



Normandie Université

THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité : Physique

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

Contribution au développement de la ligne MARS pour l'analyse au rayonnement synchrotron d'aciers à dispersion d'oxydes irradiés aux neutrons : évolution des phases secondaires sous irradiation.

**Présentée et soutenue par
Denis MENUT**

**Thèse soutenue publiquement le 4 juillet 2016
devant le jury composé de**

M. Alexis DESCHAMPS	Professeur, Institut Polytechnique de Grenoble	Rapporteur
M. Frédérico GARRIDO	Professeur, Université Paris Sud	Rapporteur
M. Luca LUTTEROTTI	Professeur, Université de Trente, Italie	Examineur
M. Frédéric DELABROUILLE	Docteur, Ingénieur Chercheur EDF R&D	Examineur
Mme. Sandrine SCHLUTIG	Docteur, Ingénieur Chercheur CEA	Examineur
M. Jean-Luc BECHADE	Professeur INSTN, Directeur de Recherche CEA	Encadrant de thèse
Mme. Magali MORALES	Docteur HDR, Maître de Conférences, Université de Caen Normandie	Directeur de thèse
M. Daniel CHATEIGNER	Professeur, Université de Caen Normandie	Co-directeur de thèse

Thèse dirigée par Magali MORALES, laboratoire CIMAP

Thèse codirigée par Daniel CHATEIGNER, laboratoire CRISMAT



ED SIMEM



CiMap



Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier chaleureusement les membres du jury : Alexis Deschamps, Frédéric Garrido, Luca Lutterotti, Frédéric Delabrouille, Sandrine Schlutig qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce travail de thèse.

Ce travail de thèse est l'aboutissement d'un long cycle de 17 années de formation par la recherche que le CEA m'a permis de réaliser dans un environnement scientifique et humain exceptionnel. Ainsi, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Pascal Fichet, Jean-Luc Lacour et Michel Tabarant pour m'avoir appris mon métier à mes débuts, ainsi qu'à Frédéric Miserque, Sonia Colette-Maatouk, Thomas Vercouter et Gabriel Plancque qui ont été mes guides pratiques et de grands soutiens. Je pense également à ceux qui m'ont dirigé et qui ont soutenu les différentes étapes de mon parcours professionnel : Annie Rivoallan, Patrick Mauchien, Luc Paradis ; mais aussi aux responsables hiérarchiques qui m'ont permis d'aménager mon activité d'ingénieur de recherches au Laboratoire d'Analyse Microstructurale des Matériaux avec celle de la thèse : Jean-Luc Béchade, Philippe Chapelot, Pascal Yvon, puis Jean Henry et Laurence Portier. Je les remercie de la confiance qu'ils m'ont accordée.

Cette étude a été menée en collaboration avec la ligne MARS du synchrotron SOLEIL. Je remercie chaleureusement Bruno Sitaud, Pier-Lorenzo Solari, Sandrine Schlutig, Sebastiano Cammelli et Hervé Hermange pour m'avoir donné les moyens de réaliser ce travail, pour leur accueil et leur constante disponibilité. Je remercie également Dominique Thiaudière, responsable de la ligne DiffAbs du synchrotron SOLEIL, pour m'avoir permis de réaliser une expérience de diffraction en condition anormale.

Je tiens à remercier Gael Sattonnay et Neila Sellami qui m'ont permis de réaliser l'étude du comportement des oxydes massifs soumis à une irradiation aux ions. Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude à Aurélien Soulié, Alain Chartier et Jean-Paul Crocombette pour la réalisation des simulations en dynamique moléculaire de ces matériaux modèles.

Je suis également profondément reconnaissant envers Magali Morales et Daniel Chateigner qui ont accepté la direction de ce travail de thèse. Un exercice qui n'est jamais simple lorsqu'il est réalisé à distance. J'y associe Luca Lutterotti qui m'a largement aidé dans l'apprentissage du logiciel MAUD. Je tiens à les remercier pour leur accueil et leur très grande disponibilité lors de mes visites qui ont permis des échanges extrêmement fructueux. Leurs conseils et remarques m'ont été précieux tout au long de ce travail et pour finaliser ce mémoire.

Enfin, je n'oublie pas l'ensemble des personnes que j'ai cotoyées quotidiennement, parfois beaucoup sollicitées et qui m'ont fait bénéficier de leurs compétences scientifiques et techniques. Un grand merci pour leur aide, leur gentillesse et leur amitié.

Parmi eux, je tiens tout particulièrement à exprimer ma profonde gratitude et mon amitié à Jean-Luc Béchade qui m'a tout d'abord accueilli dans son laboratoire pour la réalisation de mon mémoire d'ingénieur CNAM et qui, par la suite, a défendu ce projet de thèse. Il a été le

Remerciements

guide et l'artisan qui a apporté la touche finale à mon cursus de formation. Je lui suis très reconnaissant de la confiance qu'il m'a toujours accordée et je sais combien j'ai pu lui mener la vie dure, en particulier dans la dernière ligne droite.

A ma Famille, merci de m'avoir porté et supporté aux cours de ces années. Cette réussite est la votre.

Liste des abréviations

Å : Ångström (10^{-9} mètre)

AIM : Advanced Improved Material

ASN : Autorité de Sureté Nucléaire

ASTRID : Advanced Sodium Technological Reactor for Industrial Demonstration

BCCR : Bureau de Conception Calculs et Réalisation

CASIMIR : Chambre d'Analyse de Surfaces et Interfaces des Matériaux Irradiants

CEA : Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives

χ^2 ou GoF : Chi² ou Goodness of Fit ; facteur de qualité de l'ajustement du diagramme de diffraction expérimentale

d : diamètre des phases précipitées

D_0 : Dose d'amorphisation d'une structure cristalline

DANES : Diffraction Anomalous Near Edge Spectroscopy

DED : Débit d'Equivalent de Dose (en Sievert.h⁻¹)

DIRX : Diffraction Inélastique Résonnante des Rayons X

DM : Dynamique Moléculaire

DMN : Département des Matériaux du Nucléaire

DN : Diffraction des Neutrons

DNPA : Diffusion des Neutrons aux Petits Angles

dpa : Déplacement Par Atome

dpc : Déplacement Par Cation

DRX : Diffraction des rayons X

DRXA : Diffraction des Rayons X en condition Anomale

DXGA : Diffusion des rayons X aux Grands Angles

DXTA : Diffusion des rayons X aux Petits Angles

E_d : Energie seuil de déplacement

EDS : Energy Dispersive Spectroscopy ; spectroscopie par dispersion d'énergie

EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy ; Spectroscopie d'énergie des électrons transmis

EFTEM : Energy Filtered Transmission Electron Microscopy

ELNES : Electron Loss Near Edge Structure

ESRF : European Synchrotron Radiation Facility

eV : électron-volt

EXAFS : Extended X-ray Absorption Fine Structure

FDOC: Fonction de Distribution des Orientations Cristallines

FDR : Fonction de Distribution Radiale

FEFF (FEFF software) : Logiciel de calcul *ab initio* de structures électroniques et de leurs spectres d'excitation dans l'espace direct en prenant en compte les phénomènes de diffusions multiples par une approche auto-cohérente. Le nom du logiciel est dérivée de l'expression de l'amplitude du facteur de diffusion effectif f_{eff} de l'équation du signal EXAFS.

FWHM : Full Width at Half Maximum ; Largeur à mi-hauteur d'une raie

GeV : Gigaélectronvolts (10^9 électron-volts)

HAADF : High-Angle Annular Dark-Field

HRTEM : High-Resolution Transmission Electron Microscopy

Liste des abréviations

ICDD : International Centre for Diffraction Data
INE : Institut für Nuklear Entsorgung ; institut de recherche allemand pour le stockage des déchets nucléaires
LA2M : Laboratoire d'Analyse Microstructurale des Matériaux
LEEL : Laboratoire d'Etude des Éléments Légers
LLB : Laboratoire Léon Brillouin
LMI : Lame Mince Irradiée
LTMeX : Laboratoire de Technologies des Matériaux Extrêmes
LURE : Laboratoire d'Utilisation du Rayonnement Électromagnétique
MARS : ligne de lumière Multi-Analysius on Radioactive Sample du synchrotron SOLEIL
MAUD : Material Analysis Using Diffraction
MEB : Microscope Electronique à Balayage
MET : Microscopie Électronique en Transmission
MeV : Mégaélectronvolts (10^6 électron-volts)
MPa : Mégapascal (10^6 Pascal)
NIST : National Institut of Standards and Technology
OCM : Ordre en Champ Moyen
ODS : Oxide Dispersion Strengthened ; acier renforcé par dispersion d'oxydes
PBM : Protection Biologique Mobile
PE : porte-échantillon
PEEK : PolyEtherEtherKetone; polymère thermoplastique et thermostable
pka : primary knocked-on atom
pO₂ : pression partielle de dioxygène dans le matériau
PONCKS : Partial Or Not Known Crystal Structure; Méthode d'ajustement Rietveld de phase dont la structure cristallographique n'est pas décrite
REP : Réacteur à Eau Pressurisée
R_{exp} : Reliability factor expected ; facteur de qualité estimé du meilleur ajustement du diagramme de diffraction
RNR-Na: Réacteur à Neutrons Rapides refroidi au sodium
ROBL : ligne de lumière ROsendorf BeamLine du synchrotron européen ESRF
R_{wp} : Reliability factor of Weighted Profile ; facteur de qualité de l'ajustement globale pondéré du diagramme de diffraction
R_{xpnb} : Reliability factor of Weighted Profile with No Background ; facteur de qualité de l'ajustement globale pondéré du diagramme de diffraction sans prendre en compte les point du fond de diffusion
SAT : Sonde Atomique Tomographique
SAX : Spectroscopie d'Absorption des rayons X
SDD : Silicon Drift Detector ; diode silicium à dérive
S_e : pouvoir d'arrêt électronique d'un ion dans un matériau (en keV.nm⁻¹)
SEXHR : Spectrométrie d'Émission des Rayons X Haute Résolution
SFX : Spectroscopie de Fluorescence des rayons X
S_n : pouvoir d'arrêt nucléaire d'un ion dans un matériau (en keV.nm⁻¹)
SOLEIL : Source Optimisée de Lumière à Énergie Intermédiaire du LURE
SPR : Service de Protection des Rayonnement du CEA
SP2S : Service de soutien au Projet, à la Sécurité et à la Sûreté

Liste des abréviations

SRMA : Service de Recherche de Métallurgie Appliquée

TH : Tube Hexagonale

TKD : Transmission Kikuchi Diffraction

u.a. : Unité Arbitraire

WPPM : Whole Profile Pattern Matching ; simulation globale de profils de raies de diffraction d'une structure cristallographique

XANES : X-ray Absorption Near Edge Structure

Sommaire

Introduction	1
Contexte	2
Objectifs de la thèse	3
I. Etude bibliographique sur les aciers renforcés par dispersion d'oxyde ou Oxide Dispersion Strengthened (ODS).....	7
I.A. L'assemblage combustible des RNR-Na	7
I.A.1. Généralités sur le cœur d'un RNR-Na.....	7
I.A.2. Matériaux de gainage du combustible.....	9
I.B. Rappels : cristaux, défauts	11
I.C. Généralités sur les matériaux ODS	14
I.C.1. Procédé d'élaboration	14
I.C.2. Consolidation par filage à chaud.....	15
I.C.3. Microstructure des aciers ODS et amélioration des propriétés mécaniques	16
I.D. La nature des précipités nanométriques participant au renfort des aciers ODS.....	20
I.D.1. Natures des oxydes Y-Ti-O rencontrés dans différentes nuances d'acier ODS - Analyse de la littérature.....	20
I.D.2. Apport des outils de simulation pour identifier les mécanismes de formation des oxydes nanoprecipités.	26
I.D.3. Description des structures cristallographiques des oxydes Y-Ti-O d'intérêt pour les aciers ODS – Eléments de caractérisation en DRX et SAX.....	32
I.D.3.a. La sur-structure pyrochlore de l'oxyde $Y_2Ti_2O_7$	33
I.D.3.b. La structure orthorhombique Y_2TiO_5	36
I.D.3.c. Comparaison des propriétés élastiques des deux structures d'oxydes avec la matrice Fe-Cr cubique centrée.....	39
I.E. Evolutions microstructurales sous irradiation	40
I.E.1. Interaction des neutrons avec la matière : création de défauts ponctuels.....	41
I.E.2. Evolution des défauts ponctuels dans les métaux.....	42
I.E.3. Evolution des défauts ponctuels : le cas particulier des oxydes.....	43
I.F. Evolution sous irradiation, haute température et haute pression des oxydes Y-Ti-O d'intérêt pour les aciers ODS.....	43
I.F.1. Evolution sous irradiation de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$	43

I.F.2 Structures haute température et haute pression de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$.	45
I.F.3. Evolution sous irradiation de la structure orthorhombique Y_2TiO_5 .	47
I.F.4 Structures haute température et haute pression de la structure orthorhombique Y_2TiO_5 .	48
I.G. Stabilité des nano-renforts des oxydes des matériaux ODS sous irradiation aux neutrons et aux ions.	49
I.G. Méthodes de caractérisation des nano-précipités	55
Conclusion du chapitre I	58
II. Techniques expérimentales : développement et utilisation de la Diffraction des Rayons X (DRX) et de la Spectroscopie d’Absorption des rayons X (SAX) au rayonnement synchrotron.	60
II.A. La source de rayonnement synchrotron : principe et instrumentation.	60
II.B. La ligne MARS (Multi-Analysis on Radioactive Sample) du synchrotron SOLEIL.	63
II.C. Les lignes synchrotrons dans le monde pour l’analyse d’échantillons irradiants.	64
II.D. Les stations expérimentales de la ligne MARS.	67
II.D.1. La station CX2 : DRX Haute Résolution	68
II.D.2. La station CX3 : Spectroscopie d’Absorption des rayons X (SAX), Diffraction des Rayons X (DRX) et Spectroscopie de Fluorescence X (SFX).	68
II.D.2.a. Analyses de DRX en transmission.	69
II.D.2.b. Analyses de DRX en transmission et SAX avec une détection en SFX.	71
II.G. Développement d’un Porte-Echantillon (PE) équipé d’une Protection Biologique Mobile (PBM) pour l’analyse de lames minces radioactives.	75
II.G.1. Conception de la Protection Biologique Mobile du porte-échantillon DMN.	76
II.G.2. Conception d’un porte-échantillon pour l’analyse DRX et SAX d’échantillons en géométrie lame mince irradiée.	78
II.E. Les techniques d’analyses cristallographiques au rayonnement synchrotron	80
II.E.1. La Diffraction des Rayons X.	80
II.E.1.a. Effet de la microstructure d’un matériau sur le diagramme DRX	85
II.E.1.b. Principe de l’analyse combinée des structures, microstructures et textures cristallines.	86
II.E.1.c. Simulation globale avec contrainte de maille	90
II.E.1.d. Simulation structurale par la méthode de Rietveld	91
II.E.1.e. Ajustement des données par la méthode des moindres carrés et critère de qualité.	91
II.E.1.f. Analyse quantitative des phases cristallines et amorphes.	93
II.E.2. La Spectroscopie d’Absorption des rayons X (SAX).	95

II.E.2.a. L'analyse du domaine en énergie de l'EXAFS.....	97
II.E.2.b. La réduction des données expérimentales EXAFS.....	99
II.E.2.c. Une description théorique simplifiée du signal XANES mesuré en SAX.....	100
II.E.3. La Diffraction des Rayons X en condition Anomale pour allier la sélectivité cristallographique de la DRX à la sélectivité chimique du SAX.....	101
II.F. La normalisation des données en Fonction de Distribution Radiale.....	103
II.F.1. La normalisation des données de DRX.....	104
II.F.2. La normalisation des données EXAFS.....	104
Conclusion du chapitre II.....	107
III. Premiers résultats des analyses DRX et SAX au rayonnement synchrotron pour caractériser les phases nanoprecipitées dans les matériaux ODS.....	109
III.A Effet de la variabilité chimique d'éléments d'ajout sur la nature de la précipitation au sein du matériau (nuances d'acier ODS non irradiées).....	109
III.A.1. Synthèse des matériaux.....	109
III.A.2. Caractérisation métallurgique des différentes nuances.....	111
III.A.2.a. Caractérisation des microstructures par MET.....	111
III.A.2.b. Caractérisation des oxydes par Diffusion des Neutrons aux Petits Angles.....	112
III.A.2.c. Analyses des textures cristallographiques par Diffraction des Neutrons (DN).....	115
III.A.3. Analyses au rayonnement synchrotron en DRX en transmission.....	117
III.A.3.a. Analyse de la nuance de référence J56.....	118
III.A.3.b. Analyse de la nuance J79 enrichie de 1% de Fe ₂ O ₃	126
III.A.3.c. Analyse de la nuance J80 enrichie de 1% en TiH ₂	129
III.A.3.d. Analyse de la nuance J82 enrichie de 1% en Y.....	130
III.B. Caractérisation de l'évolution des phases précipitées dans les nuances d'acier ODS DY et MA957 irradiées en réacteur.....	135
III.B.1. Comportement de la nuance DY sous irradiation – données de la littérature.....	136
III.B.3. Comportement de la nuance MA957 sous irradiation – données de la littérature... ..	139
III.B.3. Analyse au rayonnement synchrotron des nuances DY et MA 957 irradiées aux neutrons.....	142
III.B.3.a. Analyse par DRX en Transmission au rayonnement synchrotron de la nuance DY irradiée aux neutrons.....	143
III.B.3.b. Analyse par SAX au rayonnement synchrotron de la nuance DY irradiée aux neutrons.....	150
III.B.3.c. Analyse par DRX en Transmission au rayonnement synchrotron de la nuance MA957 irradiée aux neutrons.....	154

III.B.3.d. Analyse par SAX au rayonnement synchrotron de la nuance MA957 irradiée aux neutrons	162
III.B.4. Analyse DRX en condition anormale au rayonnement synchrotron de la nuance DY non irradiée	166
Conclusions du chapitre III	169
IV. Apport de la simulation pour l'étude du comportement sous irradiation de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$	172
IV.A. Principe de la simulation en dynamique moléculaire (DM)	173
IV.A.1. Ensemble thermodynamique avec les contraintes imposées par le milieu extérieur	173
IV.A.2. Conditions initiales et conditions aux limites	174
IV.A.3. Les potentiels interatomiques	174
IV.A.3.a. Minimisation d'énergie de la maille à volume constant.....	176
IV.A.3.b. Minimisation de l'énergie à température constante	177
IV. B. Simulation de l'irradiation en dynamique moléculaire de l'accumulation de défauts ponctuels par l'insertion de paires de Frenkel	178
IV.B.1. Méthodologie d'analyse des données obtenues par simulation en DM.....	180
IV.B.2. Détermination de la fluence limite d'amorphisation en fonction de la température	181
IV.B.3. Analyse structurale des simulations de DM à température ambiante (i.e. 300 K) ...	184
IV.C. Simulation des diagrammes de diffraction des rayons X à partir des données de dynamique moléculaire et comparaison avec une irradiation expérimentale Ne 400 keV [211].	187
IV.D. Etude analytique du comportement de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$ soumise à une irradiation aux ions lourds de haute énergie.....	195
IV.D.1. Analyse des données expérimentales acquises sur les échantillons irradiés aux ions lourds de haute énergie par DRX en incidence faible.....	196
IV.D.2. Modélisation des évolutions des fractions massiques avec le modèle Heterogeneous Track Overlap Model (HTOM).....	200
IV.D.3. Analyses SAX aux seuils $K\alpha$ du Ti et de Y des échantillons $Y_2Ti_2O_7$ polycristallins irradiés aux ions lourds de haute énergie.....	202
IV.D.3.a. Analyse du signal XANES au seuil $K\alpha$ du Ti en fonction de la fluence d'irradiation croissante.....	202
IV.D.3.b. Analyse structurale EXAFS de l'échantillon de référence.....	205
IV.D.3.c. Analyse structurale EXAFS en fonction de la fluence d'irradiation croissante. .	208
Conclusions du chapitre IV.....	213
Conclusions et perspectives	215

Sommaire

REFERENCES	220
Table des figures	236
Table des tableaux.....	243

Introduction

L'utilisation du rayonnement synchrotron, depuis l'apparition des sources de troisième génération, a connu une croissance importante ces dernières années, et ce, dans toutes les disciplines : biologie, chimie, physique, sciences du patrimoine, sciences de la terre et de l'environnement, ... Les raisons d'un tel succès sont les qualités des faisceaux obtenus (flux, brillance, stabilité dans le temps, ...) et le développement d'optiques exploitant au mieux ces qualités. A cela s'ajoute la possibilité de mettre en place un environnement sophistiqué autour de l'échantillon permettant son étude *in situ*, sous contrainte thermique et/ou de pression par exemple.

Cependant, les possibilités d'analyse de la matière radioactive à partir du rayonnement synchrotron sont encore très limitées sur les sources synchrotrons en fonctionnement compte-tenu des fortes contraintes liées à l'étude d'échantillons irradiants et/ou contaminants. La décision gouvernementale en septembre 2000 de démarrer la construction d'un nouveau synchrotron français de troisième génération SOLEIL (acronyme de Source Optimisée de Lumière à Énergie Intermédiaire du LURE) a relancé l'idée d'une ligne de lumière dite « chaude » pour l'étude des matériaux radioactifs. Un groupe de travail composé d'utilisateurs de techniques faisant appel au rayonnement X issu de sources de rayonnements synchrotrons a été constitué dans le but de définir un projet de ligne permettant d'assurer le plus grand nombre d'études dans les domaines de la physique, chimie et biochimie [1]. Le travail a donné naissance au projet de ligne Multi-Analysis on Radioactive Sample (MARS) qui se caractérise par une approche multi techniques de l'analyse d'échantillons dans un environnement autorisant la manipulation de porte-échantillons très fortement radioactifs, avec une limite d'activité de 18,5 GBq, cent fois supérieure à celle de la ligne ROBL (ESRF [Grenoble, France]). Tous les types d'émetteurs α , β , γ et neutrons ont été retenus pour élaborer la liste des radioéléments analysables. Seule la ligne MARS permet l'étude de matériaux radioactifs émetteurs γ dans le monde [2], [3]. La ligne MARS met en œuvre simultanément des techniques d'analyses par fluorescence (Spectroscopie de Fluorescence des rayons X, SFX), par absorption (Spectroscopie d'Absorption des rayons X, SAX) et par Diffraction des Rayons X (DRX). Grâce à l'application de ces techniques sur échantillons radioactifs, de nouvelles études sont aujourd'hui possibles dans des domaines tels que l'environnement (spéciation, migration des radioéléments, ...), du nucléaire civil (combustible, matériaux de structure, stockage des déchets, ...) et militaire.

Les expériences au rayonnement synchrotron sont une composante essentielle des activités et compétences du Laboratoire d'Analyse Microstructurale des Matériaux (LA2M) du Service de Recherche de Métallurgie Appliquée (SRMA) [4], [5]. En effet, elles viennent en complément des moyens d'investigation des microstructures irradiées déjà opérationnels comme la Microscopie Électronique en Transmission (MET), les analyses à la microsonde nucléaire (analyses par faisceau d'ions) sur la ligne chaude CASIMIR du Laboratoire d'Étude des Éléments Légers (LEEL) ou encore la Diffraction et/ou Diffusion des Neutrons aux Petits Angles (DNPA), notamment sur les spectromètres PAXY ou PAXE, du Laboratoire Léon Brillouin (LLB) et à terme la Sonde Atomique Tomographique (SAT) du Département des Matériaux du

Nucléaire (DMN). Le principe retenu à l'origine de ce travail est de contribuer au développement pour mettre en place ces moyens d'analyses complémentaires successifs sur le même échantillon irradié en réacteur [5] : DNPA, DRX et/ou SAX, microsonde nucléaire, puis perçage du disque mince (de diamètre 3 mm et d'épaisseur 100 μm) pour analyse MET et/ou prélèvement de pointe SAT, dans le but d'accéder à la caractérisation la plus fine possible des populations de défauts induits à l'échelle nanométrique au cœur d'un matériau soumis à une irradiation aux neutrons. Pour mener à bien les différentes opérations de préparation, conditionnement et transports des échantillons radioactifs entre les différents sites où se déroulent les analyses, le LA2M bénéficie, au sein du Département des Matériaux du Nucléaire (DMN), du support des installations nucléarisées du Laboratoire d'Étude du Combustible Irradiés (LECI).

Contexte

La loi de programme 2006-739 relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs, du 28 juin 2006, demande la mise en service d'un réacteur prototype à l'horizon 2020. Prototype qui devra répondre aux critères de la quatrième génération comme cela a été précisé lors du comité de l'énergie atomique du 20 décembre 2006. Le choix a été fait de démarrer l'avant-projet d'un Réacteur à Neutrons Rapides refroidi au sodium (RNR-Na), seule filière alternative aux réacteurs à l'eau légère bénéficiant d'une démonstration industrielle confortée par un retour d'expérience de plusieurs décennies, en France comme à l'étranger, et susceptible d'atteindre les objectifs de quatrième génération (durabilité, économie, sûreté et fiabilité). Ce projet a été appelé ASTRID : Advanced Sodium Technological Reactor for Industrial Demonstration [6].

Avec les RNR, le cycle du combustible prend donc une importance particulière et le multi-recyclage du plutonium ouvre la perspective d'utiliser tout le potentiel énergétique des noyaux lourds, apportant ainsi une solution au problème des ressources qui rend non durable le nucléaire de fission actuel. Cependant, un cœur rapide aura par définition une population de neutrons rapides, c'est-à-dire avec des niveaux d'énergie supérieurs ($E > 2 \text{ MeV}$) à ceux d'un Réacteur à Eau Pressurisée (REP) où les neutrons sont ralentis par l'eau (thermalisés avec $E < 1 \text{ MeV}$). Quant au flux neutronique, il sera de l'ordre de 10^{15} à 10^{19} neutrons. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, soit entre un et cinq ordres de grandeur plus important que celui d'un REP, avec une énergie moyenne des neutrons de l'ordre de 400 keV. Ainsi, la nécessité de maintenir l'inventaire fissile du cœur dans des limites raisonnables oblige à rechercher une densité de puissance extrêmement importante dans un cœur RNR-Na, de l'ordre de 300 MW.m^{-3} , soit trois à quatre fois plus que celle d'un REP. C'est là que l'utilisation d'un caloporteur sodium prend tout son intérêt. La plage de température retenue est de l'ordre de 400 – 550 °C au contact avec le sodium, et jusqu'à 650 voire 700 °C en point chaud pour la gaine des aiguilles de combustible en conditions nominales. Cependant, ce flux neutronique important a des conséquences négatives au niveau des matériaux, notamment le gainage du combustible.

Dans le cadre de ce travail, nous nous intéresserons plus particulièrement à l'assemblage combustible dont le composant principal est la gaine des aiguilles de combustible renfermant la matière fissile et qui constitue ainsi la première barrière de confinement. Dans un tel domaine de température de service, les phénomènes de vieillissement sous forte irradiation neutronique sont exacerbés : gonflement, fluage (pression interne jusqu'à 100 MPa, notamment par relâchement par le combustible de gaz de fission), fragilisation, se produisent dans les aciers de gainage et de structure et obligent l'exploitant à « débarquer » l'assemblage vers l'usine de retraitement avant que tout le combustible qu'il renferme ne soit épuisé. On comprend bien toute l'importance à développer et qualifier des matériaux les plus résistants possible à ces conditions de service. Aujourd'hui, c'est le gainage AIM1 qui limite le taux de combustion à une dose maximale sur les structures d'assemblage à environ 110 dpa, mais il faudrait assurer, pour atteindre les objectifs de rentabilité d'un cœur dit « filière », 180 voire 200 dpa ! Ce saut est d'autant plus difficile à franchir que par rapport aux expériences PHÉNIX et SUPERPHÉNIX, les caractéristiques des cœurs actuellement à l'étude pour ASTRID impliquent des contraintes supplémentaires sur les matériaux, notamment sur la résistance au gonflement des aiguilles fissiles. De nouveaux matériaux sont ainsi envisagés pour augmenter la durée de vie de la gaine, notamment un acier ferritique-martensitique renforcé par dispersion d'oxydes (Oxide Dispersion Strengthened, ODS) nanométriques est proposé comme matériau de référence pour atteindre les objectifs de la filière. En effet, ces aciers allient une très bonne résistance au gonflement de la matrice ferritique/martensitique, à une bonne résistance au fluage thermique jusqu'à 700°C obtenue par ancrage des dislocations sur les renforts d'oxydes nanométriques dispersés en forte densité. Cependant, la stabilité sous irradiation de ces renforts d'oxydes nanométriques doit être assurée sous flux de neutrons afin de ne pas dégrader les propriétés mécaniques qu'ils lui confèrent [7].

Objectifs de la thèse

Pour répondre aux objectifs de la quatrième génération de réacteur nucléaire, il apparaît fondamental de développer une étude systématique des matériaux de gainage du combustible avec, la caractérisation des microstructures à l'état initial, c'est-à-dire avant irradiation neutronique (ou aux particules chargées), mais surtout après irradiation. Les aciers ferritiques-martensitiques renforcés par une dispersion d'oxydes nanométriques sont aujourd'hui les matériaux de référence pour un gainage fissile dédié aux fort taux de combustion d'un RNR-Na. Ce sont des matériaux très innovants élaborés non pas par métallurgie classique (coulée du métal en fusion) mais par mécano-synthèse qui nécessite des techniques pointues de métallurgie des poudres dont la maîtrise est essentielle pour l'obtention des propriétés mécaniques adéquates, car fortement dépendantes de la nature des phases en présence. Il s'agit donc de bien caractériser la structure cristallographique et la composition chimique des phases secondaires à forte fluence d'irradiation neutronique avec des techniques permettant de sonder un volume de matière plus important et statistiquement représentatif. Ainsi, nous proposons l'utilisation des techniques d'analyses de Diffraction des Rayons X (DRX) et de Spectroscopie d'Absorption des

Rayons X (SAX) au rayonnement synchrotron, plus particulièrement sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL, ligne unique permettant l'analyse d'échantillons fortement irradiants. Préalablement à ces analyses, il est indispensable de mettre au point des dispositifs appropriés pour l'étude de ces échantillons irradiants : porte-échantillons, protections biologiques,...

Dans ce travail de thèse, nous avons notamment choisi de nous intéresser aux évolutions microstructurales de deux aciers ODS : DY et MA957, irradiés aux neutrons jusqu'à de très fortes fluences (~75 dpa) dans les réacteurs expérimentaux PHÉNIX (RNR-Na [France]), SUPERPHÉNIX (RNR-Na [France]), BOR-60 (RNR-Na [Russie]) et Osiris (REP [France]), par l'identification des phases en présence, de leurs structures cristallographiques et de leurs paramètres de mailles, ainsi que de la quantité et du type de désordre induit dans la maille par l'irradiation neutronique. Aujourd'hui, ce sont les deux seules nuances d'aciers ODS disponibles avec un historique d'irradiation aux neutrons en réacteurs expérimentaux. Nous disposons par ailleurs de caractérisations antérieures par MET sur ces échantillons [8]–[10] [11], [12].

D'autre part, les propriétés mécaniques, en particulier de fluage, de ce type de matériau sont liées à la nano dispersion d'oxydes obtenue à la fin du processus d'élaboration. Il est donc primordial de maîtriser la formation et l'évolution de ces nano-renforts au cours des traitements thermomécaniques. Aujourd'hui, les conditions de broyage (durée, énergie, température) et de consolidation sont en grande partie optimisées, et la composition chimique des alliages reste un paramètre ajustable déterminant pour la nature et la cinétique de précipitation des oxydes. Par exemple, il a été montré que l'ajout de titane affine la taille des oxydes et, plus particulièrement, que le rapport des teneurs initiales titane/yttrium serait le paramètre clé pour l'obtention de fines particules [13]. Nous proposons donc en étude préliminaire aux matériaux irradiés en réacteur, une analyse de l'influence des éléments d'addition sur les phases précipitées. Le matériau choisi comme référence est un acier ferritique Fe-14Cr-1W-0,3Ti-0,3Y₂O₃ (pourcentages massiques), largement étudié au CEA et prometteur pour les applications nucléaires. Ce matériau est décliné en quatre nuances présentant des teneurs en Ti, Y et O différentes afin d'explorer l'effet de la composition chimique initiale sur les mécanismes et les cinétiques de précipitation, et de contrôler l'évolution des nanostructures obtenues à haute température. Nous nous attarderons plus particulièrement sur les descriptions des structures Y₂Ti₂O₇ pyrochlore et Y₂TiO₅ orthorhombique qui sont les deux phases d'oxydes Y-Ti-O présentes dans les aciers ODS de dernières générations [14]–[16]. Ces deux phases d'oxydes sont par ailleurs très stables en température. L'analyse des oxydes nanométriques de ces alliages par DNPA et MET a notamment été réalisée précédemment [17].

Ce manuscrit s'articule en quatre chapitres. Le premier chapitre dresse un bilan de la littérature, notamment à propos du retour d'expérience sur le comportement des matériaux de gainage des aiguilles fissiles acquis durant le fonctionnement des réacteurs PHÉNIX et SUPERPHÉNIX qui a conduit au développement de nouveaux matériaux avancés pour les cœurs « filières » : les aciers ODS. Nous aborderons le procédé d'élaboration particulier de ces matériaux renforcés par une dispersion fine d'oxydes ainsi que son impact sur la nature des nano-précipités d'oxyde. Nous introduirons succinctement le principe des différents outils de caractérisation des microstructures, plus particulièrement ceux mis en œuvre pour l'analyse fine

des phases précipitées nanométriques. Les techniques de DRX et SAX sont ainsi des outils très puissants d'analyse des précipités de phases secondaires jusqu'à l'échelle nanométrique. Les données obtenues sont complémentaires des analyses DNPA et DXPA, et également des observations directes en MET et SAT qui fournissent des informations plus locales. Enfin, nous réaliserons un bilan des études analytiques portant sur les évolutions microstructurales des différentes nuances d'aciers ODS aujourd'hui conduites après irradiations aux ions et, plus particulièrement aux neutrons.

Dans le second chapitre, nous présenterons les spécificités de la ligne MARS, notamment dédiées à l'analyse d'échantillons fortement irradiants et/ou contaminants, puis le travail conséquent mené pour contribuer au développement des dispositifs permettant ces analyses sur échantillons fortement irradiants : le porte-échantillon équipé d'une protection biologique mobile mis au point pour l'analyse des échantillons radioactifs, irradiés aux neutrons. Nous rappellerons ensuite de manière plus approfondie les principes des techniques DRX et SAX mises en œuvre au rayonnement synchrotron. Nous nous intéresserons également à la technique de Diffraction des Rayons X en condition Anomale (DRXA) qui allie la sélectivité cristallographique (DRX) et chimique locale d'un atome sonde (SAX).

Les résultats des premières analyses réalisées sur les nuances d'acier ODS irradiées aux neutrons sont l'objet du troisième chapitre. En préliminaire, sont présentées les évolutions microstructurales d'un alliage ferritique Fe-14Cr à variabilité chimique en composition Y, Ti et O afin d'explorer l'effet de la composition chimique initiale sur les mécanismes de précipitation. Enfin, sont mis en avant, les évolutions microstructurales des alliages DY et MA957 après irradiation aux neutrons. Les résultats obtenus par DRX et SAX sont mis en perspectives avec les résultats obtenus précédemment par DNPA, MET et SAT sur ces échantillons. Ce chapitre met plus particulièrement en évidence les difficultés expérimentales de la DRX et de la SAX appliquées à l'analyse statistique du comportement sous irradiation des phases précipitées, et plus spécifiquement des oxydes Y-Ti-O de tailles nanométriques.

Par ailleurs, pour l'analyse fine des dommages d'irradiation qui sont de nature multiples (défauts ponctuels, planaires, volumiques) et de plus ou moins grande étendue spatiale (de quelques Angström jusqu'à la centaine d'Angström), les simulations à l'échelle atomique en Dynamique Moléculaire (DM) sont un outil très précieux qui permet d'enrichir les données d'entrée nécessaires à l'exploitation des résultats expérimentaux. Après un bref rappel des principes de la DM, nous présenterons la validation des potentiels empiriques utilisés pour simuler le comportement de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$, ainsi que la méthodologie utilisée pour analyser ces données. Ces simulations sont comparées à des données expérimentales d'irradiation aux ions de basse énergie, mais aussi d'irradiation aux ions de haute énergie.

