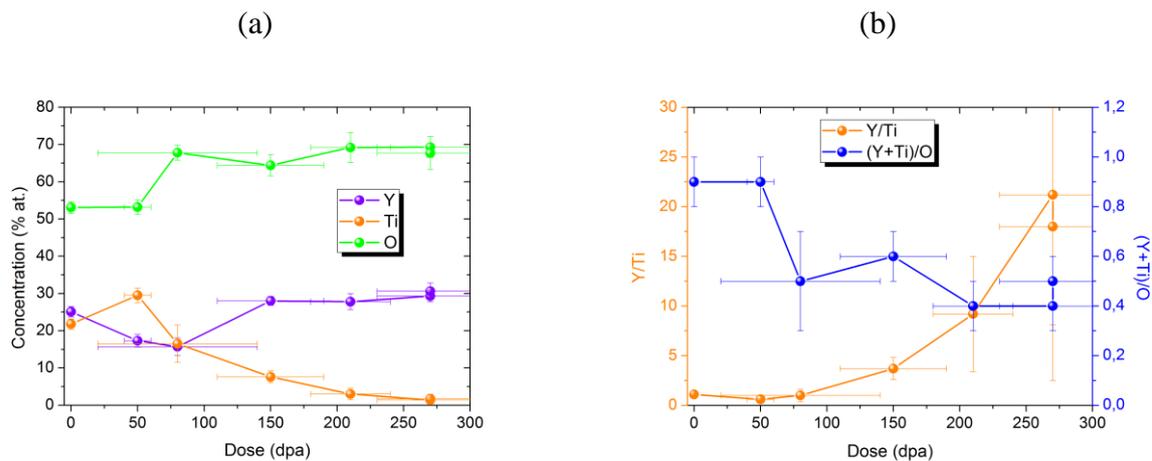


CHAPITRE 5 – De la formation des particules à leur comportement sous irradiation

Tableau 5.23 : Synthèse des mesures effectuées sur les analyses de SAT réalisées sur l'acier ODS MKCR irradié à 700°C

Volume de SAT		Référence	V1	V3	V2				
Dose (dpa)			50 ± 10	80 ± 60	150 ± 40	210 ± 30	270 ± 40	270 ± 40	220 ± 60
<b>Composition chimique globale</b>									
	<b>Cr</b>	19,73 ± 0,03	21,53 ± 0,04	19,16 ± 0,06	17,81 ± 0,06	19,44 ± 0,06	21,09 ± 0,09	21,73 ± 0,08	23,98 ± 0,08
	<b>Y</b>	0,11 ± 0,01	0,16 ± 0,01	-	-	-	0,05 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,02 ± 0,01
	<b>Ti</b>	0,19 ± 0,01	0,40 ± 0,01	<i>n.s.</i>	0,02 ± 0,01	-	<i>n.s.</i>	<i>n.s.</i>	0,02 ± 0,01
	<b>O</b>	0,34 ± 0,02	0,50 ± 0,01	<i>n.s.</i>	0,07 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,17 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,01
	<b>Mn</b>	0,35 ± 0,02	0,03 ± 0,01	0,07 ± 0,01	-	<i>n.s.</i>	0,02 ± 0,01	-	0,05 ± 0,01
	<b>Ni</b>	0,15 ± 0,01	0,21 ± 0,01	0,13 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,11 ± 0,01	-	0,07 ± 0,01	-
	<b>W</b>	0,16 ± 0,01	0,29 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,01	<i>n.s.</i>	-	<i>n.s.</i>	-
	<b>Si</b>	0,96 ± 0,04	1,09 ± 0,01	0,91 ± 0,02	1,16 ± 0,02	1,27 ± 0,02	1,43 ± 0,03	1,19 ± 0,02	0,94 ± 0,02
<b>Composition chimique de la matrice</b>									
	<b>Cr</b>	19,67 ± 0,04	21,53 ± 0,04	18,94 ± 0,06	17,79 ± 0,06	19,43 ± 0,06	21,06 ± 0,09	21,02 ± 0,08	-
	<b>Y</b>	0,02 ± 0,01	0,04 ± 0,01	-	-	-	0,05 ± 0,01	0,07 ± 0,01	-
	<b>Ti</b>	0,03 ± 0,01	0,10 ± 0,01	<i>n.s.</i>	0,01 ± 0,01	-	0,03 ± 0,01	<i>n.s.</i>	-
	<b>O</b>	0,12 ± 0,01	0,13 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,03 ± 0,01	-
	<b>Mn</b>	0,35 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,06 ± 0,01	-	<i>n.s.</i>	<i>n.s.</i>	-	-
	<b>Ni</b>	0,14 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,13 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,11 ± 0,01	<i>n.s.</i>	0,06 ± 0,01	-
	<b>W</b>	0,15 ± 0,01	0,29 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,02 ± 0,01	-	<i>n.s.</i>	-
	<b>Si</b>	0,92 ± 0,01	1,08 ± 0,01	0,89 ± 0,01	1,16 ± 0,02	1,28 ± 0,02	1,43 ± 0,03	1,20 ± 0,02	-
<b>Composition chimique moyenne des particules</b>									
	<b>Y</b>	25,1 ± 1,4	17,3 ± 1,7	15,7 ± 4,9	28,0 ± 2,7	27,8 ± 3,9	29,3 ± 2,8	30,6 ± 4,3	-
	<b>Ti</b>	21,8 ± 1,4	29,5 ± 1,9	16,5 ± 5,0	7,6 ± 1,6	3,0 ± 1,5	1,4 ± 0,7	1,7 ± 1,2	-
	<b>O</b>	53,1 ± 1,6	53,2 ± 2,0	67,8 ± 6,3	64,4 ± 2,9	69,2 ± 4,0	69,3 ± 2,8	67,7 ± 4,4	-
	<b>Y/Ti</b>	1,1 ± 0,1	0,6 ± 0,1	1,0 ± 0,6	3,7 ± 1,2	9,2 ± 5,8	21,2 ± 13,1	18,0 ± 15,5	-
	<b>(Y+Ti)/O</b>	0,9 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,5 ± 0,2	0,6 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,5 ± 0,1	-
	<b>Fe/Cr</b>	2,6 ± 0,1	2,4 ± 0,2	2,4 ± 0,4	1,9 ± 0,2	1,7 ± 0,2	1,7 ± 0,2	1,8 ± 0,4	-
<b>Taille moyenne et densité numérique des particules</b>									
	<b>Taille moyenne (nm)</b>	1,9 ± 0,2	1,5 ± 0,2	2,3 ± 0,2	2,6 ± 0,2	3,0 ± 0,2	3,3 ± 0,2	3,3 ± 0,2	-
	<b>Densité numérique (10<sup>22</sup> m<sup>-3</sup>)</b>	23,4 ± 1,8	81,2 ± 8,9	4,6 ± 3,3	16,1 ± 4,2	9,1 ± 3,7	9,1 ± 3,7	7,4 ± 3,2	< 4,6

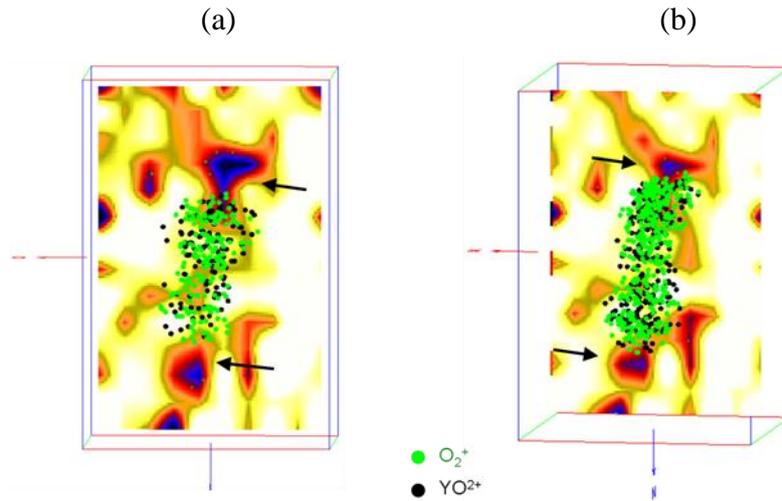
La figure 5.32.a représente la concentration moyenne des particules en Y, Ti et O en fonction de la dose. Elle montre une augmentation de la concentration en O et une diminution drastique de la teneur en Ti avec la dose. La concentration en Y est comprise entre  $15,7 \pm 4,9$  %at. et  $30,6 \pm 4,3$  %at. selon les particules, la valeur moyenne étant de 26 %at. Aucune évolution de cette concentration avec la dose d'irradiation n'est mise en évidence. Comme le montre la figure 5.32.b, du fait de ces variations de concentrations en Y, Ti et O, les rapports Y/Ti et (Y+Ti)/O évoluent en fonction de la dose. Le rapport Y/Ti moyen augmente  $1,1 \pm 0,1$  à  $21,2 \pm 13,1$  à 270 dpa, tandis que le rapport moyen (Y+Ti)/O diminue de  $0,9 \pm 0,1$  à  $0,5 \pm 0,1$  à 270 dpa. A une dose de 270 dpa, les particules sont alors quasi-pures en Y et en O. Il s'agit d'oxydes d'yttrium dont la stœchiométrie mesurée est  $YO_2$ . Cette stœchiométrie ne correspond pas à une phase connue. Notons que cette stœchiométrie est obtenue en appliquant la même correction en O que dans le cas des oxydes de Ti et d'Y. Rien n'indique que cette correction soit valide pour un oxyde d'yttrium. Dans le cas où on ne corrige pas en oxygène, la stœchiométrie mesurée est proche de  $Y_2O_3$ .



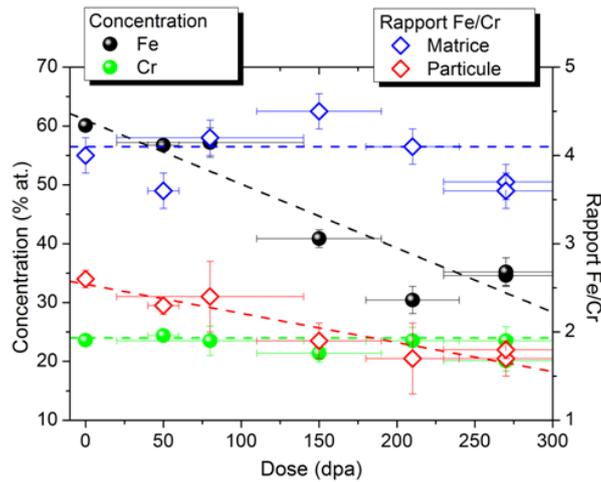
**Figure 5.32 :** (a) Concentration moyenne en Y, Ti et O (%at.) mesurée au cœur des particules et (b) rapports Y/Ti et (Y+Ti)/O en fonction de la dose d'irradiation (dpa)

Les particules possèdent également une coquille enrichie en Cr, comme le montre la figure 5.33, jusqu'aux doses les plus élevées : 150 (figure 5.33.a) et 270 dpa (figure 5.33.b).

La diminution du rapport Fe/Cr en fonction de la dose indique de plus que la concentration en Cr de la coquille augmente avec la dose d'irradiation (Figure 5.34). Compte tenu de l'évolution de ce rapport, il s'agirait d'une augmentation de 10%at. en Cr de la coquille, passant ainsi de 30%at. dans le cas de l'acier référence à 40%at. pour une dose de 270dpa.



**Figure 5.33** : Superposition de la distribution spatiale des atomes constitutifs des particules (Y, Ti et O) et d'une cartographie en deux dimensions de la concentration en ions  $\text{Cr}^{2+}$  de l'acier ODS irradié à  $700^\circ\text{C}$  à des doses de (a) 150 dpa et (b) 250 dpa.



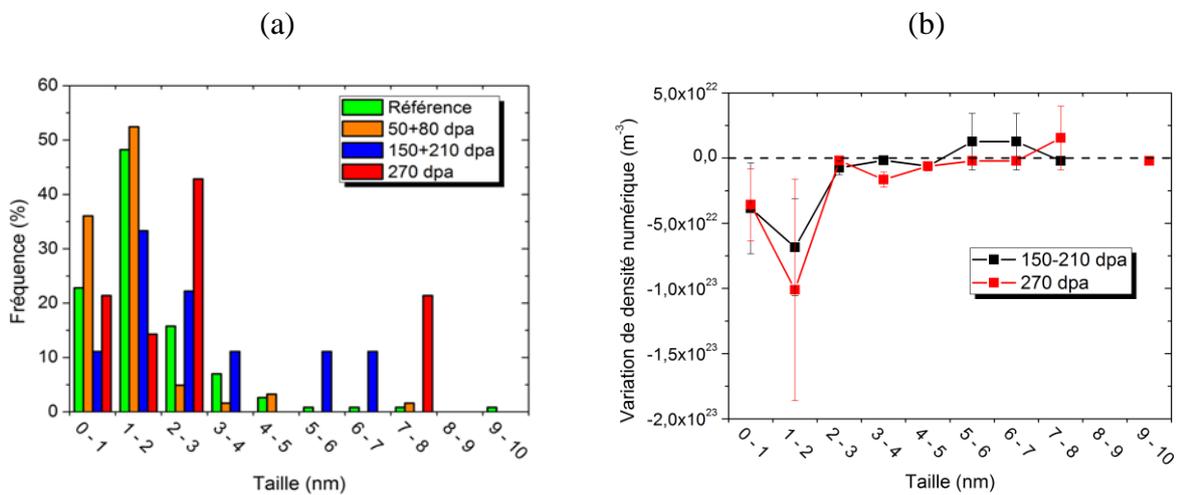
**Figure 5.34** : Concentration moyenne en Fe et Cr au cœur des particules ainsi que le rapport Fe/Cr associé à ces valeurs et celui mesuré dans la matrice en fonction de la dose d'irradiation (dpa)

Discussion des résultats :

On a pu observer une augmentation de la taille des particules en fonction de la dose d'irradiation ainsi qu'une diminution de leur densité numérique (Tableau 5.23 et figure 5.30). Les distributions de tailles des particules pour chaque dose sont représentées sur la figure 5.35.a. Afin d'obtenir des distributions sur un nombre suffisant de particules, compte tenu du faible nombre de particules détectées, les données recueillies à 50 et 80dpa d'une part et à 150 et 210dpa d'autre part sont regroupées. Il apparaît que plus la dose est élevée, plus la distribution se décale vers les grandes tailles. Avant irradiation, les particules les plus nombreuses ont des tailles comprises entre 1 et 2 nm. Il en est de même à 50-80dpa et 150-

210 dpa. Pour des doses plus importantes (270 dpa), les particules les plus nombreuses ont des tailles comprises entre 2 et 3 nm.