Ce manuscrit s'achèvera par le rappel des conclusions principales de l'apport du rayonnement synchrotron pour la caractérisation structurale des aciers ODS, notamment radioactifs après irradiation aux neutrons jusqu'à de fortes doses dans des conditions représentatives des RNR-Na.

I. Etude bibliographique sur les aciers renforcés par dispersion d'oxyde ou Oxide Dispersion Strengthened (ODS).

Ce chapitre s'intéresse au contexte et besoins en matériaux de gainage du combustible des réacteurs de quatrième génération, les RNR-Na, dont un prototype est développé par la France (projet ASTRID). Nous dresserons un bilan de la littérature, retour d'expérience sur le comportement des matériaux de gainage des aiguilles fissiles des réacteurs PHÉNIX et SUPERPHÉNIX qui a conduit au développement des matériaux avancés ODS. Nous aborderons le procédé d'élaboration particulier des ODS et son impact sur la nature des nano-précipités d'oxydes. Une description des structures $Y_2Ti_2O_7$ (pyrochlore) et Y_2TiO_5 sera menée. L'objet principal de ce travail de thèse étant l'apport du rayonnement synchrotron pour la caractérisation des oxydes des aciers ODS irradiés, nous rappellerons les effets d'irradiation aux neutrons et aux ions responsables de défauts structuraux et leurs conséquences sur les propriétés mécaniques de ces matériaux. Un bilan des études analytiques portant sur les évolutions microstructurales de différentes nuances d'aciers ODS irradiés aux ions et neutrons sera réalisé. Enfin, nous présenterons succinctement les principes des différents outils de caractérisation des microstructures utilisés.

I.A. L'assemblage combustible des RNR-Na

I.A.1. Généralités sur le cœur d'un RNR-Na

La configuration générale de l'assemblage combustible est imposée par diverses contraintes d'origines neutroniques, thermo-hydrauliques et mécaniques. Les faibles sections efficaces de fission en spectre neutronique rapide doivent être compensées par une forte concentration de noyaux fissiles et par un flux de neutrons très élevé ($\sim 10^{15}$ à 10^{19} n.m⁻².s⁻¹). La première contrainte impose une teneur élevée du combustible en plutonium, qui conserve une quantité d'²³⁸U suffisante dans le cœur ($15 < ^{239}\text{Pu} < 30$ %), et conduit à une géométrie compacte des aiguilles combustibles. Les concepteurs de RNR-Na ont ainsi retenu une géométrie d'assemblage combustible hexagonale formant un réseau régulier de grande compacité (figure 1.1a et 1.1b).

La seconde contrainte conduit à des dommages d'irradiation importants (> 100 déplacements par atome, dpa) sur les principaux matériaux de cœur : les gaines combustibles (aiguilles) et le Tube Hexagonale (TH) de l'assemblage combustible qui canalise le débit de sodium.

Ces conditions favorisent un rendement thermodynamique élevé (40 %), mais imposent l'utilisation d'aciers spécifiques, notamment pour la gaine. De plus, le coût de la matière fissile, exige un taux de remplissage en aiguille adapté, pour atteindre une combustion massique très

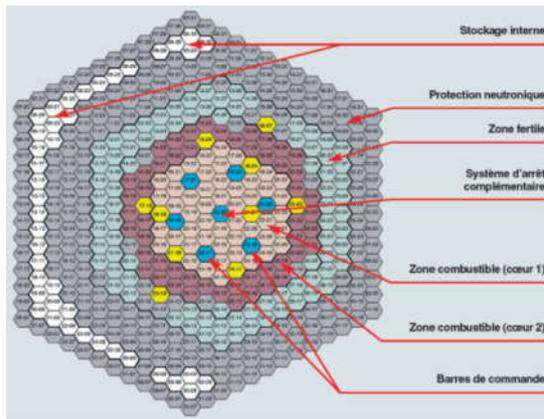


Figure 1.1.a : Géométrie d'assemblage combustible constituée de tubes hexagonaux utilisés pour obtenir une compacité de cœur maximale [6].

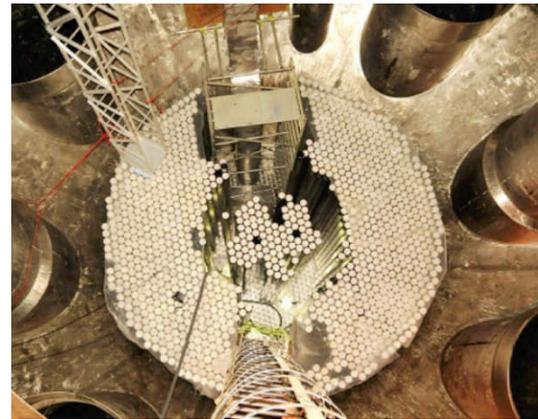


Figure 1.1.b : Vue d'ensemble du cœur du réacteur indien Prototype Fast Breeder Reactor (500 MWe) en cours de construction à Kalpakkam [6].

élevée (typiquement 200 GWj.t^{-1} pour le réacteur belge EBRII). Par comparaison, la combustion massive d'un REP est d'environ 60 GWj.t^{-1} .

L'assemblage combustible constitue la cellule élémentaire du cœur. Ses principales fonctions sont : le maintien géométrique du faisceau d'aiguilles, son refroidissement efficace par une bonne circulation du sodium, et une manutention aisée avant et après irradiation (Figure 1.2.a). L'aiguille combustible d'un RNR-Na (Figure 1.2.b) se présente, à quelques variantes près, sous la forme :

- D'une gaine cylindrique en acier fermée à ses extrémités par deux bouchons soudés. Cette enveloppe étanche constitue la première barrière de confinement du combustible ;
- D'une colonne fissile formée, le plus souvent, d'un empilement de pastilles d'oxyde mixtes d'uranium et de plutonium ($[\text{U}, \text{Pu}]\text{O}_{2-x}$). Un jeu d'environ $300 \mu\text{m}$ au diamètre entre les pastilles et la gaine est nécessaire pour accommoder l'évolution géométrique du combustible sous irradiation ;
- La présence éventuelle de couvertures fertiles en UO_2 appauvri, située de part et d'autre de la colonne fissile ;
- D'une ou deux chambres d'expansion des gaz de fission relâchés par le combustible : l'une en partie inférieure de l'aiguille, d'environ $1/3$ de la longueur de l'aiguille, l'autre en partie supérieure contenant un ressort de maintien pour la colonne fissile.
- Un fil d'espacement, de même nuance d'acier que la gaine, enroulé en hélice avec un pas constant et qui est initialement tendu entre ses fixations par soudage ou sertissage sur les deux bouchons.

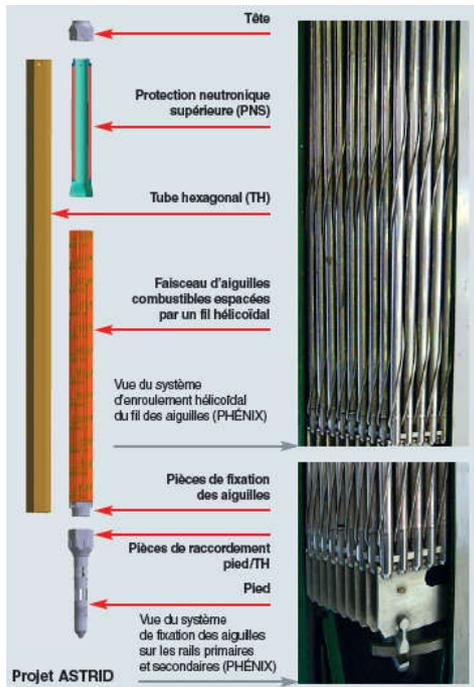


Figure 1.2.a : Schéma de l'assemblage combustible du projet ASTRID [6].

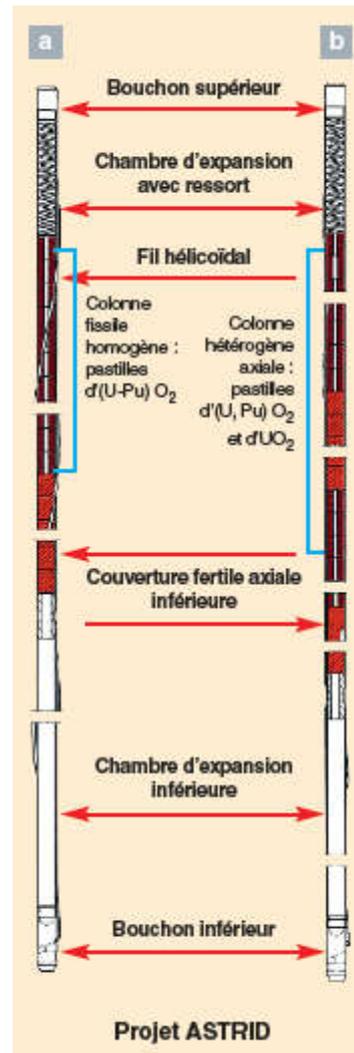


Figure 1.2.b : Schéma de remplissage des aiguilles combustibles du projet ASTRID [6].

Nous nous intéressons ici principalement à l'assemblage combustible dont les composants principaux sont les gaines renfermant la matière fissile qui constituent la première barrière de confinement. Du fait de conditions de service particulièrement sévères : intense dommage d'irradiation dans un domaine de température allant de 400 à 550 °C pour le TH et jusqu'à 650 voire 700 °C en point chaud pour l'aiguille en conditions nominales, l'intégrité mécanique, la compatibilité physico-chimique ($\text{Na} + [(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_{2-x}]$ pour l'aiguille) et la stabilité dimensionnelle des gaines doivent être garanties en toutes circonstances et nécessitent donc des études métallurgiques très importantes.

I.A.2. Matériaux de gainage du combustible

Un matériau de gainage du combustible pour un cœur RNR-Na doit répondre aux exigences suivantes :

- Une transparence aux neutrons ;
- Une bonne conductivité thermique afin d'assurer le transfert de chaleur entre le combustible et le caloporteur sodium ;
- Une compatibilité avec le procédé de retraitement du combustible (résistance à la dissolution dans l'acide nitrique) ;
- Une bonne compatibilité physico-chimique pour présenter une bonne résistance à la corrosion interne par le combustible, et externe par le caloporteur sodium ;
- Un procédé industriel bien connu et éprouvé tout au long du cycle de vie de la matière de base jusqu'au produit fini ;
- Une bonne soudabilité (bouchons inférieurs et supérieurs des aiguilles) ;
- Une faible fragilisation : des bonnes propriétés de ténacité et de résilience avant et après irradiation ;
- Une faible déformation en service : résistance au fluage thermique et d'irradiation et faible gonflement sous irradiation.

Pour la gaine, le matériau de référence est actuellement l'AIM1 (Advanced Improved Material #1), un acier austénitique stabilisé au Ti de la même famille que celle des aciers de type 316 mais dont on a optimisé à la fois les éléments majeurs (rapport Ni/Cr ~ 1) et les éléments d'addition (C, Ti, Si, P, avec un rapport de stabilisation Ti/C) pour obtenir la meilleure résistance au gonflement, tout en s'assurant des propriétés mécaniques et physico-chimiques adéquates (Figure 3a) [18]. Le gonflement est le problème essentiel des aciers austénitiques utilisables en cœur. Aujourd'hui, c'est le gainage AIM1 qui limite le taux de combustion maximal pour qu'il corresponde à des dommages de structures d'assemblage d'environ 110 dpa au lieu de l'objectif de 180, voire de 200 dpa visé pour la rentabilité d'un cœur « filière ». Ce saut est d'autant plus difficile à franchir que, par rapport à PHÉNIX ou SUPERPHÉNIX, les caractéristiques de cœurs à l'étude pour ASTRID impliquent des contraintes supplémentaires sur les matériaux utilisés, notamment sur la résistance au gonflement des aiguilles. En effet, la compacité du faisceau d'aiguilles est plus importante à cause d'un rapport diamètre gaine/fil voisin de 10, qui impose de faibles déformations en service pour éviter toute perturbation hydraulique rédhitoire. D'autres matériaux sont envisagés pour augmenter la durée de vie de la gaine. A moyen terme, un acier austénitique avancé, AIM2, constituera une nouvelle optimisation de la famille austénitique. Une solution à plus long terme envisage l'utilisation des aciers ODS pour atteindre les objectifs ambitieux d'un cœur « filière » [6][19]. En effet, ces aciers ODS allient une très bonne résistance au gonflement (Figure 1.3.a) à une bonne résistance au fluage thermique jusqu'à 700 °C et plus (Figure 1.3.b). Mais ces matériaux élaborés par mécano synthèse nécessitent des techniques pointues de métallurgie des poudres dont la maîtrise est essentielle pour l'obtention des propriétés requises.

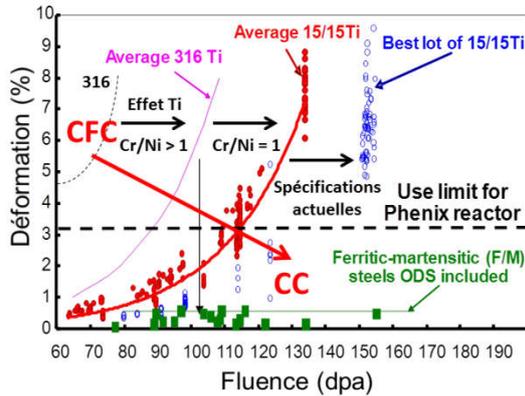


Figure 1.3.a : Évolution dimensionnelle en fonction de la dose observée sur les structures métalliques de gainage d'assemblage combustible utilisées dans le cœur du RNR-Na PHÉNIX [6].

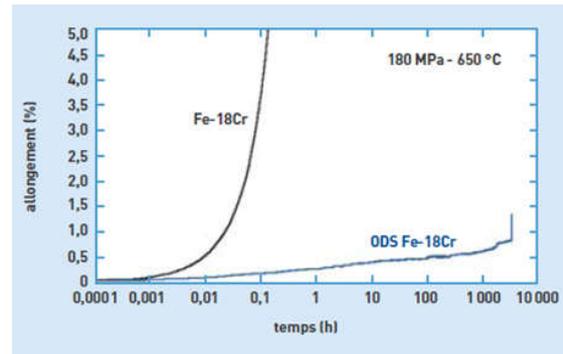


Figure 1.3.b : Comparaison des courbes de fluage thermique (contrainte imposée de 180 MPa à 650 °C) d'un alliage Fe- 18 % Cr classique et d'un alliage Fe- 18 % Cr ODS [19].

Les premières nuances d'ODS (DT et DY), fabriquées sous forme d'aiguilles dans les années 1980, avaient révélé un comportement fragile rédhibitoire à l'irradiation [10], [20]. Depuis les années 1990, des nuances industrielles ferritiques (MA956, MA957, International Nickel Company; PM2000, Schwarzkopf Plansee), puis ferritiques-martensitiques (CEA) [7], [21]–[25] ont été élaborées. Depuis 2007, le programme de recherche et développement comporte trois nuances : une nuance martensitique 9 % Cr, et deux nuances ferritiques 14 % et 18 % Cr, sur lesquelles est étudié l'ensemble du cycle complet de vie du matériau [22], [23].

En complément de l'optimisation de la microstructure des matériaux lors des processus de fabrication, il s'agit de garantir une bonne stabilité géométrique sous flux, ainsi que de bonnes propriétés mécaniques. Cela passe par l'identification des phénomènes se produisant sous sollicitations (mécaniques, température, irradiation neutronique intense) afin de les modéliser pour mieux maîtriser et optimiser le cycle. En effet, les dommages d'irradiation produisent une fragilisation spécifique et une déformation macroscopique par gonflement et fluage qui résultent des cascades de déplacements atomiques engendrées tout au long du parcours des neutrons rapides dans la matière par leurs chocs successifs avec les atomes qui constituent, ici, le matériau de gainage.

I.B. Rappels : cristaux, défauts

Au sens classique, un cristal parfait est un empilement tri-périodique selon les trois directions de l'espace, formant un réseau au nœud duquel sont positionnés les atomes selon un certain motif. De cet empilement découle les propriétés physico-chimiques. Dans un cristal réel, l'existence de défauts modifie la symétrie et la périodicité de l'empilement [26], [27].

De manière purement géométrique, on peut classer les imperfections d'un cristal selon quatre grandes catégories:

- les défauts ponctuels : lacunes, atomes et impuretés interstitielles ou substitutionnelles (figure 1.4). Ces derniers peuvent avoir un rayon atomique plus grand ou plus petit que celui des atomes du cristal et créer un désordre d'origine stérique. Les défauts ponctuels contribuent, par exemple, à la résistivité du cristal. Une lacune atomique est un défaut usuellement de faible énergie (énergie de formation ~ 1 eV) que l'on trouvera en concentration croissante avec l'augmentation de la température (environ 10^{-4} lacunes par atome à la température de fusion). Elle est à l'origine du processus de déplacement atomique à l'état solide (diffusion), de la conduction ionique, ... et, facilite la mobilité des dislocations lors de déformations en température. Un atome interstitiel est un défaut de plus grande énergie (énergie de formation d'environ 2 à 4 eV) sauf s'il est de plus petite taille que les autres atomes. Ainsi, il ne peut être créé que par irradiation et/ou implantation, par fusion, diffusion,...

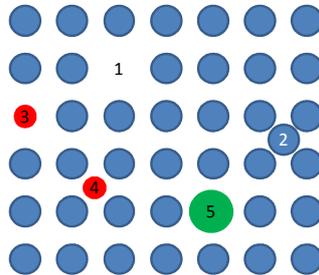
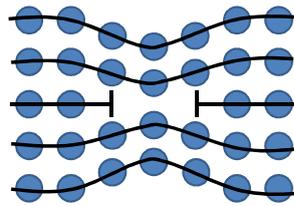
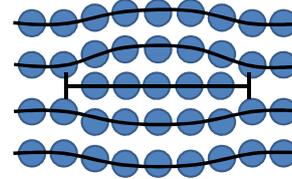


Figure 1.4 : Défauts ponctuels dans un cristal : lacune (1) ; auto-interstitiel (2) ; interstitiel étranger (3) ; substitutionnel étranger (4), (5).

- Les défauts linéaires : dislocations, vis notamment. C'est une ligne le long de laquelle l'ordre cristallin est perturbé. Il s'agit d'une ligne d'imperfection qui délimite dans le cristal une région qui a glissé relativement à une autre non déformée. Le nombre de ces défauts est en général important : inférieur à 10^3 mm^{-2} dans un métal uniformément solidifié, de 10^9 à 10^{10} mm^{-2} dans des métaux fortement déformés. A basse température, sous l'effet d'une contrainte, leur mouvement se fait par glissement dans le plan qui contient la ligne de dislocation. A plus haute température, des processus de diffusion permettent d'activer la montée des dislocations entraînant une déformation à vitesse constante.
- Les défauts planaires : ces derniers induisent une perturbation de la séquence d'empilement périodique de la structure cristalline se traduisant par l'insertion d'un plan atomique (dislocation coin), d'une paroi d'antiphase, d'un plan de macles ou d'une faute d'empilement. Ce sont, par exemple, les boucles de dislocations qui vont, dans un plan d'habitat cristallin, prendre la forme de disque de lacunes ou d'interstitiels comme l'illustre la figure 1.5.



Disque de lacunes



Disque d'interstitiels

Figure 1.5 : les défauts planaires présents dans un plan d'habitat cristallin.

- Les défauts tridimensionnels : cavités formées par accumulation de défauts lacunaires à trois dimensions ou, des clusters comme les zones de Guinier-Preston.

Il est extrêmement rare d'utiliser des métaux purs industriellement car ils sont souvent trop facilement déformables. On recherche alors à renforcer leurs caractéristiques mécaniques par la mise en œuvre de traitements thermomécaniques particuliers, généralement avec l'ajout d'éléments d'alliages, parfois en faibles quantités.

Pour de faibles teneurs en éléments d'alliages (sous la limite de solubilité), il peut se former une solution solide. Les atomes étrangers peuvent alors se substituer à certains des atomes hôtes ; on parle alors de solution solide de substitution ; ou, s'ils sont de plus petite taille, s'insérer dans le cristal en le distordant localement ; on parle alors de solution solide d'insertion.

Ainsi, pour augmenter la résistance mécanique des métaux, on développe dans le métal des obstacles au mouvement des dislocations. Ces obstacles peuvent être de différentes natures :

- Un atome en solution : une dislocation au voisinage d'un atome de nature différente de celle formant le cristal initial entre en interaction avec lui, par effet stérique notamment.
- Les joints de grains : la discontinuité cristallographique, et parfois chimique, liée au joint de grain rend difficile le passage des dislocations qui ont alors tendance à s'empiler. Par ailleurs, la limite d'élasticité du matériau augmente de manière inversement proportionnelle à la taille des grains (loi de Hall-Petch).
- Les phases secondaires précipitées : qui constituent un obstacle au mouvement des dislocations qui les franchiront soit par contournement, soit par cisaillement (mécanisme d'Orowan). On observe alors, en première approximation, une augmentation de la limite d'élasticité inversement proportionnelle à la distance moyenne entre deux précipités.
- Les dislocations : qui sont elles-mêmes des obstacles à leur mouvement. Une dislocation constitue en effet un point d'ancrage dans les plans atomiques qu'elle coupe pour les autres dislocations. Pour une forte déformation, la densité de dislocations augmente et l'alliage devient plus résistant. C'est ce que l'on appelle l'écrouissage.

I.C. Généralités sur les matériaux ODS

Le renforcement de matériaux par dispersion de précipités est rencontré fréquemment dans la métallurgie : carbures et intermétalliques dans les aciers, phase γ' ou γ'' dans les alliages base nickel, θ , θ' , θ'' dans les alliages d'aluminium. Cela permet d'ancrer les dislocations et d'augmenter la résistance mécanique. Toutefois, ces propriétés ne sont pas systématiquement conservées à haute température car ces phases secondaires ne sont pas toujours stables en température (dissolution des carbures par exemple, ...). Ainsi, des matériaux renforcés par des dispersions d'éléments réfractaires, stables et difficilement cisillables à haute température, comme des oxydes, ou des nitrures ont été développés [7], [19], [21]–[24], [28], [29]. Plus la distance entre les obstacles est réduite, et plus le renforcement est efficace [30]. Ceci conduit à tenter d'élaborer des matériaux contenant de nombreuses particules de taille la plus fine et la plus homogène possible.

I.C.1. Procédé d'élaboration

Pour que le renforcement par dispersion d'oxydes, ou de nitrures, soit efficace, il faut aboutir à une microstructure contrôlée où la dispersion des renforts soit homogène et de taille la plus fine possible. La fabrication d'un tel matériau n'est pas évidente et reste aujourd'hui un point délicat en termes d'industrialisation [28]–[31].

La métallurgie conventionnelle passant par une étape de coulée suivie d'une solidification, n'est pas adaptée à la fabrication d'ODS, car elle ne garantit pas l'obtention d'une taille fine et homogène des oxydes dans la matrice. La métallurgie des poudres est alors incontournable.

Les premières élaborations de matériaux ODS ont été réalisées au début des années 1970 par broyage à haute énergie, également aujourd'hui présenté sous la dénomination de mécano-synthèse. Des alliages à base nickel renforcés par une dispersion d'oxydes à base d'yttrium ont été synthétisés [32]. C'est le moyen le plus efficace actuellement connu pour obtenir des aciers ODS répondant aux critères de dispersion des nanoparticules, même si ce procédé est contraignant et coûteux dans sa mise en œuvre. Il s'agit d'appliquer de grandes déformations plastiques à une poudre par des chocs répétés avec des billes en mouvement dans un broyeur. Les grains de poudres sont déformés, fracturés et ressoudés sous les impacts. Un équilibre s'établit entre les phases de collage et de fracture, dépendant de la nature des matériaux broyés et des conditions de broyage. Les déformations appliquées dégradent la structure cristalline des grains de poudre et conduisent à l'accumulation de nombreux défauts : lacunes, interstitiels, dislocations, qui facilitent les phénomènes de diffusion. Ceci permet donc des échanges de matière continus entre les surfaces constamment renouvelées mises en contact. Après un temps de broyage suffisamment long, un état stationnaire est atteint, qui dépend des conditions de broyage : intensité, température et atmosphère. On obtient ainsi de nouveaux alliages à l'état solide homogène à une échelle nanométrique.

A l'échelle semi- et/ou industrielle, on utilise des broyeurs à boulets ou des attriteurs. Dans un broyeur à boulets, le mouvement des billes est assuré par la rotation de la cuve et il est possible d'ajuster la fréquence et l'intensité des chocs par la taille des billes, le diamètre, et la vitesse de rotation de la cuve. L'attriteur contient un plus grand nombre de billes entraînées par un arbre équipé de doigts. Ce procédé est plus énergétique et permet de réaliser des broyages de plus courte durée. Toutefois, il est associé à une contamination plus importante de la poudre par le matériau du broyeur. En effet, les chocs répétés dans le broyeur entraînent une dégradation progressive de l'outil. Selon le matériau envisagé, l'introduction d'éléments chimiques par contamination (notamment C, O,...) peut radicalement changer les propriétés du matériau finalement obtenu.

Pour réaliser un broyage d'acier ODS, on part d'un mélange de poudre pré-alliée atomisée d'acier ferritique/martensitique Fe-Cr-W-Ti à laquelle on ajoute une poudre nanométrique d'oxyde d'yttrium. Le mélange est broyé sous atmosphère inerte d'argon ou réductrice d'hydrogène, pour des durées allant jusqu'à la centaine d'heures. Il est aujourd'hui acquis que le broyage sous air peut conduire à une contamination du mélange de poudres, notamment en oxygène qui, lorsqu'il est en excès, est néfaste pour les propriétés mécaniques du matériau.

D'autre part, la majorité des aciers ODS contient du titane. En effet, il a été montré que l'ajout de titane permet de former une dispersion d'oxyde mixte Y-Ti-O plus fine et plus homogène, donc plus favorable pour les propriétés mécaniques, que dans le cas d'oxydes Y-O. Des éléments d'addition tels que le tungstène ou le molybdène sont également introduits dans la matrice. Ils jouent un rôle durcissant par solution solide de substitution dans la matrice.

A l'issue du broyage, les oxydes initiaux sont complètement dissous en solution solide dans la matrice acier, et ce malgré les très faibles limites de solubilité de ces éléments. Cette dissolution serait rendue possible par un couplage fort entre l'oxygène et les lacunes créées lors du broyage. Des oxydes mixtes Y-Ti-O nanométriques re-précipitent de manière homogène lors du traitement thermique précédant la consolidation et lors de l'étape de consolidation à chaud [28], [33]–[35]. Cependant, des travaux ont également mis en évidence la présence d'amas nanométriques Y-Ti-O dans une poudre après broyage qui indiquerait que la germination des précipités pourrait commencer dès l'étape de broyage [36], [37].

I.C.2. Consolidation par filage à chaud

Le filage (ou extrusion) est un procédé de transformation mécanique selon lequel un matériau mis sous pression est contraint de traverser une filière qui impose son diamètre au produit finalement obtenu et permet d'obtenir des taux de déformation extrêmement élevés. Pour le filage direct de poudre, la procédure classique consiste à remplir une gaine en acier doux de poudre d'acier ODS broyé, de dégazer la poudre, puis de chauffer dans un four la billette préparée jusqu'au maintien de la température souhaitée avant l'opération de filage. Il est

important de réaliser le filage avec un rapport de réduction de section ainsi qu'une température suffisante afin d'obtenir un produit densifié. A l'issue du filage, les matériaux sont communément soumis à des traitements thermiques d'homogénéisation (ou de détensionnement) : typiquement à 1050 °C pendant 1h, héritage des traitements thermiques appliqués aux aciers conventionnels, ou des traitements de trempe et de revenu des aciers martensitiques. Un dé-gainage est ensuite réalisé.

Si les produits semi-finis en géométrie barre sont largement étudiés, la géométrie finale du matériau de gainage du combustible est un tube dont les dimensions sont un diamètre externe de 10,73 mm et une épaisseur de 500 µm. Il est alors nécessaire de passer par des étapes d'ébauche de tube, notamment obtenues par un filage sur aiguille. Les ébauches de tube sont ensuite laminées sur un laminoir à pas de pèlerin, où les épaisseurs et diamètres intérieurs et extérieurs des tubes sont réduits simultanément. Ce laminage est conduit à froid et, afin d'éviter les fissures, le taux de déformation de chaque passe est limité et des traitements thermiques intermédiaires sont régulièrement réalisés. La figure 1.6 illustre un schéma typique de procédé industriel pour aboutir au produit fini.

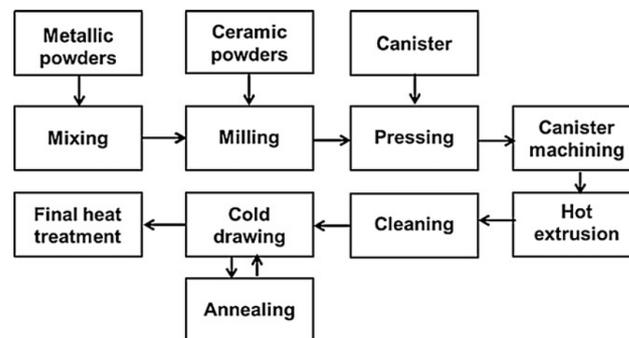


Figure 1.6 : Illustration d'un procédé industriel typique d'élaboration d'un acier ODS pour aboutir à un produit fini de type gainage de combustible [20].

I.C.3. Microstructure des aciers ODS et amélioration des propriétés mécaniques

Que ce soit dans l'état brut de filage ou après un recuit d'homogénéisation, bien que la microstructure des aciers ODS soit dépendante de la composition et des conditions d'élaboration, les microstructures rapportées dans la littérature sont sensiblement comparables : textures morphologique et cristallographique prononcées (texture de fibre <110> parallèle à la direction de filage), fine précipitation d'oxydes inter et intra-granulaire en forte densité (entre 10^{21} et 10^{24} m⁻³), forte densité de dislocations (entre 10^{14} et 10^{16} m⁻²), taille de grains submicroniques.

Deux types de nuances d'acier ODS sont étudiés : les nuances martensitiques dont le pourcentage massique en chrome est généralement autour de 9 %, et les nuances ferritiques dont la teneur massique en chrome varie entre 12 et 20 %. Les nuances dont la teneur en chrome est faible (inférieure à 12 % massique) présentent généralement au chauffage une transformation de phase entre le domaine ferritique α et le domaine austénitique γ (figure 1.7).

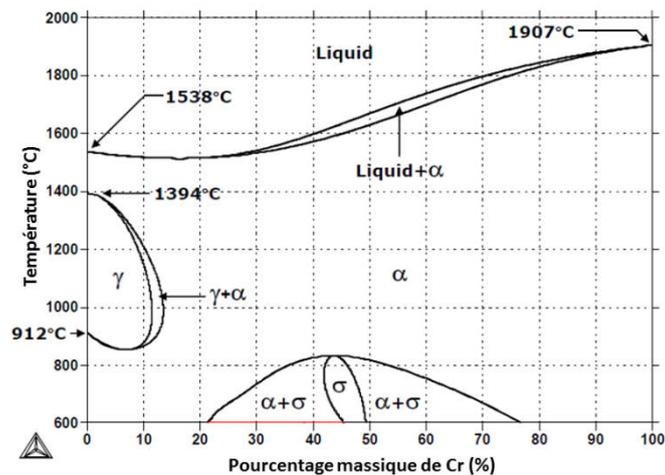


Figure 1.7 : diagramme de phase binaire Fe-Cr obtenu avec Calphad avec : α pour la ferrite (phase cubique centrée), γ pour l'austénite (phase cubique face centrée), σ pour la phase sigma (phase tétragonale de groupe d'espace $P4_2/mnm$).

Si ces aciers sont refroidis rapidement depuis le domaine austénitique, l'état métallurgique obtenu sera martensitique. Au contraire, s'ils sont refroidis lentement, l'état métallurgique obtenu sera ferritique. Pour simplifier, ces nuances sont appelées nuances martensitiques. Les alliages dont les pourcentages massiques en chrome restent supérieurs à 12 % et, inférieurs à ~20 %, ne présentent pas de transformation de phase et restent à l'état ferritique pour toute la gamme de température. Ces nuances à plus forte teneur en chrome sont appelées nuances ferritiques.

Les matériaux ferritiques filés présentent une microstructure très déformée avec des grains très fins (environ 400-500 nm) et allongés (quelques microns) dans la direction de filage (figure 9). Les nuances martensitiques ont une texture morphologique moins prononcée en raison du changement de phase à haute température. Les grains sont plutôt équiaxes avec un diamètre moyen de 500 nm à 1 μm . D'une manière générale, cette microstructure granulaire fine des matrices ferritique et martensitique est favorable aux propriétés mécaniques par effet Hall-Petch.

D'autre part, une précipitation intra- et inter-granulaire grossière est présente en faible densité et peut être de différentes natures chimiques : oxydes, carbures, nitrures... Ces précipités coexistent avec les précipités nanométriques Y-Ti-O d'intérêts, dont la distribution en taille est principalement comprise entre 1-2 nm, et s'étend jusqu'à environ 50 nm, dispersés de manière relativement homogène en forte densité (figure 1.8).

L'ajout de nano-particules a un impact sur les propriétés mécaniques du matériau, plus particulièrement sur son comportement plastique à chaud et son endommagement. Ainsi, sa résistance à la déformation lors du fluage à haute température est au moins équivalente à celle des aciers austénitiques optimisés AIM1 (également dénommés 15/15Ti) (figure 1.9a). La figure 1.9b illustre l'évolution de l'allongement total à rupture pour deux nuances ferritique et martensitique, avec et sans renfort nanométrique.

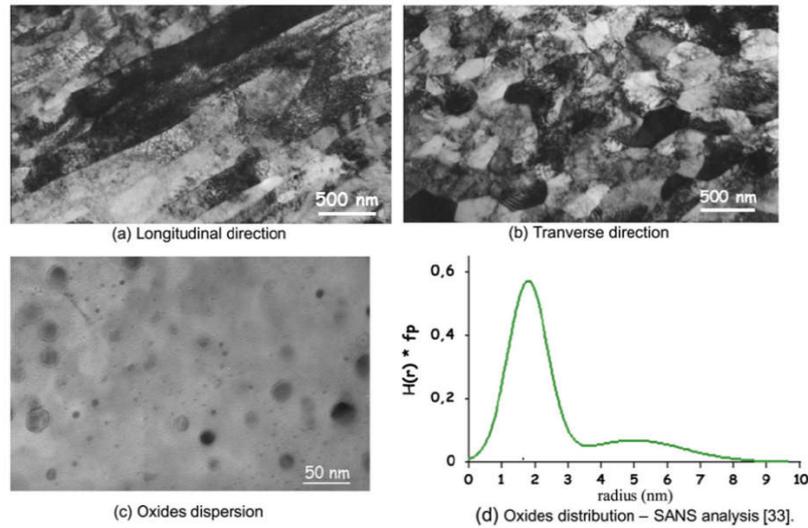


Figure 1.8 : Micrographie MET en champ clair (direction axiale (a) et transverse) d'un acier ODS ferritique consolidé par filage à chaud vue dans la direction axiale de filage (a), dans la direction transverse (b), illustration de précipitation des nano-oxydes (c) et de leur distribution en taille obtenue par DNPA (d) [22].

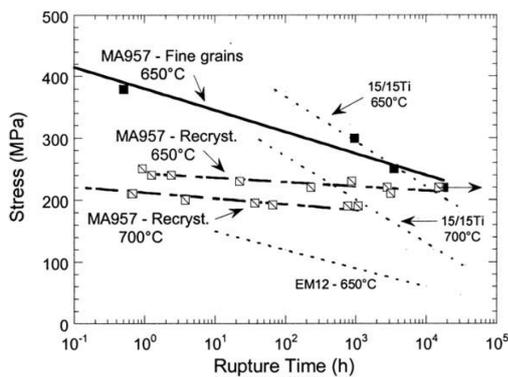


Figure 1.9.a : Apport de la dispersion d'oxydes nanométriques (MA957) sur le comportement en fluage, vis-à-vis d'un acier ferritique conventionnel EM12, et de l'acier austénitique avancé 15/15Ti [38].