Afin de déterminer le mécanisme responsable de ces évolutions de taille et de densité, nous avons comparé la densité numérique des particules avant et après irradiation. Sur la figure 5.35.b, nous avons représenté la différence de densité numérique entre l'échantillon de référence et ceux irradiés à des doses de 150-210 dpa et 270 dpa. Cette comparaison n'est pas réalisée pour l'échantillon irradié à 50 dpa, puisque nous avons précédemment évoqué que la densité numérique importante dans cet échantillon est liée à l'inhomogénéité du matériau et non à l'irradiation (partie 5.2.2). On constate alors une différence uniquement pour des particules de moins de 2 nm.



**Figure 5.35 :** (a) Distribution de tailles des particules de l'acier ODS MKCR de référence, irradié à 700°C à des doses de 50-80, 150-210 et 270 dpa (b) Variation de la densité numérique des particules ( $m^{-3}$ ) entre l'échantillon de référence et les échantillons irradiés à 150-210 dpa et 270 dpa.

Nous avons donc reporté dans le tableau 5.24 la densité numérique des particules de moins de 2 nm, ainsi que celle de plus grandes tailles pour les différents échantillons. On constate que la densité numérique des particules de moins de 2 nm est beaucoup plus faible dans le cas des échantillons irradiés, tandis que la densité numérique des particules les plus grandes reste constante.

**Tableau 5.24 :** Densité numérique ( $m^{-3}$ ) des particules de moins et de plus de 2 nm pour l'acier de référence et irradié à 150+210 et 270 dpa.

Densité numérique ( $10^{23} m^{-3}$ )	Z < 2 nm	Z > 2nm
Référence	$1,7 \pm 0,2$	$0,7 \pm 0,1$
150 + 210 dpa	$0,6 \pm 0,2$	$0,7 \pm 0,2$
270 dpa	$0,3 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,2$

Il semble donc que l'irradiation a pour effet de dissoudre les particules initialement les plus petites et provoquer ainsi une augmentation de la taille moyenne. Cette dissolution s'accompagne d'une évolution de la composition des particules initialement les plus grosses.

Les tailles maximales des particules observées par SAT de la nuance ODISSEE sont de 4 nm. Si l'on suppose que les effets d'irradiation observés sur l'acier ODS MKCR sont identiques pour cette nuance (dissolution de 80% des particules de moins de 2nm), il ne resterait après irradiation que 30% des particules initialement observées, ce serait préjudiciable à un maintien des propriétés mécaniques sous irradiation.

### 5.3 Conclusion

La comparaison des analyses réalisées par SAT sur les poudres brutes de broyage et les matériaux filés, nous a permis de déterminer que les particules d'oxydes d'Y et de Ti que l'on observe dans le matériau filé se forment durant les traitements thermomécaniques suivant l'étape de broyage. La nuance ODISSEE est l'acier ODS présentant la distribution de particules la plus dense et la plus fine. Il semble que cela soit dû à la formation d'une solution solide homogène sursaturée en Y, Ti et O durant le broyage et sans contamination. Il a été montré que la densité numérique des particules est liée à la concentration en Y et en O, initialement présente dans les grains après broyage. Les particules formées initialement sont composées d'Y, d'O et de Ti, mais également de Cr dans la proportion de la matrice. Ce chrome étant rejeté lors de la cristallisation des oxydes, il participe à la coquille observée autour des particules. La concentration en Cr de la coquille est alors d'autant plus importante que l'est la concentration nominale en Cr de l'acier ODS considéré.

Aucun effet de recuit (1h@1050°C) n'a été observé sur la dispersion en taille des particules.

L'étude du comportement des particules de l'acier ODS MKCR sous irradiation a montré que pour des doses de 50dpa à 500 et 700°C, l'irradiation n'a pas d'effet sur la distribution de taille des particules ainsi que sur la présence de la structure cœur/coquille enrichie en Cr.

Pour des doses d'irradiation plus importantes (jusqu'à 270 dpa) à 700°C uniquement, nous avons observé une dissolution importante (80%) des particules de moins de 2 nm, ce qui implique une augmentation de la taille moyenne des particules et une diminution de leur

densité numérique. Les particules sont par ailleurs appauvries en Ti tandis que la coquille de Cr s'enrichit en Cr (de 30 à 40%at.). A haute dose, les particules non dissoutes sont des oxydes d'yttrium.

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Les propriétés des aciers ODS sont en partie liées à la fine dispersion d'oxydes qu'ils contiennent. Afin de comprendre les mécanismes de formation de ces oxydes, leur comportement en température ou sous irradiation ainsi que leur influence sur les propriétés physiques des aciers ODS, pour *in fine* optimiser leur microstructure, il est nécessaire de les caractériser à très fine échelle. Toutefois, cette tâche est ardue et pousse les techniques expérimentales les plus avancées à leurs limites. Des artefacts, inhérents aux principes physiques mêmes des techniques d'analyse peuvent biaiser les mesures.

Le premier objectif de cette thèse était d'identifier, quantifier puis corriger les biais liés à la technique d'analyse principalement utilisée pour l'étude des aciers ODS : la Sonde Atomique Tomographique. Ce travail a été réalisé sur un matériau de référence (acier ODS MKCR). Ce travail a nécessité un traitement des données de sonde atomique poussé à l'extrême avec l'introduction de simulation de l'évaporation par effet de champ mais aussi le couplage à d'autres techniques d'analyses structurales et chimiques telle la Microscopie Electronique en Transmission. Nous avons ainsi montré au cours des chapitres III et IV que les particules de l'acier ODS de référence sont des oxydes d'Y et de Ti de forme cubique. Leur structure cristalline est proche de la structure pyrochlore. Ils possèdent une relation d'orientation précise avec la matrice : arêtes des particules orientées suivant les directions cristallographiques  $\langle 001 \rangle$  de la matrice. Leur stœchiométrie évolue en fonction de leur taille, de  $YTiO_2$  pour les plus petites ( $< 2$  nm) à  $Y_2TiO_5$  pour les particules proches de 10nm. Ces particules possèdent toutes une structure cœur/coquille, cette dernière étant enrichie en Cr.

Les biais de reconstruction ou de mesures de compositions chimiques dans le cas de l'analyse de ces matériaux par SAT sont liés à la physique de l'évaporation par effet de champ. Ils peuvent s'expliquer par la nature isolante des particules et par le fait que leur champ d'évaporation soit très inférieur à celui de la matrice métallique dans laquelle elles se trouvent. Le comportement sous champ de ce type de particules modifie drastiquement les trajectoires ioniques au point qu'elles se croisent entre l'échantillon et le système de détection. On comprend ici les difficultés que cela engendre pour une technique basée sur le principe du

microscope à projection. Les particules initialement cubiques apparaissent alors parallélépipédiques, avec une surdensité atomique et une forte teneur à cœur en atomes de leur environnement proche (essentiellement le Fe et le Cr). La coquille enrichie en Cr est ainsi quasiment intégralement introduite dans les particules. Il ne demeure comme témoin de sa présence après évaporation, que deux zones enrichies en Cr de part et d'autre de la particule dans la direction de son évaporation. Nous avons établi que durant leur analyse, environ 15% des atomes constituant les particules ne sont pas quantifiés. Cette perte est sélective et affecte uniquement les atomes d'oxygène.

Les artefacts de SAT sont omniprésents lors de l'analyse des aciers ODS. La méthodologie de traitement des données de SAT proposée dans ce travail, ainsi que les corrections à apporter aux données brutes sont totalement transposables à d'autres aciers ODS. La deuxième étape de ce travail, traitée dans le chapitre V, a donc consisté à étudier la formation des particules dans différents aciers ODS (MCKR, CPR et UP40) ainsi que leur comportement en température (CPR) ou sous irradiation (MCKR), en prenant en compte les conclusions tirées des chapitres précédents.

Il a été montré que durant le broyage, il y a formation d'une solution solide sursaturée en Y, Ti et O. Les conditions de broyage semblent néanmoins importantes. Alors qu'une solution solide homogène est obtenue dans le cas de la poudre CPR BR1, différents types de particules sont observées dans la poudre UP40 B. Au cours des traitements thermo-mécaniques ultérieurs (gainage et/ou filage), le titane, l'yttrium et l'oxygène en sursaturation précipitent sous forme d'oxydes nanométriques. Leur densité numérique est d'autant plus importante que l'est la teneur initiale en Y et en O du grain dans lequel elles se forment. Nous avons également pu établir que la concentration en Cr de la coquille des oxydes est liée à la concentration en Cr de la matrice.

Le recuit thermique de 1h à 1050°C ne modifie pas la microstructure de l'acier CPR observée par SAT. L'acier possède toujours une dispersion fine et dense d'oxydes d'Y et de Ti dont la stœchiométrie, la taille et la densité numérique sont similaires à celles mesurées dans le matériau filé. Les particules possèdent toujours une structure cœur/coquille enrichie en Cr.

La microstructure de l'ODS MKCR, telle que nous l'observons par SAT est stable sous irradiation ionique jusqu'à 50dpa, quelle que soit la température d'irradiation (500 et 700°C). A 700°C, pour des doses d'irradiation plus importantes (jusqu'à 270 dpa), nous avons observé une augmentation de la taille moyenne des particules, induite par la dissolution sous

irradiation des particules de moins de 2 nm. Les particules restantes ont une stœchiométrie différente de celle des particules initiales puisque seuls des oxydes d'Y sont observés.

Bien qu'il soit difficile d'extrapoler les résultats observés ici au cas réel de l'irradiation neutronique, la dissolution des plus petits oxydes soulève la question du maintien des propriétés mécaniques de ce matériau lors d'une utilisation prolongée en réacteur.

Ce travail amène de nombreuses perspectives. En ce qui concerne l'irradiation, la nuance CPR irradiée aux plus hautes doses devrait être étudiée. En effet, c'est dans cet acier ODS que l'on trouve la dispersion d'oxydes la plus fine et la plus dense. Si les particules de cet acier suivent la même évolution sous irradiation que celles de l'acier MKCR, il ne demeurerait alors, après irradiation, qu'un tiers de ces particules, ce qui serait préjudiciable pour les propriétés mécaniques. Ce point est donc à clarifier. Il serait également intéressant de suivre le comportement de ces aciers sous irradiation à 500°C à de fortes doses d'irradiation. Cette température est plus proche de la température de fonctionnement d'un réacteur à neutrons rapides au sodium (comparée aux 700°C des irradiations ioniques à haute dose décrites dans ce manuscrit). Il est donc important de déterminer le comportement des particules sous irradiation à cette température. De plus, cela permettrait de déterminer si une phase  $\alpha'$  (fragilisante) apparaît à plus forte dose dans l'acier MCKR et si une nuance à plus faible teneur en Cr (nuance CPR) est à privilégier. Enfin, le comportement sous irradiation ionique de l'acier MKCR ( $> 100\text{dpa}$  à 700°C) est comparable à celui de l'acier DY sous irradiation neutronique à 60 dpa entre 500 et 600°C [88] (dissolution et déplétion en Ti des particules). Il semble donc que les irradiations aux ions permettent de reproduire, du moins qualitativement, le comportement sous irradiation neutronique. Cependant, les taux d'endommagement à partir desquels sont observés les phénomènes sont plus importants dans le cas de nos irradiations aux ions. Ceci pourrait s'expliquer par un effet du flux (en termes de  $\text{dpa}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Une étude systématique de l'effet du flux est nécessaire pour apporter des éléments de réponse quant à l'extrapolation des observations sous irradiation aux ions au cas réel de l'irradiation aux neutrons.

Du point de vue des biais présents dans les résultats de SAT, les méthodes proposées pour les identifier et les corriger sont transposables à d'autres aciers ODS et éventuellement à d'autres matériaux. Les bilans de matière réalisés à partir de calculs de fractions volumiques précipitées peuvent être utilisés pour déterminer la proportion d'atomes introduits au cœur des particules du fait des recouvrements de trajectoires. L'expression analytique de la densité atomique au cœur des particules, développée au cours de ce travail, informe sur la proportion

d'atomes non quantifiés. Il serait alors intéressant d'appliquer ces corrections sur des particules d'autres alliages, et de comparer les valeurs corrigées à celles mesurées par d'autres techniques d'analyse, telles que la MET (EDS/EELS) par exemple. Un premier cas intéressant pour la poursuite de ces travaux serait d'appliquer cette approche à un acier ODS sans Ti ainsi qu'à un oxyde d'Y de stœchiométrie connue (par exemple  $Y_2O_3$ ). Ceci permettrait d'estimer la stœchiométrie des oxydes d'Y présents dans cet acier ODS. La finalité de cette étude serait de déterminer, par extrapolation, la stœchiométrie des oxydes d'Y observées dans l'acier ODS MKCR à fortes doses d'irradiation.

Le traitement des données de SAT, mis en place au cours de ce travail, permet de mesurer la taille des particules, leurs compositions chimiques et les biais de mesure (facteur de forme, densité atomique). Ce traitement est réalisé particule par particule. Compte tenu du nombre de particules collectées pour chaque échantillon et du temps nécessaire pour traiter les données de cette manière, il est nécessaire d'automatiser cette procédure. Cela aura également l'avantage de la rendre reproductible et indépendante de l'utilisateur. Des algorithmes tels que celui développé par Karnesky *et al.* [166] pourraient être utilisés et adaptés. Ce dernier permet de déterminer de façon automatique, pour chaque particule identifiée dans un volume de SAT: la taille de la particule, le facteur de forme et l'angle  $\alpha$ .

Finalement, pour ce qui est de la simulation de l'évaporation par effet de champ, dans ce travail les oxydes d'Y et de Ti sont assimilés à des particules composées d'une seule espèce chimique, puisque les champs d'évaporation ne sont pas connus. Ces valeurs pourraient être estimées à partir de calculs de type *ab-initio*. De plus, l'introduction d'une évaporation contrôlée par des impulsions dans la simulation permettrait de rendre compte de l'évaporation préférentielle. Il serait alors possible d'estimer la proportion d'atomes non quantifiés et l'espèce chimique affectée préférentiellement. Nous avons pu constater qu'à l'interface particule / coquille riche en Cr, les atomes d'oxygène sont en interaction avec les atomes de fer et de chrome et s'évaporent sous un champ plus intense. Le modèle ne permet pas de reproduire ce phénomène. Il faudrait tout d'abord introduire une cristallographie différente entre la particule simulée et la matrice et d'autre pour être en mesure de déterminer sous quelle forme s'évaporent les atomes situés à cette interface (prise en compte d'ions moléculaires). A ce jour, seuls des calculs de type DFT permettent de prédire sous quelles formes les atomes s'évaporent sous champ.