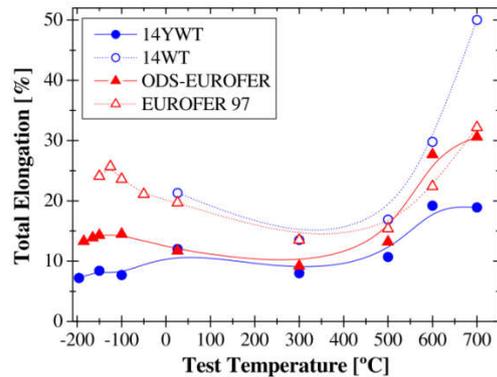


Figure 1.9.b : Influence de la dispersion d'oxydes nanométriques sur l'allongement total de nuances Fe-9 % Cr (Eurofer 97) et Fe-14 % Cr (14WT). Les symboles pleins correspondent aux deux nuances renforcées [39].

Le durcissement par les précipités dépend fortement des caractéristiques de la dispersion d'oxydes. Le comportement en fluage est ainsi nettement amélioré lorsque la population de renforts, pour une fraction volumique identique, est de plus petite taille (figure 1.10) [40].

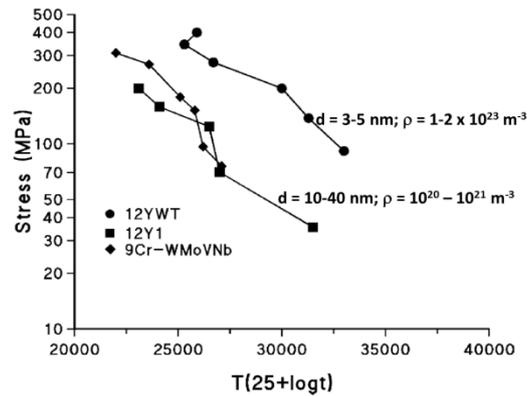


Figure 1.10 : Illustration de la résistance à la déformation en fluage pour deux acier ODS (12YWT et 12Y1) dont les distributions en taille et en densité des nano-précipités diffèrent, comparés à un acier martensitique de faible activation neutronique (représentation en fonction des paramètres de Larson-Miller) [40].

En effet, le déplacement des dislocations, responsable de la plasticité, s'effectue sous l'effet des contraintes auxquelles elles sont soumises : contraintes appliquées au cristal, ou d'interactions avec les autres défauts ponctuels ou linéaires. La vitesse du déplacement dépend des barrières d'énergie qui s'opposent au mouvement et qui sont franchies avec l'aide de la température et de la contrainte. On peut évaluer leurs contributions au durcissement en fonction de la taille des particules et de l'inverse de la distance inter-particules (donc de leurs densités). Les effets sont différents dans le cas de petits précipité cohérents, en épitaxie dans la matrice, entourés d'un champ de contraintes, qui peuvent être cisailés si le vecteur de Burgers appartient au réseau cristallographique de la matrice et du précipité, par comparaison avec les précipités incohérents ou semi-incohérents plus gros où le cisaillement n'est plus possible. L'obstacle est alors contourné selon le mécanisme dit d'Orowan. Les dislocations se courbent entre les différents obstacles, et alors que la contrainte s'élève, la courbure s'accroît jusqu'à ce qu'elle atteigne un point critique et que ses extrémités entrent en contact. La dislocation est alors libérée et laisse une trace de son passage autour de la particule par l'existence d'une boucle de dislocation. Ainsi, pour une fraction volumique donnée, le paramètre principal est la taille de particule avec une densité volumique qui augmente pour une distribution en taille la plus fine. C'est pourquoi les aciers ODS de dernière génération sont élaborés en visant l'obtention d'une distribution de nano-précipités à la fois la plus fine et la plus homogène possible.

Cependant, cette forte résistance mécanique s'accompagne d'une perte de ductilité qui peut poser souci lors de l'utilisation en réacteur, mais également lors de la mise en forme du matériau [21], [41]–[43]. Ainsi, des optimisations sont en cours pour garantir le bon comportement en fluage tout en gardant une ductilité acceptable. En effet, si le choix d'une matrice acier ferritique/martensitique de structure cubique centrée garantit un faible gonflement sous irradiation aux neutrons, ce choix s'accompagne d'un problème de transition de comportement ductile/fragile.

Pour une utilisation en réacteur, il est également nécessaire de s'assurer que les nano-renforts soient stables sous irradiation puisqu'ils confèrent au matériau ses excellentes propriétés mécaniques, notamment en fluage. En effet, les chocs balistiques peuvent conduire à une dissolution totale ou partielle des nano-renforts d'oxydes avec une remise en solution des éléments métalliques et de l'oxygène en position interstitielle dans la matrice, accompagnées d'une modification de l'interface avec la matrice acier qui peut permettre aux dislocations de contourner plus facilement les obstacles, rendant leur piégeage moins efficace avec une modification de la contrainte seuil. Effectivement, si la densité et/ou la distribution en taille des précipités d'oxydes a évolué sous irradiation alors, la contrainte-seuil sera modifiée et le comportement en fluage sera dégradé.

Il en sera probablement de même pour le piégeage de l'hélium, qui est issu des réactions de transmutation des atomes fertiles introduits dans le combustible nucléaire, au sein des oxydes. L'hélium est ainsi fortement piégé par les oxydes dispersés dans la matrice acier et il est expérimentalement établi que de fines bulles d'hélium se forment à l'interface oxyde/matrice [14], [15].

I.D. La nature des précipités nanométriques participant au renfort des aciers ODS

L'oxyde d'yttrium Y_2O_3 , dans sa structure cristallographique bixbyite cubique centrée (groupe d'espace $Ia\bar{3}$), a été historiquement le premier renfort utilisé dans les ODS, notamment en raison de la très bonne stabilité structurale de cet oxyde sous irradiation. Il possède une enthalpie standard de formation basse, de l'ordre de $-1920 \text{ kJ.Mol}^{-1}$. C'est en partie pourquoi ces oxydes continuent à être utilisés dans les fabrications d'ODS de dernières générations. La littérature portant sur la composition et la structure cristallographique des nano précipités dans le cadre des aciers ODS est aujourd'hui large. Un des enjeux principaux est notamment de caractériser de manière fine les caractéristiques physiques de ces nano-précipités d'oxydes, à savoir : densité volumique, distribution en taille, fraction volumique, structure cristalline et composition chimique. Cependant, aucun consensus n'est clairement établi quant à leurs natures chimiques et cristallographiques, en partie en raison des différentes techniques de caractérisations utilisées : taille de sonde, représentativité, résolution,... Toutefois, elles indiquent que la nature des nano précipités, ainsi que leurs distributions en tailles, sont notamment dépendantes de la composition et des conditions d'élaboration du matériau consolidé.

I.D.1. Natures des oxydes Y-Ti-O rencontrés dans différentes nuances d'acier ODS - Analyse de la littérature.

Dans le contexte de ce manuscrit, nous nous concentrerons sur les nano-renforts de compositions chimiques Y-Ti-O, qui sont aujourd'hui les plus répandus pour les aciers ODS de seconde génération. Pour rappel, il est nécessaire de maîtriser la dispersion d'oxydes afin de

permettre la mise en forme thermomécanique du tube de gainage tout en garantissant la tenue mécanique de l'alliage principalement sa tenue en fluage en température et sous irradiation neutronique. Ukai [41] propose ainsi une étude systématique de la quantité d'ajout en Ti (ajouté sous la forme TiH_2) et Y_2O_3 dans un alliage d'acier ferritique à 12 % de Cr. Il conclut que le tube mis en forme à partir de la nuance Fe-12% Cr- 1,92% W-0,03 % Ni + 0,31 % Ti + 0,24 % Y_2O_3 (en % massique) présente le meilleur comportement en fluage en pression interne réalisé à 700 °C. Il attribue cet excellent comportement à l'importante réduction des particules d'oxydes accompagnée de la diminution de la distance moyenne inter-précipités. La phase principalement mise en évidence dans cette nuance, par diffraction électronique et analyse chimique, est de type Y_2TiO_5 avec une stœchiométrie approchée du type $\text{Y}_2\text{Ti}_{0,65}\text{O}_5$ ($\text{Y}_2\text{O}_3 + 0,65 \text{TiO}_2$) et une fraction volumique d'environ 0,52 % avec un diamètre moyen estimé de 4,5 nm, pour une distance moyenne entre précipité de 60 nm. Les autres nuances étudiées montrent des caractéristiques mécaniques dégradées, notamment reliées à une augmentation significative de la taille moyenne des oxydes (entre 9,0 et 10,5 nm) et de la distance moyenne entre les précipités 116 - 216 nm. La fraction volumique est alors comprise entre 0,22 et 0,60 %, avec une nano-précipitation de la forme $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Y}_2\text{O}_3 + 2\text{TiO}_2$).

A partir de cette étude systématique, nous pouvons également observer un effet de la taille des particules d'oxydes sur leurs stœchiométries. Sakasegawa [44] a mis en évidence un effet similaire à partir d'analyses chimiques (analyses EDS) et cristallographiques (DRX) réalisées sur des répliques extractives des plus petits oxydes de la nuance industrielle MA957. Il montre une dépendance du rapport Y/Ti avec la diminution de la taille des précipités. Les précipités dont la taille moyenne est comprise entre 2 et 15 nm voient leur rapport Y/Ti prendre des valeurs très inférieures à 1 (figure 1.11).

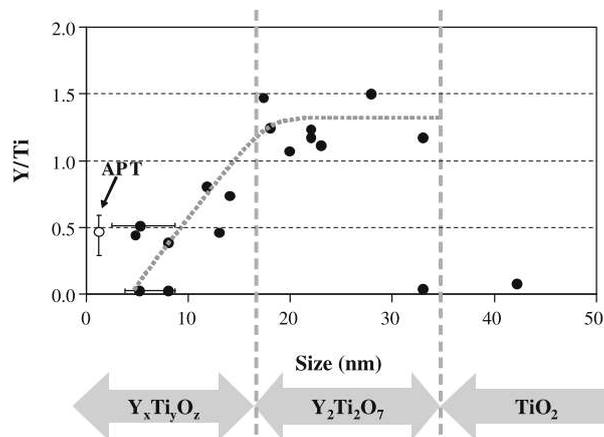


Figure 1.11 : Evolution du rapport Y/Ti en fonction de la taille des précipités obtenus par des analyses MET-EDS et DRX sur des répliques extractives [44].

Le rapport de stœchiométrie $\text{Y/Ti} = 1$ est vérifié pour la population de précipités comprise entre 15 et 35 nm (rapport Y/Ti compris entre 1 et 1,5). Pour les tailles de précipités supérieures à 35 nm, des oxydes de type TiO_2 (anatase) enrichis en Y sont observés. Ces oxydes mixtes sont probablement liés à un phénomène d'agrégation lors du co-broyage mécanique qui coexiste à l'issue de la consolidation du matériau. Ce constat est notamment confirmé par des analyses en Sonde Atomique Tomographique (SAT) [45], [46] qui est la seule technique

permettant une analyse quantitative de la composition chimique des plus petits oxydes (taille inférieure à 5 nm). Dans tous les cas, les analyses mettent en évidence un rapport Y/Ti inférieur à 1, donc des nano-renforts de petites tailles enrichis en Ti et non-stœchiométriques, sans correspondance à aucun des oxydes d'équilibre Y-Ti-O connus : $Y_2Ti_2O_7$, Y_2TiO_5 , $YTiO_3$, YTi_2O_6 , $(Y,Ti)O_2$. Ces plus petits clusters d'atomes sont alors analysés comme des domaines de transition de phases cohérents avec la matrice Fe-Cr cubique centrée, assimilables à des domaines de Guinier-Preston. Les rapports de concentration déterminés par SAT sont compris entre 0,1 et 0,6 pour Y/Ti ($\ll 1$, soit un appauvrissement significatif en Y), et très inférieurs à 1 pour O/(Ti+Y). D'autre part, les reconstructions des clusters, très dépendantes des hypothèses utilisées, mettent en évidence de manière assez régulière, la présence de Fe et de Cr dans le cluster (parfois Al en fonction de la composition de l'alliage étudié), ainsi que des structures de type cœur-coquille avec des zones périphériques enrichies en Cr et Ti, ou encore V dans le cas de la nuance ODS Eurofer [47].

Jusqu'à récemment, en raison des limites de résolution de la MET et de la cohérence des plus petits précipités avec la maille cristalline de la matrice acier, magnétique, aucune donnée comparative à la SAT n'était disponible. Des études par imagerie MET haute résolution, HAADF et EELS (y compris en imagerie filtrée EFTEM), sont disponibles sur les principales nuances de dernières générations à l'étude : 14YWT, MA957, et nuance Fe-14 % Cr du CEA. Ainsi, concernant la nuance 14YWT, Brandes [48] met en évidence que les nano-précipités dont les dimensions sont comprises entre environ 2 et 4 nm sont des clusters enrichis en O, Ti, Cr et Y, avec un appauvrissement en Fe vis-à-vis de la matrice cubique centrée Fe-Cr. Les analyses chimiques de ces clusters réalisées par SAT ne mettent pas en évidence de rapport Y/Ti, ni de teneur en Y, compatibles avec les structures Y-Ti-O jusqu'à présent prises comme références. Enfin, des images haute-résolution acquises en série focale et des clichés de nano-diffraction électronique ne révèlent pas de structure cristallographique ordonnée. Brandes [48] argumente ainsi sur le fait que ces clusters comportent certainement une quantité importante de lacunes, qui aurait eu pour conséquence de diminuer le contraste en masse des colonnes d'atomes par la stabilisation de paires oxygène-lacunes, elles-mêmes stabilisées en présence de Ti. L'existence d'une quantité importante de lacunes dans les nano-précipités a par ailleurs été confirmée sur différentes nuances par des mesures d'annihilation de positrons [49], [50]. Dans ce même matériau, Hirata [51], [52] propose une structure de type TiO avec une maille primitive de NaCl. Le complément d'analyse réalisé en SAT permet de proposer une composition chimique de type $(Ti_{43,9}Y_{6,9}Fe_{3,4}Cr_{1,1})O_{44,7}$ avec environ 10% de lacunes sur les sites Ti et O du cluster. Une structure de type Ti(Y, Fe, Cr)-O est finalement retenue, en accord avec les images HAADF et les comparaisons réalisées entre les analyses des clichés de diffraction expérimentaux et simulés. La structure cristallographique TiO basée sur une maille primitive NaCl présente notamment la capacité de pouvoir accommoder un très grand nombre d'atomes en position interstitielle dans un domaine de composition massique Ti-40 % O et Ti-55 % O, y compris des lacunes. Le cœur du cluster serait principalement occupé par les lacunes stabilisant les atomes de Fe, Cr et Y et, en périphérie, une coquille de TiO en cohérence avec la matrice. Ces observations réalisées pour un rapport Y/Ti compris entre 0,1 et 0,6 sont en accord avec les évolutions de phase suggérées par Shepelev [53] pour une stœchiométrie d'oxyde du type Y_2TiO_5 . La distribution de nano-précipités de plus grande taille a été identifiée avec une composition chimique du type $Y_2Ti_2O_7$ [54].

Pour la nuance MA957, Wu [55] et Ribis [11], [12] rapportent que les plus petits oxydes présentent la structure $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore (Figure 1.12), tout comme les précipités de taille plus importante caractérisés par ailleurs en MET et DRX.

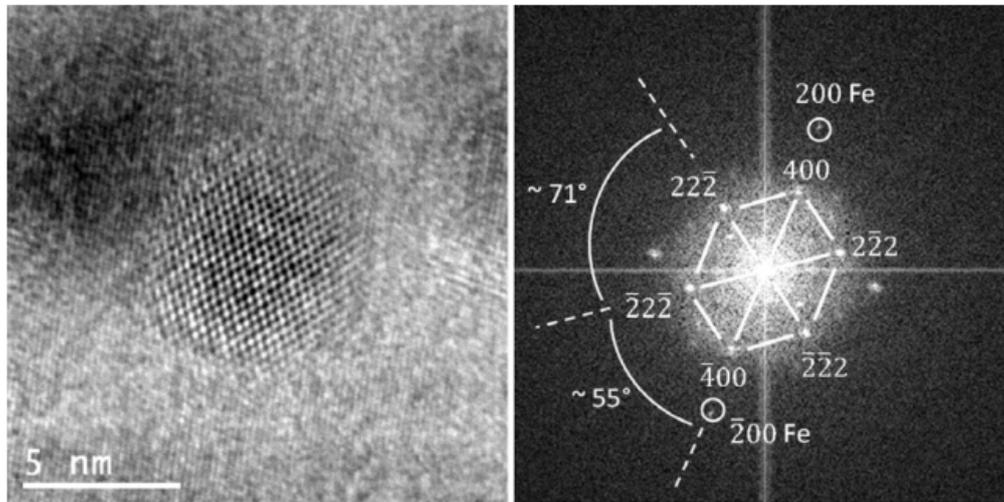


Figure 1.12 : imagerie MET Haute Résolution d'une particule cubique observée dans la nuance MA957 (a), dont la transformée de Fourier est indexée sur la structure cristalline $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore selon son axe de zone $[110]$ [56].

Wu [55] souligne que les écarts constatés avec les analyses SAT sont probablement dus aux artefacts intrinsèques de la technique avec la création de champ d'évaporation plus rapide des atomes au sein des oxydes et à l'interface oxyde/matrice. Ces observations, en accord avec d'autres caractérisations d'aciers ODS ferritiques et martensitiques, sont néanmoins différentes des conclusions de Brandes [48] et Hirata [51], [52]. Les écarts peuvent certainement s'expliquer par la consolidation des matériaux qui ont été dans leurs cas réalisée à plus basse température (environ 850 °C).

Concernant les nuances ferritiques Fe-14 % Cr notamment développées au CEA, Ribis [56] montre que, quelle que soit la taille des précipités, leur structure cristallographique est de type $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore. Cette observation est également confirmée par des analyses réalisés en DNPA [57], [58] selon les quantités d'ajouts en Y et Ti dans la matrice acier. Sur une nuance très similaire, Badjeck [59] rapporte des analyses EELS et HAADF à très haute résolution. Il met en évidence une précipitation nanométrique dont la distribution de tailles est comprise entre 1 et 20 nm, avec une structure $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore pour les plus petits précipités de taille inférieure à 5 nm, et une structure $Y_2Ti_2O_{7.8}$ non-stœchiométrique pour les précipités de taille plus importante. A cœur, les précipités de plus grande taille sont de structure et de composition $Y_2Ti_2O_7$ et deviennent non stœchiométriques pour accommoder l'interface avec la matrice acier (Figure 1.13). Ces plus gros précipités sont observés avec une structure cœur/coquille (Y-Ti-O)-Cr qui s'accompagne, à l'interface avec la matrice, d'une réduction de Ti ($Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$, parfois $< 3+$ et éventuellement métallique dans certains cas) mise en évidence par l'analyse statistique fine des mesures de seuil ELNES (figure 1.14).

La nuance CEA enrichie à 0,3 % massique d'yttrium présente également une structure cristallographique de type Y_2TiO_5 . Une observation similaire par SAX sur l'ODS J12YWT est rapportée par Liu [60]. En mettant également en œuvre les techniques SAX, He [61] limite pour sa part son interprétation à la coexistence de structures d'oxydes complexes Y-Ti-O avec de plus gros

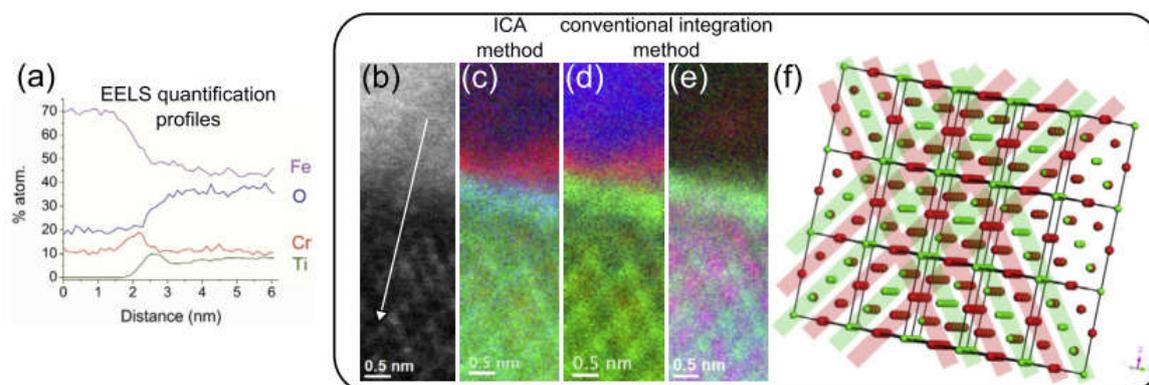


Figure 1.13 : Analyse quantitative des profils EELS réalisés au seuil du Ti, O, Cr et Fe à l'interface oxyde/matrice (a), illustrée par l'image HAADF correspondante d'une particule imagée selon son axe de zone [110]. (c), image composite de l'analyse en composantes indépendantes (ICA) des spectres ELNES (rouge = Cr, vert = Ti^{4+} et bleu = Ti^{3+}). (d) et (e) sont les images conventionnelles avant traitement ICA (rouge = Cr, vert = Ti, bleu = O et rouge = Y, vert = Ti bleu = O, respectivement pour d et e). (f) représentation de la maille pyrochlore orientée selon l'axe de zone [110] (rouge = Y, vert = Ti). Le sous réseau anionique n'est pas représenté [59].

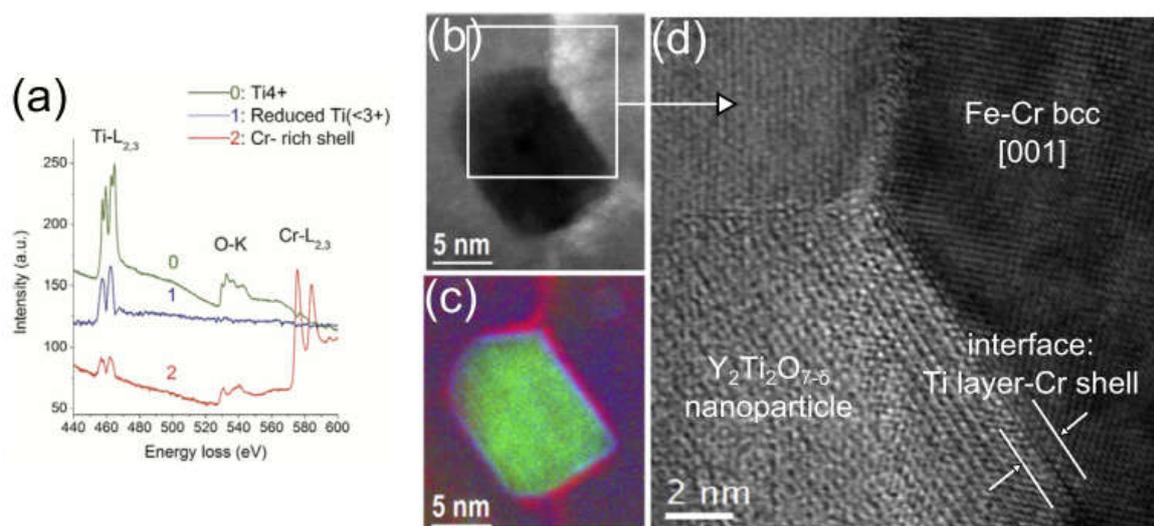


Figure 1.14 : (a) Analyse en composantes indépendantes (ICA) des spectres ELNES acquis à l'interface d'une particule d'oxyde avec la matrice, (b) et (c) image HAADF correspondante de la particule et image composite obtenues à l'issue de l'analyse ICA (rouge = Cr, vert = Ti^{4+} et bleu Ti^{3+}), (d) image haute résolution en champ clair de la particule [59].

oxydes de Y_2O_3 . La distribution radiale obtenue pour l'atome Y, après consolidation, met en évidence la présence de structures cristallines nanométriques avec des structures plus désordonnées (diminution de l'amplitude du signal et élargissement significatif des raies de la distribution radiale). Ohnuma [62] propose une analyse comparative des contrastes nucléaires mesurés par DNPA et DXPA sur les mêmes échantillons d'acier ODS martensitiques (Fe-9 % Cr), dans le cadre d'une étude de l'effet de la variabilité chimique en O, Ti et W. Il met ainsi en évidence que les précipités dont la distribution est la plus fine (rayon moyen inférieur à 5 nm) s'approchent de la composition chimique $Y_2Ti_2O_7$ ($\frac{\rho_{DXPA}}{\rho_{DNPA}}$ est compris entre 35 et 45

pour une valeur théorique de 40). Un ajustement du rapport des contrastes nucléaires en fonction d'une substitution de Fe-O, réalisé à volume de maille constant, permet de préciser une composition pour ces nano-précipités du type $Y_2Ti_2(O_{1-x}Fe_x)_7$, avec $X < 0,1$. La fraction volumique des nano-oxydes est comprise entre 0,5 et 0,8 %. Ces analyses mettent également en évidence une seconde distribution de précipités dont les tailles sont beaucoup plus étendues avec un rapport de contraste nucléaire de l'ordre de 20 ± 5 . Ce rapport de contraste sera relié à des précipités d'oxydes de titane, plus précisément de composition chimique Ti_2O_3 .

Enfin, lors de l'ajout d'yttrium sous la forme d' Y_2O_3 bixbyite, il a été mis en évidence que cette structure pouvait prendre une forme monoclinique par accumulation de défauts ordonnés dans la maille cubique, notamment lorsque la taille des particules diminue [35], [63]. Cette même transformation solide/solide est également mise en évidence sous irradiation aux ions lourds [64]. Une évolution isométrique similaire est mise en évidence pour TiO_2 , d'une maille cubique $Fm\bar{3}m$ vers une maille monoclinique dont le paramètre c est initialement égale au paramètre de maille de la phase cubique, puis distordue par l'accumulation de défauts ordonnés. De la même manière, la maille TiO_2 orthorhombique est une relaxation de la maille cubique avec la relation $a' = a_{cubique}\sqrt{2}$; $b' = 3a_{cubique}/\sqrt{2}$; $c' = a_{cubique}$ [65]. Pour cette dernière structure, un modèle de maille Brookite, de plus basse symétrie pour les oxydes de Ti usuels est utilisée. En effet, cette dernière structure de TiO_2 est capable d'accommoder de nombreux défauts ponctuels avec : l'évolution de la coordinence du Ti qui diminue de 6 à 5 et la formation de doublet Ti-Ti avec la distance caractéristique des « dumbbell » [66]. Enfin, une structure Ti_2O_3 de groupe d'espace rhomboédrique $R\bar{3}c$ est plus particulièrement privilégiée. Cette structure a en effet été mise en évidence lors d'analyse de dissolution sélective de nuance ODS Fe-14Cr, ainsi que par Auger [67] par imagerie HRTEM. Cette hypothèse se rapproche ainsi des observations de Monnet qui présente des clichés de diffraction électronique de symétrie hexagonale. L'existence possible d'oxydes de forme M_3O_4 ($M = Ti, Cr$) et Ti_2CrO_5 est également supposées [67]. Goddard [68] rapporte également l'indexation de phase $AlTiO_2$ dans une nuance d'acier ODS Fe-18Cr du CEA avec une maille de type rutile tétragonale ou cubique légèrement déformé suivant c.

La formation d'oxydes Y-Ti/Al-O dans les nuances d'acier ODS est abordée dans la littérature, notamment en fonction de la taille des précipités observés. Ainsi, Sakasegawa [69] propose la coexistence d'oxydes $Y_2Ti_2O_7$ avec des structures cubiques centrées (groupe d'espace $Ia\bar{3}d$, $a = 12 \text{ \AA}$) de type grenat $Y_2Al_5O_{12}$. Cette coexistence est finalement très rarement observée. Il en va de même pour les oxydes Y_2TiO_5 observés avec une structure hexagonale pour les plus petits oxydes inférieure à 4,5 nm, et de structure orthorhombique pour des tailles d'oxydes

comprises entre 4,5 et 10 nm, toutes les deux en cohérence avec la matrice ferritique [70]. Dans une nuance Fe-18Cr CEA, Cayron [71] met en évidence de gros oxydes mixtes $Y_2Ti_2O_7/Y_2TiO_5$ après un recuit d'une heure à 1300 °C. Il met en évidence des relations d'orientation entre les deux structures d'oxydes avec la détermination de mailles moyennes dites « pyrhex » de paramètres $a = b = 7,14 \text{ \AA}$; $c = 18,2 \text{ \AA}$, et « pyrortho » de paramètres $a = 7,14 \text{ \AA}$; $b = 12,4 \text{ \AA}$; $c = 18,2 \text{ \AA}$. C'est cette dernière structure qui est finalement privilégiée. Enfin, Dou [72] met en évidence la coexistence d'une précipitation très fine ($< 5 \text{ nm}$) de type M_7O_{12} , plus particulièrement la structure δ trigonale $A_4B_3O_{12}$ de groupe d'espace $R\bar{3}c$: avec $a = b = 9,723 \text{ \AA}$; $c = 9,09 \text{ \AA}$ pour un matériau dont la matrice est enrichie en Zr ($Y_4Zr_3O_{12}$). Cette structure rhomboédrique lacunaire en oxygène est particulièrement stable sous irradiation en évoluant vers la structure fluorine lacunaire [73]. On remarquera notamment que le rapport M/O entre la sur-structure pyrochlore et la phase δ diffère de seulement 2 %. En d'autres termes, les domaines de coexistence des deux phases se superposent assez largement. Cette structure est supposée comme étant le germe de la phase Y_2TiO_5 orthorhombique observée après consolidation lorsque la pO_2 est élevée. De même, si la teneur initiale en Al est forte ($\sim 4 \%$ massique), des structures hexagonales $YAlO_3$ [74], et monocliniques $Y_4Al_2O_9$ [75] sont mises en évidence. Les structures pérovskites $YTiO_3$ semblent, quant à elles, favorisées lorsque le co-broyage est réalisé en milieu réducteur entraînant une réduction du Ti, les précipités sont alors semi-cohérents avec la matrice ferritique. Lorsque cette structure est désordonnée, elle perd en symétrie pour prendre des formes orthorhombique et monoclinique, facilement identifiables par MET [76]. Ainsi, la structure orthorhombique (groupe d'espace $Pbnm$; $a = 5,338 \text{ \AA}$; $b = 7,613 \text{ \AA}$; $c = 5,69 \text{ \AA}$) dérive de la structure cubique par une réorientation des octaèdres TiO_5 . Cependant, une indétermination de l'indexation entre les mailles cubiques et orthorhombique subsiste notamment si le cube est observée selon l'axe de zone $[322]$, identique à l'axe de zone $[271]$ de la maille orthorhombique. La forme monoclinique ($P21/c$: $a = 7,375 \text{ \AA}$; $b = 10,507 \text{ \AA}$; $c = 11,113 \text{ \AA}$) est généralement rencontrée pour les plus gros précipités incohérents avec la matrice avec une notion de structure de type cœur-coquille avec des liaisons Ti-O plus courtes [65], [77]. Enfin, la forme hexagonale est thermiquement la plus stable ($P63/mmc$: $a = b = 3,68 \text{ \AA}$; $c = 10,52 \text{ \AA}$).

Ces différentes études expérimentales montrent que les phases précipitées dépendent fortement des conditions d'élaboration dont : la pO_2 , la teneur en Ti, ..., pour obtenir une précipitation intra-granulaire avec une distribution fine à haute densité.

I.D.2. Apport des outils de simulation pour identifier les mécanismes de formation des oxydes nanoprecipités.

En support des analyses microstructurales aujourd'hui réalisées jusqu'à de très hautes résolutions [11], [48], [51], [52], [56], [59], [78], [79], [50], l'application des outils de simulation numérique pour étudier à l'échelle atomique les mécanismes d'agrégation des solutés Y, Ti et O est une alternative prometteuse. Des simulations *ab initio* par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité [80] mettent ainsi en évidence que, sous la forme de défauts ponctuels, les lacunes et

les solutés Y, Ti, et O présentent individuellement des énergies libres de formations très élevées conduisant à leurs faibles solubilités dans Fe. Toutefois, l'énergie de liaison de la paire O-lacune est très importante et ce, d'autant plus lorsque O se trouve en position interstitielle dans la maille de Fe. Les solutés Y et Ti présentent également une très forte affinité avec cette paire O-lacune ce qui aboutit à un phénomène d'agrégation des solutés pour former des clusters d'atomes dont l'énergie de liaison est très basse, parfois plus basse que les oxydes d'équilibre thermodynamique, le rendant ainsi très stable. Avec un atome en paire O-lacune proche des sites interstitiels octaédriques, la relaxation de la structure met en évidence que Ti a une affinité particulière pour les sites en $\frac{1}{2}[110]$, et Y pour les sites en $\frac{1}{2}[112]$. Les atomes de fer sont ainsi progressivement substitués par des atomes de titane du fait de l'attraction très importante de O sur Ti, ainsi que des lacunes. Un phénomène qui pourrait aboutir à la formation d'un oxyde massif TiO_2 , en l'absence d'Y. Fu [80] met également en évidence que l'interaction naturelle entre O et Y est fortement répulsive dans la maille de Fe. Phénomène contrebalancé par la présence des lacunes. Ainsi, ce qui différencie ici les oxydes d'équilibre stables des clusters nanométriques observés dans la matrice acier est le rôle majeur joué par les lacunes présentes en grande quantité. Les interactions O-lacunes et Y-, Ti-lacunes permettent de stabiliser des structures hors d'équilibre, éventuellement amorphes, avec des énergies de formation encore plus faibles, donc très stables. Ces données ont depuis été complétées par Barouh et Schuler [81] qui sont en accord notamment avec les mesures de concentrations de lacunes obtenues par annihilation de positons [79][50]. Une approche similaire est proposée par Jiang [82], à la différence qu'il ne prend pas en compte la présence de lacunes. Pour lui, ces dernières disparaissent plus rapidement sur les puits lors de la consolidation du matériau à haute température, pour privilégier l'effet de la sursaturation en O dans la matrice Fe. La sursaturation en oxygène favorise la formation de paires O-O qui interagissent par la suite avec Y et Ti pour former des paires M-O, et M-O-O (avec M = Y et Ti). Ces clusters sont notamment observés en SAT. Leurs formations sont contrôlées par les coefficients de diffusion de Ti et de Y, ainsi que les énergies d'interfaces entre les clusters et la matrice fer. Les minimisations d'énergie obtenues mettent en avant un large panel de clusters en cohérence avec la maille Fe-Cr et non-stœchiométriques, y compris des clusters très fortement enrichis en Ti. Enfin, ces simulations mettent en évidence des énergies de liaison plus fortes pour la paire Ti-Fe que la paire Y-Ti. Ceci indiquerait une tendance plus favorable à l'obtention de clusters d'oxydes dont l'interface avec la matrice serait assurée par Ti, ou une coquille d'oxyde de titane, au profit de Y, ou d'oxyde d'yttrium. La remarquable stabilité en température des clusters serait ainsi liée à la très faible solubilité de Y dans Fe à la sursaturation persistante en O et à la cohérence de l'interface avec la matrice acier. Murali [83] propose en quelque sorte une synthèse de ces deux approches avec une simulation du comportement de cluster Y-O-lacune-Ti (de la forme $Y_4O_4Lacune_2Ti_4$), sur la base des observations en SAT et en annihilation de positons. Ces clusters présentent une énergie de liaison très importante, de l'ordre de 12,5 eV/atome, qui les rend extrêmement stables. Le cluster peut ainsi être un site de nucléation privilégié pour faire croître un nano-précipité entouré d'une coquille de Ti. L'énergie d'interface ainsi réduite avec la matrice fer favorise la formation de petits clusters en très forte densité volumique. D'autre part, ces simulations mettent en évidence le caractère répulsif de l'interaction Cr-Y et Cr-Ti, avec pour conséquence un rejet du Cr en périphérie du cluster.