# ANNEXES

## A. Préparation des échantillons

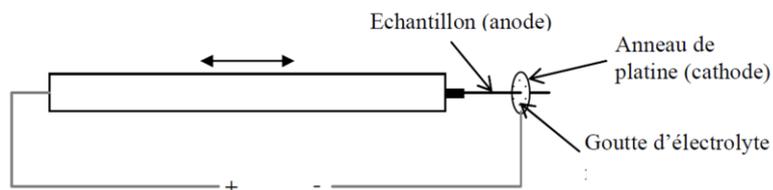
### A.1 Pointes de sonde atomique tomographique

Le champ électrique intense (quelques dizaines de volts par nanomètre), nécessaire à l'évaporation des atomes des échantillons de sonde atomique est obtenu par la préparation d'échantillons de ceux-ci sous forme de pointes dont le rayon atteint des valeurs extrêmement réduites (de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres). Deux méthodes ont été utilisées pour préparer de tels échantillons :

- La méthode de la microboucle : acier de référence
- Faisceau d'ions focalisé (FIB<sup>15</sup>) : acier irradié, poudre brute de broyage et oxyde massif

#### Méthode de la microboucle :

Afin de former une pointe grâce à la méthode de la microboucle, l'échantillon est tout d'abord positionné au centre d'une goutte d'électrolyte (75 % d'acide acétique + 25 % d'acide perchlorique) suspendue dans un petit anneau en platine (Figure A.1.1). Une tension de 10V est appliquée entre l'échantillon (anode soluble) et l'anneau de platine (cathode) afin de dissoudre la partie de l'échantillon dans la goutte d'électrolyte.

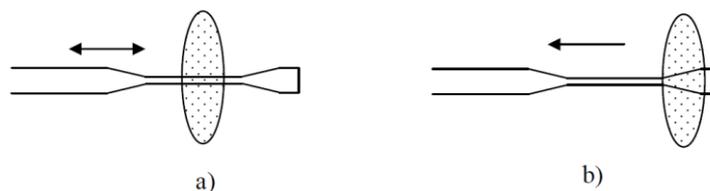


**Figure A.1 :** Schéma de principe de méthode de la microboucle [167].

Un col est formé sur l'échantillon en lui appliquant un mouvement de va-et-vient (figure A.2.a). Lorsque le col est suffisamment aminci l'électrolyte est changé (98% d'éther

<sup>15</sup> FIB : Focused Ion Beam

monobutylique + 2% d'acide perchlorique) et la tension est diminuée (6V). Ce changement d'électrolyte permet un amincissement du col plus lent, permettant ainsi de mieux contrôler l'instant où le col formé se scindera en deux parties. A ce stade, l'extrémité de l'échantillon est placée dans la goutte d'électrolyte, et la tension n'est appliquée que lorsque le col ressort de l'électrolyte (figure A.2.b). L'extrémité de l'échantillon doit toujours être localisé dans la goutte jusqu'à la rupture du col, afin d'éviter que cette extrémité ne plie sous l'action de son poids.



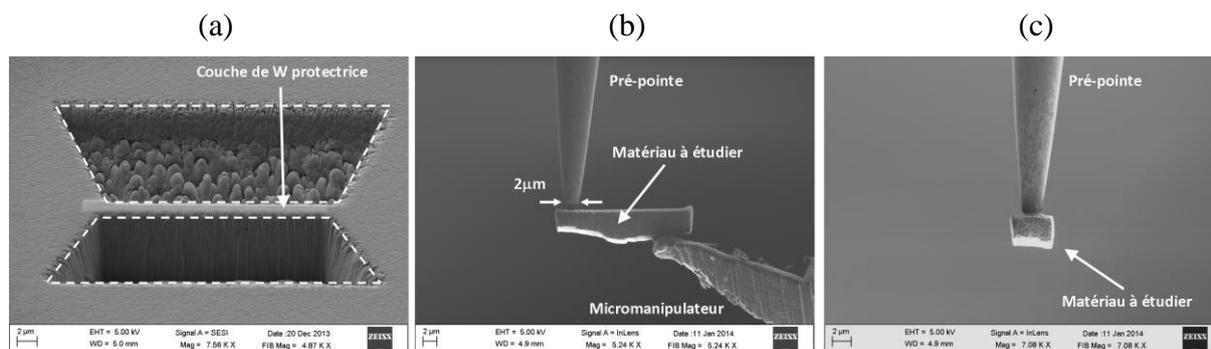
**Figure A.2** : Méthode de la microboucle. (a) Formation d'un col par mouvement de va et vient.(b) Finition jusqu'à la rupture, l'extrémité de l'échantillon doit toujours rester dans la goutte [167].

#### Faisceau d'ions focalisés :

Dans le cas d'un oxyde ou bien lorsque l'on souhaite analyser des zones d'intérêt très précises, le polissage électrochimique est impossible. La préparation de l'échantillon est alors réalisée grâce à un outil combinant un microscope électronique à balayage (MEB) et un faisceau d'ions gallium focalisés (FIB). La préparation de l'échantillon se déroule en trois étapes.

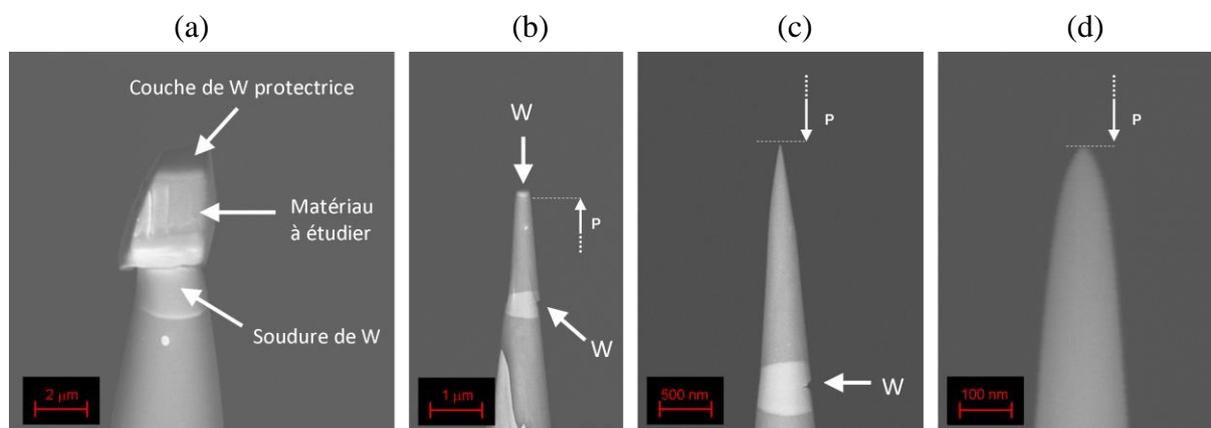
La première étape dite « lift-out » consiste à extraire une lame de matériau et à la monter sur une pré-pointe. Cette pré-pointe d'acier inoxydable a été au préalable décapitée de son extrémité, de sorte qu'il ne demeure qu'une surface plane circulaire de diamètre 2  $\mu\text{m}$  à son extrémité. Avant d'extraire une lame du matériau, une couche protectrice de tungstène est déposée sur le matériau considéré à l'aide d'un injecteur de gaz (GIS<sup>16</sup>) afin limiter les dégâts provoqués par l'usinage ionique (figure A.3.a). Deux tranchées parallèles sont creusées de part et d'autre de ce dépôt protecteur à l'aide d'un faisceau d'ions Ga focalisés, accélérés sous une tension de 30kV (figure A.3.a). La lame ainsi créée est soudée à un micromanipulateur à l'aide du GIS. Une fois soudée au micromanipulateur, la lame est désolidarisée du matériau massif à l'aide d'un usinage par FIB. La lame est ensuite placée au-dessus d'une pointe en acier inoxydable de 2  $\mu\text{m}$  de diamètre, puis soudée (figure A.3.b). Une coupe verticale finale permet enfin de séparer l'échantillon du micromanipulateur (figure A.3.c).

<sup>16</sup> GIS : Gaz Injection System



**Figure A.3 :** (a) Préparation d'une lame du matériau à étudier par la méthode du « lift-out ». Il est au préalable déposé une couche de W protectrice. (b) Déposition de la lame extraite sur une pré-pointe (dont le diamètre à l'extrémité est de 2  $\mu\text{m}$ ) à l'aide d'un micromanipulateur. (c) Pré-pointe avec l'échantillon d'intérêt à son extrémité prêt pour l'étape d'usinage annulaire

La deuxième étape consiste à usiner le morceau de matériau précédemment extrait, par usinage annulaire successif (figure A.4.a). Cette étape est réalisée en diminuant le courant d'usinage de 2 nA (figure A.4.b) à 10 pA (figure A.4.c), ainsi que le rayon de la section circulaire sur laquelle le matériau est usiné. Ceci est réalisé jusqu'à obtenir une pointe d'une centaine de nanomètres de diamètres, analysable en SAT. La dernière étape consiste à nettoyer la pointe des surfaces endommagées par le faisceau d'ions. Cette étape est réalisée à l'aide d'ions faiblement accélérés (2kV) (figure A.4.d). La pointe est alors prête à être analysée en SAT.



**Figure A.4 :** (a) Matériau à étudier déposé sur une pré-pointe. On distingue la couche de W protectrice mais également la soudure en W. (b) Usinage annulaire à un courant de 2 nA jusqu'à (c) 10 pA. (d) Pointe après l'étape de nettoyage, prête à être analysée en SAT.

Cette méthode, nous a permis de préparer des échantillons dans l'oxyde massif  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et dans des poudres brutes de broyage (préalablement déposées sur de la laque d'argent). Pour la préparation des échantillons irradiés, le protocole est plus délicat. Nous devons contrôler, tout au long de ces différentes étapes, l'épaisseur de matière usinée. Cette profondeur est repérée à partir de l'interface avec le dépôt de tungstène protecteur initial

(correspondant à surface de l'échantillon). A partir du logiciel SRIM, on estime la profondeur, par rapport à la surface de l'échantillon irradié, à laquelle se situe la région ayant reçu la dose d'irradiation souhaitée à étudier. L'usinage à la profondeur souhaitée est alors réalisé par un usinage avec des ions faiblement accélérés (2kV) (2  $\mu\text{m}$  pour le pic d'endommagement dans les conditions d'irradiations explorées dans cette étude).

## **A.2 Lames minces de microscopie électronique**

Les échantillons de microscopie électronique en transmission doivent être préparés sous la forme de lames minces, dont l'épaisseur ne doit pas dépasser le centaine de nanomètres, de façon à ce qu'ils soient transparent aux électrons.

Les échantillons sont tout d'abord découpés sous forme de pastilles de 3 mm de diamètre à l'aide d'un poinçon. Les pastilles sont ensuite polies à l'aide d'un papier abrasif (SiC) jusqu'à une épaisseur d'environ 100  $\mu\text{m}$ . La dernière étape consiste à former un trou au milieu de l'échantillon, dont les bords seront les zones observables par microscopie électronique. Cette étape est réalisée par polissage électrolytique, dans un Ténupol. L'électrolyte utilisé est composé de 90% d'acide acétique et 10% d'acide perchlorique. Une tension de 20V est appliquée à une température de 14°C.

## B. Traitement des données de SAT

Cette annexe présente certains des outils utilisés lors du traitement des données de SAT. Le protocole de traitement des données de SAT est représenté schématiquement sur la figure B.1. La composition chimique globale est obtenue à partir du spectre de masse, relatif à ce même volume. L'utilisation d'un algorithme d'identification d'amas permet de séparer les deux phases en présence dans le matériau : les particules enrichies en Y, Ti et O de la matrice. Le spectre de masse relatif à la matrice permet de déterminer la composition chimique de cette dernière. Un test statistique est par la suite utilisé pour caractériser la distribution du Cr dans la matrice. Le dénombrement des particules identifiées permet de déterminer la densité numérique de celles-ci. Par la suite pour chaque particule, observée complète dans le volume de SAT, les mesures suivantes sont réalisées :

- Taille, facteur de forme et densité réduite à partir de plusieurs profils de concentration (au nombre de 3, suivant les directions X, Y et Z de la particule).
- Angle  $\alpha$  (entre la direction Z et la direction (110) de la matrice) et la distance au pôle cristallographique.
- Concentration chimique des particules (par gamme de taille) à partir du spectre de masse de celles-ci, obtenu après profil d'érosion.

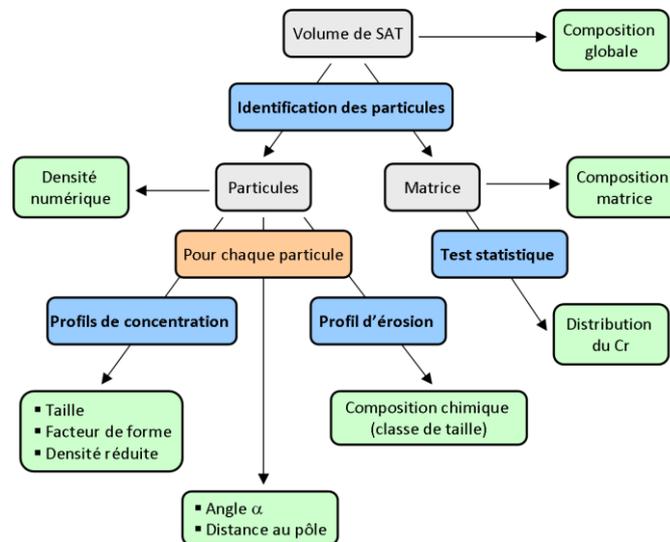


Figure B.1 : Protocole de traitement des données de SAT.

Certains des outils de traitement de données ont été présentés dans le chapitre 2, dans la partie relative aux particules (profil de concentration, angle  $\alpha$  et distance au pôle par exemple). Il sera présenté dans cette partie : l'algorithme d'identification des amas utilisé

pour cette étude, le profil d'érosion, l'outil statistique utilisé pour caractériser la distribution du Cr dans la matrice ainsi que le traitement des spectres de masse relatif au volume global et à celui de la matrice.