Barnard [84] propose une simulation des structures de clusters avec d’une part, la recherche du cluster le plus stable en restreignant les sites cristallographiques accessibles pour Y, Ti et O à ceux de la matrice Fe et, d’autre part, des clusters variant des structures d’oxydes d’équilibre Y-Ti-O relaxées dans la maille de fer cubique centrée. Cette dernière hypothèse de simulation propose les structures les plus stables, notamment à partir du modèle d’oxyde $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore, plutôt que la première approche qui aboutit à des clusters en cohérence avec la matrice fer. Ces résultats de simulation sont notamment cohérents avec les observations MET mettant en évidence l’observation d’oxydes $Y_2Ti_2O_7$ jusqu’à des tailles très petites (~ 1 nm), partiellement incohérents avec la matrice. D’autre part, ces calculs mettent en évidence l’effet de la pression partielle d’oxygène sur la nucléation et la stabilité des précipités, et pointent que la teneur initiale en oxygène dans le matériau est particulièrement élevée. Ainsi, la formation de la paire Y-O est notamment favorisée par pO_2 imposée par les oxydes Cr_2O_3 [85]. En présence de Cr, la formation des oxydes Ti-O n’est plus possible et l’ajout d’Y est nécessaire pour initier la formation des précipités (figure 1.15).

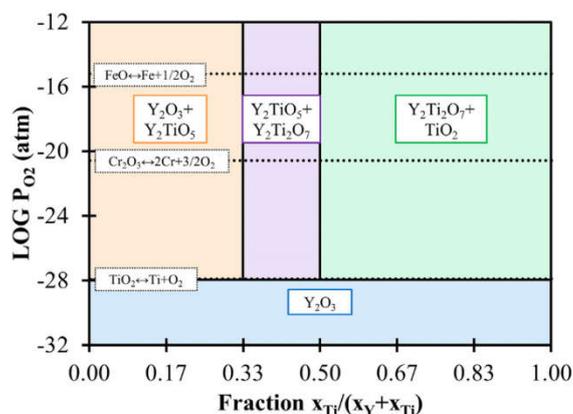


Figure 1.15 : Diagramme déterminé pour une matrice Fe-14Cr- x_Y - x_{Ti} avec $(x_Y+x_{Ti})= 1$ % atomique en fonction de la pression partielle d’oxygène pO_2 (atm), consolidé à une température de 1273 K [85].

Ainsi, au-dessus d’une pO_2 seuil de 10^{-28} atm, la formation d’oxydes de titane est initiée quelle que soit la méthode de broyage puis de consolidation, et cela jusqu’à 10^{-20} atm. Pour une pO_2 plus faible, seuls des oxydes d’ Y_2O_3 se forment. Au-delà des seuils de stabilité des oxydes de chrome et de fer, les oxydes majoritairement formés sont Y_2O_3 , TiO_2 , $Y_2Ti_2O_7$, Y_2TiO_5 , en fonction des teneurs en Y et Ti. Les nuances du CEA se situeraient dans la partie droite de ce diagramme avec majoritairement des nano-oxydes précipités TiO_2 et $Y_2Ti_2O_7$. Une simulation de la précipitation du MA957 recuit 3h à 1338 K en fonction de pO_2 est proposée (Figure 1.16).

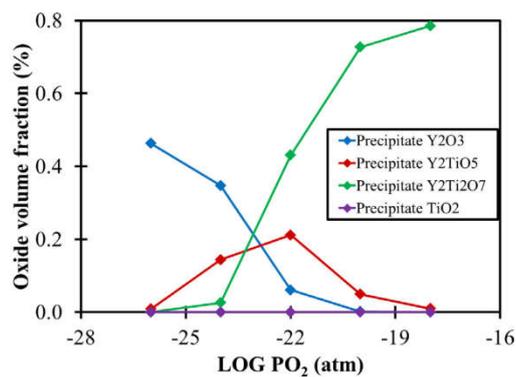


Figure 1.16 : Evolution de la fraction volumique des différentes nanoparticules précipitées dans le MA957 après un vieillissement thermique de 3h à 1338 K en fonction de la pO₂ dans le matériau [85].

On note l'absence d'oxydes TiO₂ dans cette modélisation cinétique, contrairement à une détermination réalisée à l'équilibre thermodynamique. Si des oxydes TiO₂ sont observés dans le matériau brut de consolidation à chaud, après vieillissement thermique à 1000 °C, l'excès de Ti en solution solide dans la matrice acier conduit à une précipitation préférentielle avec l'Y. On remarque alors que la totalité de l'Y ajouté est précipité. Cela confirme les observations de Wu [55] sur cette même nuance par deux méthodes de consolidation à chaud différentes :

- la nuance consolidée au Etats-Unis présente majoritairement des oxydes de la forme Y₂TiO₅ et YTiO₃ orthorhombique avec des zones de type Guinier-Preston de composition $\frac{2}{3} Y_2Ti_2O_7 + \frac{1}{3} Y_2TiO_5$;
- la nuance française présente des oxydes Y₂Ti₂O₇ pyrochlore, Y₂TiO₅ orthorhombique et Y₂O₃ cubique centré.

Ce modèle propose également une évaluation des évolutions des diamètres moyens des nano-précipités et des fractions volumiques respectives en fonction de la quantité d'ajout de Ti (Figure 1.17). On constate effectivement que, pour un rapport Y/Ti inférieure à 1, les précipités voient leur taille divisée d'un facteur deux et prennent une composition majoritaire de type Y₂Ti₂O₇.

Une méthodologie similaire conjuguant des calculs thermocinétiques et des observations expérimentales par DNPA, DN et DRX est proposée par Ratti [28] et Boulnat [86] respectivement sur les nuances d'acier ODS CEA Fe-18Cr et Fe-14Cr et les nuances Fe-14Cr consolidées à chaud par Spark Plasma Sintering et Hot Isostatique Pressing. Cette dernière approche propose de simuler la précipitation des renforts nanométriques par une simulation thermodynamique des étapes successives de nucléation, croissance et renforcement des oxydes lors des traitements thermiques typiques des procédés de consolidation appliqués aux ODS. Ces simulations sont réalisées avec l'hypothèse d'une précipitation exclusivement composée de Y₂O₃ cubique centré (i.e. structure bixbyite) et Y₂Ti₂O₇ dans la sur-structure pyrochlore. L'étape de nucléation est observée vers 600 °C dès les premiers instants de la montée en température du traitement thermique de consolidation. La densité et la taille moyenne de précipités obtenus entre 850 et 1100 °C est en bon accord avec la littérature.

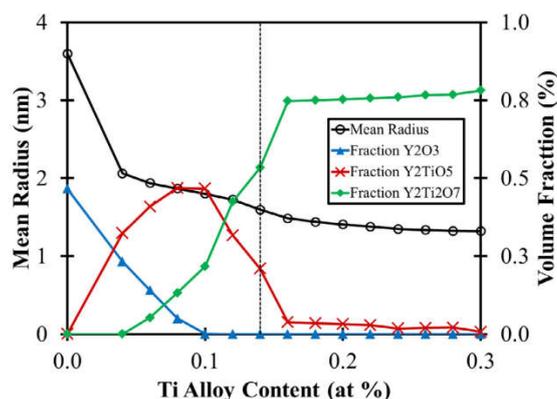


Figure 1.17 : Prédiction des évolutions des tailles moyennes des nano-précipités et de leurs compositions en fonction de la quantité d'ajout dans un matériau modèle Fe-14Cr-0,14Y-xTi recuit pendant 3h à 1338 K ; la ligne verticale pointillée indique le rapport Y/Ti = 1 [85].

Cependant, la densité volumique estimée est toujours supérieure aux mesures. Cet écart est certainement lié aux hypothèses de calculs thermodynamiques qui ne prennent en compte que deux types d'oxydes alors que les observations montrent que les compositions d'oxydes précipités sont plus complexes. D'autre part, des stœchiométries d'oxydes hors-équilibres thermodynamique et/ou avec un excès important de lacunes sont exclues. Une seconde série de calculs est proposée avec comme hypothèse de précipitations Y₂Ti₂O₇, Y₂TiO₅, Y₂O₃ et Ti₂O₃ [87]. Ces simulations mettent en évidence une précipitation de Ti₂O₃ de grande taille (jusqu'à 50 nm) qui intervient en premier lors de la montée en température (50 °C.min⁻¹) avec une densité volumique d'environ 5,0 x 10¹⁸ m⁻³. Les oxydes Y-Ti-O précipitent avec une densité volumique d'environ 2,5 x 10²³ m⁻³ et une taille moyenne de particule d'environ 1 nm. Enfin, les oxydes Y₂O₃ précipitent avec la plus petite taille moyenne (environ 0,7 nm) et avec une densité volumique équivalente de 1,0 x 10²³ m⁻³. Une nouvelle fois, les densités volumiques et tailles moyennes déterminées pour les plus petites particules précipitées sont en accord avec les mesures DNPA réalisées.

Alinger [88] propose une approche par modélisation Monte-carlo cinétique de la formation des nano-précipités à partir d'une maille rigide cubique centrée de Fe-Cr avec des atomes d'oxygène en positions interstitielles octaédriques. Les énergies de liaison des paires M-M, M-O et O-O sont déterminées par simulations *ab initio*. Les enthalpies libres de formation sont déterminées et minimisées avec des modèles thermodynamiques classiques. Les simulations réalisées en fonction du paramètre de maille effectif et de la température mettent en évidence que des clusters nanométriques Y-Ti-O se forment à partir du moment où la maille est 1,2 fois celle de la matrice Fe-Cr. Les clusters obtenus présentent alors un diamètre moyen compris entre 0,7 et 1,1 nm avec une forme de polyèdre facetté, relativement sphérique et de composition massique 15-26 % Y, 23-31 % Ti et 45-65 % O. La distribution de O dans le cluster est relativement homogène alors que des zones ségréguées en Ti et Y sont également observées (figure 1.18). Les structures obtenues pour des paramètres de maille compris entre 1,2 et 1,3 fois la maille de la matrice Fe-Cr et une fraction atomique d'O dans l'alliage initial jusqu'à 0,5 % sont en accord avec des observations MET [48].

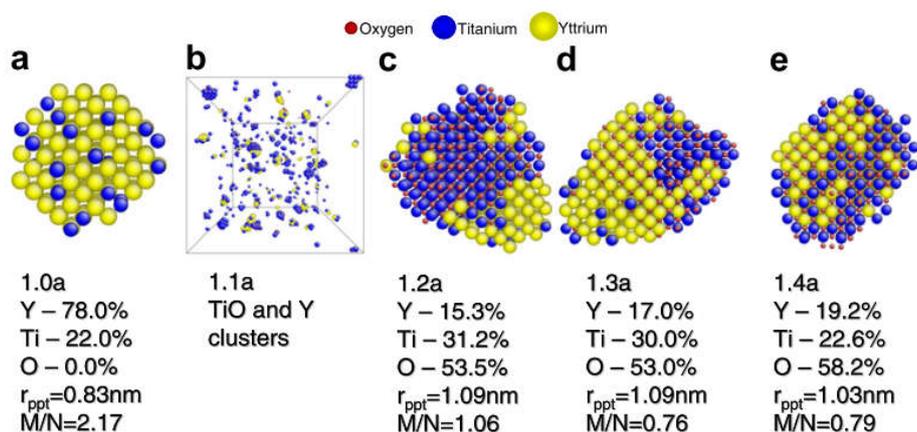


Figure 1.18 : Simulations Monte-Carlo des structures des nano-précipités en fonction de leur paramètre de maille en référence à la maille de la matrice (a), obtenues pour une composition de référence Fe-0,47 % at Ti-0,12 % at Y-0,19 %at O à 273 K. Avec, r_{ppt} le rayon estimé du précipité, M/N (ou A) le rapport de contraste nucléaire caractéristique pour une analyse en DNPA [88].

Ces différents travaux de simulation numérique mettent également en évidence l'importance de la pression partielle d'oxygène dans le matériau pour maîtriser la distribution en taille et la densité volumique des précipités nanométriques. Ils mettent en évidence que la formation des clusters est une synergie d'effets liés aux ajouts en Y et Ti, vis-à-vis de la teneur en O et de la concentration en lacunes dans la matrice Fe-Cr. Des précipités de structure cœur-coquille sont mises en évidence avec une coquille composée préférentiellement d'oxyde de titane et de chrome. Ces constats sont en parfait accord avec les observations expérimentales réalisées par ailleurs. D'autre part, la structure des interfaces oxydes / matrice est abordée au travers de ces calculs, sachant que c'est le paramètre déterminant pour les propriétés et le comportement des renforts sous irradiation des matériaux ODS. Si les travaux réalisés avec une approche *ab initio* favorisent une minimisation de l'énergie d'interface par une mise en cohérence avec la matrice, l'approche par Monte-carlo cinétique met en évidence la formation de nano-précipités avec une géométrie de polyèdres facettés, quasi sphérique, sans toutefois, prendre en compte la distribution des contraintes entre la matrice et le précipité. Barnard développe ce point, mais les simulations réalisées ne mettent pas en évidence de tendance claire entre un cluster d'oxyde cohérent avec la maille de fer, ou une structure d'oxyde à l'équilibre relaxée au sein d'une maille de fer. L'auteur souligne qu'au moment de ces simulations, une recherche exhaustive des relations d'orientation métal-oxyde permettant d'obtenir la minimisation de l'énergie inter-faciale n'a pas été réalisée.

Au-delà de la précipitation des oxydes Y-Ti-O qui se produit lors de la consolidation du mélange de poudre, les analyses SAX [60], [61] mettent en évidence l'existence de clusters Fe-Ti (Fe_2Ti , et Ti en solution solide) et Fe-Y ($Fe_{17}Y_2$), également observés par Rieken [89] en DRX et évoqués par Jiang [82] par simulation numérique.

I.D.3. Description des structures cristallographiques des oxydes Y-Ti-O d'intérêt pour les aciers ODS – Eléments de caractérisation en DRX et SAX.

La figure 1.19 [90], présente le diagramme de phases d'équilibre du système Y_2O_3 - TiO_2 dans un domaine de températures compris entre 800 et 1900 °C. Les deux oxydes complexes stables formés sont de stœchiométries Y_2TiO_5 et $Y_2Ti_2O_7$ [90], [91].

L'oxyde Y_2TiO_5 est stable dans sa forme α - Y_2TiO_5 orthorhombique jusqu'à une température de 1330 °C, sous sa forme β - Y_2TiO_5 hexagonale entre 1330 et 1520 °C, et dans sa structure cubique fluorine Y_2TiO_5 au-delà de 1520 °C. TiO_2 et Y_2O_3 ne sont pas solubles dans ces phases, contrairement à la sur-structure pyrochlore pour des températures inférieures à 1450 °C. Au-delà de 1450 °C, Y_2O_3 est soluble dans la sur-structure pyrochlore qui évolue graduellement vers la structure type fluorine. La phase type fluorine est stable pour la plus basse température de 1390 °C avec une fraction molaire de 43,7 % de TiO_2 en solution solide. L'eutectoïde entre $Y_2Ti_2O_7$ et TiO_2 intervient pour une fraction molaire d'environ 90 % de TiO_2 à 1580 °C.

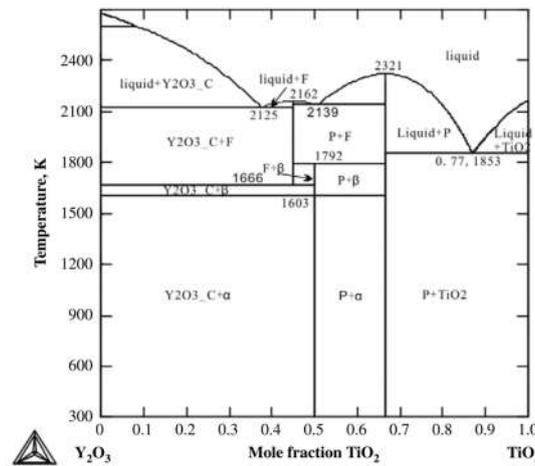


Figure 1.19 : Diagramme de phases Y_2O_3 - TiO_2 extrait de [90]. α = α - Y_2TiO_5 ; β = β - Y_2TiO_5 ; P = $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore ; F = Fluorine $Y_2Ti_2O_7$ ou Y_2TiO_5 ; $Y_2O_3_C$ = Y_2O_3 cubique centrée ; TiO_2 rutile.

Finalement, dans la base de données cristallographiques de Pearson [92], jusqu'à 6 phases Y-Ti-O peuvent être extraites. Hormis pour une phase, l'ensemble de ces phases présentent des rapports Y/Ti supérieures ou égales à 1. Le tableau 1.1 ci-dessous présente les différentes stœchiométries et structures cristallographiques identifiées.

Tableau 1.1 : Liste des structures cristallographiques pour les oxydes Y-Ti-O connues dans la base de données ICDD de diffraction [92].

Phase Y-Ti-O	Groupe	Paramètres de maille	Référence
--------------	--------	----------------------	-----------

	d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	ICDD
α -Y ₂ TiO ₅	Pnma	10,35	3,70	11,25	04-007-8941
β -Y ₂ TiO ₅	P6 ₃ /mmc	3,614	3,614	11,84	00-027-0981
Y ₂ Ti ₂ O ₇	Fd $\bar{3}m$	10,0896	10,0896	10,0896	01-072-0302
Y _{0,63} Ti _{0,37} O _{1,68}	Fm $\bar{3}m$	5,135	5,135	5,135	04-008-1806
YTiO _{2,085}	Fd $\bar{3}m$	10,181	10,181	10,181	04-013-8067
YTiO ₃	Pbnm	5,316	5,679	7,611	04-008-8382
YTi ₂ O ₆	Pmnb	7,412	10,81	5,126	00-047-1786

I.D.3.a. La sur-structure pyrochlore de l'oxyde Y₂Ti₂O₇.

Les pyrochlores sont une famille isostructurale d'oxydes de formule générale A₂B₂O₇ (plus précisément A₂B₂O₇O', O' étant une lacune) dont l'électronneutralité est obtenue par différentes combinaisons de valence des espèces cationiques A et B et le sous réseau anionique oxygène. La majorité des pyrochlores connus sont de type A₂B₂O₇ contenant des cations A³⁺ et B⁴⁺. Le cation A peut également être une espèce divalente et le cation B une espèce pentavalente. Enfin, plus rarement, le site A peut être occupé par une espèce monovalente qui, combinée avec un cation pentavalent sur le site B, donne forme à une structure dérivée de composition A₂B₂O₆ avec une lacune d'oxygène. La structure pyrochlore est isométrique de groupe d'espace Fd $\bar{3}m$ avec huit motifs par maille. C'est une structure parente de la structure idéale fluorine MO₂ (M = Y, Ti) de groupe d'espace Fm $\bar{3}m$, avec une mise en ordre des cations A et B et la présence d'une lacune dans le sous-réseau anionique oxygène. Les oxydes pyrochlores sont ainsi une sur-structure de la fluorine avec un paramètre de maille double et, selon l'axe c, l'empilement de couches contenant des rangées alternées de A³⁺ et B⁴⁺ orientées selon [110] et $\bar{1}\bar{1}0$ d'une couche à l'autre. Cela se traduit par des réflexions de Bragg supplémentaires en général plus faibles que celles de la structure fluorine.

L'oxyde Y₂Ti₂O₇, étudié dans le cadre de cette thèse, est un pyrochlore de type III-IV, avec le plus gros cation, Y³⁺ qui occupe la position de Wyckoff 16d en ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$) de coordinence 6+2 formant une bipyramide hexagonale AO₁₆O₂₂, et le cation Ti⁴⁺, de plus petite taille, qui occupe le site 16c (0, 0, 0) de coordinence 6 formant un anti-prisme trigonal BO₆ parfait (figure 1.20). Le sous réseau anionique oxygène est distribué sur trois sites différents :

- O1, qui occupe le site 8b ($\frac{3}{8}$, $\frac{3}{8}$, $\frac{3}{8}$), situé au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont formés par les cations A³⁺,
- O2, qui occupe le site 48f (x, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{8}$), qui possède quatre proches voisins : deux cations A³⁺ et deux cations B⁴⁺.
- O3, défini par le site 8a ($\frac{1}{8}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{8}$), vacant et entouré de quatre cations B⁴⁺.

Enfin, un site 32e ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$) est un site interstitiel naturel pour les cations A et B, tout comme les positions 96g (x, x, z) et 96h (0, y, \bar{y}) qui, pour des raisons d'encombrement stérique

entre les sites 16d et 8a, ne peuvent donner lieu qu'à une occupation partielle de multiplicité huit. Le Site 96g est proche du site 16d alors que les sites 96h et 32e sont à proximité du site 8a.

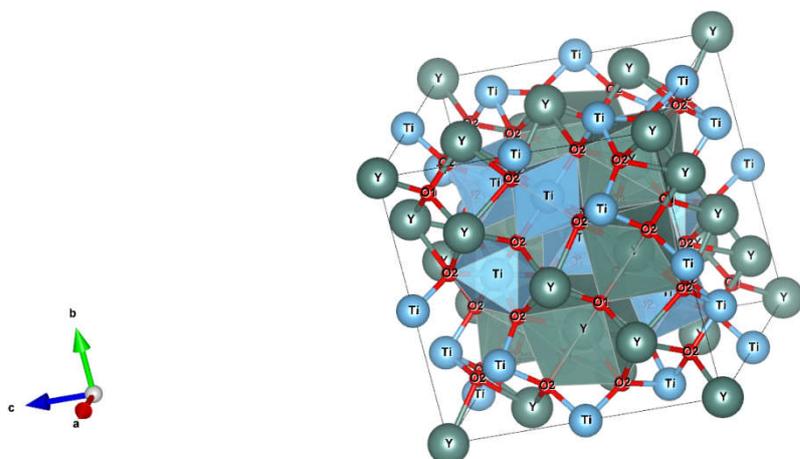


Figure 1.20 : Représentation de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$, ainsi que des polyèdres de coordination des atomes Y et Ti.

Le tableau 1.2 ci-dessous récapitule les coordinences et distances interatomiques d'une maille pyrochlore de paramètre $a = 10,07 \text{ \AA}$ et $x = 0,4207$.

Tableau 1.2 : Coordinences et distances interatomiques entre les différents atomes de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$.

Liaison	Coordinence	Distance (\AA)	Liaison	Coordinence	Distance (\AA)
Y - O2	2	2,1865	O1 - O2	1	3,0024
Y - O1	6	2,4929	O2 - Y	4	2,1865
Ti - O1	6	1,9501	O2 - O1	6	3,0024
O1 - Ti	2	1,9501	O2 - O1	12	3,6023
O1 - Y	2	2,4929	O2 - Ti	12	4,1867
O1 - O1	4	2,6135	O2 - O2	4	4,3729
O1 - O1	4	2,8949	/	/	/

Lorsque le site 8a est totalement vide, les sur-structures pyrochlores $A_2B_2O_7$ ne diffèrent des structures perovskites ABO_3 orthorhombiques (groupe d'espace $Pbnm$) que par l'enchaînement des octaèdres BO_6 . L'angle de liaison, fonction du paramètre de relaxation x du site 48f, varie de $109,28^\circ$ à 140° dans la sur-structure pyrochlore alors qu'il est égal à 180° , ou proche de cette valeur, dans les structures perovskites. La structure ilménite est également un polymorphe rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}H$) formé d'octaèdres distordus AO_6 , ordonnés pour former des polyèdres trigonaux positionnés en anti-prisme et BO_6 formant des feuillets dans le plan cristallographique (a, \bar{b}) avec un empilement alterné de couches A et B sur l'axe c .

Ainsi, la description complète de la maille pyrochlore nécessite de déterminer son paramètre de maille et la position x du site 48f occupé par l'oxygène qui définit l'écart à la

structure fluorine. Pour $x = 0,4207$, la structure pyrochlore est idéale, pour $x = 0,375$ (avec un taux d'occupation commun aux trois sites oxygène de 0,875), la structure est de type fluorine lacunaire. Lorsque le paramètre x du site O2 augmente, la géométrie de coordination du site A se distord pour tendre vers un cube régulier avec une coordinence 8. Le site B tend alors vers une géométrie octaédrique distordue jusqu'à ce que les oxygènes du site 48f soient en coordination avec deux cations B^{4+} et deux cations A^{3+} et que les oxygènes du site 8b soient en coordination avec quatre cations A^{3+} . Ainsi, la structure pyrochlore est une sur-structure de type $2 \times 2 \times 2$ de la maille cubique fluorine lacunaire en oxygène de composition M_4O_7 ($M = Y, Ti$) (plus précisément $(A, B)_4(O_{0,875}O'_{0,125})_8$, avec O' une lacune), avec des lacunes ordonnées dans le sous réseau oxygène. Elle se traduit par des réflexions de Bragg supplémentaires, en général d'intensité plus faible que les réflexions de la structure de base.

Le rapport des rayons ionique des cations A et B, R_A/R_B , est considéré comme étant la force motrice de l'organisation de la maille en sur-structure cubique pyrochlore [73]. Le domaine de stabilité de la sur-structure pyrochlore est ainsi compris entre $R_A/R_B = 1,46$ et 1,78. Pour un rapport inférieur à 1,46, c'est la structure fluorine lacunaire en oxygène qui est observée, alors que pour un rapport supérieur à 1,78, c'est la structure monoclinique de groupe d'espace $P2_1$ (figure 1.21).

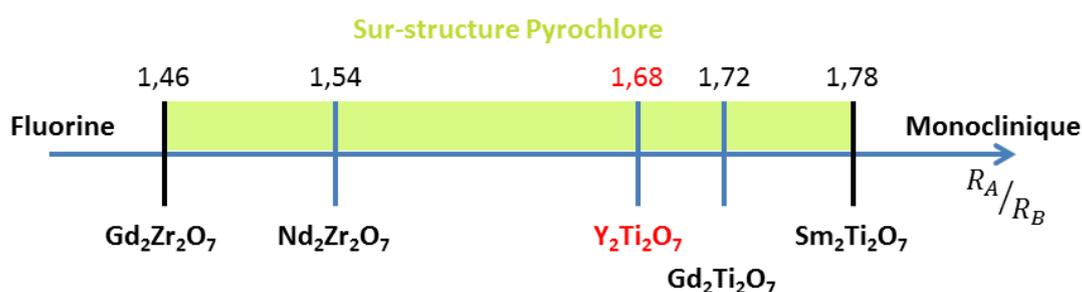


Figure 1.21 : Schéma d'évolution des structures cristallographiques des oxydes de type $A_2B_2O_7$ en fonction du rapport des rayons ioniques des cations R_A et R_B .

L'analyse des cartographies de distribution des densités électroniques déterminées en *ab-initio* met en évidence le caractère ionique des liaisons atomiques (Ti, Y)-O au sein de l'oxyde, avec des liaisons Ti-O plus covalentes que les liaisons Y-O [16]. Ainsi, la transition de la structure pyrochlore vers la structure fluorine lacunaire en oxygène (ou ordre \rightarrow désordre) est complexe à décrire puisqu'elle fait intervenir trois paramètres : un pour le sous-réseau cationique avec la substitution des espèces A^{3+} et B^{4+} , et deux pour le sous-réseau anionique (paramètre x du site 48f et taux d'occupation des trois sites oxygène). La mise en désordre par la création de défauts d'anti-sites du sous-réseau cationique semble indépendante de celle du sous-réseau anionique O1 et O2, ou du moins se produit avec des vitesses très différentes [93], [94].

Le caractère partiellement ordonné de la maille pyrochlore pose, en termes de caractérisation structurale, un problème particulier. Les taux d'occupation des différents sites cristallographiques ne sont pas connus *a priori*. Cependant, les deux sous réseaux cationique et anionique, à l'exception de O3, sont positionnés sur des sites spéciaux du groupe d'espace permettant ainsi une minimisation des paramètres corrélés (taux d'occupation, coordonnée

atomique, facteur de Debye-Waller) lorsque l'on souhaite ajuster le modèle structural. Concernant la diffraction, il est ainsi possible, à partir des règles de sélection et d'extinction des raies, de définir des domaines angulaires d'intérêts dans le diffractogramme qui sont ajustés séquentiellement, permettant ainsi une détermination systématique et indépendante des facteurs de structure liés d'une part, aux distorsions du sous réseau anionique et au taux d'occupation des trois sites oxygène, et d'autre part aux facteurs de structure liés aux défauts d'anti-site et aux distorsions du sous réseau cationique.

On peut distinguer deux familles de plans de diffraction d'intérêt (1.1) :

$$kl: \begin{cases} +k = 4n \\ k+l = 4n \\ +l = 4n \end{cases} \text{ et } \begin{cases} = 4n+2 \\ k = 4n+2 \\ l = 4n+2 \end{cases} \quad (1.1)$$

pour lesquels le facteur de structure [par exemple (222)] correspond à des contributions issues du sous réseau cationique A-B de la sur structure pyrochlore, mais n'apporte pas d'information sur la distribution des cations, la distorsion du site O1 ou la distribution des anions vers la lacune O3.

$$kl: \begin{cases} \neq 4n \\ k \neq 4n \\ l \neq 4n \end{cases} \text{ avec } +k+l = 4n \quad (1.2)$$

toujours associés à la sur-structure pyrochlore, ne correspondant qu'à des contributions du sous réseau anionique. Un ajustement de ces raies de diffraction (par exemple (422), (620), (664)), permet de mettre en évidence la distorsion du site O1 (détermination de la coordonnée x), le taux d'occupation des trois sites d'oxygène (O1, O2 et la lacune O3), et de leurs facteurs de Debye-Waller. Enfin, l'ajustement conjoint des intensités de ces deux familles de plans permet de finaliser la détermination des paramètres de la sur-structure pyrochlore. Les raies de diffraction de la maille fluorine, (400), (440), (844), (666), (880), qui sont les plus intenses, sont finalement ajoutées pour l'ajustement final du diagramme de diffraction. Toutefois, on gardera en mémoire qu'en DRX, l'intensité relative des raies de sur-structure est modulée par la différence des facteurs de diffusion des cations occupant les sites A et B. D'autre part, et contrairement à la Diffraction des Neutrons, la DRX est moins sensible aux atomes légers comme l'oxygène, l'intensité du diffractogramme est donc très dépendante des cations.

I.D.3.b. La structure orthorhombique Y_2TiO_5

A pression ambiante, la structure A_2TiO_5 présente trois polymorphes : orthorhombique, hexagonal et cubique. A température ambiante, c'est la phase orthorhombique de groupe d'espace $Pnma$ qui est stable pour un cation A^{3+} de rayon plus élevé que l'erbium (i.e. du lanthane à l'holmium et l'yttrium) [95], [96], [53] (figure 1.22).

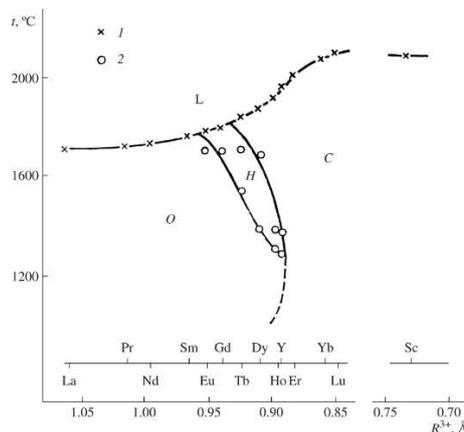


Figure 1.22 : Diagramme de phases des polymorphes A_2TiO_5 issu de [53] avec : O, orthorhombique ; C, cubique ; H, hexagonale ; L, liquide et 1 : fusion ; 2, transformation de phase polymorphique.

La structure Y_2TiO_5 orthorhombique, de groupe d'espace $Pnma$, est formée de quatre motifs par maille. Les cations Y^{3+} sont dans cette structure en coordinence 7 et Ti^{4+} en coordinence 5 [97]. Les coordonnées atomiques et facteurs d'agitations thermiques affinés, ainsi que les coordinences et distances interatomiques entre les atomes constitutifs de la maille, sont indiquées en tableaux 1.3 et 1.4, respectivement.

Les atomes de ce motif asymétrique sont positionnés sur un plan miroir situé en $y = \frac{1}{4}$ ou $\frac{3}{4}$. Les deux atomes d'Y sont en coordinence avec 7 atomes d'O dont le polyèdre peut être décrit par (figure 1.23) :

- Un cube dont un atome d'oxygène est retiré, avec une face relaxée pour les trois atomes restants ;
- Un prisme trigonal dans lequel l'atome est centré par rapport à la face carrée ;
- Un octaèdre irrégulier pour y incorporer un septième atome d'oxygène.

Tableau 1.3 : Coordonnées atomiques du motif de la maille Y_2TiO_5 orthorhombique ($a = 10,35(1)$ Å ; $b = 3,70(1)$ Å ; $c = 11,25(1)$ Å) [97].

Atome	x	y	z	B_{iso} (Å ²)
Y1	0,1156(3)	$\frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}$	0,2231(3)	0,51(6)
Y2	0,1366(3)	$\frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}$	0,5578(3)	0,43(6)
Ti	0,1745(8)	$\frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}$	0,8806(7)	0,72(12)
O1	0,4947(32)	$\frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}$	0,1024(29)	1,2(6)
O2	0,2229(31)	$\frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}$	0,0449(28)	0,9(6)
O3	0,2594(30)	$\frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}$	0,7340(27)	0,9(6)
O4	0,5085(28)	$\frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}$	0,6601(26)	0,8(5)
O5	0,2690(34)	$\frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}$	0,3833(30)	1,4(7)

Tableau 1.4 : Coordinences et distances interatomiques entre les différents atomes de la structure Y_2TiO_5 orthorhombique.

Liaison	Coordinnence	Distance (Å)	Liaison	Coordinnence	Distance (Å)
Y1 - O3	2	2,2608	Ti - O5	2	1,9405
Y2 - O1	1	2,3249	O4 - Y1	2	2,3611
Y2 - O1	2	2,3497	O4 - O3	1	2,7089
Y2 - O3	1	2,3547	O5 - Ti	2	1,9405
Y2 - O2	2	2,3576	O5 - Y2	1	2,3941
Ti - O4	1	1,7781	O5 - Y1	1	2,4019
Ti - O3	1	1,8687	O5 - Y3	2	2,5160
Ti - O2	1	1,9151	/	/	/

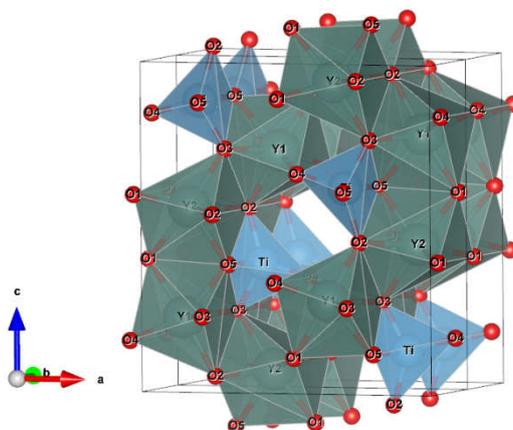


Figure 1.23 : représentation de la structure orthorhombique Y_2TiO_5 , ainsi que des polyèdres de coordinnence des atomes Y et Ti.

L'irrégularité de l'environnement de l'Y peut, en partie, être liée à la proximité du Ti en coordinnence 5 avec l'oxygène. Quatre de ses premiers voisins : O2, O3 et deux atomes O5 définissent une base carrée initialement en coordinnence avec les deux atomes d'Y pour former deux polyèdres partageant leurs arêtes. Le cinquième oxygène, O4, vient du second groupe de polyèdres pour former le sommet de la pyramide à base carrée. Ti est alors décalé d'environ 0,5 Å du centre de la pyramide vers O4 avec une distance Ti-O4 qui est la plus petite des cinq (1,78 Å). Un sixième atome d'oxygène, O1, peut-être pris en compte dans la fonction de distribution radiale de la structure mais à une distance très importante (3,89 Å) pour former une liaison avec le titane. A plus haute température, la structure hexagonale de groupe d'espace $P6_3/mmc$ est observée avec un désordre partiel du sous réseau cationique. La structure présente un empilement compact de six couches ABABAB le long de l'axe de symétrie de révolution 6_3 . Les cations Y^{3+} occupent des sites en coordinnence octaédrique dans les couches 1-2 et 4-5, et occupent partiellement (environ 20% des sites sont vacants) les sites mixtes dans les couches 3 et 6 positionnés entre deux sites tétraédriques de la maille hexagonale compacte de telle

manière que la coordinence de ces sites soient trigonale bipyramidale. Le Ti occupe exclusivement les sites mixtes tétraédriques et les lacunes de la structure assurent son électroneutralité. La forme cubique fluorite désordonnée est observée pour les plus hautes températures, les lacunes dans le sous réseau anionique assurent la compensation de charge de la structure [96]. Shepelev [53] rapporte un polymorphe cubique de même groupe d'espace que la maille pyrochlore, avec un paramètre de maille très similaire et pour seules différences :

- le site 16c est partiellement occupé par les deux cations avec environ 30% de A^{3+} ;
- le site O2 48f du sous réseau oxygène est partiellement lacunaire avec un taux d'occupation de 0,92.

Cette évolution de structure hétérovalente en solution solide correspond à une évolution de la stœchiométrie de la sur-structure pyrochlore de forme générale $A_{16+x}Ti_{16-x}O_{56-x/2}$ avec $x = 5,33$ pour aboutir à A_2TiO_5 [53], [98]. Cette hypothèse est renforcée par le diagramme de phase $(Er, Lu)_2O_3-TiO_3$ qui présente une évolution continue de la structure cubique de $Er(Lu)_2Ti_2O_7$ à $(Er, Lu)_2Ti_2O_5$. La stabilité de ce domaine de coexistence diminue avec l'augmentation du rayon ionique du cation A^{3+} . Enfin, une forme monoclinique de groupe d'espace $B2/m$, très voisine de la maille cubique $Fd\bar{3}m$, est également mise en évidence. Celle-ci est décrite à partir d'une maille orthorhombique de la forme $a = a_{cubique}$; $b = 0,25(b_{cubique} + c_{cubique})$; $c = 0,5(b_{cubique} - c_{cubique})$ et un angle $\beta = 90^\circ$. L'ajustement des données de DRX aboutit au paramètre de maille $a = 10,33(1) \text{ \AA}$; $b = 3,653(5) \text{ \AA}$; $c = 7,306(6) \text{ \AA}$; $\beta = 90,00(7)$.

Par ailleurs, Mumme [97] signale que lors de l'indexation de la maille en groupe d'espace $Pnma$, aucun essai de réduction de la symétrie n'a été tenté avec le groupe d'espace $Pn2_1a$.

I.D.3.c. Comparaison des propriétés élastiques des deux structures d'oxydes avec la matrice Fe-Cr cubique centrée.

La comparaison des propriétés élastiques des structures $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore et Y_2TiO_5 orthorhombique (tableau 1.5, page suivante) met en évidence que les modules d'incompressibilité (B), module de Young (E) et module de cisaillement (G) sont toujours légèrement plus faibles pour Y_2TiO_5 et inférieurs à ceux de la matrice fer de maille cubique centrée.

La structure pyrochlore présente des paramètres mécaniques sensiblement équivalents à ceux de la matrice, hormis pour le module d'incompressibilité qui est plus élevé. Les deux oxydes présentent des coefficients de Poisson et des rapports B/G plus élevés que la matrice. Un rapport B/G important est souvent associé à un caractère ductile de la structure, qui, accompagné d'un module d'Young plus faible, fournirait à la structure Y_2TiO_5 une meilleure efficacité d'ancrage des dislocations à haute température [16].

Tableau 1.5 : Comparaison des constantes élastique des oxydes $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore et Y_2TiO_5 orthorhombique avec la matrice Fe-Cr cubique centrée [16].

Structure	Module d'incompressibilité B (GPa)	Module d'Young E (GPa)	Module de cisaillement G (GPa)	Coefficient de Poisson (sans unité)	Rapport B/G (sans unité)
$Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore	183,5	221,3	85,2	0,30	2,15
Y_2TiO_5 orthorhombique	134,6	165,6	63,8	0,29	2,11
Matrice Fe-Cr cubique centrée	166,0	226,0	89,0	0,27	1,87

Un consensus sur la nature des nano-précipités n'est pas clairement établi. Les différentes techniques de caractérisations utilisées ne convergent pas vers une même conclusion. Le diagramme de phases d'équilibre du système Y_2O_3 - TiO_2 met en évidence que les deux oxydes complexes stables formés sont de stœchiométrie Y_2TiO_5 et $Y_2Ti_2O_7$. Les études réalisées sur différentes nuances d'acier ODS mettent en évidence ces deux types de nano-précipités, leurs distributions en tailles dépendantes de la composition et des conditions d'élaboration du matériau consolidé. Différentes études paramétriques montrent que la maîtrise de la pression partielle d'oxygène et de la quantité de Ti, participent à l'affinement de la taille moyenne des précipités intra-granulaires à haute densité. Les distributions les plus fines d'oxydes sont plus particulièrement obtenues avec la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$. Ces observations sont confortées par des simulations numériques qui précisent l'importance du rôle des lacunes présentes en grandes quantités, sur la stabilisation des clusters d'oxydes dans la matrice fer. Des précipités de structure cœur-coquille sont également mis en évidence, avec une coquille préférentiellement d'oxyde de titane et de chrome. Au-delà de la précipitation des oxydes Y-Ti-O (+Cr) qui se produit lors de la consolidation du mélange de poudre, des analyses SAX, ainsi que des simulations, mettent en évidence l'existence de Ti et, dans une moindre mesure, d'Y en solution solide dans la matrice fer.

I.E. Evolutions microstructurales sous irradiation

Le flux de particules incidentes (électrons, ions ou neutrons) interagit avec le réseau cristallin du matériau. La particule incidente perd de l'énergie par deux mécanismes :

- Ralentissement électronique: la perte d'énergie se produit par interaction coulombienne (interaction inélastique) avec le cortège électronique des atomes du matériau, qu'il fait passer dans des états excités. Lors de ces interactions électroniques, la particule incidente est ralentie avec une diffusion aux petits angles quasi-rectiligne. L'énergie transmise se dissipe sous forme de chaleur. Dans un métal, l'interaction électronique ne produit pas de défaut car un trou d'un niveau profond

créé est immédiatement rempli par un électron. Ceci est toujours vrai, hormis éventuellement pour les irradiations aux ions lourds de très haute énergie, supérieure au GeV, où le ralentissement électronique peut créer des zones étendues fortement endommagées. *A contrario*, dans un matériau semi-conducteur ou isolant où il n'existe pas d'électron libre, on peut créer des défauts par interaction électronique et éjection des électrons de leurs atomes en fonction de l'ionicté des liaisons.

- **Ralentissement nucléaire** : la particule incidente interagit par interaction balistique (choc élastique) avec le noyau des atomes du matériau. Il y a transfert direct d'énergie accompagné d'un ralentissement important (l'énergie cinétique totale étant conservée) et la particule incidente est alors fortement déviée de sa trajectoire.

I.E.1. Interaction des neutrons avec la matière : création de défauts ponctuels

Pour tenir compte de l'irradiation des matériaux dans un réacteur nucléaire, on ne considère que le flux des neutrons rapides qui possèdent une énergie seuil supérieure à 1 MeV. Ces neutrons sont des produits de la réaction de fission du combustible. Ils traversent alors la gaine de l'aiguille combustible pour être capturés par d'autres noyaux de combustible qui fissionnent à leurs tours, entretenant la réaction en chaîne. Le neutron est une particule élémentaire de charge neutre, il n'interagit donc avec les atomes que par le biais d'interactions nucléaires fortes : choc balistique (i.e. interaction élastique) ; capture (i.e. interaction inélastique sans conservation de la quantité de mouvement).

Lorsque l'énergie transmise à l'atome cible est relativement faible, inférieure à quelques dizaines d'électron-volts (eV), ce dernier est mis en mouvement mais reste dans son site cristallin. Cette augmentation locale de la vitesse des atomes correspond à une agitation thermique et donc à un échauffement local restitué au réseau sous forme de phonons en oscillant autour de la position d'équilibre.

Lorsque l'énergie transmise est supérieure à une énergie critique, dite énergie seuil de déplacement E_d (de l'ordre de 15 à 40 eV), l'atome cible peut quitter son site cristallin créant ainsi une paire de Frenkel : lacune et auto-interstitiel (Figure 1.24a). Si l'énergie cinétique transmise à l'atome cible est très supérieure à E_d , l'atome éjecté prend alors le nom d'atome primaire (ou primary knocked-on atom, pka). Cet atome, de masse équivalente aux atomes voisins, va à son tour transférer son énergie par chocs successifs (Figure 1.24b), créant ainsi des cascades de déplacements.

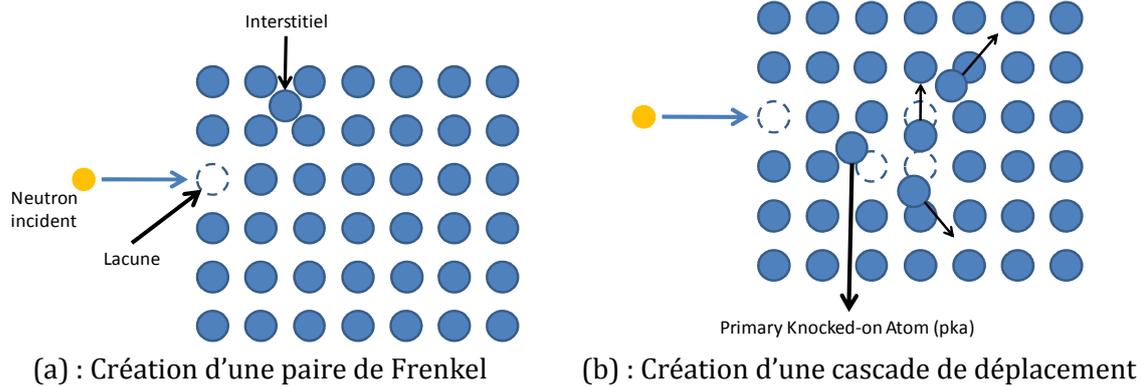


Figure 1.24 : Illustration des deux types de dégâts d'irradiation neutronique induits dans le matériau.

En moyenne, il y a partage des énergies entre l'atome cible et l'atome incident à chaque choc. La fréquence d'apparition des cascades est directement liée à la section efficace de diffusion élastique des neutrons par les atomes cibles. A la fin de la séquence de collisions, il existe une zone riche en lacunes au cœur de la cascade et une zone périphérique riche en interstitiels. L'endommagement d'un matériau irradié est ainsi, en général, caractérisé par le nombre moyen de Déplacements Par Atome (dpa).

I.E.2. Evolution des défauts ponctuels dans les métaux

Dans les métaux, les défauts ponctuels (lacunes et interstitiels) vont se recombinaison par déplacements sur de grandes distances après diffusion [26]. Si la température est suffisamment élevée, la diffusion des interstitiels ($\sim 0,03 T_{\text{fusion}}$ du matériau) est très rapide devant celle des lacunes ($\sim 0,2 T_{\text{fusion}}$). Les interstitiels vont donc principalement diffuser vers les lacunes. Trois mécanismes d'évolution des défauts ponctuels sont pilotés par la diffusion :

- La recombinaison mutuelle : lorsqu'un atome interstitiel rencontre sur son chemin de diffusion une lacune. Le volume de recombinaison élastique est généralement fortement anisotrope et représente quelques centaines d'atomes étendus dans les directions cristallographiques principales. Dans le cas de composés poly-atomiques (i.e. les phases secondaires, précipités, nano-précipités), cette recombinaison peut-être à l'origine d'un désordre chimique pouvant conduire à des transformations de phases jusqu'à une éventuelle amorphisation.
- La disparition sur des défauts cristallins (ou puits) : les joints de grains, les surfaces de cavités, les surfaces libres ou les dislocations.
- L'agrégation des défauts ponctuels : deux lacunes qui se rencontrent forment une bilacune, un défaut moins énergétique que la somme de deux lacunes individuelles mais beaucoup moins mobile. Ainsi, de proche en proche, les lacunes peuvent s'agglomérer pour former un disque plan (boucle) puis une cavité tridimensionnelle. La formation d'une boucle de dislocation, est énergétiquement plus favorable que la formation d'une cavité. L'agglomération des interstitiels n'a lieu que sous la forme de

disques donnant lieu à des boucles de dislocations interstitielles. Ces types de défauts se forment au sein même des cascades de déplacements. Ces défauts étendus peuvent également être responsables de variations dimensionnelles des matériaux.

I.E.3. Evolution des défauts ponctuels : le cas particulier des oxydes

Les oxydes n'ont pas le même comportement sous irradiation que les métaux. En effet, dans un matériau semi-conducteur ou isolant, il est possible de créer des défauts par impact balistique, mais également par excitation électronique. La maille cristalline d'un oxyde peut être décrite par deux sous-réseaux : un sous-réseau cationique constitué par les ions de charge positive, et un sous-réseau anionique formé par les atomes d'oxygène de charge négative. Dans un oxyde, l'ionité des liaisons, la structure cristalline, la présence de lacunes est autant de paramètres qui influencent le comportement sous irradiation. Dans le cas d'une irradiation aux neutrons, il se forme comme dans les métaux des paires lacunes/interstitiels qui se trouvent alors sur le même sous-réseau. Les cristaux très ioniques ont ainsi tendance à former des boucles de dislocations en conservant rigoureusement leur stœchiométrie. Les cristaux plus covalents, quant à eux, s'amorphisent notamment par la formation et l'accumulation de défauts d'anti-site dans le sous-réseau cationique. Tout comme les matériaux métalliques, la diffusion des espèces est accélérée par la production de défauts ponctuels. Par exemple, les défauts oxygène, s'ils ont la possibilité de migrer, peuvent s'agglomérer pour former des bulles d'oxygène.

I.F. Evolution sous irradiation, haute température et haute pression des oxydes Y-Ti-O d'intérêt pour les aciers ODS

I.F.1. Evolution sous irradiation de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$.

D'une manière générale, le comportement sous irradiation de la sur-structure pyrochlore semble être fortement lié au rapport des rayons ioniques des cations A et B [99]. Ainsi, les titanates semblent directement s'amorphiser alors que les zirconates tendent vers une structure fluorine lacunaire, connue pour être une structure capable d'accommoder les défauts d'irradiation et donc considérée comme stable. On notera par ailleurs que la structure bixbyite A_2O_3 (Y_2O_3 par exemple), très proche de la structure fluorine, est également très résistante à l'irradiation. La substitution chimique du Ti par du Zr met en évidence un rapport de stœchiométrie à partir duquel la structure accomode dans un premier temps les défauts d'irradiation en adoptant des sous domaines de structure fluorine lacunaire, avant de s'amorphiser pour les plus fortes fluences [100]. Sickafus [73], [101] montre notamment que l'énergie nécessaire pour créer un défaut d'anti-site cationique dans un titanate est très élevée ce qui aurait pour conséquence l'absence de mise en désordre du sous réseau cationique. L'amorphisation de l'oxyde serait alors directe par la mise en désordre du sous réseau

anionique. La substitution progressive de Ti par Zr permet d'abaisser l'énergie du défaut d'anti-site et la mise en désordre du sous réseau cationique aboutissant ainsi à la formation de la structure fluorine lacunaire [100] [102]. Ces mêmes phénomènes sont rapportés expérimentalement par Lian [103], Wuensch [93], [94], [104] et Sattonnay [100]. Néanmoins, ces résultats n'expliquent pas l'exceptionnelle sensibilité à l'irradiation de la structure $Gd_2Ti_2O_7$. En effet, Lian propose une relation qui permettrait d'évaluer la sensibilité à l'amorphisation d'un pyrochlore en fonction de la coordonnée x du site O1. La résistance à l'irradiation serait ainsi proportionnelle à l'augmentation de x , mais le titanate de gadolinium n'est pas la structure avec la plus petite valeur de x [103]. D'autre part, Wuensch montre que, contre toute attente, la substitution chimique Ti-Sn dans la structure pyrochlore ne provoque pas de mise en désordre significative [94], permettant de tendre vers la structure fluorine lacunaire. Les longueurs des liaisons A-O1 et B-O1 n'évoluent que très peu en fonction du taux de substitution. La question de la mise en désordre et de la stabilité sous irradiation de ces phases uniquement déterminée par le rapport des rayons des cations reste ainsi ouverte. En effet, Li [105] met en évidence que le gonflement de la maille de $Lu_2Ti_2O_7$, soumise à une irradiation aux ions, serait initialement dû à la formation de défauts d'anti-sites cationiques pour les plus faibles fluences d'irradiation. Des simulations *ab initio* des énergies de formation de défaut d'anti-site dans le sous réseau cationique et de paires de Frenkel dans le sous réseau anioniques (O1-O3) montrent que la stabilité de la structure n'est effectivement pas pilotée par le rapport des rayons des cations, ni par la configuration électronique du cation B^{4+} . En effet, la longueur de liaison entre le cation A et O1 varie entre 0,977 et 1,16 Å alors que simultanément la distance Ti-O1 reste sensiblement constante et comprise entre 1,966 et 2,006 Å [16], [106]. L'énergie de formation d'une paire de Frenkel O1-O3 est supérieure à celle du défaut d'anti-site cationique et augmente linéairement avec le rayon du cation A^{3+} , contrairement au défaut d'anti-site qui passe par un maximum pour le Gd. Enfin, l'analyse couplée des défauts d'anti-site cationique / paire de Frenkel anionique met en évidence une diminution de l'énergie de formation des défauts couplés. Cela confirme ainsi l'hypothèse que les défauts d'anti-site cationique seraient à l'origine de la mise en désordre du sous réseau anionique et, par là même de la structure fluorine désordonnée et/ou de l'amorphisation de l'oxyde. Les énergies de formation élevées des défauts d'anti-site cationique suggèrent que ces défauts sont créés, sous irradiation, au cœur de la cascade de déplacements. De la même manière, Chartier montre, par des calculs de dynamique moléculaire en potentiels empiriques, l'existence d'un lien entre les configurations des cations en position interstitielle et la résistance à l'irradiation [107]–[109]. Toujours dans $Gd_2Zr_xTi_{1-x}O_7$, si les interstitiels Zr se recombinaient spontanément avec les lacunes voisines, le Ti quant à lui se stabilise sous forme de doublet Ti-Ti dans la structure fluorine lacunaire. La stabilité de ces doublets Ti-Ti limite les recombinaisons avec les lacunes et donc la réparation naturelle de la structure cristalline. L'accumulation de lacunes aboutit alors à la formation d'une structure amorphe. Au contraire, le Zr stabilise la structure fluorine lacunaire par l'accumulation de défauts d'anti-site. Que ce soit dans la sur-structure pyrochlore ou la fluorine désordonnée, l'interstitiel positionné en 32e et l'anti-site cationique ont des coordinences similaires de 7 et 8 respectivement. Cette coordinence élevée peut être plus facilement accommodée par l'ion A^{3+} , à la différence de l'ion B^{4+} de coordinence 6. Cependant, la formation de doublets Ti-Ti entraîne une diminution de la coordinence du site interstitiel vers une valeur de 5, plus favorable dans cette configuration. Ce changement de coordinence de Ti de 6 (TiO_6) vers 5 (TiO_5) a notamment déjà été observé dans des roches métamictes et des pyrochlores amorphes [110], [111]. La formation de doublets Ti-

Ti, la recombinaison d'un doublet Ti-Ti avec une lacune voisine étant thermiquement activée, est donc favorable à l'amorphisation de la structure.

Pour des irradiations à plus haute énergie, de quelques GeV [112], où des traces latentes du trajet de l'ion dans le matériau sont visibles, une transition cristal/amorphe est observée au centre de la trace. Un anneau cristallin est restauré en périphérie dans une structure polymorphe capable d'accommoder un fort désordre cationique (i.e. fluorine lacunaire) à l'interface avec le matériau vierge. Cette restauration est favorisée pour les rapports de rayons cationiques R_A/R_B faibles.

I.F.2 Structures haute température et haute pression de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$.

Les énergies de formation élevées des défauts d'anti-site cationique suggèrent que ces défauts sont créés sous irradiation, au cœur de la cascade de déplacements et peuvent également être dus à des transitoires à haute température et haute pression. Il est ainsi possible d'attendre un effet de synergie pression / température sur l'évolution de la structure cristallographique de l'oxyde contraint dans la matrice métallique. Dans les matériaux où la création de défauts ponctuels est le seul effet de l'irradiation, la restauration de ces défauts pendant l'irradiation à haute température ne dépend alors que de deux phénomènes : la diffusion à longue distance et la recombinaison avec une lacune à courte distance. Le mécanisme de diffusion est d'autant plus activé que la température est élevée. De même, nous avons vu que la recombinaison des défauts ponctuels est thermiquement activée et facilitée sous l'effet d'une contrainte. Nous avons également souligné que la stabilité sous irradiation d'une sur-structure pyrochlore titanate est reliée au maintien, à pression et température ambiantes, d'une coordinence du Ti comprise entre 5 et 6. L'augmentation de la pression isotrope conduit généralement à une augmentation de la coordinence des cations [113]. On peut ainsi s'attendre à une modification du comportement de la sur-structure pyrochlore, notamment par un effet de stabilisation des polyèdres de coordinence autour de Ti^{4+} [114], [115]. A température ambiante et sous pression (11 GPa), une transition pyrochlore \rightarrow fluorine lacunaire \rightarrow amorphe est observée alors que les polyèdres de Ti en position d'anti-sites se lient et s'organisent par leurs sommets et leurs arrêtes communes conduisant à l'amorphisation de la structure. A plus haute température, la structure fluorine lacunaire est stabilisée en l'absence de lien entre les polyèdres de Ti, notamment en position d'anti-site. Pour une pression encore plus élevée, environ 83 GPa, la structure cotunnite orthorhombique (groupe d'espace $Pnam$) est la plus stable. Le maintien des valeurs de coordinences du cation A^{3+} à 8, puis augmenté à 9, a pour conséquence une augmentation de la compacité de la maille et, par là-même, de la longueur de liaison anion-cation. Pour les plus hautes pressions, une transformation de phase post-cotunnite peut-être observée. Dans le cas des oxydes, ils tendent vers une structure de type Ni_2In hexagonale de groupe d'espace $P6_3/mmc$ plutôt que vers la structure Co_2Si orthorhombique (groupe d'espace $Pnam$) ou la distorsion monoclinique de groupe d'espace $P112_1/a$. La transformation de phases de la structure orthorhombique vers la structure hexagonale est obtenue par rotation des sous réseaux prismatiques (environ 25 °) des anions et des cations le long de leurs arrêtes communes

parallèles à l'axe c . La structure hexagonale, comptant deux motifs par maille, peut naturellement être représentée par une maille orthorhombique, également de groupe d'espace Pnam, où l'ensemble des atomes occupe des positions particulières 4c, avec :

- les cations en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{12}, \frac{1}{4})$;
- les anions en $(\frac{1}{4}, \frac{5}{12}, \frac{1}{4})$ et $(0, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$;
- les paramètres de maille tels que $a_{\text{orthorhombique}} = c_{\text{hexagonal}}$, $b_{\text{orthorhombique}} = \sqrt{3} a_{\text{hexagonal}}$, $c_{\text{orthorhombique}} = a_{\text{hexagonal}}$.

La coordinence des cations augmente alors jusqu'à 11 dans cette dernière structure post-cotunnite [116]. Chaque cation est en effet entouré de 6 anions pour les positions $z = 0$ et $\frac{1}{2}$ (sommet des prismes) tandis que les autres anions sont dans le même plan que les cations : 3 pour la structure cotunnite et 4 pour la structure post-cotunnite.

Enfin, sous irradiation avec des ions de très haute énergie dans des conditions de type haute pression et dans le domaine d'existence de la structure post-cotunnite, Lang [117] met en évidence la stabilisation d'une nouvelle phase X cubique centrée, pour des cristallites nanométriques, de groupe d'espace $Im\bar{3}m$. Le paramètre de maille est inférieur aux polymorphes pyrochlore ou fluorine lacunaire observés à pression ambiante avec $a = 4,107(2)$ Å correspondant à une augmentation de la densité de la maille d'environ 5%. Le taux d'occupation du sous réseau anionique diminue ainsi à environ 0,6 contre 0,875 pour la fluorine lacunaire. Une simulation de l'évolution de l'enthalpie de formation en fonction de la taille des particules met en évidence que, pour des particules nanométriques et sub-nanométriques, cette nouvelle phase X est énergétiquement la plus favorable et est stabilisée à pression ambiante sans évolution vers la structure fluorine lacunaire (figure 1.25). Cette étude met ainsi en évidence le chemin d'évolution de phases dans ces conditions : post-cotunnite \rightarrow cotunnite \rightarrow phase X \rightarrow fluorine lacunaire, est modulé par la taille des particules nanométriques.

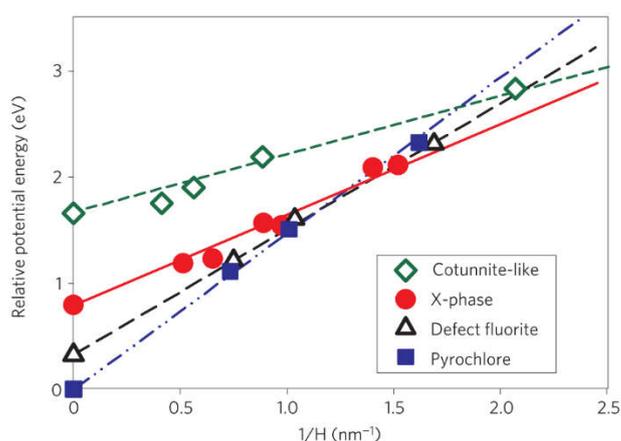


Figure 1.25 : Variation relative de l'énergie potentielle de formation des différentes structures de $Gd_2Zr_2O_7$ en fonction de la taille des particules d'après [117].

Cette simulation met en évidence que l'énergie de surface d'une particule devient prépondérante dans l'évolution de l'énergie potentielle totale des oxydes nanométriques jusqu'à provoquer des changements significatifs des structures cristallographiques dans lesquelles les particules vont se stabiliser.

I.F.3. Evolution sous irradiation de la structure orthorhombique Y_2TiO_5 .

Wang [118], Whittle [119] et Zhang [98] rapportent trois études du comportement sous irradiation aux ions Kr^{2+} 1 MeV de l'oxyde Y_2TiO_5 en le comparant à celui de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$. Ils montrent que la température critique d'amorphisation de la structure orthorhombique (~600 K) est inférieure à celle de la sur-structure pyrochlore (~800 K), suggérant ainsi que la structure orthorhombique est plus résistante à l'endommagement. Cette tendance s'inverse avec l'augmentation du rayon ionique de la terre rare A^{3+} (figure 1.26).

La température critique d'amorphisation de Y_2TiO_5 est réduite du fait du retard de la mise en désordre chimique : création de défauts d'anti-site et déplacement des cations Ti^{4+} de leur position initiale. Cet effet semble néanmoins rester mineur au regard de l'affinité de la structure pour un état ordonné. Elle évolue ainsi d'abord vers la structure fluorine lacunaire puis, pour les plus fortes fluences, elle s'amorphise. On notera ainsi que le polymorphe de structure hexagonale compacte n'est pas énergétiquement favorable lors d'une mise en désordre des sites cationiques pour des ions A^{3+} de rayons ioniques importants ($R^{3+} > 0,89 \text{ \AA}$ correspondant à l'erbium). Cela explique notamment l'amorphisation directe pour les cations de plus grands rayons ioniques (i.e. La, Nd, Sm...).

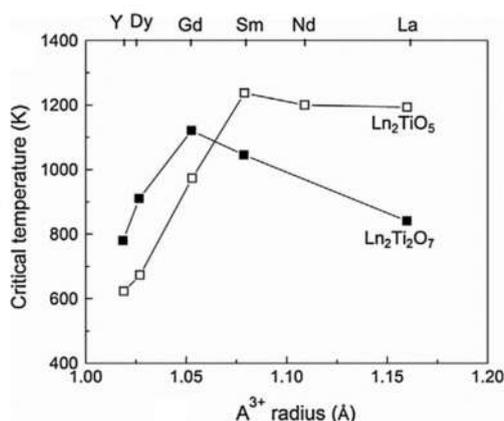


Figure 1.26 : Evolution de la température critique d'amorphisation en fonction du rayon ionique et de la structure cristallographique de la terre rare issue de [98].

Une fois l'amorphisation atteinte, la diffusion observée dans les diagrammes de diffraction X est la conséquence de la perte de l'ordre cristallographique à grande distance modulé par l'arrangement ordonné à plus courte distance du sous réseau anionique lacunaire [120]. Ainsi, les polyèdres de coordinence TiO_5 de forme pyramidale à base carrée sont conservés avec une organisation spatiale désordonnée [121]. Dans le cas de la précipitation

d'oxydes nanométriques avec un rapport $Y/Ti \geq 1$, la structure Y_2TiO_5 est plus favorable avec un meilleur comportement sous irradiation que la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$.

Pour des irradiations à plus hautes énergies, de quelques GeV [96], [112], où des traces latentes du trajet de l'ion dans le matériau sont visibles, une transition cristal/amorphe est observée au centre de la trace. A l'interface avec le matériau vierge, un anneau cristallin est restauré pour les polymorphes capables d'accommoder un fort désordre cationique : fluorine lacunaire ou polymorphe haute température hexagonal compact [96], [112]. Le matériau vierge sert en effet de site de nucléation en épitaxie avec l'anneau désordonné. Tout comme pour la sur-structure pyrochlore, la structure Y_2TiO_5 accommode des plus fortes fluences d'irradiation en conservant une structure cristalline avec un rapport des rayons cationique R_A/R_B faible. On notera qu'avec l'augmentation de la température d'irradiation, le rapport des sections efficaces d'interaction correspondantes à la trace amorphe et à la zone périphérique recristallisée reste constant. Seul le diamètre complet de la trace latente diminue du fait de la diminution du pouvoir d'arrêt électronique dE/dx ($keV.nm^{-1}$). Autour de la trace latente, la réduction de l'énergie stockée accumulée constitue la force motrice pour la recristallisation de l'interface lorsque celle-ci est favorable.

I.F.4 Structures haute température et haute pression de la structure orthorhombique Y_2TiO_5 .

Aughterson [95] fait l'hypothèse que la structure orthorhombique évolue vers la structure hexagonale par la diminution des distance des liaisons Ti-O1 et Ti-O4. Cela a en effet pour conséquence de diminuer l'angle de la liaison O1-Ti-O3 et d'augmenter l'angle de la liaison O1-Ti-O4, conduisant ainsi à la transformation du polyèdre TiO_5 de pyramide à base carrée vers une forme trigonale bipyramide caractéristique de la maille hexagonale compacte $P6_3/mmc$.

Zhang propose lui une étude de la stabilité de cette maille sous haute pression [122]. Il met ainsi en évidence deux transitions de phases successives : une sur-structure orthorhombique (groupe d'espace $P2_1am$) de paramètre de maille ($a, b, 2 \times c$) formée dans un domaine de pression compris entre 6 et 10 GPa, une structure hexagonale (groupe d'espace $P6_3/mmc$) pour les domaines de pression plus élevée qui s'accompagne d'une décomposition partielle de l'oxyde initial. Les polyèdres de coordination TiO_5 de coordinence 5 sont conservés dans la super structure orthorhombique, la transition de phase étant plus particulièrement due à la réorganisation des cations A^{3+} dans le plan (a, \bar{b}) . Les polyèdres évoluent vers une coordinence 6, et plus, lors de la transition vers la phase hexagonale.

Dans ces oxydes, $Y_2Ti_2O_7$ et Y_2TiO_5 , où la création de défauts ponctuels est le seul effet de l'irradiation, la restauration ne dépend alors que de deux phénomènes : la diffusion à longue distance et la recombinaison avec une lacune à courte distance. Les mécanismes de diffusion sont thermiquement activés et facilités sous contrainte. Concernant la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$, la formation de défauts d'anti-site

cationique serait à l'origine de la mise en désordre du sous réseau anionique pour évoluer vers une structure fluorine lacunaire et/ou l'amorphisation. Les énergies de formation élevées des défauts d'anti-site cationiques suggèrent que ces défauts sont créés, sous irradiation, au cœur de la cascade de déplacements. Un effet de synergie pression/température sur l'évolution de la structure cristallographique de l'oxyde, contraint dans la matrice métallique, peut être attendu. La formation de doublet Ti-Ti, notamment sur le site interstitiel 32e, dans la structure de fluorine lacunaire s'accompagne d'une diminution de la coordinence du Ti, de 6 à 5, et limite notamment les recombinaisons avec les lacunes. D'autre part, les polyèdres de Ti en position d'anti-sites se lient et s'organisent par leurs sommets et arrêtes communes. L'accumulation de lacunes dans la structure accompagnée de la réorganisation des polyèdres de Ti aboutissent conjointement à la déstabilisation de la structure fluorine lacunaire et à la formation d'un composé amorphe. La structure fluorine lacunaire est stable notamment par l'absence de lien entre les polyèdres de Ti en position d'anti-sites. La structure Y_2TiO_5 orthorhombique conserve des polyèdres de coordinence 5, aussi bien à l'état initial que dans l'ensemble des évolutions de phases observées à haute température et haute pression.

Ainsi, l'étude conjointe des structures Y_2TiO_5 et $Y_2Ti_2O_7$ met en évidence que la structure orthorhombique Y_2TiO_5 serait la plus prometteuse. Outre sa capacité à se restaurer et sa stabilité cristallographique sous irradiation que nous venons de voir, elle offre d'autres avantages tels qu'un comportement mécanique amélioré avec la matrice acier, mais aussi de meilleures propriétés vis-à-vis du piégeage de l'He [15].

I.G. Stabilité des nano-renforts des oxydes des matériaux ODS sous irradiation aux neutrons et aux ions

Le développement des matériaux ODS ferritique-martensitique ces dernières années est assez remarquable, par contre les études portant sur l'irradiation, notamment aux neutrons, restent très limitées. La manipulation, le transport, la préparation et la caractérisation de matériaux radioactifs nécessitent de disposer d'installations nucléarisées très coûteuses et peu nombreuses. Ainsi, seules quelques nuances industrielles de référence ont été introduites dans des réacteurs expérimentaux sous forme d'éprouvette d'essais mécanique, et plus rarement sous la forme d'aiguille de combustible fissile (nuance DY). Le tableau 1.6 récapitule les compositions chimiques de ces différentes nuances.

Une alternative consiste à mettre en œuvre des irradiations aux particules chargées. Les ions lourds, notamment de basse énergie (quelques centaines de keV), vont conduire, tout comme les neutrons, à la formation de cascade de déplacements par interactions balistiques. Au-delà de l'avantage de ne pas activer le matériau irradié, l'utilisation des ions présente l'avantage de pouvoir réaliser des études paramétriques fines en découplant les différents paramètres d'une irradiation : la température, le flux et la fluence. Cependant, les profondeurs de pénétration, les profils de répartition du dommage et le taux de création de dommages diffèrent

significativement entre les ions et les neutrons : à titre d'exemple, le taux de dommage classique aux ions est de l'ordre de 10^{-3} dpa.s⁻¹ contre 10^{-6} dpa.s⁻¹ aux neutrons [123].

Tableau 1.6 : Composition chimiques des nuances d'aciers ODS irradiés aux neutrons en réacteurs expérimentaux.

Nuance d'acier ODS	Composition chimique								
	Cr	Mn	Mo	Si	Ti	Al	Y	O	Fe
DY	12,9	0,08	1,46	0,03	2,03	0,05	0,45	0,30	complément
MA957	13,9	0,07	0,31	0,09	0,98	0,03	0,26	0,19	complément
	Cr	Mn	Ta	Si	V	W	Y	O	Fe
Eurofer	8,92	0,41	0,08	0,11	0,33	1,10	0,24	0,26	complément
	Cr	Mn	Ni	Si	Ti	W	Y	O	Fe
1DS	10,98	0,03	0,15	0,05	0,40	2,67	1DS	10,98	complément
1DK	12,7	/	/	/	0,57	2,81	0,27	0,07	complément
F95	11,7	0,05	0,02	0,03	0,31	1,92	0,19	0,09	complément
M93	8,99	0,04	0,02	0,02	0,20	1,94	0,27	0,13	complément

D'autre part, les irradiations aux ions ne permettent pas de prendre en compte de manière directe les effets possibles des phénomènes de transmutation (par exemple : Fe → Mn ; Al → Si), ou de la production d'He. Pour cela, des pré-implantations ou l'utilisation de source d'irradiation aux ions double ou triple faisceaux simultanés sont nécessaires [124]. Il est également nécessaire de s'assurer que les évolutions microstructurales observées après irradiations aux ions sont représentatives de celles observées après irradiation aux neutrons, ou du moins d'identifier les conditions d'irradiations aux ions permettant d'être comparables. Enfin, les profondeurs affectées par les ions sont généralement faibles et imposent l'utilisation de techniques d'analyses locales comme la MET et la SAT, ou la diffraction/diffusion des rayons X en incidence rasante.