#### Algorithme d'identification des amas : Iso-concentration

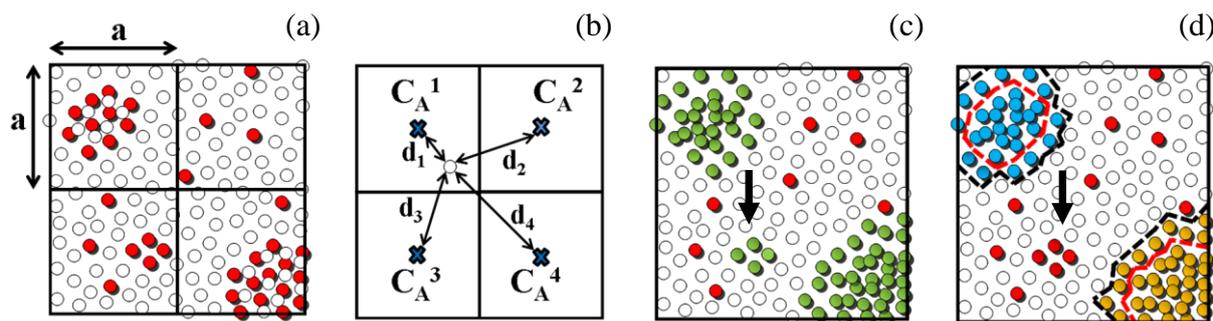
Différents algorithmes peuvent être utilisés pour la détection de particules au sein d'un volume de SAT [134]. Pour cette étude, les particules ont été isolées à partir d'un algorithme développé au GPM : iso-concentration.

Il se décompose en deux étapes : filtrage et identification. Les différentes étapes de cet algorithme sont représentées schématiquement sur la figure B.2. La première étape est le filtrage. Le volume de SAT, dans lequel se situent les particules enrichies en une espèce chimique A (figure A.2.2.a), est découpé en volume cubique  $a^3$  (figure B.2.a). Pour chaque cube  $i$ , la concentration en A est calculée et assignée au barycentre de ce volume :  $C_A^i$  (figure B.2.b). Une concentration est attribuée à chaque atome du volume de SAT initial  $C_A^{x,y,z}$  (solvant et soluté) par interpolation linéaire (basé sur les distances les plus courtes ( $d_i$ ) et les concentrations ( $C_A^i$ )) (figure B.2.b). Si la concentration  $C_A^{x,y,z}$  à l'endroit de l'atome considéré est supérieure à une concentration seuil ( $C_A^S$  définie par l'opérateur), cet atome est alors sélectionné comme appartenant à une potentielle particule. Il ne l'est pas dans le cas contraire ( $C_A^S > C_A^{x,y,z}$ ) (Figure B.2.c).

La seconde étape est l'identification. Les atomes sont identifiés comme appartenant à une particule à partir d'un critère de distance entre deux atomes filtrés distincts (figure B.2.c). Si la distance entre deux atomes filtrés est inférieure à une distance maximale ( $d_{Max}$  définie par l'opérateur), ces deux atomes sont alors considérés comme appartenant à la même particule. Par ailleurs, on définira une particule si celle-ci contient au moins un certain nombre d'atomes ( $N_{Min}$ ) défini par l'opérateur (Flèches noires sur les figures B.2.C et B.2.d).

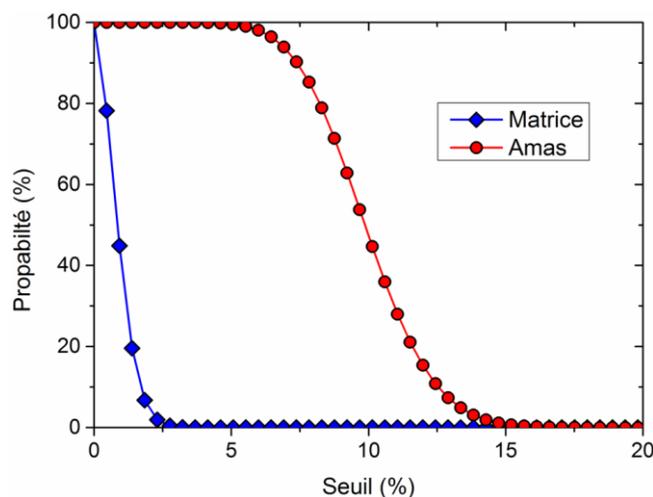
Cette procédure présente l'avantage d'être rapide puisque  $2 \times N_{Tot}$  itérations sont nécessaires et cela est effectué sur les atomes de solutés et de solvant ( $N_{Tot}$  : nombre total d'atomes dans le volume de SAT). Afin d'obtenir une identification précise, cinq paramètres sont à déterminer : atomes de soluté (A), volume d'échantillonnage ( $a^3$ ), la concentration seuil ( $C_A^S$ ), la distance maximale ( $d_{Max}$ ) et le nombre minimum d'atomes ( $N_{Min}$ ).

Les particules des aciers ODS s'évaporent majoritairement sous forme d'ions moléculaires  $TiO^{2+}$ ,  $YO^{2+}$  et  $O_2^+$  (60% des ions de type Y, Ti et O). L'identification est alors réalisée sur l'espèce définie comme la somme de ces ions  $TiO^{2+} + YO^{2+} + O_2^+$ .



**Figure B.2:** Représentation schématique de l'algorithme d'identification des amas : (a) distribution des atomes de solutés A (disques rouges) dans un volume de SAT, échantillonné en volume cubique de  $a^3$ , (b) calcul de la concentration en A pour chaque atome (solvant et soluté), (c) filtrage des atomes dont la concentration en A est supérieure à une concentration seuil fixée (disques vert correspondant aux atomes filtrés) et (d) identification des particules. Les atomes représentés en bleu appartiennent à une particule et ceux en orange à une autre. Les pointillés rouges correspondent à l'interface réelle particule/matrice et ceux en noire l'interface définie à partir de l'algorithme d'identification d'amas.

A partir de la reconstruction 3D, la concentration en A (en %at.) est mesurée dans la matrice ( $C_A^{Matrice}$ ) et dans une particule ( $C_A^{NP}$ ) (aussi petite soit elle). Pour chacune de ces concentrations mesurées, nous calculons la probabilité de filtrer tous les atomes de l'espèce A de la matrice, ainsi que ceux de la particule, en fonction de la concentration seuil ( $C_A^S$ ) et ce pour différents volumes d'échantillonnage  $a^3$ . Si la dimension du volume d'échantillonnage  $a^3$  est suffisante, il existe alors un intervalle de concentration seuil permettant de filtrer uniquement les atomes A des particules, c'est-à-dire que la probabilité de filtrer les atomes A de la matrice soit nulle et ceux des particules soit maximale (100%).  $C_A^S$  correspond alors la concentration la plus faible de ce domaine. Un tel cas de figure est représenté sur la figure B.3 ( $C_A^{Matrice} = 0,7$  %at.,  $C_A^{NP} = 9,7$  %at. et  $a^3 = 1,6 \times 1,6 \times 1,6$  nm<sup>3</sup>). La concentration seuil en A retenue est alors de 2,5%at. A, pour un volume d'échantillonnage de  $1,6 \times 1,6 \times 1,6$  nm<sup>3</sup>.



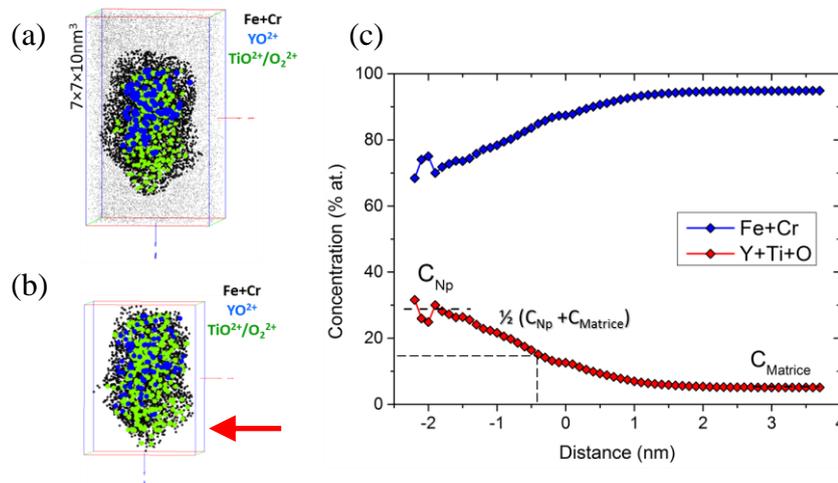
**Figure B.3:** Probabilité de filtrer les atomes A de la matrice et des particules en fonction de la concentration seuil. Le volume d'échantillonnage est égal  $1,6 \times 1,6 \times 1,6$  nm<sup>3</sup>

En tenant compte de la résolution en profondeur de la SAT (égale à 0,2 nm soit  $d_{(110)}$ ) et du rendement de détection ( $Q = 0,6$ ), on fixe la dimension  $d_{Min}$  égale à 0,5 nm. On fixe le nombre minimal d'atomes de soluté A que contient une particule ( $N_{Min}$ ) à 10 (atomes détectés) ce qui correspond à des particules dont la taille est supérieure à celle de la résolution de la SAT.

### Profil d'érosion :

La figure B.4.a représente une particule après une telle identification. On constate alors que des atomes de la matrice environnante (Fe+Cr) sont identifiés comme appartenant à cette dernière (comme représenté schématiquement sur la figure B.2.d). Ces atomes sont extraits à partir d'une érosion.

Pour cela, la distance la plus courte entre chaque atome de la particule, ainsi définie et ceux de la matrice est calculée. Les distances ainsi mesurées sont considérées négatives. Cela est également réalisé pour la distance la plus courte entre chaque atome de matrice et les atomes de la particule. Les distances sont alors considérées positives. Les mesures ainsi obtenues sont reportées sur un profil d'érosion (figure B.4.c).



**Figure B.4 :** (a) Particule typique après identification représentant tous les atomes identifiés comme appartenant à celle-ci et (b) son profil d'érosion. (c) particule après la procédure d'érosion.

Une distance nulle correspond à l'interface particule/matrice obtenue après la procédure d'identification. Par érosion, il est possible de modifier la position actuelle de cette interface, afin d'extraire les atomes de Fe et de Cr. Pour déterminer la nouvelle interface, on mesure la concentration moyenne en Y+Ti+O dans la matrice ( $C_{Matrice}$ ) et dans la particule ( $C_{Np}$ ) (figure B.4.c). La nouvelle interface est fixée à mi-hauteur des concentrations moyennes ainsi calculées (figure B.4.c). Ainsi tous les atomes situés entre la distance correspondant à la

concentration  $\frac{1}{2}(C_{Matrice} + C_{NP})$  et  $d = 0$ , appartiennent alors à la matrice. La figure B.4.b montre que la particule ainsi érodée ne contient plus d'atomes de Fe et de Cr de la matrice environnante. Après cette procédure, il est possible d'extraire le spectre de masse associé à chaque particule et ainsi sa composition chimique.

Cette technique présente l'avantage de conserver la traîne, comme appartenant à la particule (flèche rouge sur la figure B.4.b).

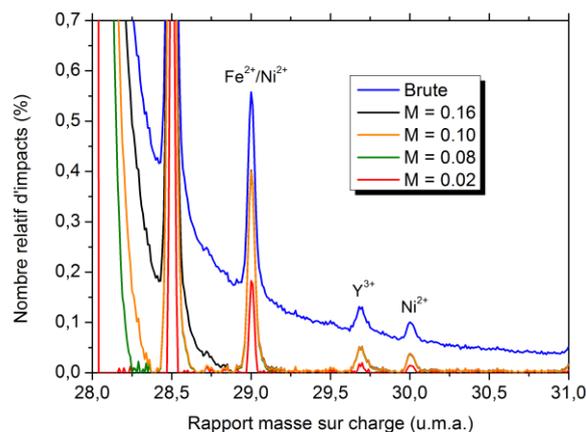
### Spectre de masse:

Les spectres de masses obtenus à partir des analyses des aciers ODS sont complexes. Ils sont composés de nombreux pics ( $\sim 100$  pics) et certains sont sujets au recouvrement isotopiques ( $\sim 20$  pics). Afin d'obtenir une déconvolution précise de ces recouvrements isotopiques et donc une mesure de composition chimique précise, la quantité d'ions contenu dans chaque pic doit être connu avec la plus grande précision. Cette tâche n'est pas aisée en tenant compte du niveau de bruit de fond et de l'influence de la traîne derrière les pics. Par exemple les pics des ions  $Y^{3+}$  et  $TiO^{2+}/O_2^+$  sont affectés par la traîne derrière le pic de  $Fe^{2+}$ .

Il existe différentes manières de soustraire ou bien de tenir compte de ces différentes influences [120]. Dans cette étude, nous avons utilisé un algorithme de soustraction du niveau de bruit implémenté dans le logiciel de traitement de données du GPM. Le principe de cet algorithme a été établi par Morhac *et al.* [168,169]. Celui-ci avait initialement été développé pour soustraire le bruit de fond de spectre nucléaire (spectroscopie des rayons  $\gamma$ ). Cette technique présente l'avantage d'être rapide et précise, si elle est utilisée avec précaution.

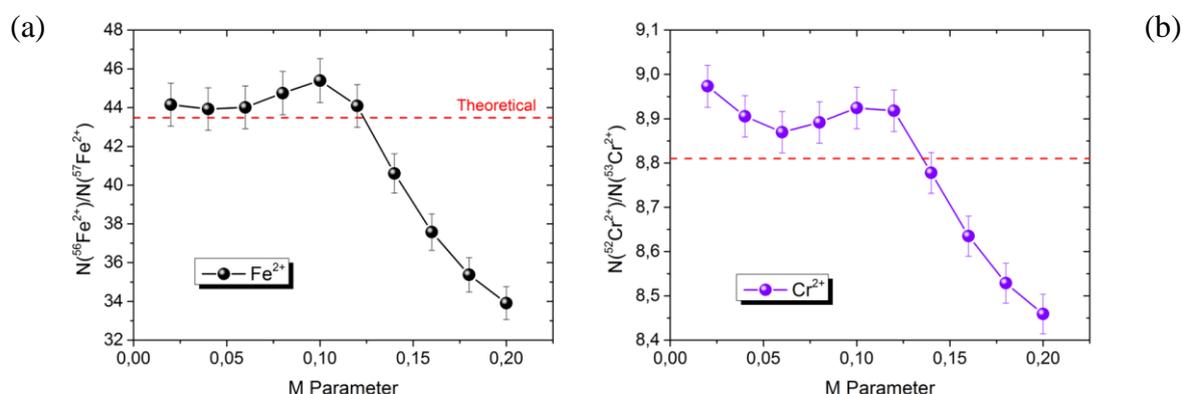
La figure B.5 représente l'application de cet algorithme de soustraction du niveau de bruit à un spectre de masse brut. Comme de nombreux algorithme de traitement des données, un paramètre libre (noté M) est utilisé et doit être déterminé. Ce paramètre correspond à l'intervalle  $M/n$  sur lequel l'algorithme ajuste le niveau de bruit. Le nombre d'itérations de cet algorithme est donc d'autant plus important que ce paramètre M est petit.

Ce paramètre a une influence sur les résultats de la soustraction du niveau de bruit (figure B.5). Par exemple pour  $M = 0,16$ , il y a toujours une influence de la traîne du pic de  $^{58}Fe^{2+}$  sur le pic de  $^{59}Fe^{2+}$ , tandis que pour  $M = 0,02$ , l'influence de la traîne n'est plus mais le nombre d'ions dans les pics est très inférieur à celui conservé pour les autres valeurs du paramètre M. Le paramètre M doit donc être choisi le plus grand possible, permettant de séparer tous les pics du spectre de masse. Ce paramètre est à déterminer pour chaque analyse. Dans le cas du spectre de masse de la figure B.5, le paramètre M est alors de 0,12 pour séparer tous les pics.



**Figure B.5** : Spectre de masse brut auquel il a été appliqué l'algorithme de soustraction de niveau de bruit pour différentes valeurs du paramètre M

Nous nous sommes assuré que cet algorithme modifie le nombre d'ions de manière identique pour chaque pic. Cette vérification a été réalisée en comparant le rapport du nombre d'ions des différents isotopes du Fe mesurés, ainsi que de ceux du Cr mesurés (pour ceux non sujets au recouvrement isotopique) avec les rapports théorique (figure B.6) en fonction du paramètre M appliqué (Figure B.6.a pour le Fe et figure B.6.b pour le Cr).



**Figure B.6** : Rapport des isotopes (a)  $^{56}\text{Fe}^{2+}/^{57}\text{Fe}^{2+}$  et (b)  $^{52}\text{Cr}^{2+}/^{53}\text{Cr}^{2+}$  en fonction du paramètre M. La courbe en pointillé correspond au rapport théorique.

On observe une évolution des rapports isotopiques en fonction du paramètre M. Pour le paramètre M retenu, égal à 0,12, on retrouve le rapport théorique des isotopes du Fe (43,2). Ceci n'est pas le cas pour le Cr lorsque  $M = 0,12$ , on observe alors un écart de 0,1 avec le rapport théorique (de 8,8). Il semble que nous sous estimions de 1,1% la quantité d'atomes contenu dans le pic du  $^{53}\text{Cr}^{2+}$ , représentant 9,5% des ions  $\text{Cr}^{2+}$ . En supposant, que tous les isotopes minoritaires du Cr sont affectés dans les mêmes proportions (1,1% des ions contenu dans les pics), on commet alors une erreur de 0,2% sur le nombre total d'ions  $\text{Cr}^{2+}$  mesuré.

L'incertitude caractéristique sur la mesure de concentration du Cr en SAT ( $2\sigma$ ) est de 0,03 %at., ce qui correspond à une erreur commise sur le nombre d'atomes de Cr mesuré de 0,15% (pour une concentration en Cr de  $19,73 \pm 0,03$  %at.). L'incertitude commise avec l'algorithme de soustraction du bruit sur le nombre d'atomes contenu dans les pics de Cr (0,2%) est alors comparable à celle d'échantillonnage ( $2\sigma$ , soit 0,15% des atomes) utilisée couramment en SAT.

Cet algorithme est utilisé sur les spectres de masses issus du volume global de SAT, ainsi que pour celui de la matrice, où l'influence de la traîne est marquée, en particulier celle du pic de  $^{56}\text{Fe}^{2+}$ . Pour ce qui est des particules, la traîne est peu marquée, ce qui permet de distinguer tous les pics, sans l'influence de la traîne du pic qui le précède. Cet algorithme n'est alors pas utilisé pour les spectres de masses des particules.

#### Distribution du Cr : Méthode dite de « Thuvander »

Au vue de la température d'irradiation ( $T = 500^\circ\text{C}$ ) et de la teneur en Cr de l'acier ODS étudiée (MKCR, Fe-18Cr %massique), il est possible d'envisager une démixtion de la phase  $\alpha/\alpha'$ . Ce phénomène entraîne des variations de concentration en Cr. La SAT doit donc observer et caractériser ces fluctuations. Dans les cas où la variation de concentration est importante, les résultats sont habituellement présentés par des profils de concentration. Toutefois, si les fluctuations de la composition sont de faibles amplitudes, la distribution de la concentration des atomes de soluté peut révéler une évolution de microstructure qui n'est pas visible par profil ou une image 3D (filtrée en amas ou non).

Une méthode pratique pour évaluer et présenter ces données est permise par l'approche de Thuvander *et al.* [164]. Elle s'applique à des études où l'objectif est de détecter de petites variations de compositions ou d'ordre.

Le volume de SAT est préalablement découpé en blocs, contenant tous le même nombre d'atomes  $N_b$  (typiquement compris entre 50 et 500 atomes). La méthode proposée par Thuvander, consiste à comparer l'erreur standard ( $s$ ) calculée à partir des données expérimentales (expression A.1) avec l'écart-type ( $\sigma$ ) de la distribution binomiale (expression A.2), pour différents nombre d'atomes  $N_b$ .

$$s^2 = \frac{1}{n_b - 1} \sum_{j=1}^{n_b} (C_i - C_0)^2 \quad (\text{A.1})$$

avec  $n_b$  le nombre total de blocs,  $C_i$  la Concentration moyenne de l'élément  $i$  dans le bloc  $j$  (Cr dans ce cas), et  $C_0$  la concentration moyenne de l'élément A dans le volume total

$$\sigma^2 = \frac{C_0(1-C_0)}{N_b} \quad (\text{A.2})$$

où  $N_b$  est la taille de bloc (*i.e.* le nombre d'atome dans chaque boîte)

A partir des relations (A.1) et (A.2), il est possible pour chaque échantillon de tracer  $s$  et  $\sigma$  en fonction de  $N_b$  qui seront appelées courbe- $s$  et courbe- $\sigma$  respectivement. La comparaison de ces deux courbes permet d'obtenir des informations sur la distribution des atomes de l'espèce A au sein du volume étudié. Trois cas de figures peuvent se présenter :

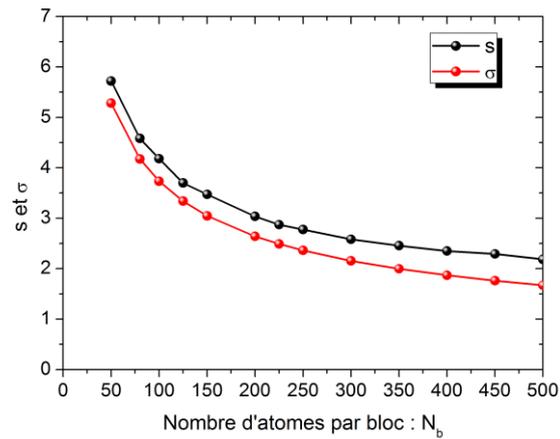
- Distribution aléatoire de l'espèce A: courbe- $s$  fluctue autour de la courbe- $\sigma$
- Ségrégation ou démixtion de l'espèce A: courbe- $s$  est supérieur à la courbe- $\sigma$
- Distribution ordonnée de l'espèce A: courbe- $s$  est inférieur à la courbe- $\sigma$

L'étude de Thuvander a également mis en place une procédure afin d'estimer l'écart entre les courbe- $s$  et courbe- $\sigma$ . Cette procédure est basée sur le fait que l'écart entre la courbe- $s$  et la courbe- $\sigma$  pour une taille de « boîte » donnée  $a$  (*i.e.* le nombre d'atome  $N_b$  dans une boîte) persiste entre deux tailles de boîtes  $b$  et  $c$  symétriquement opposées à  $a$ . A l'aide de cette procédure, il est possible de calculer le coefficient  $R(a)$ , quantifiant l'écart moyen entre ces deux courbes ( $s$  et  $\sigma$ ) pour des tailles de boîtes comprise entre  $b$  et  $c$ , à partir de l'expression suivante :

$$R(a) = \frac{1}{c-b+1} \sum_{x=b}^c \frac{s(x) - \sigma(x)}{\sigma(x)} \quad (\text{A.3})$$

Au vue des courbes expérimentales (figure B.7), il semble pertinent de calculer  $R(250)$  avec  $b = 50$  ions et  $c = 450$  ions. Les valeurs de  $N_b$  égalent à 80, 125 et 225 n'ont pas été prise en compte afin d'avoir un nombre de valeurs  $N_b$  identiques de par et d'autre de 250.

La figure B.7 représente la courbe- $s$  et la courbe- $\sigma$  du Cr pour un des échantillons l'acier ODS MKCR de référence. La courbe- $s$  est supérieure à la courbe- $\sigma$  avec un coefficient  $R(250)$  de  $4,13 \times 10^{-3}$ .



**Figure B.7:** Courbe-s et courbe- $\sigma$  pour le Cr d'un des échantillons de SAT de l'acier ODS MKCR de référence.

Cette méthode sera appliquée aux échantillons de l'acier ODS MKCR irradiés, analysés par SAT. Ainsi, si le coefficient  $R(250)$  mesuré pour le Cr de ces échantillons, est supérieure à celui de l'acier de référence, cela sera la trace de la présence de démixtion de la phase  $\alpha/\alpha'$ .

## C. Microscopie ionique

La microscopie ionique, ancêtre de la sonde atomique inventée par EW. Müller en 1951, est également importante à utiliser. Technique complémentaires de la SAT, une image de microscopie ionique est fréquemment réalisée avant toute analyse pour vérifier la qualité des échantillons, leur orientation, sélectionner une région à analyser et permet à également d'ôter tout dépôt d'oxyde à la surface de la pointe.

Cette technique repose sur deux phénomènes : l'ionisation et l'évaporation par effet de champ. Elle nécessite la présence d'un champ électrique intense. Pour atteindre ces champs, l'échantillon est aminci par polissage électrolytique sous la forme d'une pointe très fine dont le rayon de courbure  $R_C$  n'excède pas 50 nm. Il est ensuite placé dans une enceinte à vide, refroidi à quelques dizaines de kelvin et soumis à un potentiel  $V_0$  positif de quelques kilovolts. Le champ obtenu au voisinage de la pointe a pour expression :

$$E = \frac{V_0}{\beta R_C} \quad (\text{A.4})$$

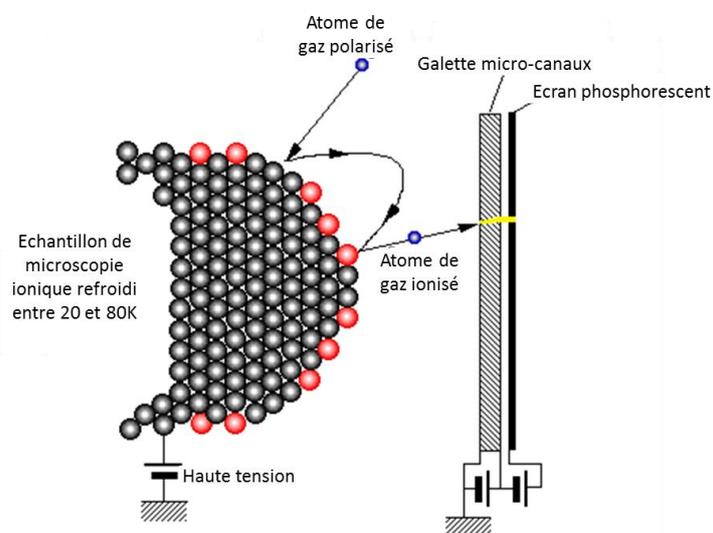
Un gaz dit « gaz image » (néon dans le cas de cette étude) est alors introduit dans l'enceinte obtenant ainsi une pression dans l'enceinte de quelque  $10^{-5}$  Pa. Sous l'effet du champ électrique intense, les atomes de gaz sont ionisés près de la surface de la pointe puis projetés sur un écran phosphorescent (figure C.1). L'image obtenue est une image de la surface de l'échantillon à l'échelle atomique. Les plans atomiques de l'échantillon interceptés par la surface hémisphérique selon certaines directions cristallographiques se traduit par un contraste de pole caractéristique de l'image ionique. L'augmentation du potentiel appliqué à l'échantillon permet d'évaporer les atomes de la surface et de lisser la pointe en éliminant les éventuelles aspérités. L'augmentation continue du potentiel permet également de procéder à l'examen tomographique de la pointe en l'évaporant couche atomique par couche atomique. C'est dans ce cas le phénomène d'évaporation par effet de champ qui est en jeu.

La projection des atomes de gaz ionisés est quasi-stéréographique. Le grandissement de l'image obtenu sur l'écran est donc donné par une relation simple de projection :

$$G = \frac{L}{(m+1) \times R_C} \quad (\text{A.5})$$

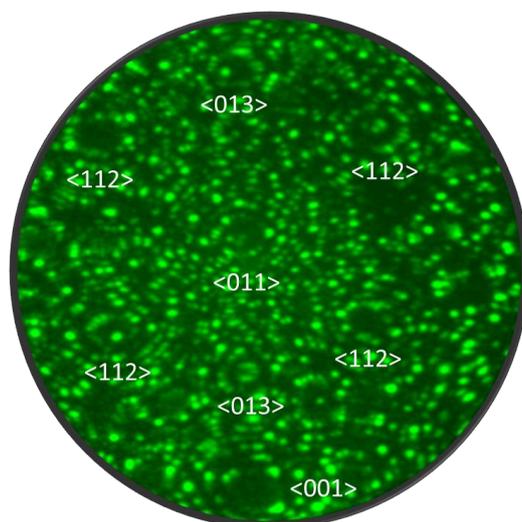
La résolution de l'image obtenue dépend de plusieurs paramètres dont les principaux sont la température, l'intensité du champ  $E$  créé et la nature du gaz introduit. La distance à laquelle s'ionisent les atomes de gaz dépend, entre autre, du champ  $E$ . Si cette distance est trop grande (champ  $E$  très élevé), l'image est brouillée. L'agitation thermique ajoute une

composante tangentielle à la vitesse des ions qui sont donc évaporés sous forme de « pincesaux d'ions ». Une température basse permet de limiter ce phénomène et d'atteindre une meilleure résolution.



**Figure C.1** : Schéma de principe de la microscopie ionique

Il est alors possible d'identifier des directions cristallographiques de l'échantillon (figure C.2) et la présence de particules. On peut alors déterminer la différence de champ d'évaporation entre matrice et particules. Cependant cette technique ne donne pas d'informations quant à la nature chimique des atomes de la pointe.