Les résultats des irradiations aux ions et aux neutrons sont regroupés dans les tableaux 1.7 et 1.8. Ils détaillent notamment les effets de l'irradiation sur la dispersion des nano-renforts. La plupart de ces travaux ne considèrent les effets d'irradiation que *via* l'analyse de l'évolution de la densité volumique et des distributions en taille moyenne des renforts.

Plus rarement, on peut trouver dans ces données de la littérature des confrontations sur la chimie (généralement pointé EDS en MET et plus rarement EFTEM et SAT), ou la structure cristallographique des précipités (HRTEM, HAADF). Des comportements très distincts sont observés sous irradiation aux ions et aux neutrons en fonction : du type de matériau, des conditions d'élaboration et, plus particulièrement des conditions de consolidation, ainsi que des conditions d'irradiation.

Tableau 1.7 : Bilan de la littérature sur la stabilité des nano-oxydes soumis à une irradiation aux ions (simple, double et triple faisceaux).

Matériau	Ions et énergie	Conditions d'irradiation : fluence et température	Caractérisation	Effets de l'irradiation sur la dispersion des nano-renforts	Référence
K3	6,4 MeV Fe ³⁺ (10 ⁻³ dpa.s ⁻¹)	1, 5, et 10dpa à 500 °C	MET	Pas de modification significative	[125]
K6	6,4 MeV Fe ³⁺ (5,5 x 10 ⁻³ dpa.s ⁻¹)	20 dpa à 300, 500 et 700 °C		Pas de modification significative	[126]
316 ODS	10,5 MeV Fe ³⁺ (1,1 x 10 ⁻³ dpa.s ⁻¹)	20 dpa à 380 °C	MET	Diminution de la taille moyenne (de 8,7 à 7,1 nm) et de la densité (2,7 à 1,0 x 10 ²¹ m ⁻³) des nano-renforts	[127]
F82H ODS	10,5 MeV Fe ³⁺ (1,1 x 10 ⁻³ dpa.s ⁻¹)	20 dpa à 380 °C	MET		[127]
DY	52 MeV Cr ⁶⁺ et 4 MeV He ²⁺ (3,0 x 10 ⁻⁴ dpa.s ⁻¹) jusqu'à 600 appm	50 dpa à 475 °C, par intervalle de 10 dpa et 120 appm d'He	MET	Pas d'évolution de la dispersion d'oxydes	[128], [129]
	74 MeV Kr ¹⁸⁺ (< 1 x 10 ⁻³ dpa.s ⁻¹)	Température ambiante	MET	Amorphisation des oxydes sur la trace des ions	[130]
	92 MeV Xe ⁺ , 700 keV Kr ²⁺ et 1,2 MeV Kr ³⁺	Xe à température ambiante. 9, 16, 43, 44, 45, 100 dpa Kr à 300, 400, 500 et 600 °C	MET	Amorphisation des précipités sous irradiation aux ions lourds (excitation électronique). Pour les irradiations de plus basses énergies (interaction balistique), le comportement dépend du type d'oxyde, de la température et du flux d'irradiation avec une amorphisation des précipités Y-Ti-O du DY pour une température inférieure à 500 °C et des fluences supérieures à 45 dpa. <i>Remarque : avec les mêmes conditions d'irradiation, il n'y a pas d'amorphisation des précipités dans l'EM10</i>	[131]
	1 MeV He ⁺ , 300 KeV Ar ²⁺ , électrons de 1,0 et 1,2 MeV	50 dpa à 300 °C, 100 dpa à 300, 400 et 500 °C	MET	L'irradiation à 1 MeV He ⁺ n'induit pas de modification de la précipitation. Les irradiations aux électrons donnent lieu à des modifications importantes de la précipitation avec une diminution du rayon moyen des particules proportionnelle à la fluence.	[9], [132]
EM10 + Al ₂ O ₃ , MgO, MgAl ₂ O ₄ , Y ₂ O ₃	Electrons 1,0 et 1,2 MeV (de 3,0 à 6,0 x 10 ⁻³ dpa.s ⁻¹)	10 ; 5,7 ; 2,0 ; 4,3 ; et 1 dpa pour la matrice et les différents oxydes entre 300 et 500 °C			[132]
Différents ODS Fe-13Cr-0,5 Ti + 0,2 à 0,34 Y ₂ O ₃	Electrons 1 MeV (2,2 x 10 ⁻³ dpa.s ⁻¹)	12 dpa à 400 et 500 °C	MET	Pas d'évolution des nano-précipités de 4 nm de taille moyenne	[133]
Différents ODS Fe-13Cr + 0,27 Y ₂ O ₃ + ~0,5 Nb, V, Zr	Electrons 1 MeV (2,0 x 10 ⁻³ dpa.s ⁻¹)	15 dpa entre 350 et 450 °C	MET	La distribution d'oxyde Y ₂ O ₃ , est stable (taille moyenne comprise entre 20 et 30 nm). Oxydes ZrO ₂ stable sous irradiation contrairement à V ₂ O ₅ qui présente des interfaces dégradées	[134]
SOC-1	6,4 MeV Fe ³⁺ (5,0 x 10 ⁻⁴ dpa.s ⁻¹)	60 dpa à 650 °C	MET	Augmentation de la taille moyenne des oxydes de 6,8 à 7,5 nm	[135]
SOC-5				Augmentation de la taille moyenne des oxydes de 6,5 à 6,8 nm	
SOCP-1				Augmentation de la taille moyenne des oxydes de 8,8 à 9,0 nm	
SOCP-3				Pas d'évolution de la dispersion d'oxydes	
Fe-16 % Cr ODS	6,4 MeV Fe ³⁺ (3,0 x 10 ⁻³ dpa.s ⁻¹)	60 dpa à 650 °C	MET Haute Résolution et pointé EDS	Pas de modification de la dispersion des nano-précipités dont la taille est inférieure à 10 nm : densité, forme, rapport Y/Ti	[136]

Matériau	Ions et énergie	Conditions d'irradiation : fluence et température	Caractérisation	Effets de l'irradiation sur la dispersion des nano-renforts	Référence
Fe + Y ₂ O ₃	5 MeV Fe ³⁺ et 1,5 MeV He ⁺	25 dpa + 40 ppm He à 600 °C	MET, DNPA	Pas de modification de la dispersion	[137]
		80 dpa + 360 ppm He à 600 °C		Augmentation de la taille moyenne des précipités de 3,2 à 9,7 nm, diminution de la densité	
K4	6,4 MeV Fe ³⁺ (1,0 x 10 ⁻³ dpa.s ⁻¹)	20 dpa à 500 et 700 °C 150 dpa à 670 °C	MET	Légère augmentation de la taille moyenne des précipités, ≈ 7 nm, non significative	[138]
K1	6,4 MeV Fe ³⁺ (1,0 x 10 ⁻³ dpa.s ⁻¹)	150 dpa à 670 °C	MET	Légère diminution de la taille moyenne des précipités, ≈ 3-4 nm, non significative	
14YWT	5 MeV Ni ²⁺ (1,0 x 10 ⁻³ dpa.s ⁻¹)	100 dpa à -75, 100, 300, 450, et 600 °C	MET, EFTEM, et SAT	Initialement la dispersion des oxydes est de 2 nm pour une densité de 7,0 x 10 ²² m ⁻³ : Dissolution à -75 °C, Pour les températures supérieures à 100 °C : légère modification de la distribution en taille (augmentation) à densité constante avec la température d'irradiation	[139]
	H ⁺ 2MeV 5,0 x 10 ⁻⁶ dpa.s ⁻¹	1 et 3 dpa à 400 °C		Pas d'évolution des précipités	
12YWT	Fe ²⁺ 150 keV (1,9 x 10 ⁻⁴ dpa.s ⁻¹)	0,7 dpa à 300 °C	SAT	Population d'oxyde stable	[140]
MA957	200 keV C ⁻ et 42 keV He ⁺ (1,4 x 10 ⁻² dpa.s ⁻¹)	50, 100, et 200 dpa à 575 °C (He à 25 °C) 150 dpa à 475, 525, 575, 625 °C (He à 25 °C)	MET	Pas de modification de la dispersion d'oxyde Y-Ti-O de grande taille (comprise entre 20 et 40 nm)	[141]
	3 MeV Ni ⁺ et 220 keV He ⁺ (3,0 x 10 ⁻³ dpa.s ⁻¹)	150 dpa à 475 et 525 °C (He à 25 °C)			
	1 MeV He ⁺ et 4 MeV Ni ⁺ (2 x 10 ⁻³ dpa.s ⁻¹) et 1 et 10 appm/dpa d'He	150 dpa à 450 et 650 °C	MET	Pas d'évolution de la précipitation	[142]
Fe-9 % Cr ODS	5 MeV Ni ²⁺ (1,4 x 10 ⁻³ dpa.s ⁻¹)	5, 50, et 150 dpa à 500 °C	MET	Diminution de la taille moyenne (de 11,7 à 9,3 nm) et augmentation de la densité (de 3,4 à 5,5 x 10 ²¹ m ⁻³) des précipités conduisant à une diminution de leur fraction volumique dans la matériau	[143]
		5, et 50 dpa à 600 °C 5, 50, et 150 dpa à 700 °C		Même tendance qu'à 500 °C et d'autant plus marquée que la température d'irradiation augmente : diminution de la taille moyenne (de 11,7 à 5,0 nm) et augmentation de la densité (de 3,4 à 1,6 x 10 ²² m ⁻³) des précipités. La diminution en taille est stoppée dès 50 dpa pour ces deux températures.	[144]
	H ⁺ 2MeV 5,0 x 10 ⁻⁶ dpa.s ⁻¹	3,7 dpa à 400 °C		Grossissement et diminution de la densité volumique des nano-précipités : légère augmentation des teneurs en Y et Cr dans les précipités nanométriques, mais cela reste compris dans la barre d'erreur de la mesure	[145]
	H ⁺ 2,6 MeV 5,0 x 10 ⁻⁶ dpa.s ⁻¹	1 dpa à 525 °C		Pas d'évolution taille / densité significative	[146]
Fe18Cr1W0.3Ti + 0.6 Y ₂ O ₃	Fe ⁺ 500 keV 2.6-2.8 10 ¹² ions.cm ⁻² .s ⁻¹ Et Au ²⁺ 4 MeV 7,8 10 ¹⁰ ions cm ⁻² s ⁻¹	75 et 150 dpa à 500 °C 156 dpa à Température ambiante	MET Haute Résolution et SAT	Augmentation de la taille moyenne des particules (de 3,0 à 4,1 nm) et diminution de la densité (de 2,3 à 0,9 x 10 ²³ m ⁻³) très faible. Conserve une structure de type Y ₂ Ti ₂ O ₇ ainsi que la composition chimique notamment par éjection du Cr. Dissolution des oxydes lors de l'irradiation à l'Au 4 MeV à température ambiante.	[147]

Tableau 1.8 : Bilan de la littérature à propos de la stabilité des nano-oxydes soumis à une irradiation aux neutrons.

Matériau	Conditions d'irradiations : réacteur, fluence et température	Caractérisation	Effets de l'irradiation sur la dispersion des nano-renforts	Référence
F94, F95, M93	JOYO 2,5 dpa à 400 °C 14,0 dpa à 450 °C 15,0 dpa à 500 °C 7,0 dpa à 330 °C	MET et pointés EDS	Pas d'évolution significative des populations des nano-précipités (croissance de taille, évolution de la densité volumique)	[148]
F95, M93	JOYO 2,5 dpa à 400 °C 14,0 dpa à 450 °C 15,0 dpa 500 °C 12,5 à 515 °C 7,0 dpa à 535 °C	MET Haute Résolution, pointé EDS	La plupart des oxydes complexes Y-Ti-O présente une structure cristallographique de type Y ₂ Ti ₂ O ₇ pyrochlore non stœchiométrique. Une légère augmentation de la taille moyenne des précipités (4,13 à 5,26 nm) accompagnée d'une diminution de la densité volumique (2,43 à 1,22 x 10 ²² m ⁻³) est observée à 12,5 dpa à 515 °C. Seule une diminution de la densité volumique est observée pour 14,0 dpa à 450 °C	[149]
MA956 et MA957	FFTF 200 dpa à 420 °C	MET	Dispersion d'oxyde nanométrique (Y ₂ O ₃) <i>a priori</i> stable sous irradiation. Ne rapporte pas d'analyse fine des oxydes nanométriques	[150]
MA957	JOYO 65,0 et 101,0 dpa à 502 °C 76,5 et 99,0 dpa à 589 °C 77,5 et 100,5 dpa à 709 °C	MET et pointé EDS	Pour une fluence d'environ 100 dpa : augmentation de la taille moyenne des précipités d'Y-Ti-O (de 74,5 nm à 84,8 nm à 502 °C ; 82,0 nm à 709 °C) et diminution de la densité volumique (2,76 x 10 ¹³ cm ⁻³ à 1,16 x 10 ¹³ cm ⁻³ à 502 °C ; 1,36 x 10 ¹³ cm ⁻³ à 709 °C)	[151]
	BOR-60 - 42 dpa à 325 °C	DNPA	Pas d'évolution significative de la population d'oxydes après irradiation	[152]
	BOR-60 - 78 dpa à 325 °C	MET	Pas d'évolution significative de la population d'oxydes après irradiation	[153]
	PHENIX 50 dpa à 412 °C 75 dpa à 430 °C	MET, HRTEM	Pas d'évolution significative de la population d'oxydes nano-précipités (taille moyenne d'environ 2 nm, densité volumique de 5,4 x 10 ²² m ⁻³) qui présenterait une structure Y ₂ Ti ₂ O ₇ pyrochlore en cohérence avec la matrice acier	[11], [12]
	OSIRIS (neutrons thermique ; E > 1 MeV) 0,8 ; 2,0 ; 3,5 et 5,6 dpa à 325 °C	MET et DNPA	La dispersion d'oxydes nanométriques analysée à partir des hypothèses de facteur de contraste chimique semble stable	[38], [154]
	HFIR 3 dpa à 600 °C (3,7 x 10 ⁻⁷ dpas-1)	SAT	Nano-précipités de compositions Y-Ti-Cr-O dont la distribution en taille moyenne, environ 2 nm, ainsi que la densité volumique des précipités ne semblent pas évoluer	[155]
ODS Eurofer	BOR-60 32 dpa à 330 °C	SAT	Une population de nano-précipités Y-(Mn-Cr)-O ₃ de taille moyenne 2 nm (stable) est observée avec une plus forte densité volumique (de 2 à 4 x 10 ²⁴ m ⁻³). Une diffusion du V et de N des nano-précipités est mise en évidence sous irradiation aux neutrons.	[47]
1DS	JOYO 18,0 dpa à 450 °C 17,0 dpa à 540 °C	MET et pointé EDS	Sous irradiation, évolution vers une structure d'oxyde de type cœur-coquille avec, en périphérie, un enrichissement en Y contrairement au cœur qui comporte majoritairement du Ti. Possible dissolution des précipités avec une diminution de la taille moyenne et de la fraction volumique (de 0,18 à 0,06 % à 540 °C pour 1DS ; de 0,13 à 0,07 % à 560 °C pour 1DK).	[156]
1DK	JOYO 10,5 dpa à 560 °C 21,0 dpa à 540 °C			
DY	PHENIX 54 dpa à 435 °C 62 dpa à 450 °C 75,6 dpa à 484 °C 79,3 dpa à 508 °C 78,8 dpa à 532 °C 30,5 dpa à 580 °C	MET et pointé EDS	Evolution de la composition chimique des précipités d'oxyde dès 30,5 dpa à 580 °C et 54 dpa à 450 °C. Une disparition de la population initiale des oxydes précipités est observée dès 75,6 dpa à 484 °C et pour les plus fortes fluences et températures. Pour toutes les conditions d'observations, un halo de reprécipitation est observé autour de l'oxyde initial, plus important avec la fluence et la température d'irradiation. Une diffusion préférentielle de Al et, dans une moindre mesure Ti, est observée.	[9], [10]

La lecture de ces deux tableaux met en évidence que les facteurs clés de la stabilité sous irradiations (aux ions, aux neutrons), semblent être la température d'irradiation et la structure de l'oxyde Y-Ti-O, plus particulièrement sa cohérence ou non avec la matrice en acier. Ceci est d'autant plus vrai que la particule est petite (de l'ordre de quelques nanomètres). La fluence d'irradiation n'aurait donc que peu d'impact.

Ainsi, les observations réalisées pour les aciers ODS d'ancienne génération rapportent quatre principales évolutions sous irradiation aux neutrons des précipités incohérents avec la matrice :

- Les interfaces des oxydes avec la matrice deviennent irrégulières [9], [149], [156].
- Les oxydes de plus petites tailles ($d < 20$ nm) ne sont plus observés pour des fluences d'irradiations intermédiaires, de l'ordre de 30 dpa.
- La composition des oxydes évolue dès les plus faibles fluences, notamment par diffusion des espèces au sein de la particule, mais également par éjection d'éléments dans la matrice comme constaté pour Al, Ti, V et Cr [9], [47], [156].
- Un halo d'oxydes de petite taille est observé autour des oxydes de taille plus importante ou, de la position de l'oxyde initial. La taille du halo est d'autant plus importante que la température d'irradiation est élevée [9], [10].

La figure 1.27 en présente une illustration après irradiation aux neutrons de la nuance DY.

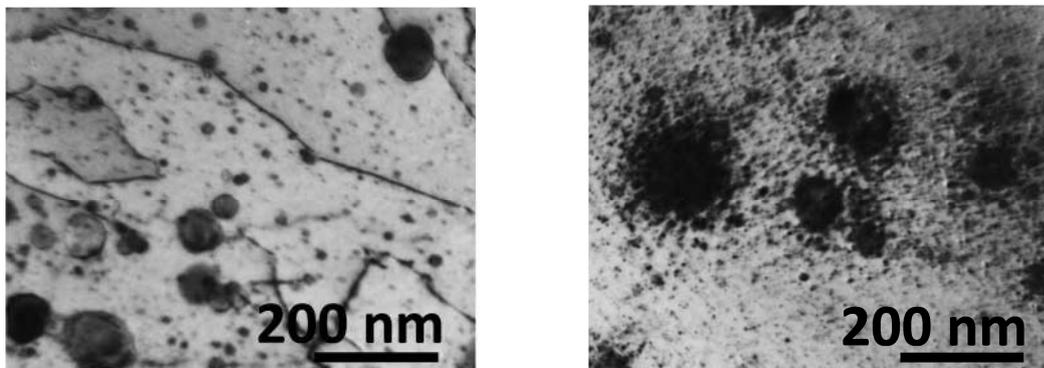


Figure 1.27 : Observation MET de l'évolution de la précipitation d'oxydes avant et après irradiation aux neutrons dans le réacteur PHÉNIX jusqu'à une fluence de 78,8 dpa à 532 °C [9].

D'autre part, les irradiations avec des particules chargées mettent en avant le rôle prédominant de l'accumulation de défauts ponctuels (paire de Frenkel) dans l'évolution chimique des précipités, en accord avec le rôle de la température d'irradiation croissante qui favorise les phénomènes de diffusion.

Les modèles proposés dans la littérature permettent d'expliquer, au moins qualitativement, le comportement d'une dispersion d'oxydes dans une matrice sous irradiation aux ions et aux neutrons. Les plus gros oxydes, souvent incohérents vis-à-vis de la matrice, s'entourent d'un halo de petits oxydes lors de l'irradiation aux neutrons. Ce phénomène peut être expliqué par le modèle de Frost et Russel [157]. Lorsque la taille des précipités d'oxyde diminue, ceux-ci deviennent cohérents avec la matrice et la dispersion semble tendre vers une taille d'équilibre après irradiation. L'existence de cette taille d'équilibre est notamment prévue par le modèle de Nelson, Hudson et Mazey [158]. Toutefois, les essais mécaniques en traction et fluage menés sur ces matériaux montrent que les propriétés mécaniques de ces matériaux ne sont que légèrement dégradées, confirmant l'existence d'une distribution dense de précipités très fins et donc non observée qui conservent une certaine efficacité pour l'ancrage des dislocations.

Les matériaux ODS de seconde génération (MA957, 12-14YWT, Fe-14% et 18% Cr développés au CEA) présentent des distributions en tailles de précipités plus réduite et centrée autour de 2 à 5 nm. Ces précipités sont le plus souvent cohérents avec la matrice et présentent une grande stabilité sous irradiation aussi bien aux neutrons qu'aux particules chargées [11], [12], [139], [140], [147], [149]–[153], [155]. L'analyse de l'évolution des distributions en taille et densité met en avant une légère augmentation des tailles moyennes, souvent accompagnée d'un resserrement de la distribution, avec une diminution de la densité volumique, ce qui serait notamment en assez bon accord avec un phénomène d'évolution de la précipitation par murissement d'Ostwald inverse tel que proposé par Heining [159] et mis en évidence par Lescoat sous irradiation aux ions à haute température et forte fluence [147], [160].

Dans le cadre de ce manuscrit, nous ne détailleront pas plus les résultats obtenus à l'issue d'irradiations aux ions. Nous nous concentrerons sur les irradiations aux neutrons, et plus particulièrement celles portant sur les nuances DY et MA957.

I.G. Méthodes de caractérisation des nano-précipités

Nous l'avons vu, la caractérisation fine des nano-précipités nécessite *a priori* de coupler différentes techniques afin d'appréhender les nano-oxydes de la manière la plus complète en termes de composition, structure cristallographique, morphologie et distribution (taille et densité). Il est nécessaire d'analyser les microstructures avec une résolution nanométrique et une forte statistique, que ce soit de manière locale : Microscopie Electronique en Transmission (MET), Sonde Atomique Tomographique (SAT) ; ou macroscopique : Diffraction (DN) et Diffusion des Neutrons aux Petits Angles (DNPA), Diffusion des rayons X aux Petits Angles (DXPA), et ici dans le cadre de cette thèse en Diffraction des rayons X (DRX) et Spectroscopie d'Absorption des rayons X (SAX) (Tableau 1.9).

Tableau 1.9 : Comparaison des ordres de grandeurs de la diffraction avec les trois types de particules : électrons, rayons X, et neutrons.

Particules	Electrons	Rayons X	Neutrons thermiques
Type d'interaction	Cortège électronique	Cortège électronique	Noyaux atomiques
Longueur d'onde λ (nm)	0,0025	0,35 à 2,75	0,18 à 0,90
Energie (keV)	200	4,5 à 35	$2,5 \cdot 10^{-5}$ à $1,25 \cdot 10^{-4}$
Volume de matière échantillonné	Quelques dizaines de nm ³	Quelques dizaines de mm ³	Quelques dizaines de cm ³
Facteur de diffusion	Constant avec $\sin \theta/\lambda$	Fonction de Z Décroit avec $\sin \theta/\lambda$	Constant avec $\sin \theta/\lambda$ Variable pour les isotopes d'un même élément
Information aux grands angles θ	Inchangée	Faible	Inchangée
Intensités comparées (u.a.)	10^8	10^4	1

Le travail réalisé ici a aussi pour but d'illustrer cette complémentarité entre électrons, Rayons X, et Neutrons, en utilisant des méthodes de caractérisation de diffusion inélastique (XRF, EELS, EFTEM, SAX, DXPA, DNPA) et élastique (DRX, DN).

Ainsi, la MET apparaît comme un outil conventionnel permettant d'obtenir simultanément des informations cristallographiques (diffraction électronique, HRTEM, HAADF) et chimiques (EDS, EFTEM/EELS) d'une même zone d'analyse. L'emploi du HRTEM a été fondamental pour pouvoir étudier plus précisément la structure cristalline des nanoparticules. Si l'identification des phases n'est pas toujours simple en haute résolution, cette approche a l'avantage non négligeable de donner des informations très locales. Il convient de noter que, le spectre d'irradiation β , X et γ d'un échantillon irradiant contribue au spectre EDS mesuré alors que la techniques EFTEM/EELS n'y est pas sensible. Malgré cela, comme l'interaction des électrons avec la matière est forte, dépendante de l'épaisseur et, par conséquent, de l'écart aux conditions de Bragg, il est difficile de faire une exploitation directe des variations d'intensités diffusées issues des phénomènes dynamiques de diffusions multiples des électrons dans le(s) cristal(aux) analysé(s). Ainsi, pour être en mesure d'exploiter l'ensemble des avantages de la MET, il est nécessaire de préparer un échantillon le plus mince possible (typiquement 30 nm), et dont l'épaisseur est parfaitement maîtrisée. Enfin, la technique de précession électronique permet de diminuer les effets dynamiques sur les mesures des intensités diffractées qui présentent alors de fortes similarités avec l'approche cinématique (diffraction unique de l'onde incidente à l'intérieure du cristal), notamment obtenue avec des rayons X ou des neutrons. Cette méthode reste néanmoins aujourd'hui encore difficile à mettre en œuvre sur des objets nanométriques.

A contrario, les techniques de diffraction et diffusion des neutrons permettent de conduire des analyses sur des volumes de matière importants, de plusieurs cm³, contre quelques

10^{-3} cm^3 par DRX. La DN permet donc d'avoir une bonne statistique de comptage, de travailler sur des matériaux à gros grains et par exemple d'accéder à des composantes de la texture en faible fraction volumique. Par ailleurs, l'analyse des mesures DNPA nécessite quelques hypothèses au préalable à l'expérience (domaine de vecteur de diffusion à analyser pour chacune des phases en présence) pour conduire l'analyse quantitative des données : distributions en tailles et fractions volumiques. Si la SAT est l'unique technique qui permet une analyse élémentaire quantitative directe des oxydes nanométriques, le volume de matière échantillonné est de l'ordre de 100 nm^3 et contrairement à l'ensemble des autres techniques abordées, l'échantillon est consommé durant l'analyse. On ne reproduit pas deux fois la même analyse sur le même échantillon. L'échantillon est taillé en forme de pointe fine portée à un potentiel positif de plusieurs kilovolts. Le champ électrique pulsé (matériau conducteur) ou une impulsion laser picoseconde (semi-conducteur, isolant) engendre l'évaporation atome par atome, identifiée par spectroscopie de masse en temps de vol. La position (X, Y) des impacts ioniques sur le détecteur permet de remonter à la position des atomes dans l'extrémité de la pointe. La quantification des données est immédiate et les fractions atomiques sont directement proportionnelles aux nombres d'ions de chaque espèce enregistrée. Néanmoins, l'interprétation des données est très fortement dépendante des hypothèses utilisées comme : la distance maximale entre deux atomes solutés, le nombre minimum d'atomes de solutés définissant un amas, la suppression des atomes de la matrice situés à une distance finie de la périphérie de l'amas identifié,...

Parce qu'il offre la possibilité de choisir de manière continue la longueur d'onde avec une très forte résolution spectrale, le rayonnement synchrotron de 3^{ème} génération constitue une avancée majeure pour les techniques de DRX. Il est ainsi possible d'exploiter les propriétés de diffusion anormale avec la possibilité de choisir une longueur d'onde au voisinage d'un seuil d'absorption d'un des éléments et d'apporter une sélectivité chimique à l'analyse des distributions en taille et des fractions volumiques des structures cristallographiques des précipités. Enfin, la Spectroscopie d'Absorption des rayons X (SAX), présente plusieurs atouts pour l'étude des matériaux. Elle permet de caractériser l'ordre et l'environnement chimique local autour d'un atome sonde (depuis le sodium au seuil K pour la ligne LUCIA du synchrotron SOLEIL, depuis le titane au seuil K pour la ligne MARS du synchrotron SOLEIL), quel que soit l'état physique étudié (solide, amorphe, liquide, gaz) et quelle que soit sa mise en forme (massif, couche/film mince,...). Le volume de matière sondé par les rayons X est intermédiaire entre les électrons et les neutrons, et permet ainsi des analyses cristallographiques fines avec une forte statistique, complémentaires des analyses locales réalisées à très haute résolution par MET et SAT et, moyenne par DNPA. Ainsi, les méthodes de caractérisation qui exploitent ces différentes sources de particules sont complémentaires en termes d'informations apportées sur l'échantillon analysé.

Les principes de la DRX et de la SAX seront plus précisément abordés dans le second chapitre de ce manuscrit.

Conclusion du chapitre I

Du fait de l'amélioration significative de la résistance au fluage à haute température et au gonflement d'irradiation, les aciers ferritique/martensitique renforcés par une dispersion d'oxydes nanométriques sont des candidats prometteurs pour le gainage combustible des réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium, jusqu'à de forts taux de combustion. Ce durcissement par les précipités dépend fortement des caractéristiques de la dispersion d'oxydes. Le comportement en fluage est ainsi nettement amélioré lorsque la population de renforts, pour une fraction volumique identique, est de plus petite taille. C'est pourquoi les aciers ODS de dernière génération sont élaborés en visant l'obtention d'une distribution de nano-précipités à la fois la plus fine et la plus homogène possible.

La littérature publiée portant sur la nature (i.e. composition et structure cristallographique) des nano précipités est aujourd'hui assez large. Un consensus sur la structure de ces précipités n'est pas clairement établi, en partie en raison des techniques très différentes de caractérisation utilisées qui ne convergent pas toutes vers le même résultat. Toutefois, elles indiquent que la nature des nano précipités (oxydes complexe Y-Ti-O : Y_2TiO_5 orthorhombique et $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore cubique face centrée), ainsi que leurs distributions en taille, sont notamment dépendantes de la composition et des conditions d'élaboration du matériau consolidé. D'autre part, l'importance des structures d'interfaces de ces nano-renforts est mise en évidence. Selon le degré de cohérence, des différences de comportement sont induites en termes :

- d'interaction avec les dislocations,
- de stabilité thermique,
- de résistance à l'irradiation, notamment pour conserver un effet significatif comme puits de recombinaison des défauts ponctuels.

Pour une utilisation en réacteur, il est donc nécessaire de s'assurer que les populations de nano-renforts soient stables sous irradiation aux neutrons (distribution en taille, fraction volumique, structure cristalline et composition chimique) puisqu'ils confèrent au matériau ses bonnes propriétés mécaniques.

L'étude expérimentale et théorique, de l'évolution sous irradiation des deux familles d'oxydes $A_2B_2O_7$ et A_2BO_5 , mais également à haute température et haute pression, est très riche. Elle met en avant des évolutions de structures complexes dont les mécanismes fins ne sont pas totalement compris. La comparaison de ces deux familles d'oxydes, notamment par simulation *ab initio*, met en évidence que la structure Y_2TiO_5 serait plus avantageuse que la sur-structure pyrochlore pour : l'ancrage des dislocations survenant au cours du fluage à haute température, et le piégeage de l'He (retardant ainsi le phénomène de gonflement de la structure ferritique/martensitique pour les plus fortes fluences d'irradiation aux neutrons).

Dans ce manuscrit, nous avons choisi de nous intéresser plus particulièrement aux évolutions microstructurales de deux aciers ODS : DY et MA957, irradiés aux neutrons jusqu'à de très fortes fluences (~75 dpa) dans les réacteurs expérimentaux PHÉNIX (RNR-Na [France]), SUPERPHÉNIX (RNR-Na [France]), BOR-60 (RNR-Na [Russie]) et Osiris (REP [France]). Nous caractériserons les phases en présence, leurs structures cristallographiques et leurs paramètres de mailles, et nous étudierons la quantité et le type de désordre induits dans la maille par l'irradiation neutronique. Nous pourrions, pour cela, nous appuyer sur des caractérisations MET réalisées sur ces mêmes échantillons, par MONNET pour l'alliage DY [8]–[10], et dans le cadre de différentes études CEA, notamment réalisées par RIBIS, en ce qui concerne l'alliage MA957 [11], [12].

La complexité de ces phases secondaires nécessite de coupler différentes techniques de caractérisation. Elles doivent permettre l'analyse des microstructures avec une résolution de l'ordre du nanomètre jusqu'à plusieurs centaines de nanomètre, tout en réalisant un échantillonnage sur un volume de matière le plus important possible, afin d'avoir une approche statistique, représentative de l'éprouvette d'essai mécanique. Ainsi, la Diffraction des Rayons X est une technique bien appropriée qui donne accès à des informations statistiques alors que les électrons (en MET notamment) permettent des études plus locales, de l'échelle de l'Angström jusqu'à plusieurs centaines de micromètres. Les techniques d'analyses, notamment DRX et SAX, mises en œuvre sur la ligne MARS dédiée aux matériaux irradiés, apportent ainsi des données complémentaires sur la structure des matériaux : d'une part l'identification des phases avec une excellente résolution sur le paramètre de maille, d'autre part des informations sur la structure locale autour de l'atome absorbant (structure électronique, stéréochimie, désordre dans les couches voisines).

II. Techniques expérimentales : développement et utilisation de la Diffraction des Rayons X (DRX) et de la Spectroscopie d’Absorption des rayons X (SAX) au rayonnement synchrotron

Ce chapitre est consacré aux outils expérimentaux développés et utilisés au cours de la thèse mettant en œuvre le rayonnement synchrotron, dont seule la brillance permet l’analyse de phases secondaires présentes en très faible fraction massique des aciers ODS (< 0,5 %). Ce chapitre porte, dans un premier temps, sur le principe de fonctionnement d’une source de rayonnement synchrotron, puis sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL, dédiée à l’analyse d’échantillons fortement irradiants et/ou contaminants. Pour l’analyse des échantillons solides massifs irradiants, non contaminants, non dispersables, il a été nécessaire de développer un porte-échantillon spécifique et unique. Ce dernier est équipé d’une protection biologique mobile (PBM) pour le transport et la manipulation des échantillons au préalable de leur analyse. Nous donnerons un aperçu de ces dispositifs développés en collaboration avec deux équipes du CEA, BCCR et le SP2S, et bien évidemment la ligne MARS. Nous souhaitons mentionner que cette étape, très chronophage, et particulièrement difficile a été indispensable pour réaliser ces analyses sur échantillon fortement irradiant.

Dans un second temps, les principes de la Diffraction des Rayons X (DRX) et de la Spectroscopie d’Absorption des Rayons X (SAX) seront présentés. L’analyse conjointe des données acquises par DRX et SAX permet l’ajustement très fin d’une structure cristallographique, y compris lorsque celle-ci se désordonne par accumulation de défauts liés à l’irradiation aux neutrons. Cependant, ces analyses conjointes ne sont possibles, notamment pour la SAX, que lorsque les éléments absorbants sont caractéristiques d’une structure unique. Dans le cas contraire, il est nécessaire d’associer la sélectivité chimique de la SAX avec la sélectivité cristallographique de la DRX en réalisant une expérience de DRX en condition anormale (DRXA). Par ailleurs, il convient de noter que la comparaison directe des données SAX et DRX ne peut être réalisée qu’en normalisant les données en fonction de distribution radiale des structures analysées.

II.A. La source de rayonnement synchrotron : principe et instrumentation

L’utilisation du rayonnement synchrotron, depuis l’apparition des sources de troisième génération, a connu une croissance importante ces dernières années. Les raisons de ce succès sont les qualités des faisceaux de rayons X obtenus: flux, brillance,..., et le développement d’optiques exploitant au mieux ces qualités : accordabilité et résolution en énergie ($\frac{E}{E} \leq 3,0 \cdot 10^{-4}$).

Des particules chargées (ici des électrons) soumises à un champ d’accélération ou de décélération cèdent une partie de leur énergie cinétique sous forme de rayonnement

Chapitre II – Techniques expérimentales : développement et utilisation de la DRX et SAX au rayonnement synchrotron

électromagnétique [161]. Si l'énergie des électrons et l'intensité du champ sont suffisantes, le rayonnement électromagnétique est dominant dans une gamme d'énergies située dans les rayons X. Les deuxièmes et troisièmes générations de synchrotron ont été développées spécifiquement pour fournir des faisceaux de rayons X qui permettent :

- D'offrir la possibilité d'utiliser les propriétés de diffraction anormales des éléments par le choix très précis de la longueur d'onde du faisceau de rayons X;
- De proposer avec de plus faibles longueurs d'ondes, des environnements d'échantillons complexes (analyses *in situ*), tout en explorant la totalité du domaine angulaire.