**Figure C.2** : Microscopie ionique sur l'acier ODS MKCR à  $T = 20\text{K}$



# BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. Yvon, F. Carré, Structural materials challenges for advanced reactor systems, *J. Nucl. Mater.* 385 (2009) 217–222. doi:10.1016/j.jnucmat.2008.11.026.
- [2] A. Alamo, V. Lambard, X. Averty, M.H. Mathon, Assessment of ODS-14%Cr ferritic alloy for high temperature applications, *J. Nucl. Mater.* 329–333, Part A (2004) 333–337. doi:10.1016/j.jnucmat.2004.05.004.
- [3] M. Laurent-Brocq, Synthèse et caractérisation d'un acier ODS préparé par un procédé inspiré du broyage réactif - Etude de l'influence des conditions de broyage et recuit., Thèse de doctorat, Université Rennes 1, 2010. <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00632463> (accessed January 31, 2014).
- [4] M.. Miller, D.. Hoelzer, E.. Kenik, K.. Russell, Nanometer scale precipitation in ferritic MA/ODS alloy MA957, *J. Nucl. Mater.* 329–333, Part A (2004) 338–341. doi:10.1016/j.jnucmat.2004.04.085.
- [5] R. Rahmanifard, H. Farhangi, A.J. Novinrooz, Optimization of mechanical alloying parameters in 12YWT ferritic steel nanocomposite, *Mater. Sci. Eng. A.* 527 (2010) 6853–6857. doi:10.1016/j.msea.2010.07.048.
- [6] N.J. Cunningham, Y. Wu, A. Etienne, E.M. Haney, G.R. Odette, E. Stergar, et al., Effect of bulk oxygen on 14YWT nanostructured ferritic alloys, *J. Nucl. Mater.* 444 (2014) 35–38. doi:10.1016/j.jnucmat.2013.09.013.
- [7] C.A. Williams, E.A. Marquis, A. Cerezo, G.D.W. Smith, Nanoscale characterisation of ODS–Eurofer 97 steel: An atom-probe tomography study, *J. Nucl. Mater.* 400 (2010) 37–45. doi:10.1016/j.jnucmat.2010.02.007.
- [8] F. Carré, C. Renault, Réacteurs nucléaires du futur, *Tech. Ing.* (2007).
- [9] CEA, ASTRID, des options technologiques en rupture, (n.d.). <http://www.cea.fr/energie/astrid-une-option-pour-la-quatrieme-generation/astrid-des-options-technologiques-en-rupture>.
- [10] CEA, La fusion par confinement magnétique, *Clefs CEA.* (2004).
- [11] CEA, Quel combustible pour les RNR-Na, *Clefs CEA.* (2007).
- [12] P. Pareige, P. Auger, J.-C. Van Duysen, Effets de l'irradiation aux neutrons sur le vieillissement de l'acier de la cuve de réacteurs électronucléaires : observation à l'échelle de l'atome par sonde atomique, *J. Phys. IV.* 11 (2001) Pr1–39–Pr1–48. doi:10.1051/jp4:2001104.
- [13] C. Lemaignan, Nuclear Materials and Irradiation Effects, in: P.D.G. Cacuci (Ed.), *Handb. Nucl. Eng.*, Springer US, 2010: pp. 543–642. [http://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007/978-0-387-98149-9\\_6](http://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007/978-0-387-98149-9_6) (accessed March 20, 2014).
- [14] C. Lemaignan, *Science des matériaux pour le nucléaire*, EDP Sciences, 2004.
- [15] J.-P.M. BARBU Alain, *Comportement des matériaux dans le cœur des REP*, Ed. Techniques Ingénieur, n.d.

- [16] K.L. Murty, I. Charit, Structural materials for Gen-IV nuclear reactors: Challenges and opportunities, *J. Nucl. Mater.* 383 (2008) 189–195. doi:10.1016/j.jnucmat.2008.08.044.
- [17] F.A. Garner, M.B. Toloczko, B.H. Sencer, Comparison of swelling and irradiation creep behavior of fcc-austenitic and bcc-ferritic/martensitic alloys at high neutron exposure, *J. Nucl. Mater.* 276 (2000) 123–142. doi:10.1016/S0022-3115(99)00225-1.
- [18] J.S. Benjamin, Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying, *Metall. Trans.* 1 (1970) 2943–2951. doi:10.1007/BF03037835.
- [19] J. Malaplate, F. Momprou, J.-L. Béchade, T. Van Den Berghe, M. Ratti, Creep behavior of ODS materials: A study of dislocations/precipitates interactions, *J. Nucl. Mater.* 417 (2011) 205–208. doi:10.1016/j.jnucmat.2010.12.059.
- [20] L. Hsiung, M. Fluss, S. Tumey, J. Kuntz, B. El-Dasher, M. Wall, et al., HRTEM study of oxide nanoparticles in K3-ODS ferritic steel developed for radiation tolerance, *J. Nucl. Mater.* 409 (2011) 72–79. doi:10.1016/j.jnucmat.2010.09.014.
- [21] P. Pareige, M.K. Miller, R.E. Stoller, D.T. Hoelzer, E. Cadel, B. Radiguet, Stability of nanometer-sized oxide clusters in mechanically-alloyed steel under ion-induced displacement cascade damage conditions, *J. Nucl. Mater.* 360 (2007) 136–142. doi:10.1016/j.jnucmat.2006.09.011.
- [22] I.-S. Kim, J.D. Hunn, N. Hashimoto, D.L. Larson, P.J. Maziasz, K. Miyahara, et al., Defect and void evolution in oxide dispersion strengthened ferritic steels under 3.2 MeV Fe<sup>+</sup> ion irradiation with simultaneous helium injection, *J. Nucl. Mater.* 280 (2000) 264–274. doi:10.1016/S0022-3115(00)00066-0.
- [23] W.F. Gale, Totemeier, T. C, Smithells, Colin J, Smithells metals reference book, Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford [England]; Burlington, MA, 2004.
- [24] H. Okamoto, Comment on Fe-Y (Iron-Yttrium), *J. Phase Equilibria.* 16 (1995) 473.
- [25] M. Hansen, K. Anderko, Constitution of binary alloy, McGraw-Hill N. Y. (1958).
- [26] M.-L. Lescoat, J. Ribis, A. Gentils, O. Kaitasov, Y. de Carlan, A. Legris, In situ TEM study of the stability of nano-oxides in ODS steels under ion-irradiation, *J. Nucl. Mater.* 428 (2012) 176–182. doi:10.1016/j.jnucmat.2011.12.009.
- [27] P. Krautwasser, A. Czyrska-Filemonowicz, M. Widera, F. Carsughi, Thermal stability of dispersoids in ferritic oxide-dispersion-strengthened alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 177 (1994) 199–208. doi:10.1016/0921-5093(94)90491-X.
- [28] S. Ukai, M. Harada, H. Okada, M. Inoue, S. Nomura, S. Shikakura, et al., Alloying design of oxide dispersion strengthened ferritic steel for long life FBRs core materials, *J. Nucl. Mater.* 204 (1993) 65–73. doi:10.1016/0022-3115(93)90200-I.
- [29] G.R. Odette, M.J. Alinger, B.D. Wirth, Recent Developments in Irradiation-Resistant Steels, *Annu. Rev. Mater. Res.* 38 (2008) 471–503. doi:10.1146/annurev.matsci.38.060407.130315.
- [30] Couvrat, Fabrication d'aciers ODS à haute performance - relation procédé-microstructure, propriétés mécaniques, (2013).
- [31] M.J. Alinger, G.R. Odette, D.T. Hoelzer, On the role of alloy composition and processing parameters in nanocluster formation and dispersion strengthening in nanostructured ferritic alloys, *Acta Mater.* 57 (2009) 392–406. doi:10.1016/j.actamat.2008.09.025.

- [32] S. Ukai, M. Harada, H. Okada, M. Inoue, S. Nomura, S. Shikakura, et al., Tube manufacturing and mechanical properties of oxide dispersion strengthened ferritic steel, *J. Nucl. Mater.* 204 (1993) 74–80. doi:10.1016/0022-3115(93)90201-9.
- [33] S. Ukai, M. Harada, H. Okada, M. Inoue, S. Nomura, S. Shikakura, et al., Alloying design of oxide dispersion strengthened ferritic steel for long life FBRs core materials, *J. Nucl. Mater.* 204 (1993) 65–73. doi:10.1016/0022-3115(93)90200-I.
- [34] S. Ukai, M. Fujiwara, Perspective of ODS alloys application in nuclear environments, *J. Nucl. Mater.* 307–311, Part 1 (2002) 749–757. doi:10.1016/S0022-3115(02)01043-7.
- [35] M. Praud, Plasticité d'alliages renforcés par nano-précipitation, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2012. <http://thesesups.ups-tlse.fr/2049/> (accessed March 20, 2014).
- [36] Bain, Aborn, *Metals handbook*, 1948.
- [37] J.L. Séran, A. Alamo, A. Maillard, H. Touron, J.C. Brachet, P. Dubuisson, et al., Pre- and post-irradiation mechanical properties of ferritic-martensitic steels for fusion applications: EM10 base metal and EM10/EM10 welds, *J. Nucl. Mater.* 212–215, Part 1 (1994) 588–593. doi:10.1016/0022-3115(94)90128-7.
- [38] M. Durand-Charre, *Microstructure of Steels and Cast Irons*, Springer, 2004.
- [39] B.A. Pint, I.G. Wright, Long-term high temperature oxidation behavior of ODS ferritics, *J. Nucl. Mater.* 307–311, Part 1 (2002) 763–768. doi:10.1016/S0022-3115(02)01223-0.
- [40] Y. de Carlan, J.-L. Bechade, P. Dubuisson, J.-L. Seran, P. Billot, A. Bougault, et al., CEA developments of new ferritic ODS alloys for nuclear applications, *J. Nucl. Mater.* 386–388 (2009) 430–432. doi:10.1016/j.jnucmat.2008.12.156.
- [41] C. Capdevila, M.K. Miller, J. Chao, Phase separation kinetics in a Fe–Cr–Al alloy, *Acta Mater.* 60 (2012) 4673–4684. doi:10.1016/j.actamat.2012.05.022.
- [42] C. Capdevila, M.K. Miller, I. Toda, J. Chao, Influence of the  $\alpha$ – $\alpha'$  phase separation on the tensile properties of Fe-base ODS PM 2000 alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 527 (2010) 7931–7938. doi:10.1016/j.msea.2010.08.083.
- [43] R. Kasada, N. Toda, K. Yutani, H.S. Cho, H. Kishimoto, A. Kimura, Pre- and post-deformation microstructures of oxide dispersion strengthened ferritic steels, *J. Nucl. Mater.* 367–370, Part A (2007) 222–228. doi:10.1016/j.jnucmat.2007.03.141.
- [44] M.K. Miller, D.T. Hoelzer, E.A. Kenik, K.F. Russell, Stability of ferritic MA/ODS alloys at high temperatures, *Intermetallics.* 13 (2005) 387–392. doi:10.1016/j.intermet.2004.07.036.
- [45] A. Alamo, J.L. Bertin, V.K. Shamardin, P. Wident, Mechanical properties of 9Cr martensitic steels and ODS-FeCr alloys after neutron irradiation at 325 °C up to 42 dpa, *J. Nucl. Mater.* 367–370, Part A (2007) 54–59. doi:10.1016/j.jnucmat.2007.03.166.
- [46] M. Klimenkov, R. Lindau, A. Möslang, New insights into the structure of ODS particles in the ODS-Eurofer alloy, *J. Nucl. Mater.* 386–388 (2009) 553–556. doi:10.1016/j.jnucmat.2008.12.174.
- [47] J.S. Benjamin, M.J. Bomford, Effect of yttrium oxide volume fraction and particle size on elevated temperature strength of a dispersic strengthened superalloy, *Metall. Trans.* 5 (1974) 615–621. doi:10.1007/BF02644657.

- [48] A. Ramar, N. Baluc, R. Schäublin, On the lattice coherency of oxide particles dispersed in EUROFER97, *J. Nucl. Mater.* 386–388 (2009) 515–519. doi:10.1016/j.jnucmat.2008.12.137.
- [49] M.K. Miller, E.A. Kenik, K.F. Russell, L. Heatherly, D.T. Hoelzer, P.J. Maziasz, Atom probe tomography of nanoscale particles in ODS ferritic alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 353 (2003) 140–145. doi:10.1016/S0921-5093(02)00680-9.
- [50] M. Ratti, D. Leuvrey, M.H. Mathon, Y. de Carlan, Influence of titanium on nano-cluster (Y, Ti, O) stability in ODS ferritic materials, *J. Nucl. Mater.* 386–388 (2009) 540–543. doi:10.1016/j.jnucmat.2008.12.171.
- [51] R.L. Klueh, J.P. Shingledecker, R.W. Swindeman, D.T. Hoelzer, Oxide dispersion-strengthened steels: A comparison of some commercial and experimental alloys, *J. Nucl. Mater.* 341 (2005) 103–114. doi:10.1016/j.jnucmat.2005.01.017.
- [52] R. Lindau, A. Möslang, M. Rieth, M. Klimiankou, E. Materna-Morris, A. Alamo, et al., Present development status of EUROFER and ODS-EUROFER for application in blanket concepts, *Fusion Eng. Des.* 75–79 (2005) 989–996. doi:10.1016/j.fusengdes.2005.06.186.
- [53] K. Yutani, H. Kishimoto, R. Kasada, A. Kimura, Evaluation of Helium effects on swelling behavior of oxide dispersion strengthened ferritic steels under ion irradiation, *J. Nucl. Mater.* 367–370, Part A (2007) 423–427. doi:10.1016/j.jnucmat.2007.03.016.
- [54] C.-L. Chen, Y.-M. Dong, Effect of mechanical alloying and consolidation process on microstructure and hardness of nanostructured Fe–Cr–Al ODS alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 528 (2011) 8374–8380. doi:10.1016/j.msea.2011.08.041.
- [55] Z. Oksiuta, N. Baluc, Effect of mechanical alloying atmosphere on the microstructure and Charpy impact properties of an ODS ferritic steel, *J. Nucl. Mater.* 386–388 (2009) 426–429. doi:10.1016/j.jnucmat.2008.12.148.
- [56] S. Ohtsuka, S. Ukai, M. Fujiwara, T. Kaito, T. Narita, Improvement of 9Cr-ODS martensitic steel properties by controlling excess oxygen and titanium contents, *J. Nucl. Mater.* 329–333, Part A (2004) 372–376. doi:10.1016/j.jnucmat.2004.04.043.
- [57] P. Unifantowicz, Z. Oksiuta, P. Olier, Y. de Carlan, N. Baluc, Microstructure and mechanical properties of an ODS RAF steel fabricated by hot extrusion or hot isostatic pressing, *Fusion Eng. Des.* 86 (2011) 2413–2416. doi:10.1016/j.fusengdes.2011.01.022.
- [58] Y. Jiang, J.R. Smith, G. Robert Odette, Prediction of structural, electronic and elastic properties of Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Y<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, *Acta Mater.* 58 (2010) 1536–1543. doi:10.1016/j.actamat.2009.10.061.
- [59] J. Ribis, M.-L. Lescoat, S.Y. Zhong, M.-H. Mathon, Y. de Carlan, Influence of the low interfacial density energy on the coarsening resistivity of the nano-oxide particles in Ti-added ODS material, *J. Nucl. Mater.* 442 (2013) S101–S105. doi:10.1016/j.jnucmat.2012.10.051.
- [60] S. Yamashita, N. Akasaka, S. Ohnuki, Nano-oxide particle stability of 9–12Cr grain morphology modified ODS steels under neutron irradiation, *J. Nucl. Mater.* 329–333, Part A (2004) 377–381. doi:10.1016/j.jnucmat.2004.04.041.
- [61] A. Hirata, T. Fujita, Y.R. Wen, J.H. Schneibel, C.T. Liu, M.W. Chen, Atomic structure of nanoclusters in oxide-dispersion-strengthened steels, *Nat. Mater.* 10 (2011) 922–926. doi:10.1038/nmat3150.