Les faisceaux de rayons X obtenus sont ainsi très intenses, environ 10^{14} fois plus brillants que ceux émis par un tube de rayons X classique de laboratoire, concentrés dans une taille de faisceau éventuellement très petite, micrométrique ou nanométrique, accompagnée d'une excellente résolution en longueur d'onde.

Des paquets d'électrons circulent dans un anneau de stockage où ils sont accélérés à une vitesse proche de la vitesse de la lumière. Les électrons sont produits et accélérés par une source primaire linéaire, le Linac, puis injectés sous forme de paquets dans un premier anneau de petite taille, le Booster, pour finaliser leur accélération jusqu'à une énergie critique de 2,75 GeV pour la source de rayonnement synchrotron SOLEIL. Cette énergie atteinte, les paquets d'électrons sont injectés dans l'anneau de stockage autour duquel sont réparties les lignes de lumière. L'anneau de stockage est constitué d'une succession de 32 sections droites, connectées entre elles par des sections courbes. Sur ces deux types de section sont installées les différentes sources de lumières synchrotrons : les éléments d'insertion et les aimants de courbures sur les sections droites et courbes respectivement. Les lignes de lumière sont toujours disposées dans le prolongement des sections droites, derrière un aimant de courbure. La figure 2.1 présente une vue d'ensemble typique d'un synchrotron, ainsi que le principe d'implantation d'une ligne de lumière avec ses trois éléments successifs principaux : la cabane optique, la cabane d'expérience et le local de commande. Le synchrotron SOLEIL met en œuvre 30 lignes de lumière.

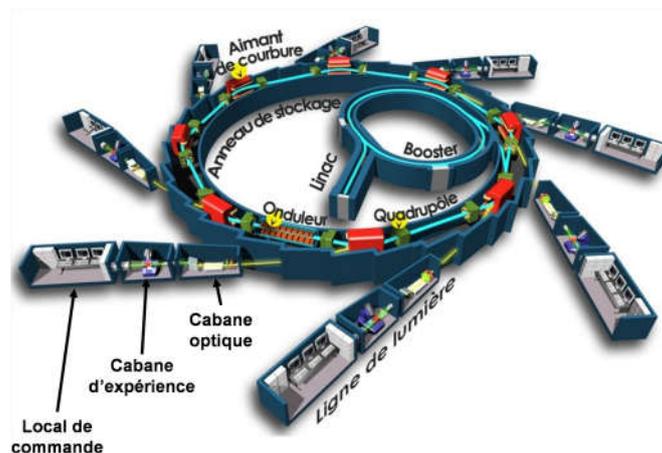


Figure 2.1 : Vue d'ensemble de l'architecture d'un synchrotron reproduite d'après [162].

Chapitre II – Techniques expérimentales : développement et utilisation de la DRX et SAX au rayonnement synchrotron

Dans les sections courbes, ou lors de la traversée des éléments d'insertions positionnés sur les sections droites de l'anneau de stockage, les paquets d'électrons, dont la trajectoire est déviée par le champ électromagnétique, émettent un rayonnement continu, contenant toutes les énergies comprises entre l'Infra-Rouge et les rayons X durs. Ce rayonnement est émis tangentiellement à la trajectoire des électrons et dans un cône d'ouverture verticale très étroit. Dans le temps, cette émission se traduit par une succession de pics de lumière de forte intensité à chaque passage d'un paquet d'électrons. Le spectre d'émission d'une section courbe dépend :

- De l'énergie critique de l'anneau de stockage, c'est-à-dire de l'énergie à laquelle les paquets d'électrons sont accélérés par la machine avant d'être injectés dans l'anneau de stockage (2,75 GeV dans le cas du synchrotron SOLEIL) ;
- Du nombre d'électrons contenus dans l'anneau de stockage, c'est-à-dire du courant du faisceau de particules chargées injecté dans l'anneau de stockage (aujourd'hui 450 mA pour le synchrotron SOLEIL, 500 mA à terme) ;
- Du champ magnétique appliqué dans l'aimant de courbure ou l'élément d'insertion.

Plus l'énergie critique (E_c) est élevée, plus le nombre de photons disponibles aux plus hautes énergies est important. Cette énergie critique, avec un champ magnétique d'aimants de courbures de SOLEIL de 1,71 Tesla, donne une énergie critique E_c de 8,6 keV, comparable au rayonnement $K\alpha$ du cuivre. SOLEIL est ainsi plutôt bien approprié aux études nécessitant une faible énergie, comme les matériaux biologiques. Nous rechercherons dans ce travail à utiliser notamment les propriétés de brillance du faisceau.

La brillance s'exprime en nombre de photons par seconde, par unité de surface émettrice dA et d'angle solide $d\Omega$, pour 0,1 % de bande passante définie en énergie ou en fréquence (2.1) :

$$B = \frac{N_{ph}}{dA d\Omega dt d\lambda/\lambda} \quad (2.1)$$

Avec N_{ph} , le nombre de photon émis par la source ; $\frac{d\lambda}{\lambda}$, défini à 0,1 % de bande passante d'intérêt ; dt , l'intervalle de temps en seconde ; $dA d\Omega$, en $\text{mm}^2 \cdot \text{mrad}$. Il s'agit donc d'un flux de photons par unité d'angle solide ($d\Omega$) et de surface transverse de la source (dA).

En fonction de l'expérience que l'on souhaite réaliser, on opte pour une optique adaptée : taille du faisceau de rayons X ; distance de travail de l'optique ; environnement de l'échantillon ; ... La figure 2.2 présente de manière schématique l'effet de l'optique recherché en fonction de l'expérience réalisée.

Cette flexibilité dans la définition de la géométrie d'expérience est très importante pour l'analyse de nos échantillons fortement radioactifs qui se présentent sous la forme de petits objets de type *Lame Mince Irradiante* de 3 mm de diamètre percées au centre pour la MET.

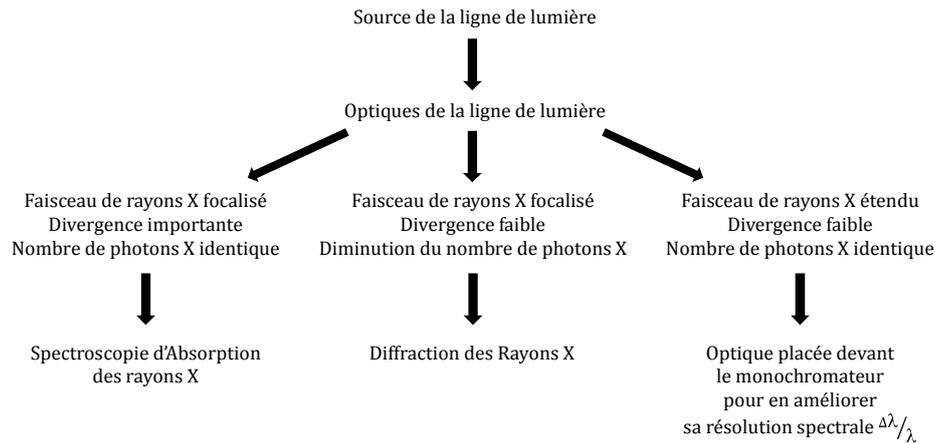


Figure 2.2 : Critères de dimensionnement de l'optique d'une ligne de lumière en fonction des contraintes liées aux techniques d'analyses exploitées, reproduite d'après [163].

Dans les conditions d'analyse que nous appliquerons sur nos échantillons, une brillance de quelques 10^{12} ph.s⁻¹ à 0,1% de la bande passante sera obtenue pour une énergie de 10 keV et un courant stocké dans l'anneau de 450 mA. La mise en forme du faisceau de rayons X sera de l'ordre de $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ à mi-hauteur et une divergence (verticale x horizontale) de $0,24 \times 3,5$ mrad².

II.B. La ligne MARS (Multi-Analysis on Radioactive Sample) du synchrotron SOLEIL

La ligne de lumière MARS permet d'étudier les propriétés structurales des solides et des liquides radioactifs, grâce à la mise en œuvre de plusieurs techniques d'analyses basées sur les processus de diffusion élastique et inélastique. Plus spécifiquement, la ligne offre la possibilité de combiner la Diffraction des Rayons X, la Spectroscopie d'Absorption des rayons X et, la Spectroscopie de Fluorescence X, tout en garantissant que les mesures sont effectuées sur la même zone de l'échantillon et dans des conditions physico-chimiques (haute pression, environnement réactifs, ...) ou mécaniques identiques.

Implantée sur l'aimant de courbure D03-1, la ligne MARS fonctionne avec un faisceau de rayons X monochromatique dans la gamme spectrale comprise entre 3,5 et 35 keV. Le pic de brillance de la ligne, situé entre 16 et 22 keV, correspond à la position des seuils d'absorption L_{III} des actinides et des lanthanides. La ligne MARS peut être utilisée suivant deux modes :

- Un mode dit « standard », obtenu à l'aide de l'optique principale de la ligne. Cette optique de très bonne résolution ($E/E < 3,0 \cdot 10^{-4}$) est constituée d'un monochromateur double cristaux, équipé de deux paires de cristaux Si(111) pour le domaine des faibles énergies (3,5 à 14 keV) et Si(220) pour les plus fortes énergies (14 à 35 keV). Le premier cristal permet de rendre le faisceau monochromatique, le second cristal permet la focalisation sagittale (i.e. focalisation du faisceau de rayons X

qui est déjà monochromatique dans le plan horizontal). De part et d'autre du monochromateur, deux longs miroirs en silicium permettent de rendre le faisceau parallèle en amont du monochromateur (miroir M1) et de le focaliser dans le plan vertical (miroir M2). L'ensemble de ces éléments d'optique est disposé en géométrie dite « down-up » qui conduit à un décalage vertical du faisceau de rayons X de 20 mm par rapport à la hauteur de référence de l'anneau de stockage. Dans ces conditions, la taille du faisceau de rayons X est de l'ordre de 300 μm de côté de largeur à mi-hauteur, au niveau de l'échantillon, et le flux de photons X disponible est de l'ordre de 10^{12} photons.s⁻¹.

- Un mode dit « microfaisceau » est obtenu par ajout d'une optique focalisante secondaire formée de deux miroirs croisés (couches de rhodium déposées sur du silicium) en configuration Kirkpatrick-Baez [164]. Au niveau de l'échantillon, la taille du faisceau de rayons X est de l'ordre de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ de largeur à mi-hauteur, avec un flux de photons X de l'ordre de 10^{10} photons.s⁻¹. Cette optique de focalisation n'est disponible que sur le second poste d'analyse de la ligne MARS (poste CX3 détaillé plus loin).

Pour optimiser le flux de photons X au niveau de l'échantillon sur l'ensemble du domaine en énergie de la ligne MARS, les miroirs M1 et M2 sont formés à partir d'un substrat de silicium avec deux pistes disposées dans le sens de la longueur présentant des traitements de surface différents :

- Une piste de silicium de 60 mm de large pour le domaine d'énergie inférieur à 14 keV,
- Une piste de platine de 60 nm d'épaisseur et de 50 mm de large déposée sur le silicium pour les plus fortes énergies jusqu'à 35 keV.

Les deux paires de cristaux Si(111) et Si(220) sont montées côte à côte, dans la même enceinte. Il est ainsi plus aisé de passer du domaine des basses énergies à celui des plus hautes énergies au cours d'une même expérience, sans dégrader la résolution en énergie et le flux de photons X. Les pistes des miroirs M1 et M2 et la paire de cristaux monochromateurs correspondant au domaine d'énergie souhaité sont alors insérés sur le trajet optique de la ligne.

II.C. Les lignes synchrotrons dans le monde pour l'analyse d'échantillons irradiants

A ce jour, parmi les soixante-neuf synchrotrons construits ou en projet dans le monde, seules neuf lignes de lumière permettent la réalisation d'expériences sur des échantillons contenant des produits radioactifs. Le tableau 2.1 présente ces neuf lignes de lumière ainsi que les trois lignes actuellement en construction ou encore à l'état de projet. Les possibilités pour réaliser des analyses au rayonnement synchrotron de matériaux radioactifs sur des lignes de

Chapitre II – Techniques expérimentales : développement et utilisation de la DRX et SAX au rayonnement synchrotron

lumière dédiées sont ainsi très limitées (moins de 1 % des lignes de lumières aujourd'hui opérationnelles).

Tableau 2.1 : Bilan des lignes dites « chaudes » aujourd'hui répertoriées sur les synchrotrons dans le monde. Les trois dernières lignes sont aujourd'hui en construction et/ou à l'état de projet.

Nom de la ligne de lumière	Synchrotron (source de lumière)	Localisation	Domaine en énergie (keV)	Techniques d'analyses	Activité maximale autorisée par échantillon (GBq)
BL27B Opérationnelle depuis 1995	Photon Factory (aimant de courbure)	Japon	4 - 20	SAX - DRX	
BL22XU Opérationnelle depuis 1997	SPRING8 (onduleur)	Japon	3 - 70	SAX - DRX	
BL23SU Opérationnelle depuis 1998	SPRING8 (onduleur)	Japon	0,5 - 1,5	SAX	
ROBL Upgrade 2012 Opérationnelle depuis 1999	ESRF (aimant de courbure)	France	5 - 35	SAX	0,185
BL11-2 Opérationnelle depuis 2001	SSRL (wiggler)	USA	4,6 - 37	SAX	9,6
INE Opérationnelle depuis 2004	ANKA (aimant de courbure)	Allemagne	2,1 - 25	SAX	10,0 (et 200 mg ²³⁹ Pu et ²³⁵ U)
MicroXAS Opérationnelle depuis 2006	SLS (onduleur)	Suisse	4 - 23	SAX	
MARS Opérationnelle depuis 2010	SOLEIL (aimant de courbure)	France	3,5 - 35	SAX - SFX - DRX - DRX haute résolution - DXGA - SEXHR*	18,5
XAS	Australian synchrotron (wiggler)	Australie	5 - 31	SAX	
CAT-ACT Opérationnelle depuis fin 2015	ANKA (wiggler)	Allemagne	Jusqu'à 50 keV	DIRX* - SEXHR*	10,0 (et 200 mg ²³⁹ Pu et ²³⁵ U)
Projet Chinois	SSRF (wiggler)	Chine	4,5 - 50	SAX - DRX - SFX - DXPA - imagerie X	
Projet Américain Ouverture prévue à l'horizon 2017-2018	NSLS-II (wiggler)	USA	Supérieure à 60	DRX - DXPA - DXGA - Tomographie X	

Chapitre II – Techniques expérimentales : développement et utilisation de la DRX et SAX au rayonnement synchrotron

* Avec, SEXHR : Spectroscopie d'Emission de rayons X Haute Résolution (ou High Résolution X-ray Emission Spectroscopy) ; DIRX : Diffraction Inélastique Résonnante des rayons X (ou Resonante Inelastic X-ray Scattering).

Des expériences sur radionucléides, principalement émetteurs α et β (majoritairement l'uranium en faible quantité), sont néanmoins possibles, dans certaines conditions, sur des lignes de lumière dites « standard ». Seules les quatre lignes ROBL, BL11-2, INE et MARS sont réellement dédiées à de telles études en fonctionnement normal. Les possibilités d'études des matériaux radioactifs sont donc limitées et relativement récentes, avec une ouverture aux utilisateurs il y a maintenant 16 ans pour la ligne ROBL.

La caractéristique principale de la ligne MARS est sa limite maximale d'activité par échantillon [2]. Cette limite d'activité a été fixée à 18,5 GBq (dont 2 GBq pour les seuls émetteurs γ et neutrons), soit une valeur deux fois supérieure à celle de la ligne BL11-2 et INE, actuellement les plus élevées dans le monde et, cent fois supérieure à celle de la ligne ROBL. La ligne MARS est ainsi en mesure d'accepter des matériaux très fortement radioactifs, typiques de ceux ayant séjournés pendant plusieurs cycles d'irradiation en réacteur. La liste des éléments pouvant être étudiés sur la ligne MARS comporte actuellement 54 éléments et 105 isotopes différents en allant du plus léger, le tritium, au plus lourd, l'einsteinium. Ce nombre important de radioéléments reflète la grande diversité des recherches dans les domaines de la biologie, chimie et physique de la matière radioactive envisagées sur la ligne. Tous les types d'émetteurs α , β , γ et neutrons ont été retenus et MARS est la première ligne à permettre l'étude de matériaux radioactifs émetteurs γ et neutrons. Les limites d'activités fixées par échantillon permettent de réaliser des expériences tout en s'assurant que l'infrastructure de la ligne permet d'assurer le rôle de troisième barrière de confinement dans le cas d'échantillons contaminants, mais aussi de barrière biologique suffisante vis-à-vis des rayonnements [2]. L'architecture de MARS tient donc compte des contraintes d'exploitation relatives à l'entrée de matière radioactive dans la cabane d'expérience telles que définies pour une Installation Classée pour la Protection de l'Environnement (ICPE) sous autorisation. Seuls les échantillons solides massifs et liquides sont autorisés. La règle, notamment pour les échantillons contaminants, est d'assurer un minimum de trois barrières de confinement entre l'échantillon et l'extérieur, les locaux de la ligne MARS étant la dernière barrière de confinement (figure 2.3). Le blindage des infrastructures de la ligne, additionné aux protections biologiques mobiles ajoutées sur les postes d'analyse dans l'environnement de l'échantillon, doivent permettre l'analyse d'un échantillon dont le Débit d'Equivalent de Dose (DED) au contact est de 2 mSv.h⁻¹ (zone jaune), tout en assurant un DED au contact à l'extérieur de la ligne inférieur à 0,5 μ Sv.h⁻¹ (zone public).

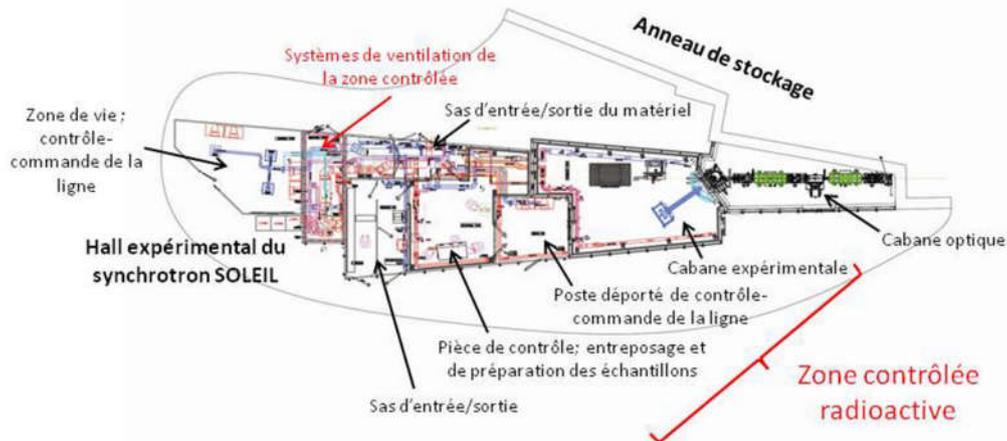


Figure 2.3 : Vue d'ensemble de l'architecture de la ligne de lumière MARS.

Depuis septembre 2013, la ligne de lumière MARS a reçu l'autorisation de l'Autorité de Sureté Nucléaire française pour recevoir des échantillons dont l'activité est inférieure ou égale à 20 000 fois le seuil d'exemption légal tel que défini dans l'accord européen EURATOM [165]. A terme, l'activité des échantillons réceptionnés sur la ligne MARS sera inférieure ou égale à 2 000 000 de fois le seuil d'exemption légal.

II.D. Les stations expérimentales de la ligne MARS

La cabane d'expérience de la ligne MARS exploite deux stations d'analyses positionnées l'une derrière l'autre sur l'axe optique monochromatique (figure 2.4).

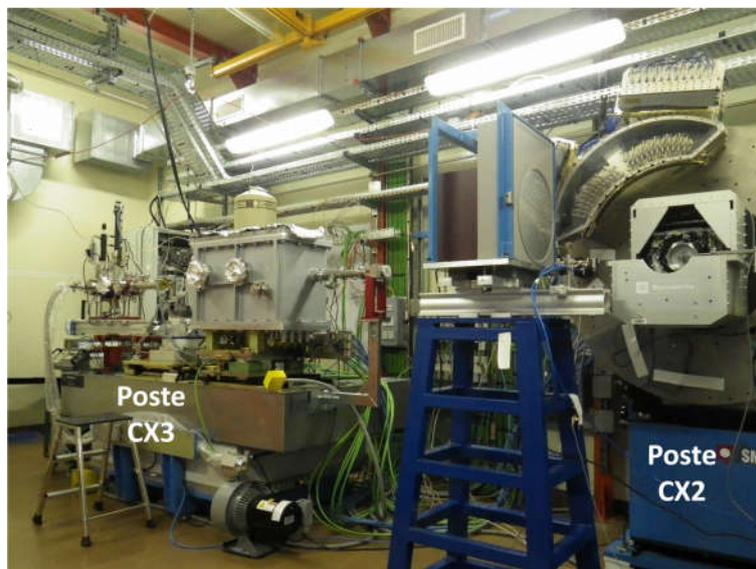


Figure 2.4 : Vue d'ensemble de la cabane expérimentale de la ligne MARS avec les deux postes d'analyses CX2 et CX3 positionnés l'un derrière l'autre sur l'axe optique monochromatique.

II.D.1. La station CX2 : DRX Haute Résolution

Cette première station d'analyse est dédiée à la mesure de diagrammes de diffraction de « poudre » à très haute résolution angulaire : jusqu'à $9,0 \times 10^{-3} \text{ }^\circ$ de largeur à mi-hauteur mesurée sur une poudre de référence LaB_6 NIST [2]. Elle est équipée d'un détecteur multi-analyseurs développé sur un concept tel que proposé par J.L. Hodeau [166] pour former un système de deux rangées symétriques de 12 cristaux analyseurs en $\text{Ge}(111)$. L'axe de rotation ω supporte un goniomètre haute résolution équipé de deux rotations (χ, φ) et de trois translations (X, Y, et Z). L'échantillon analysé peut ainsi être orienté dans l'espace en respectant une sphère de confusion de $40 \text{ } \mu\text{m}$ centrée sur le point focal d'analyse du faisceau de rayons X. Des mesures de contrainte résiduelle, de texture, et de cartographie d'espace réciproque à haute résolution sont ainsi possibles. Pour les plus hautes énergies, cette station d'analyse permet également de réaliser des mesures de Diffusion des rayons X aux Grands Angles (DXGA ou Wide Angle X-ray Scattering, WAXS) avec un vecteur de diffusion $Q \leq 25 \text{ } \text{Å}^{-1}$. A ces techniques d'analyses classiques, grâce à la résolution en énergie et à la stabilité spatiale du pointé du monochromateur, l'approche anormale peut y être mise en œuvre en sondant le seuil d'absorption d'un élément particulier de l'échantillon caractérisé. Les méthodes de DRX en condition Anormale (DRXA) et de DXGA anormale sont ainsi envisageables à termes.

Cette station d'analyse n'a pas pu être exploitée dans le cadre de ces travaux de thèse car en cours de développement à ce jour.

II.D.2. La station CX3 : Spectroscopie d'Absorption des rayons X (SAX), Diffraction des Rayons X (DRX) et Spectroscopie de Fluorescence X (SFX).

La seconde station expérimentale, positionnée 3 m derrière la station de DRX Haute Résolution, est plus versatile dans les géométries d'expérience et les environnements échantillon qui peuvent être mis en place. Cette station permet de réaliser simultanément avec un même pointé du faisceau de rayons X sur l'échantillon des expériences de SAX, de DRX en transmission et/ou réflexion et également de Spectroscopie de Fluorescence X (SFX). L'ensemble des dispositifs expérimentaux (détecteurs, environnement échantillon) est mis en place sur une table d'optique. L'échantillon est supporté par un système multi-axes motorisé de haute précision (six translations (X, Y, et Z) et, deux rotations (Rx et Rz)) pour intercepter et orienter l'échantillon sur l'axe optique du faisceau de rayons X monochromatique. Cette station d'analyse peut également être utilisée en mode « microfaisceau » pour réaliser des cartographies d'échantillons avec une résolution de $10 \times 10 \text{ } \mu\text{m}^2$. L'optique de refocalisation est alors positionnée en amont de l'échantillon, à une distance focale de 270 mm.

C'est sur cette station de mesure qu'ont été menées l'ensemble des expériences réalisées dans ce travail de thèse en utilisant deux géométries d'expérience différentes.

II.D.2.a. Analyses de DRX en transmission.

En aval de l'échantillon, un détecteur plan bidimensionnel MAR345 (marXperts GmbH) est centré sur l'axe optique de la ligne pour collecter un diagramme Debye-Scherrer. Un puits est inséré entre l'échantillon et le détecteur pour stopper le faisceau direct transmis. Un dernier jeu de fentes expérimentales (H x V), ainsi qu'un diaphragme de petite taille (filière de diamètre 100 μm), peuvent être centrés sur le faisceau afin de maîtriser au mieux l'image du faisceau de rayons X incident sur l'échantillon. Pour les expériences de DRX réalisées ici, l'énergie du faisceau de rayons X est choisie pour être sous le seuil de l'yttrium (énergie du seuil $K_{\alpha} = 17,036$ keV), à 16,5 keV. Un jeu de platines motorisées X x Z (la direction Y est parallèle à l'axe de propagation des photons X) de grand débattement est mis en place sur le multi-axe pour assurer le déplacement d'un porte-échantillons multiple (60 échantillons en géométrie lame mince de diamètre 3 mm et d'épaisseur ~ 100 μm) (figure 2.5).

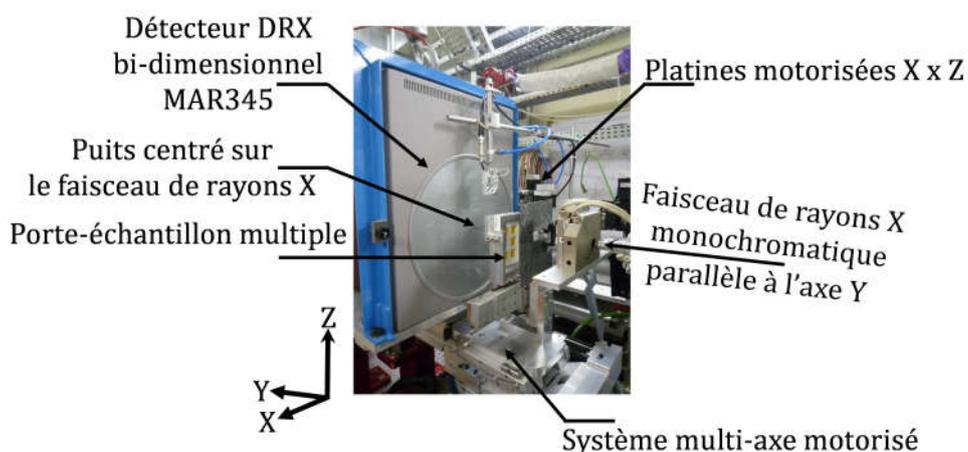


Figure 2.5 : Vue d'ensemble du dispositif expérimental de DRX en transmission mis en place sur le poste CX3 de la ligne MARS.

En diffraction à haute-résolution des détecteurs ponctuels ou unidimensionnels sont utilisés pour améliorer la résolution angulaire. Ici, un détecteur bidimensionnel en position fixe, permet une acquisition plus efficace et plus rapide des données tout en conservant une grande sensibilité pour la détection des phases très minoritaires. La difficulté principale dans l'utilisation de ces détecteurs est l'opération de réduction des données bidimensionnelles en un diffractogramme monodimensionnel $I=f(2\theta)$. La méthode la plus classique est de réaliser une intégration azimutale des intensités des cônes de Debye interceptés par le détecteur. Cette opération réduit la quantité d'information par la racine carrée du nombre de pixels du détecteur. L'indexation de la position du détecteur dans le dispositif expérimental est donc une étape primordiale pour ne pas distordre les profils des raies de diffraction lors de l'intégration de l'ellipsoïde résultante de l'intersection du cône de diffraction dans le plan du détecteur. Lorsque le détecteur est centré sur l'axe optique du faisceau de rayons X, et pour une énergie de photon donnée, cinq variables doivent être ajustées[167]–[169] :

- La position (X, Y) de l'axe du faisceau ;

Chapitre II – Techniques expérimentales : développement et utilisation de la DRX et SAX au rayonnement synchrotron

- La distance échantillon/détecteur ;
- Deux angles de tilt σ_x et σ_y en rotation autour des axes X et Y du détecteur par rapport à la normale au plan défini avec le faisceau de rayons X ;
- La définition du secteur angulaire η utilisé pour discrétiser l'image selon sa symétrie de révolution ;
- Le rapport hauteur/largeur de la taille des pixels du détecteur.

Cette étape d'étalonnage de la géométrie d'expérience est réalisée sur des clichés de diffraction obtenus à partir d'un échantillon de poudre de référence d'hexaborure de lanthane (LaB₆) (NIST SRM 660b), ou de silicium (NIST SRM 640c). Ces échantillons présentent des paramètres de mailles, des tailles de cristallites et des taux de micro-distorsions parfaitement connus.

La résolution angulaire à mi-hauteur des raies de diffraction est ainsi déterminée par la géométrie du montage expérimental : distance échantillon/détecteur ; taille des pixels du détecteur, mais également par la taille de l'échantillon placé devant le faisceau de rayons X. Le compromis le plus important à identifier est la distance échantillon/détecteur qui, pour une énergie fixe, définit le domaine et la résolution angulaire du diagramme de diffraction mesuré.

Si le grand avantage des détecteurs bidimensionnels est leur grande dynamique de comptage (et/ou la possibilité de réaliser des acquisitions avec des temps d'exposition courts), des artefacts sur les mesures d'intensités intégrées peuvent apparaître. Ces artefacts dépendent de l'environnement de l'échantillon, mais peuvent également provenir de l'échantillon lui-même. Par exemple : taille de cristallites trop grande conduisant à l'observation de clichés ponctués ; la dispersion de tailles de domaines cohérents de diffraction très étendue avec des distributions d'orientations anisotropes ; etc... Au cliché de diffraction caractéristique d'une poudre formé d'anneaux continus, se superpose alors un cliché très ponctué avec des « tâches » de très forte intensité qui conduisent souvent à la saturation du détecteur, incluant des phénomènes d'écoulement de charges sur les pixels adjacents après saturation et augmentant la surface de la tâche observée. Par ailleurs, quelques « tâches » ponctuées distribuées sur un cône de diffraction conduisent à l'intégration d'intensités non représentatives qui doivent alors être retirées. La suppression de ces points, considérés comme aberrants dans le cliché de diffraction, sont des étapes fastidieuses et souvent très longues. Enfin, une correction supplémentaire doit être faite : corriger l'angle d'incidence du cône de diffraction au travers de la surface photosensible du détecteur, pour les plus fortes énergies où le rayon diffracté n'est pas totalement absorbé par la couche photosensible. Il s'agit d'une correction de la forme $e^{\mu d / \cos \psi}$ avec : μ , le coefficient d'absorption à une énergie donnée de la couche photosensible d'épaisseur d ; ψ , l'angle d'incidence du cône de diffraction sur le détecteur. Ainsi, les cônes de diffraction observés à haute énergie, et aux plus grands angles sur le détecteur, sont mesurés avec une intensité qui est surévaluée [167]. Il est également parfois nécessaire de réduire l'effet de fluorescence et/ou de diffusion dans l'air pour les plus basses énergies en interposant des feuilles d'un élément de numéro atomique Z-1 de l'élément majoritaire dans l'échantillon étudié. Nous avons ainsi utilisé des feuilles d'aluminium de 100 μm d'épaisseur lorsque cela était nécessaire.

Chapitre II – Techniques expérimentales : développement et utilisation de la DRX et SAX au rayonnement synchrotron

Pour l'analyse des phases des échantillons solides massifs polycristallins étudiés ici, l'intégration azimutale des anneaux de diffraction est segmentée en 72 domaines angulaires consécutifs de 5° d'ouverture au centre. 72 diagrammes de diffraction sont donc analysés de manière combinée. Cette méthodologie présente plusieurs avantages :

- la correction et l'étalonnage angulaire de l'image sont intégrés aux cycles d'ajustement du diagramme de diffraction par la méthode de Rietveld. Cela permet de prendre en compte de manière précise les positions et profils des raies de diffraction (i.e. paramètre de maille ; de la taille moyenne des domaines cohérents de diffraction) et pas uniquement le maximum d'intensité des anneaux de diffraction lorsque l'on traite directement l'image complète du détecteur ;
- le centre du détecteur est défini de manière plus précise, y compris dans le cas d'échantillons complexes : l'analyse de structures nanocristallines, des échantillons très fortement texturés, etc... ;
- la possibilité de séparer de manière efficace les contributions de la géométrie d'expérience des contraintes macroscopique présentes dans l'échantillon étudié par l'analyse de la forme des anneaux de diffraction (i.e. déformations ellipsoïdales). Ces deux contributions ont en effet des dépendances différentes en fonction de 2θ ;

II.D.2.b. Analyses de DRX en transmission et SAX avec une détection en SFX.

Un avantage remarquable de la ligne MARS est son caractère multi-technique. Ainsi il est possible de réaliser simultanément une analyse en DRX et une analyse en SAX. La disposition des éléments mécaniques et du détecteur bidimensionnel est identique à celle décrite précédemment. L'environnement échantillon est complété par l'ajout d'un détecteur de fluorescence X composé de 13 éléments de détection solide en germanium de haute pureté refroidi à l'azote liquide (Figure 2.6).

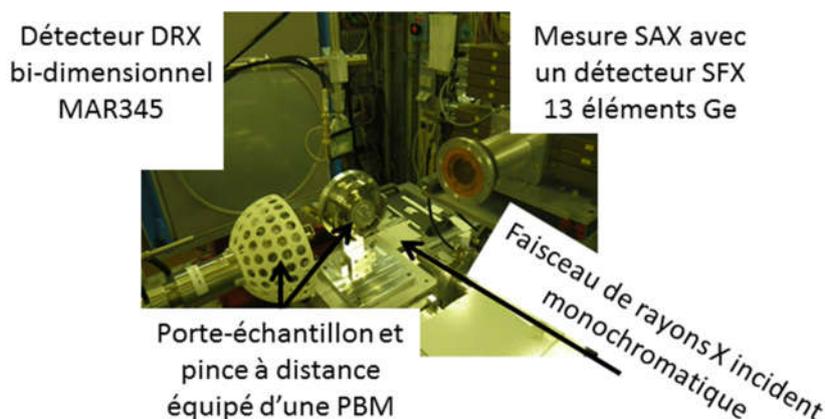


Figure 2.6 : Vue d'ensemble de l'implantation des éléments mécaniques et détecteur sur le poste d'analyse CX3 de la ligne MARS mis en œuvre pour l'analyse mixte DRX en transmission et SAX en fluorescence.

Chapitre II – Techniques expérimentales : développement et utilisation de la DRX et SAX au rayonnement synchrotron

La surface active du détecteur SFX est de 360 mm². La résolution en énergie de ce détecteur est typiquement de 250-300 eV avec une durée d'échantillonnage de 0,5 μ s et un taux de comptage en entrée d'environ 30 000 coups. s⁻¹ (soit environ 10 à 15 % de temps mort sur le taux de comptage en sortie du détecteur). Le détecteur est positionné dans le plan horizontal, à 90° du faisceau de rayons X incident, afin de limiter au maximum le bruit de fond sur la mesure de fluorescence dû notamment à la diffusion élastique de l'échantillon. Cette diffusion élastique est en effet limitée dans cette géométrie car la polarisation du faisceau synchrotron est principalement dans le plan vertical. Plus précisément, le spectre SFX comprend les contributions élastiques correspondant à l'énergie du faisceau de rayons X incident, mais aussi les contributions inélastiques de l'interaction des photons X incidents avec la matière. On mesure ainsi le spectre sur l'ensemble des énergies comprises entre 0 et l'énergie des photons X incidents. Lors du balayage en énergie réalisé pour la mesure du seuil d'absorption, il est nécessaire de s'assurer que la raie de diffusion élastique ne vient pas interférer avec la raie de fluorescence X de l'élément sonde, ni qu'une raie de diffraction de l'échantillon « n'éblouisse » le détecteur. Le taux de comptage en entrée du détecteur, ainsi que le temps mort, sont ajustés par le réglage :

- de la distance échantillon/détecteur ;
- du flux de photons X incidents sur le détecteur en intercalant des absorbeurs (feuilles d'aluminium par exemple) ;
- du flux de photons X incident sur l'échantillon.