- [62] M.K. Miller, K.F. Russell, D.T. Hoelzer, Characterization of precipitates in MA/ODS ferritic alloys, *J. Nucl. Mater.* 351 (2006) 261–268. doi:10.1016/j.jnucmat.2006.02.004.
- [63] C. Cayron, A. Montani, D. Venet, Y. de Carlan, Identification of new phases in annealed Fe–18CrWTi ODS powders, *J. Nucl. Mater.* 399 (2010) 219–224. doi:10.1016/j.jnucmat.2010.01.023.
- [64] S. Liu, G.R. Odette, C.U. Segre, Evidence for core–shell nanoclusters in oxygen dispersion strengthened steels measured using X-ray absorption spectroscopy, *J. Nucl. Mater.* 445 (2014) 50–56. doi:10.1016/j.jnucmat.2013.10.042.
- [65] R. Chinnappan, Thermodynamic stability of oxide phases of Fe–Cr based ODS steels via quantum mechanical calculations, *Calphad.* 45 (2014) 188–193. doi:10.1016/j.calphad.2013.12.008.
- [66] P. Olier, J. Malaplate, M.H. Mathon, D. Nunes, D. Hamon, L. Toualbi, et al., Chemical and microstructural evolution on ODS Fe–14CrWTi steel during manufacturing stages, *J. Nucl. Mater.* 428 (2012) 40–46. doi:10.1016/j.jnucmat.2011.10.042.
- [67] M. Klimiankou, R. Lindau, A. Möslang, TEM characterization of structure and composition of nanosized ODS particles in reduced activation ferritic–martensitic steels, *J. Nucl. Mater.* 329–333, Part A (2004) 347–351. doi:10.1016/j.jnucmat.2004.04.083.
- [68] A. Hirata, T. Fujita, C.T. Liu, M.W. Chen, Characterization of oxide nanoprecipitates in an oxide dispersion strengthened 14YWT steel using aberration-corrected STEM, *Acta Mater.* 60 (2012) 5686–5696. doi:10.1016/j.actamat.2012.06.042.
- [69] V.A. Skuratov, V.V. Uglov, J. O’Connell, A.S. Sohatsky, J.H. Neethling, S.V. Rogozhkin, Radiation stability of the ODS alloys against swift heavy ion impact, *J. Nucl. Mater.* 442 (2013) 449–457. doi:10.1016/j.jnucmat.2013.07.017.
- [70] M. Dumont, L. Commin, I. Morfin, F. DeGeuser, F. Legendre, P. Maugis, Chemical composition of nano-phases studied by anomalous small-angle X-ray scattering: Application to oxide nano-particles in ODS steels, *Mater. Charact.* 87 (2014) 138–142. doi:10.1016/j.matchar.2013.11.008.
- [71] K. Dawson, G.J. Tatlock, Characterisation of Nano Sized Oxides in ODM401 Oxide Dispersion Strengthened Steel, *J. Nucl. Mater.* (n.d.). doi:10.1016/j.jnucmat.2013.10.003.
- [72] H. Sakasegawa, L. Chaffron, F. Legendre, L. Boulanger, T. Cozzika, M. Brocq, et al., Correlation between chemical composition and size of very small oxide particles in the MA957 ODS ferritic alloy, *J. Nucl. Mater.* 384 (2009) 115–118. doi:10.1016/j.jnucmat.2008.11.001.
- [73] H. Sakasegawa, L. Chaffron, F. Legendre, L. Boulanger, T. Cozzika, M. Brocq, et al., Correlation between chemical composition and size of very small oxide particles in the MA957 ODS ferritic alloy, *J. Nucl. Mater.* 384 (2009) 115–118. doi:10.1016/j.jnucmat.2008.11.001.
- [74] M. Brocq, B. Radiguet, S. Poissonnet, F. Cuvilly, P. Pareige, F. Legendre, Nanoscale characterization and formation mechanism of nanoclusters in an ODS steel elaborated by reactive-inspired ball-milling and annealing, *J. Nucl. Mater.* 409 (2011) 80–85. doi:10.1016/j.jnucmat.2010.09.011.

- [75] A.A. Aleev, N.A. Iskandarov, M. Klimenkov, R. Lindau, A. Moeslang, A.A. Nikitin, et al., Investigation of oxide particles in unirradiated ODS Eurofer by tomographic atom probe, *J. Nucl. Mater.* 409 (2011) 65–71. doi:10.1016/j.jnucmat.2010.09.008.
- [76] Y. Wu, E.M. Haney, N.J. Cunningham, G.R. Odette, Transmission electron microscopy characterization of the nanofeatures in nanostructured ferritic alloy MA957, *Acta Mater.* 60 (2012) 3456–3468. doi:10.1016/j.actamat.2012.03.012.
- [77] M.K. Miller, D.T. Hoelzer, Effect of neutron irradiation on nanoclusters in MA957 ferritic alloys, *J. Nucl. Mater.* 418 (2011) 307–310. doi:10.1016/j.jnucmat.2011.07.031.
- [78] N.J. Cunningham, Study of the Structure, Composition, and Stability of Y-Ti-O nm-Scale Features in Nano-Structured Ferritic Alloy, Thèse de doctorat, Santa Barbara, 2012.
- [79] D.J. Larson, P.J. Maziasz, I.-S. Kim, K. Miyahara, Three-dimensional atom probe observation of nanoscale titanium-oxygen clustering in an oxide-dispersion-strengthened Fe-12Cr-3W-0.4Ti + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ferritic alloy, *Scr. Mater.* 44 (2001) 359–364. doi:10.1016/S1359-6462(00)00593-5.
- [80] J. He, F. Wan, K. Sridharan, T.R. Allen, A. Certain, V. Shutthanandan, et al., Stability of Nanoclusters in 14YWT Oxide Dispersion Strengthened Steel under Heavy Ion-Irradiation by Atom Probe Tomography, *J. Nucl. Mater.* (n.d.). doi:10.1016/j.jnucmat.2014.03.024.
- [81] E.A. Marquis, Core/shell structures of oxygen-rich nanofeatures in oxide-dispersion strengthened Fe–Cr alloys, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 181904–181904–3. doi:10.1063/1.3000965.
- [82] F. Vurpillot, A. Bostel, D. Blavette, Trajectory overlaps and local magnification in three-dimensional atom probe, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 3127–3129. doi:10.1063/1.126545.
- [83] F. De Geuser, Interprétation et traitement des données de sonde atomique tomographique : Applications à la précipitation dans les Al-Mg-Si, Rouen, 2005. <http://www.theses.fr/2005ROUES041> (accessed September 30, 2015).
- [84] J. Ribis, S. Lozano-Perez, Nano-cluster stability following neutron irradiation in MA957 oxide dispersion strengthened material, *J. Nucl. Mater.* 444 (2014) 314–322. doi:10.1016/j.jnucmat.2013.10.010.
- [85] S. Lozano-Perez, V. de Castro Bernal, R.J. Nicholls, Achieving sub-nanometre particle mapping with energy-filtered TEM, *Ultramicroscopy.* 109 (2009) 1217–1228. doi:10.1016/j.ultramic.2009.05.006.
- [86] V. de Castro, E.A. Marquis, S. Lozano-Perez, R. Pareja, M.L. Jenkins, Stability of nanoscale secondary phases in an oxide dispersion strengthened Fe–12Cr alloy, *Acta Mater.* 59 (2011) 3927–3936. doi:10.1016/j.actamat.2011.03.017.
- [87] L.L. Hsiung, M.J. Fluss, A. Kimura, Structure of oxide nanoparticles in Fe–16Cr MA/ODS ferritic steel, *Mater. Lett.* 64 (2010) 1782–1785. doi:10.1016/j.matlet.2010.05.039.
- [88] I. Monnet, P. Dubuisson, Y. Serruys, M.O. Ruault, O. Karitasov, B. Jouffrey, Microstructural investigation of the stability under irradiation of oxide dispersion strengthened ferritic steels, *J. Nucl. Mater.* 335 (2004) 311–321. doi:10.1016/j.jnucmat.2004.05.018.

- [89] J. Ribis, S. Lozano-Perez, Nano-cluster stability following neutron irradiation in MA957 oxide dispersion strengthened material, *J. Nucl. Mater.* 444 (2014) 314–322. doi:10.1016/j.jnucmat.2013.10.010.
- [90] S.V. Rogozhkin, A.A. Aleev, A.G. Zaluzhnyi, A.A. Nikitin, N.A. Iskandarov, P. Vladimirov, et al., Atom probe characterization of nano-scaled features in irradiated ODS Eurofer steel, *J. Nucl. Mater.* 409 (2011) 94–99. doi:10.1016/j.jnucmat.2010.09.021.
- [91] S. Yamashita, N. Akasaka, S. Ukai, S. Ohnuki, Microstructural development of a heavily neutron-irradiated ODS ferritic steel (MA957) at elevated temperature, *J. Nucl. Mater.* 367–370, Part A (2007) 202–207. doi:10.1016/j.jnucmat.2007.03.145.
- [92] S. Yamashita, K. Oka, S. Ohnuki, N. Akasaka, S. Ukai, Phase stability of oxide dispersion-strengthened ferritic steels in neutron irradiation, *J. Nucl. Mater.* 307–311, Part 1 (2002) 283–288. doi:10.1016/S0022-3115(02)01077-2.
- [93] T.R. Allen, J. Gan, J.I. Cole, M.K. Miller, J.T. Busby, S. Shutthanandan, et al., Radiation response of a 9 chromium oxide dispersion strengthened steel to heavy ion irradiation, *J. Nucl. Mater.* 375 (2008) 26–37. doi:10.1016/j.jnucmat.2007.11.001.
- [94] N.H. Packan, R.E. Stoller, A.S. Kumar, Effects of Radiation on Materials: 14th International Symposium, ASTM International, 1990.
- [95] A. Certain, S. Kuchibhatla, V. Shutthanandan, D.T. Hoelzer, T.R. Allen, Radiation stability of nanoclusters in nano-structured oxide dispersion strengthened (ODS) steels, *J. Nucl. Mater.* 434 (2013) 311–321. doi:10.1016/j.jnucmat.2012.11.021.
- [96] H. Kishimoto, K. Yutani, R. Kasada, O. Hashitomi, A. Kimura, Heavy-ion irradiation effects on the morphology of complex oxide particles in oxide dispersion strengthened ferritic steels, *J. Nucl. Mater.* 367–370, Part A (2007) 179–184. doi:10.1016/j.jnucmat.2007.03.149.
- [97] M.-L. Lescoat, J. Ribis, Y. Chen, E.A. Marquis, E. Bordas, P. Trocellier, et al., Radiation-induced Ostwald ripening in oxide dispersion strengthened ferritic steels irradiated at high ion dose, *Acta Mater.* 78 (2014) 328–340. doi:10.1016/j.actamat.2014.06.060.
- [98] M.-L. Lescoat, I. Monnet, J. Ribis, P. Dubuisson, Y. de Carlan, J.-M. Costantini, et al., Amorphization of oxides in ODS materials under low and high energy ion irradiations, *J. Nucl. Mater.* 417 (2011) 266–269. doi:10.1016/j.jnucmat.2011.01.065.
- [99] M. Karlik, B. Jouffrey, Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Analyse chimique locale, Tech. Ing. M4136 (n.d.).
- [100] E.W. Müller, Field Ionization and Field Ion Microscopy, in: L. Marton and Claire Marton (Ed.), *Adv. Electron. Electron Phys.*, Academic Press, 1960: pp. 83–179. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0065253908602103> (accessed March 11, 2014).
- [101] E.W. Müller, Field Emission Microscopy, in: W.G. BERL (Ed.), *Phys. Methods Chem. Anal.*, Academic Press, 1956: pp. 135–182. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781483232386500093> (accessed March 11, 2014).
- [102] E.W. Müller, Advances in atom-probe field ion microscopy\*, *J. Microsc.* 100 (1974) 121–131. doi:10.1111/j.1365-2818.1974.tb03922.x.

- [103] M. Miller, A. Cerezo, M.G. Hetherington, G.D.W. Smith, *Atom probe Field Ion Microscopy*, 1996.
- [104] B. Gault, M.P. Moody, J.M. Cairney, S.P. Ringer, *Atom Probe Microscopy*, 2012th ed., Springer, 2012.
- [105] M.K. Miller, *Atom Probe Tomography: Analysis at the Atomic Level*, Kluwer Academic Pub, 2000.
- [106] D. Blavette, A. Bostel, J. Sarrau, B. Deconihout, A. Menand, An Atom-Probe for 3-Dimensional Tomography, *Nature*. 363 (1993) 432–435. doi:10.1038/363432a0.
- [107] A. Vella, On the interaction of an ultra-fast laser with a nanometric tip by laser assisted atom probe tomography: A review, *Ultramicroscopy*. 132 (2013) 5–18. doi:10.1016/j.ultramic.2013.05.016.
- [108] G.D. Costa, F. Vurpillot, A. Bostel, M. Bouet, B. Deconihout, Design of a delay-line position-sensitive detector with improved performance, *Rev. Sci. Instrum.* 76 (2005) 013304. doi:10.1063/1.1829975.
- [109] S. Novy, Mécanismes de vieillissement à très longue échéance des aciers inoxydables austénoferritiques, Université de Rouen, 2009. <http://www.theses.fr/2009ROUES039> (accessed April 25, 2014).
- [110] O. Kalokhtina, Etude par Sonde Atomique Tomographique de la formation de nanoparticules dans les aciers ODS et NDS, Thèse de doctorat, Université de Rouen, 2012. <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00751814> (accessed January 31, 2014).
- [111] U. Rolander, H.-O. André, Study of proper conditions for quantitative atom-probe analysis, *Appl. Surf. Sci.* 76–77 (1994) 392–402. doi:10.1016/0169-4332(94)90372-7.
- [112] J.J. Hren, S. Ranganathan, *Field-Ion Microscopy*, Edited by John J. Hren and S. Ranganathan, 1968.
- [113] J. Houard, Effet de champ sous éclairage ultra-bref “Application à la sonde atomique,” Thèse de doctorat, Université de Rouen, 2010. <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00607299> (accessed September 17, 2013).
- [114] L. Arnoldi, A. Vella, J. Houard, B. Deconihout, Antenna effect in laser assisted atom probe tomography: How the field emitter aspect ratio can enhance atomic scale imaging, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 153101–153101–4. doi:10.1063/1.4757884.
- [115] J. Houard, A. Vella, F. Vurpillot, B. Deconihout, Optical near-field absorption at a metal tip far from plasmonic resonance, *Phys. Rev. B.* 81 (2010). doi:10.1103/PhysRevB.81.125411.
- [116] F. Vurpillot, J. Houard, A. Vella, B. Deconihout, Thermal response of a field emitter subjected to ultra-fast laser illumination, *J. Phys. -Appl. Phys.* 42 (2009). doi:10.1088/0022-3727/42/12/125502.
- [117] J. Houard, A. Vella, F. Vurpillot, B. Deconihout, Three-dimensional thermal response of a metal subwavelength tip under femtosecond laser illumination, *Phys. Rev. B.* 84 (2011). doi:10.1103/PhysRevB.84.033405.
- [118] B. Gault, A. La Fontaine, M.P. Moody, S.P. Ringer, E.A. Marquis, Impact of laser pulsing on the reconstruction in an atom probe tomography, *Ultramicroscopy*. 110 (2010) 1215–1222. doi:10.1016/j.ultramic.2010.04.017.

- [119] S. Mutas, C. Klein, S.S.A. Gerstl, Investigation of the analysis parameters and background subtraction for high-k materials with atom probe tomography, *Ultramicroscopy*. 111 (2011) 546–551. doi:10.1016/j.ultramic.2010.12.028.
- [120] B. Gault, M.P. Moody, J.M. Cairney, S.P. Ringer, *Atom Probe Microscopy*, Springer-Verlag New York Inc., 2012.
- [121] E.W. Muller, S. Nakamura, O. Nishikawa, S.B. Mclane, Gas #x2010;Surface Interactions and Field #x2010;Ion Microscopy of Nonrefractory Metals, *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 2496–2503. doi:10.1063/1.1714519.
- [122] D.R. Kingham, The post-ionization of field evaporated ions: A theoretical explanation of multiple charge states, *Surf. Sci.* 116 (1982) 273–301. doi:10.1016/0039-6028(82)90434-4.
- [123] R. Haydock, D.R. Kingham, Post-Ionization of Field-Evaporated Ions, *Phys. Rev. Lett.* 44 (1980) 1520–1523. doi:10.1103/PhysRevLett.44.1520.
- [124] M. Wada, On the thermally activated field evaporation of surface atoms, *Surf. Sci.* 145 (1984) 451–465. doi:10.1016/0039-6028(84)90093-1.
- [125] F. Vurpillot, Étude de la fonction de transfert pointe-image de la sonde atomique tomographique, Thèse de doctorat, Université de Rouen, 2001.
- [126] F. Vurpillot, A. Bostel, A. Menand, D. Blavette, Trajectories of field emitted ions in 3D atom-probe, *Eur. Phys. J. - Appl. Phys.* 6 (1999) 217–221. doi:10.1051/epjap:1999173.
- [127] E.A. Marquis, F. Vurpillot, Chromatic Aberrations in the Field Evaporation Behavior of Small Precipitates, *Microsc. Microanal.* 14 (2008) 561–570. doi:10.1017/S1431927608080793.
- [128] D. Blavette, F. Vurpillot, P. Pareige, A. Menand, A model accounting for spatial overlaps in 3D atom-probe microscopy, *Ultramicroscopy*. 89 (2001) 145–153. doi:10.1016/S0304-3991(01)00120-6.
- [129] B. Radiguet, Etude de la formation d’amas diffus de solutés sous irradiation dans des alliages modèles ferritiques, Thèse de doctorat, Université de Rouen, 2004. <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00510750> (accessed March 29, 2014).
- [130] P. Pareige, P. Auger, P. Bas, D. Blavette, Direct observation of copper precipitation in a neutron irradiated FeCu alloy by 3D atomic tomography, *Scr. Metall. Mater.* 33 (1995) 1033–1036. doi:10.1016/0956-716X(95)00329-T.
- [131] A. Devaraj, R. Colby, F. Vurpillot, S. Thevuthasan, Understanding Atom Probe Tomography of Oxide-Supported Metal Nanoparticles by Correlation with Atomic-Resolution Electron Microscopy and Field Evaporation Simulation, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 1361–1367. doi:10.1021/jz500259c.
- [132] C. Oberdorfer, G. Schmitz, On the Field Evaporation Behavior of Dielectric Materials in Three-Dimensional Atom Probe: A Numeric Simulation, *Microsc. Microanal.* 17 (2011) 15–25. doi:10.1017/S1431927610093888.
- [133] J. DING, Y. XIAO, P. HAN, Q. ZHANG, Effects of rare earth oxides on dielectric properties of Y2Ti2O7 series ceramics, *J. Rare Earths.* 28 (2010) 765–768. doi:10.1016/S1002-0721(09)60197-6.
- [134] E.A. Marquis, J.M. Hyde, Applications of atom-probe tomography to the characterisation of solute behaviours, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 69 (2010) 37–62. doi:10.1016/j.mser.2010.05.001.

- [135] M.K. Miller, D.T. Hoelzer, E.A. Kenik, K.F. Russell, Nanometer scale precipitation in ferritic MA/ODS alloy MA957, *J. Nucl. Mater.* 329–333, Part A (2004) 338–341. doi:10.1016/j.jnucmat.2004.04.085.
- [136] M.K. Miller, R.G. Forbes, Atom probe tomography, *Mater. Charact.* 60 (2009) 461–469. doi:10.1016/j.matchar.2009.02.007.
- [137] G.-H. Greiwe, Z. Balogh, G. Schmitz, Atom probe tomography of lithium-doped network glasses, *Ultramicroscopy*. 141 (2014) 51–55. doi:10.1016/j.ultramic.2014.03.007.
- [138] I. Mouton, R. Lardé, E. Talbot, E. Cadel, C. Genevois, D. Blavette, et al., Composition and morphology of self-organized Mn-rich nanocolumns embedded in Ge: Correlation with the magnetic properties, *J. Appl. Phys.* 112 (2012) 113918. doi:10.1063/1.4768723.
- [139] E. Talbot, R. Larde, F. Gourbilleau, C. Dufour, P. Pareige, Si nanoparticles in SiO<sub>2</sub>: An atomic scale observation for optimization of optical devices, *Epl.* 87 (2009). doi:10.1209/0295-5075/87/26004.
- [140] M. Gruber, Etude de l'évaporation par effet de champ en sonde atomique tomographique: application à la métrologie de l'instrument, Thèse de doctorat, 2012.
- [141] M.-L. Lescoat, A. Legris, J. Ribis, Etude du comportement des nano-renforts des matériaux ODS (Oxide Dispersion Strengthened) sous irradiation: approche analytique par des irradiations aux ions, UMET, France, 2012.
- [142] S.-Y. Zhong, Étude des évolutions microstructurales à haute température en fonction des teneurs initiales en Y, Ti et O et, de leur incidence sur les hétérogénéités de déformation dans les aciers ODS Fe-14Cr1W, Thèse de doctorat, Université Paris Sud - Paris XI, 2012. <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00737497> (accessed January 31, 2014).
- [143] CODCrystallography Open Database. (n.d.). <http://crystallography.net>.
- [144] K. Momma, F. Izumi, *VESTA 3* for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011) 1272–1276. doi:10.1107/S0021889811038970.
- [145] C. Koch, QSTEM: Quantitative TEM/STEM Simulation, (n.d.). [http://elim.physik.uni-ulm.de/?page\\_id=834](http://elim.physik.uni-ulm.de/?page_id=834).
- [146] A. Gossling, Electronic structure of Titanates and layered Manganites probed by optical spectroscopy, Thèse de doctorat, Université de Koln, 2007.
- [147] E.A. Marquis, B.P. Geiser, T.J. Prosa, D.J. Larson, Evolution of tip shape during field evaporation of complex multilayer structures, *J. Microsc.* 241 (2011) 225–233. doi:10.1111/j.1365-2818.2010.03421.x.
- [148] M. Brocq, B. Radiguet, J.-M. Le Breton, F. Cuvilly, P. Pareige, F. Legendre, Nanoscale characterisation and clustering mechanism in an Fe–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> model ODS alloy processed by reactive ball milling and annealing, *Acta Mater.* 58 (2010) 1806–1814. doi:10.1016/j.actamat.2009.11.022.
- [149] M.K. Miller, E.A. Kenik, K.F. Russell, L. Heatherly, D.T. Hoelzer, P.J. Maziasz, Atom probe tomography of nanoscale particles in ODS ferritic alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 353 (2003) 140–145. doi:10.1016/S0921-5093(02)00680-9.

- [150] A. Claisse, P. Olsson, First-principles calculations of (Y, Ti, O) cluster formation in body centred cubic iron-chromium, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 303 (2013) 18–22. doi:10.1016/j.nimb.2013.01.016.
- [151] V. de Castro, T. Leguey, A. Muñoz, M.A. Monge, R. Pareja, E.A. Marquis, et al., Microstructural characterization of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ODS–Fe–Cr model alloys, *J. Nucl. Mater.* 386–388 (2009) 449–452. doi:10.1016/j.jnucmat.2008.12.136.
- [152] J. Takada, M. Adachi, Determination of diffusion coefficient of oxygen in  $\alpha$ -iron from internal oxidation measurements in Fe–Si alloys, *J. Mater. Sci.* 21 (1986) 2133–2137. doi:10.1007/BF00547959.
- [153] N. Cunningham, Y. Wu, D. Klingensmith, G.R. Odette, On the remarkable thermal stability of nanostructured ferritic alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 613 (2014) 296–305. doi:10.1016/j.msea.2014.06.097.
- [154] A.J. London, S. Lozano-Perez, S. Santra, S. Amirthapandian, B.K. Panigrahi, C.S. Sundar, et al., Comparison of atom probe tomography and transmission electron microscopy analysis of oxide dispersion strengthened steels, *J. Phys. Conf. Ser.* 522 (2014) 012028. doi:10.1088/1742-6596/522/1/012028.
- [155] A.G. Certain, K.G. Field, T.R. Allen, M.K. Miller, J. Bentley, J.T. Busby, Response of nanoclusters in a 9Cr ODS steel to 1 dpa, 525 °C proton irradiation, *J. Nucl. Mater.* 407 (2010) 2–9. doi:10.1016/j.jnucmat.2010.07.002.
- [156] M.K. Miller, E.A. Kenik, K.F. Russell, L. Heatherly, D.T. Hoelzer, P.J. Maziasz, Atom probe tomography of nanoscale particles in ODS ferritic alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 353 (2003) 140–145. doi:10.1016/S0921-5093(02)00680-9.
- [157] J. He, F. Wan, K. Sridharan, T.R. Allen, A. Certain, Y.Q. Wu, Response of 9Cr-ODS steel to proton irradiation at 400 °C, *J. Nucl. Mater.* 452 (2014) 87–94. doi:10.1016/j.jnucmat.2014.05.004.
- [158] J.-L. Boutard, V. Badjeck, L. Barguet, C. Barouh, A. Bhattacharya, Y. Colignon, et al., Oxide dispersion strengthened ferritic steels: a basic research joint program in France, *J. Nucl. Mater.* 455 (2014) 605–611. doi:10.1016/j.jnucmat.2014.08.059.
- [159] Y. Serruys, P. Trocellier, S. Miro, E. Bordas, M.O. Ruault, O. Kaïtasov, et al., JANNUS: A multi-irradiation platform for experimental validation at the scale of the atomistic modelling, *J. Nucl. Mater.* 386–388 (2009) 967–970. doi:10.1016/j.jnucmat.2008.12.262.
- [160] Y. Serruys, M.-O. Ruault, P. Trocellier, S. Miro, A. Barbu, L. Boulanger, et al., JANNUS: experimental validation at the scale of atomic modelling, *Comptes Rendus Phys.* 9 (2008) 437–444. doi:10.1016/j.crhy.2007.10.015.
- [161] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, SRIM-2003 Programm, IBM Corp., n.d.
- [162] E10 Committee, Practice for Neutron Radiation Damage Simulation by Charged-Particle Irradiation, ASTM International, 2009. <http://www.astm.org/Standards/E521.htm> (accessed May 15, 2014).
- [163] W. Xiong, P. Hedström, M. Selleby, J. Odqvist, M. Thuvander, Q. Chen, An improved thermodynamic modeling of the Fe–Cr system down to zero kelvin coupled with key experiments, *Calphad.* 35 (2011) 355–366. doi:10.1016/j.calphad.2011.05.002.

- [164] M. Thuvander, H.-O. Andrén, K. Stiller, Q.-H. Hu, A statistical method to detect ordering and phase separation by APFIM, *Ultramicroscopy*. 73 (1998) 279–285. doi:10.1016/S0304-3991(97)00168-X.
- [165] T. Philippe, F. De Geuser, S. Duguay, W. Lefebvre, O. Cojocaru-Mirédin, G. Da Costa, et al., Clustering and nearest neighbour distances in atom-probe tomography, *Ultramicroscopy*. 109 (2009) 1304–1309. doi:10.1016/j.ultramic.2009.06.007.
- [166] R.A. Karnesky, C.K. Sudbrack, D.N. Seidman, Best-Fit Ellipsoids of Atom-Probe Tomographic Data to Study Coalescence of Gamma Prime (L1\_2) Precipitates in Ni-Al-Cr, *Scr. Mater.* 57 (2007) 353–356. doi:10.1016/j.scriptamat.2007.04.020.
- [167] A. Etienne, Etude des effets d'irradiations et de la nanostructuration dans des aciers austénitiques inoxydables, Thèse doctorat, Université de Rouen, 2009.
- [168] M. Morháč, J. Kliman, V. Matoušek, M. Veselský, I. Turzo, Background elimination methods for multidimensional coincidence  $\gamma$ -ray spectra, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* 401 (1997) 113–132. doi:10.1016/S0168-9002(97)01023-1.
- [169] M. Morháč, V. Matoušek, Library of sophisticated functions for analysis of nuclear spectra, *Comput. Phys. Commun.* 180 (2009) 1913–1940. doi:10.1016/j.cpc.2009.04.025.