Pour améliorer la discrimination en énergie du détecteur de SFX, il est également possible d'intercaler un filtre en énergie de numéro atomique Z-1 pour les plus basses énergies et, Z-2 ou Z-3 pour les plus fortes. Comme en DRX, il est également possible d'exploiter l'effet d'absorption en $1/E^3$ pour déterminer le nombre de feuilles d'aluminium à utiliser pour atténuer le fond de fluorescence. Ce dernier est lié au spectre de fluorescence de l'échantillon, ou de la diffusion dans l'air dans le domaine des plus basses énergies.

Les échantillons irradiants, de géométrie lames minces, sont mis en place dans un porte-échantillon individuel (c.f. paragraphe II.E.2), et trois positions en rotation Rz sont utilisées : une position de transfert utilisée pour le changement de porte-échantillon (Rz = 90°) ; une position d'analyse DRX en transmission (Rz = 0°) ; une position d'analyse SAX en fluorescence X (Rz = 225°, soit un angle d'incidence du faisceau de rayons X sur la surface de l'échantillon de 45°). Pour les analyses sur les échantillons irradiés aux neutrons, les seuils d'absorption K α du titane et de l'yttrium ont été étudiés. Les mesures de DRX en transmission sont réalisées comme précédemment avec une énergie de 16,5 keV et une distance échantillon/détecteur de 260 mm [170].

L'utilisation du mode SFX est privilégiée d'une part, pour la caractérisation d'un atome sonde fortement dilué dans une matrice (typiquement quelque centaines de ppm) et, d'autre part, lorsque l'échantillon a un coefficient d'absorption linéique μ qui ne permet pas de réaliser une mesure en transmission (i.e. épaisseur de l'échantillon et/ou maîtrise d'une épaisseur d'échantillon constante permettant d'obtenir un saut de seuil $\Delta\mu_0(E) \sim 1$; présence d'un trou dans l'échantillon ; étude de composé contenant l'atome absorbeur avec une fraction massique

Chapitre II – Techniques expérimentales : développement et utilisation de la DRX et SAX au rayonnement synchrotron

d'au moins 10 %). L'analyse des données enregistrées est alors moins immédiate que dans le cas d'une mesure réalisée en transmission où, lorsque la préparation de l'échantillon est bien maîtrisée, l'interprétation qualitative du signal est quasiment immédiate. Ce mode de détection produit un signal mesuré beaucoup plus bruité et il peut être nécessaire de faire des corrections d'auto-absorption du signal de fluorescence X. La figure 2.7 définit la géométrie d'expérience utilisée.

Ainsi, l'intensité du signal de fluorescence X mesuré s'exprime (2.2) :

$$I_f = I_0 \frac{A \Omega}{4\pi} \frac{\mu_x(E)}{\mu_{tot}(E) / \sin \theta_{inc} + \mu_{tot}(E_f) / \sin \theta_{fluo}} e^{-\mu_{tot}(E) / \sin \theta_{inc} t + \mu_{tot}(E_f) / \sin \theta_{fluo} t} \quad (2.2)$$

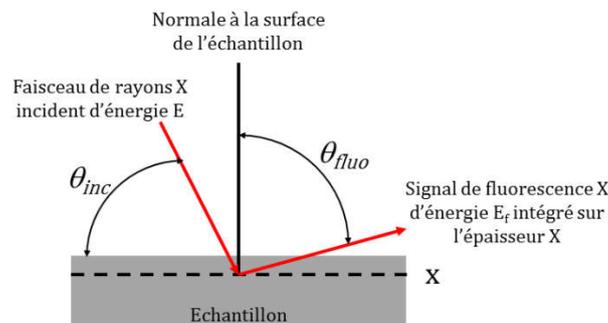


Figure 2.7 : Définition de la géométrie d'expérience de SAX avec une détection par SFX.

Avec, A , efficacité du détecteur de fluorescence dans le domaine en énergie mesuré ; Ω , l'angle solide d'acceptance du détecteur ; $\mu_x(E)$, le coefficient d'absorption de l'atome sonde que l'on mesure ; $\mu_{tot}(E)$, l'absorption totale de l'échantillon analysé ; E_f , l'énergie du photon de fluorescence X émise par l'échantillon ; θ_{inc} et θ_{fluo} , sont respectivement les angles d'incidence du faisceau de rayons X et d'échappement du signal de fluorescence X.

Pour un échantillon épais et de concentration de l'élément sonde importante, le terme en exponentiel tend vers 0 et les variations de $\mu_{tot}(E)$ en fonction de l'énergie ne peuvent plus être ignorées. Une correction d'auto-absorption du signal de fluorescence X en fonction de l'énergie doit donc être réalisée. Le phénomène d'auto-absorption des rayons X peut parvenir à atténuer complètement les oscillations caractéristiques du signal SAX.

Une stratégie expérimentale pour limiter ce phénomène d'auto-absorption des raies de fluorescence X est de réaliser des mesures avec le détecteur positionné en incidence faible avec l'échantillon orienté dans une direction proche de la normale au faisceau de rayons X incident. On obtient alors une expression de l'intensité de fluorescence mesurée qui prend la forme (2.3) :

$$I_f = I_0 \frac{A \Omega}{4\pi} \frac{\mu_x(E)}{\mu_{tot}(E_f) / \sin \theta_{fluor}} \quad (2.3)$$

Cette expression fait disparaître le terme $\mu_{tot}(E)$ dépendant de l'énergie incidente.

Cette géométrie expérimentale est également utilisée pour sélectionner de manière précise la profondeur du signal intégré depuis la surface de l'échantillon $\phi(x)$. La relation (2.4) dérive de l'équation de Beer-Lambert-Bouguer :

$$\phi(x) = \frac{\sin \theta_{inc} \sin \theta_{fluor}}{\mu_{tot}(E) \sin \theta_{fluor} + \mu_{tot}(E_f) \sin \theta_{inc}} e^{-x \frac{\mu_{tot}(E) \sin \theta_{fluor} + \mu_{tot}(E_f) \sin \theta_{inc}}{\sin \theta_{inc} \sin \theta_{fluor}}} \quad (2.4)$$

Avec pour cette seule expression : $\theta_{inc} = \frac{\pi}{2}$ θ_{fluor} et $\theta_{fluor} = \frac{\pi}{2}$ θ_{inc} d'après la figure 2.7. Cette approche a notamment été mise en œuvre pour la sélection du signal SAX d'échantillons irradiés aux ions afin de sélectionner finement et uniquement la couche affectée du matériau [171]. La correction de micro-absorption du signal de fluorescence X est usuellement opérée grâce à une expression de la forme de (2.5) [172], [173] :

$$I_{f,corrigée} = I_f e^{x \left(\frac{\mu_0 - \overline{\mu_{tot}}}{\sin \theta_{inc} + \sin \theta_{fluor}} \right)} \frac{\mu_0}{\sin \theta_{inc} + \sin \theta_{fluor}} \quad (2.5)$$

Avec μ_0 , le coefficient d'absorption linéaire moyen du matériau avant seuil ; $\overline{\mu_{tot}}$, le coefficient d'absorption linéaire moyen du matériau à l'énergie E. Cette correction sous-entend que l'on connaît parfaitement la composition chimique du matériau analysé. Si ce n'est pas le cas, la correction de micro-absorption n'est alors que partielle et le plus souvent incorrecte et inexploitable de manière directe. Cependant, le phénomène de micro-absorption n'a un effet direct que sur l'évolution de l'amplitude du signal, pas sur la modulation de phases. Ainsi, l'exploitation des données EXAFS permet toujours d'obtenir une métrique à partir de l'analyse des distributions radiales partielles des éléments voisins $\chi(R)$.

Un indicateur pour déterminer le paramétrage des conditions d'acquisition est de déterminer le taux de comptage effectif des photons X par le détecteur. Pour cela, on cherche à optimiser la relation (2.6) :

$$N_{eff} = \frac{(N_{post-seuil} N_{pré-seuil})^2}{N_{post-seuil}} \quad (2.6)$$

Avec : $N_{post-seuil}$, le taux de comptage après le seuil ; $N_{pré-seuil}$, le taux de comptage avant le seuil. Pour réaliser des mesures EXAFS, on recherche à accumuler des données avec un rapport signal sur bruit meilleur que 10^3 . Cela nécessite d'accumuler un nombre de coups effectifs par pas de mesure de l'ordre de 10^6 à 10^7 . Cette accumulation de nombre de coups effectifs peut-être réalisée par la sommation de plusieurs balayages en énergie dont le temps d'acquisition total est plus réduit.

Chapitre II – Techniques expérimentales : développement et utilisation de la DRX et SAX au rayonnement synchrotron

Les spectres SAX, notamment pour une analyse EXAFS des données, ne sont pas enregistrés en respectant un échantillonnage en énergie avec un pas constant. Pour l'acquisition du signal EXAFS, il est nécessaire de s'assurer que le bruit de mesure, équivalent à un signal de haute fréquence, n'interfère pas avec les oscillations $\mu_x(E)$ de l'échantillon, de plus basse fréquence. Ce signal $\mu_x(E)$ dépend du domaine de nombre d'onde dans lequel on souhaite procéder à l'analyse. Ainsi, pour être en mesure d'analyser un domaine de distribution radiale R_{max} jusqu'à 10 Å de l'atome absorbeur, la relation $2 kR_{max} = 2\pi$ indique qu'un pas de mesure constant $k = 0,3 \text{ \AA}^{-1}$ est suffisant. Dans la réalité, on « sur-échantillonne » le signal EXAFS d'un facteur 6 en utilisant un pas constant $k = 0,05 \text{ \AA}^{-1}$ dans un domaine de k compris entre $\sim 3,0$ et $12-15 \text{ \AA}^{-1}$. On s'assure ainsi que le pas en énergie reste constamment inférieur au tiers de la largeur du trou profond liée au seuil d'absorption analysé. Cette largeur de trou profond évolue entre 0,1 et 10 eV suivant le seuil. Le temps de comptage évolue en fonction de k selon une loi puissance telle que $T(N) = T_{initial} \left(\frac{K}{K_{min}} \right)^N$. Les tableaux 2.2a et 2.2b présentent les conditions d'acquisition des deux seuils d'absorption $K\alpha$ du titane et de l'yttrium analysés sur les échantillons irradiés aux neutrons. Jusqu'à 10 spectres EXAFS ont été moyennés pour ces analyses.

Tableau 2.2a : Paramètres des balayages en énergies utilisés pour les mesures des seuils d'absorption $K\alpha$ de Y.

Domaine de mesure	16,900 – 17,016 keV	17,016 – 17,08 keV	3,318 – 15,000 Å ⁻¹
Pas de mesure	5,0 eV.s ⁻¹	0,8 eV.s ⁻¹	0,05 Å ⁻¹ T _{initial} = 3 s ; N=1
Temps d'acquisition	Environ 45 min		

Tableau 2.2b : Paramètres des balayages en énergies utilisés pour les mesures des seuils d'absorption $K\alpha$ de Ti.

Domaine de mesure	4,80 – 4,96 keV	4,960 – 4,996 keV	2,804 – 13,000 Å ⁻¹
Pas de mesure	5,0 eV. 1,3s ⁻¹	0,25 eV. 1,5s ⁻¹	0,05 Å ⁻¹ T _{initial} = 1,5 s ; N=2,3
Temps d'acquisition	Environ 45 min		

II.G. Développement d'un Porte-Echantillon (PE) équipé d'une Protection Biologique Mobile (PBM) pour l'analyse de lames minces radioactives.

Huit échantillons irradiés aux neutrons sont analysés dans le cadre de cette thèse :

- Sept échantillons de deux nuances d'acier ODS (DY et MA957) issus de différents programmes d'irradiation dans des réacteurs d'essais à neutrons rapides (PHÉNIX et BOR-60) ;

Chapitre II – Techniques expérimentales : développement et utilisation de la DRX et SAX au rayonnement synchrotron

- Un échantillon irradié en spectre de neutrons thermiques (OSIRIS).

Ces échantillons irradiants sont préparés mécaniquement par découpe et polissage sous la forme de lames minces (disque de 3 mm de diamètre et 100 μm d'épaisseur) au DMN/SEMI. Une attaque électrolytique est ensuite réalisée afin de percer le disque pour analyse MET [170]. La lame mince est ainsi un échantillon solide massif, non contaminant, non dispersable. Ces échantillons sont également appelés Lames Minces Irradiées (LMI). Les LMI utilisées présentent des Débit d'Équivalent de Dose (DED) d'irradiation au contact compris entre 3 et 210 $\mu\text{Sv}\cdot\text{h}^{-1}$. Pour manipuler ces échantillons, il est nécessaire d'utiliser des pinces à distance et des Protections Biologiques Mobiles (PBM) vis-à-vis de l'opérateur en cas d'exposition prolongée. Dans la pratique, la plupart des radionucléides sont des émetteurs (β , γ) et le débit de dose absorbée à 10 cm d'une source de rayonnement β est considérablement plus important, jusqu'à deux ordres de grandeur, que celui lié au rayonnement γ d'énergie et d'intensité équivalente.

Des mesures des DED en fonction de la distance, complétées par des mesures de spectroscopie γ des LMI analysées sur la ligne MARS, permettent d'ajuster l'inventaire des activités des radionucléides à partir du spectre type de référence du DMN/SEMI. Ces inventaires complets permettent de déterminer le facteur Q de classement du transport des échantillons sur la voie publique, entre le CEA et le synchrotron SOLEIL. Il est également nécessaire de déterminer les doses absorbées par les opérateurs pour chaque opération de manutention des porte-échantillons (PE) (opérations de contrôles, manipulation du PE sur le poste d'analyse de la ligne MARS) et aussi estimer les doses efficaces engagées en situation accidentelle. Cette estimation est complexe du fait des différentes caractéristiques des radionucléides : période effective ; forme et propriétés physico-chimiques ; métabolisme ; rayonnement émis au cours de la décroissance ; ... L'ensemble de ces données est nécessaire pour mettre en forme un dossier d'analyse des risques associés à la caractérisation des échantillons sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL. Ce dossier est validé au préalable de la programmation de l'expérience par le service de sécurité et de radioprotection du synchrotron. Pour cela, la réception des LMI au SRMA/LA2M, puis la réalisation des caractérisations radiologiques, nécessitent l'organisation de transport de matière radioactive entre les différentes installations du centre de Saclay. Une période d'environ six mois en amont du dépôt d'un projet d'expérience est à prévoir pour réaliser ces différentes opérations.

II.G.1. Conception de la Protection Biologique Mobile du porte-échantillon DMN.

Pour respecter la réglementation de l'Autorité de Sureté Nucléaire (ASN) et les mesures précisées ci-dessus, un porte-échantillon spécifique et permettant des analyses DRX et SAX sur les postes d'analyses CX2 et CX3 de la ligne MARS a été développé avec le BCCR, le SP2S et le SPR du centre de Saclay et la ligne MARS. Le porte-échantillon est assemblé au CEA Saclay et prêt pour être directement installé sur les dispositifs expérimentaux à l'ouverture du colis de transport. Aucune manipulation directe des LMI n'est autorisée dans les installations de la ligne MARS. Au montage d'une LMI dans le PE, des contrôles de contamination surfacique labile sont réalisés sur le PE et la PBM, avant et après fermeture (les activités minimales décelables sont de

Chapitre II – Techniques expérimentales : développement et utilisation de la DRX et SAX au rayonnement synchrotron

0,02 Bq.cm⁻² équivalent ²³⁹Pu (AMD α) et de 0,2 Bq.cm⁻² équivalent ⁹⁰Sr (AMD β). Ces contrôles sont répétés à la réception du colis de transport sur la ligne MARS.

Le PE est mis en place sur le poste d'analyse par des systèmes de transfert et de retrait de la PBM originaux et uniques afin de permettre l'analyse de l'échantillon irradiant tout en assurant la protection radiologique des opérateurs. Cette PBM est réalisée en deux parties (figure 2.8) :

- Une semelle inférieure dans laquelle est accosté le PE pendant le transport et le stockage de l'échantillon ;
- Une pince à distance qui s'accroche sur la face supérieure du PE.

Par conception, les systèmes mécaniques de la PBM sont passifs, c'est-à-dire qu'en cas de défaillance du mécanisme de retrait des pions de blocage de la pince à distance du PE, la partie supérieure de la PBM reste mécaniquement solidaire et assure la protection biologique des opérateurs (figure 2.8C). Les opérations d'accostages sur les postes d'analyses et sur la semelle inférieure de la PBM, sont réalisées par des rotations 1/3 de tour. Pendant ces opérations d'accostages, l'étendue géométrique d'irradiation γ du PE est alors très réduite et se limite au tube en verre creux de diamètre 2,7 mm situé au centre du PE.

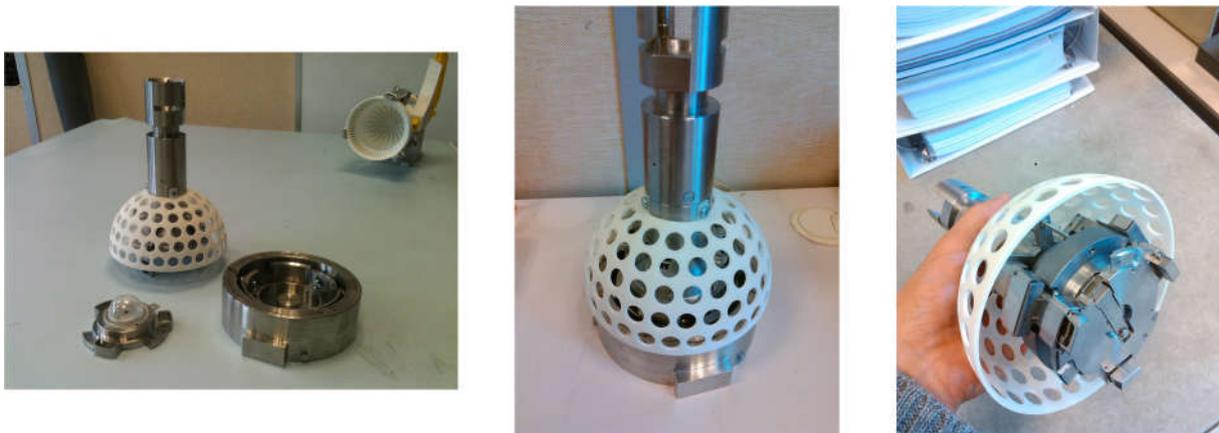


Figure 2.8 : Vue de la Protection Biologique Mobile développée pour encapsuler le PE pendant les opérations de transports et de manipulation sur la ligne MARS.

Le DED au plus proche contact de la PBM retenu initialement pour la conception sur la ligne MARS correspond à une zone publique, soit un DED < 0,5 μ Sv.h⁻¹. L'inventaire des radionucléides et le spectre d'irradiation de la LMI 284 (un des huit échantillons irradiés neutrons, MA957), qui sont ici les plus pénalisants, sont utilisés pour dimensionner la PBM. Ainsi, les écrans de protection sont successivement formés d'une protection contre les émetteurs β d'énergie inférieure à 2 MeV, puis d'une épaisseur de protection contre les rayonnements γ . Il existe de nombreuses relations empiriques permettant de calculer la valeur de la portée du rayonnement dans l'épaisseur d'un écran. La formule de Katz et Penfold [174] est notamment utilisée en radioprotection (2.7) :

$$R = \frac{0,412 \cdot E^n}{\rho} \text{ avec } n = 1,265 \quad 0,0954 \ln E \quad (2.7)$$

Avec R, la portée du rayonnement (cm) ; E, l'énergie de l'électron (MeV) ; ρ , la masse volumique du matériau ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Ainsi, les particules β peuvent être totalement absorbées dans les écrans. Il suffit donc de mettre en place un écran dont l'épaisseur est supérieure ou égale à la portée du spectre en énergie du rayonnement électronique considéré. On privilégie l'utilisation d'un matériau léger afin de limiter la réémission d'un rayonnement de freinage qui croît avec le numéro atomique Z des atomes et de l'énergie E de l'électron. Un centimètre d'aluminium arrête tous les rayonnements β d'énergie inférieure à 2 MeV. La protection contre la contribution γ est assurée par une seconde épaisseur de plomb, réduite à 1 cm, afin de diminuer le volume de plomb et donc le poids de la PBM lors des manipulations. La réduction de l'épaisseur de plomb permet également d'intégrer de manière plus aisée la PBM au milieu de la pince de manipulation à distance du porte-échantillon. La PBM est assemblée dans une coquille en acier inox pour d'une part, éviter tout contact direct avec le plomb, et, d'autre part, permettre sa décontamination de manière plus aisée si besoin est. Par expérience, cette PBM permet le transport d'aciers austénitiques irradiés qui présentent le spectre type d'irradiation le plus pénalisant pour le laboratoire avec un DED au contact de l'ordre de $1,6 \text{ mSv}\cdot\text{h}^{-1}$ (DED réduit à $40,0 \mu\text{Sv}\cdot\text{h}^{-1}$ au contact de la PBM) et, en adaptant le volume du colis de transport de type A utilisé (valise de type TC-1 de la société SALVI & ACS) pour respecter les contraintes d'irradiation à son contact : $\text{DED} < 2 \text{ mSv}\cdot\text{h}^{-1}$. D'autre part, le DMN/SEMI ne prépare pas de LMI dont le DED est supérieur à $2,0 \text{ mSv}\cdot\text{h}^{-1}$. Si tel est le cas, la solution proposée, et en cours de validation au laboratoire, est alors de diminuer le volume de l'échantillon irradiant en poinçonnant un disque aminci de diamètre 1,0 mm et d'épaisseur 100 μm , qui est ensuite embouti dans un second disque de diamètre 3,0 mm. Cette réduction du volume du matériau irradiant interviendrait principalement pour des matrices acier, notamment de type Inconel, utilisées dans les structures des cœurs de réacteurs nucléaires. Cela présenterait également un second intérêt pour l'analyse MET en limitant l'effet du magnétisme de ces échantillons.

II.G.2. Conception d'un porte-échantillon pour l'analyse DRX et SAX d'échantillons en géométrie Lame Mince Irradiée.

Le PE, introduit dans la PBM et contenant la LMI, conçu pour la ligne MARS doit répondre à différentes fonctions principales et de contraintes pour être en mesure de réaliser des analyses DRX (en réflexion et, en transmission), et des analyses SAX (en transmission et en réflexion/fluorescence X). Ce PE permet ainsi de mener aussi bien des expériences en réflexion/fluorescence qu'en transmission, en orientant par rotation de l'échantillon, le faisceau de rayons X incident traversant le PE par le tube de verre creux.

Le disque aminci, ou la LMI, est ainsi maintenu bloqué par un axe creux en verre borosilicaté de 2,7 mm de diamètre interne et 3,0 mm de diamètre externe en position d'analyse sur une semelle en aluminium et inox et contre deux mors qui définissent l'altitude du plan de référence d'analyse. Le mouvement de translation de l'axe en verre est assuré par une lamelle en inox, maintenue bloquée en position d'analyse par un verrou mécanique. Le confinement

Chapitre II – Techniques expérimentales : développement et utilisation de la DRX et SAX au rayonnement synchrotron

statique de l'échantillon est assuré par un dôme en polymère visé sur un joint torique. L'extrémité inférieure du tube de verre est rendue étanche par le collage d'une fenêtre de 0,3 mm d'épaisseur de polymère PEEK et l'ajout d'un joint torique autour de l'axe. L'axe en verre et la fenêtre PEEK sont collés sur la lamelle inox (figure 2.9). Ainsi, si le disque aminci (ou la LMI) venait à se décrocher du logement aménagé pour l'analyse, il resterait confiné dans le PE. Le dôme en polymère est une demi-sphère de 17 mm de rayon qui assure une mise à distance des extrémités de l'opérateur vis-à-vis du risque d'irradiation.

Au-delà de l'indexation de l'orientation mécanique du PE réalisée lors de l'accostage sur le poste d'analyse, un système de mire est mis en place sur les directions principales pour permettre son orientation fine dans le plan de référence d'analyse interceptant le faisceau de rayons X. La mise en place du plan supérieur du disque aminci dans le plan de référence d'analyse est achevée grâce à différentes possibilités de réglage : une « rocking curve » autour des axes de rotations ω et χ du système multiaxes du poste d'analyse CX3, ou du système goniométrique du poste d'analyse de diffraction haute résolution CX2. Pour la réalisation d'expériences en transmission (DRX et SAX), le PE est orienté dans le faisceau de rayons X incident, de telle sorte que l'échantillon soit face au détecteur.

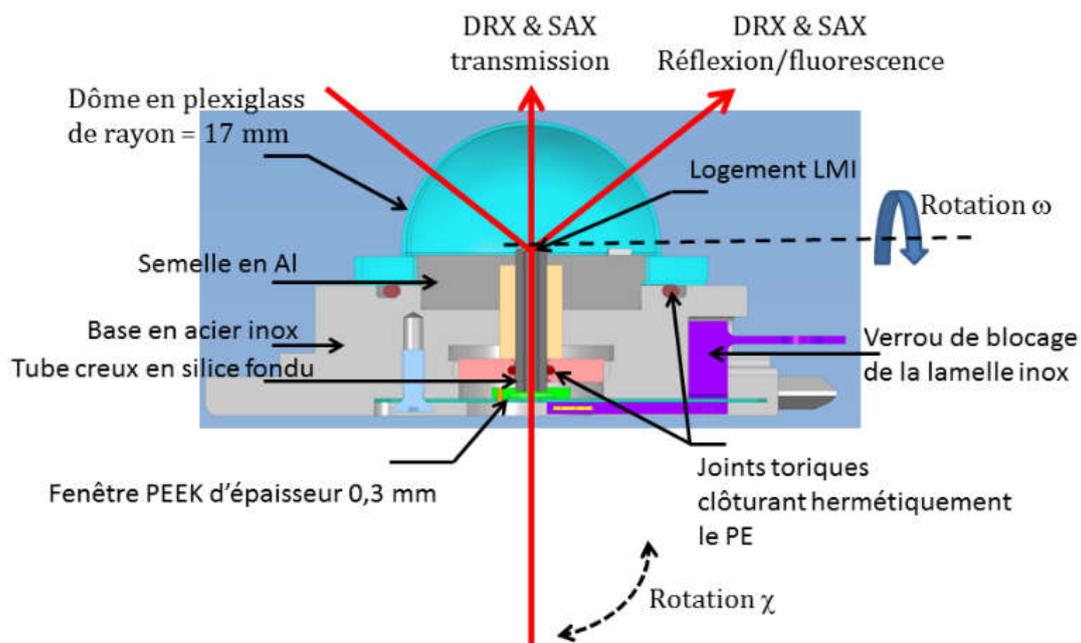


Figure 2.9 : Vue de détail en coupe du PE développé pour l'analyse de LMI par DRX et SAX en transmission et/ou réflexion/fluorescence X.

Ce développement original et unique d'un porte-échantillon encapsulé dans une PBM adaptée aux postes d'analyse CX2 et CX3 de la ligne MARS, garantit aujourd'hui le transport des échantillons en géométrie LMI les plus fortement irradiants du DMN. Ces ensembles mécaniques permettent de véritablement intégrer la ligne MARS aux outils d'Examen Post Irradiations (PIE en anglais) accessibles notamment aux équipes du CEA.

II.E. Les techniques d'analyses cristallographiques au rayonnement synchrotron

Dans un cristal, du fait des symétries et de la périodicité du réseau, la structure est définie par un petit nombre de paramètres et, généralement, une mesure en diffraction des rayons X ou des neutrons est suffisante pour définir l'intégralité de la structure étudiée. L'étude structurale de matériaux désordonnés, comme les structures accumulant des défauts ponctuels ou étendus, soumis à une irradiation aux neutrons, est très différente. La perte de périodicité, de symétrie, et donc d'ordre à grande distance, signifie que, pour définir complètement la structure de ces matériaux désordonnés, il est nécessaire de connaître la position de tous les atomes présents, ce qui est quasi impossible. L'étude structurale des matériaux désordonnés se limite alors à une détermination de l'arrangement moyen des premières couches d'atomes autour de chaque espèce atomique. Les informations obtenues sont essentiellement les distances entre atomes, les nombres de voisins et le degré de désordre.

Dans ce paragraphe, nous présentons les deux méthodes expérimentales mises en œuvre sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL afin d'étudier *in fine* la structure des oxydes nanoprécipités dans les aciers ODS soumis à une irradiation aux neutrons :

- La Diffraction des Rayons X ;
- La Spectroscopie d'Absorption des rayons X ;

II.E.1. La Diffraction des Rayons X

Dans le cadre cinématique, l'interaction du faisceau incident est élastique, sans excitation du cortège électronique ni phénomène de diffusion multiple. L'intensité n'est diffusée que dans certaines directions résultantes de l'interférence constructive des ondes diffusées par des plans réticulaires successifs parallèles et distants de d_{hkl} dans le réseau direct. La différence de trajet entre les deux ondes réfléchies par deux plans adjacents doit être un multiple n de la longueur d'onde λ comme le montre la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.8)$$

Avec θ , l'angle entre le faisceau incident et les plans réticulaires du réseau ; λ , la longueur d'onde du faisceau de rayons X (ou des neutrons) de l'ordre de grandeur des distances inter-réticulaires d_{hkl} que l'on souhaite observer. La loi de Bragg dérive de la périodicité de la structure cristalline. Pour une famille de plans réticulaires (hkl), le vecteur de diffusion est de la forme $\vec{Q} = \vec{a} + k\vec{b} + l\vec{c}$ dans le réseau réciproque (à toute famille de plans (hkl) du réseau direct correspond une rangée réciproque [hkl]* qui lui est orthogonale), et $|\vec{Q}| = 4\pi \sin \theta / \lambda$. En inversant la loi de Bragg, on retrouve les conditions de Laue (2.9) :

$$\vec{Q}(a + \vec{b} + c) = 2\pi n(+ k + l) \text{ soit encore } \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \quad (2.9)$$

C'est-à-dire qu'il y a interférence constructive dans la direction définie par \bar{Q} , lorsque le produit d'un vecteur du réseau réciproque par le vecteur du réseau réel définissant sa périodicité, est un entier, n , multiplié par 2π . La condition de Laue est donc que le vecteur de diffraction \bar{Q} soit un vecteur g du réseau réciproque. Une construction géométrique simple (figure 2.10), dite construction d'Ewald [167], [175], [176], correspond ainsi au membre de droite de l'équation 2.8.

Ainsi, les conditions de Laue, la relation de Bragg et la construction d'Ewald sont trois représentations équivalentes du même phénomène : les directions de diffraction d'un réseau direct périodique sont déterminées par son réseau réciproque. La nature du motif influe uniquement sur l'intensité diffractée, et la mesure des angles de diffraction donne des informations sur la métrique du réseau du cristal.

Pour obtenir les coordonnées atomiques du motif, il faut analyser les intensités diffractées. L'intensité diffractée est proportionnelle au volume de la matière diffractante. L'amplitude $A(hkl)$ du faisceau diffracté est proportionnelle au facteur de structure de la réflexion $F(hkl)$. L'intensité diffractée $I(hkl)$, mesurée expérimentalement, est le carré de cette amplitude : $I(hkl) = |A(hkl)|^2$. Les facteurs de structures et les amplitudes sont des quantités complexes, alors que l'intensité est un réel vu son expression mathématique. L'information de phase se trouve donc perdue au cours de l'acquisition des données de diffraction, alors qu'elle est nécessaire pour déterminer les positions atomiques dans la maille élémentaire [167], [175], [176].

Différentes méthodes ont été développées pour retrouver ces informations de phases [175]–[180]. L'amplitude $A(hkl)$ diffractée par une famille de plans (hkl) est le produit du facteur de structure associé, $F(hkl)$, par le nombre de mailles formant le cristal entier, $L(hkl)$, appelé facteur de forme. Le facteur de structure représente les interférences entre les ondes diffusées par l'ensemble des atomes j situés aux positions $r_j(x_j, y_j, z_j)$ à l'intérieur de la maille élémentaire, elle-même répétée dans les trois dimensions de l'espace selon (x_N, y_N, z_N) pour former le cristal. On a donc une expression de l'amplitude (2.10) :

$$A(hkl) = A_e \cdot F(hkl) \cdot L(hkl)$$

$$A(hkl) = A_e \cdot \sum_j N_j f_j(Q) e^{[-2\pi i Q(hx_j + ky_j + lz_j)]} \cdot e^{B_j} \cdot \sum_{x_N} \sum_{y_N} \sum_{z_N} e^{[-2\pi i Q(hx_N + ky_N + lz_N)]} \quad (2.10)$$

Avec, A_e , l'amplitude totale de diffusion électronique cohérente ; Q , le vecteur de diffusion ; N_j , le taux d'occupation des sites cristallographiques (compris entre 0 et 1) ; B_j , le facteur d'agitation thermique dit facteur de « Debye-Waller » ; $f_j(Q)$, le facteur de diffusion atomique de l'atome j . L'amplitude du signal diffracté $A(hkl)$ par un cristal est la transformée de Fourier de la densité électronique de l'atome j , en négligeant l'effet des liaisons chimiques. Cette amplitude augmente avec le numéro atomique Z et, décroît avec le module $|Q|$ du vecteur de diffusion (i.e. avec l'angle de diffraction croissant). Le facteur d'agitation thermique B_j peut être décrit de manière isotrope et/ou commune pour l'ensemble des atomes j de la maille, ou bien de manière anisotrope autour de leurs positions atomiques. Dans le cas d'une description isotrope et commune à l'ensemble des atomes j de la maille, le terme e^{B_j} peut-être extrait du terme

Chapitre II – Techniques expérimentales : développement et utilisation de la DRX et SAX au rayonnement synchrotron

somme. Le volume formé par $L(hkl)$ est appelé domaine diffractant ou domaine cohérents de diffraction à l'origine du relâchant des conditions de Bragg, et donc de l'élargissement des raies de diffraction. L'analyse des profils des raies de diffraction permet ainsi de déterminer certaines grandeurs morphologiques des cristaux [167], [175], [176], [178] (figure 2.10, page suivante).

$B_j = 8\pi^2 u_j^2$, le facteur de température de Debye-Waller du site cristallographique j , et le tenseur u_j^2 décrivent l'écart quadratique moyen du déplacement anisotrope autour du site j (Å^2). En effet, les atomes occupent dans un cristal des sites atomiques particuliers et sont sujets à une certaine agitation sur ces sites qui est d'autant plus importante que la température est élevée. Cependant, dans l'expression (2.9) on considère que les atomes occupent une position définie par le vecteur \bar{r}_j . Ainsi, parce que les positions des atomes varient continuellement l'amplitude diffractée est modifiée. Cette modification dépend de la famille de plans considérée car la forme du puits de potentiel dans lequel se déplace chaque atome est anisotrope et dépend de la direction cristallographique prise en compte. L'augmentation de l'agitation thermique se traduit par une diminution plus rapide de l'amplitude de diffusion atomique en fonction de $\sin \theta / \lambda$. A température ambiante, les valeurs de u_j^2 sont typiquement de l'ordre de 0,01 à 0,1 Å^2 . Dans une structure très rigide, les valeurs isotropes peuvent être encore plus petites, de l'ordre de 0,002 Å^2 [176], [178].

Enfin, L'amplitude du signal de diffraction mesuré est modulée par des corrections qui sont liées à la géométrie du montage de diffraction et de ses principaux éléments d'optique constitutifs, monochromateur notamment. On parle alors communément du facteur de Lorentz-Polarisation qui est le produit de deux facteurs (Lorentz et Polarisation). Pour une mesure de DRX réalisée en transmission (i.e. géométrie de Debye-Scherrer), le facteur de Lorentz prend la forme (2.11) :

$$L(\theta) = \frac{1}{4\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \quad (2.11)$$

D'autre part, le faisceau de rayons X incident peut ou ne pas être polarisé. La forme générale du facteur de polarisation s'exprime selon (2.12) :

$$P(\theta) = (1 + \cos^2 2\theta_m \cos^2 2\theta) / 2 \quad (2.12)$$

Avec $2\theta_m$, l'angle d'incidence du faisceau de rayons X sur le cristal monochromateur avant ou arrière. Pour un faisceau incident non polarisé, le facteur $\cos^2 2\theta_m$ est égal à 1. Il est égal à 0 dans un le cas d'un faisceau polarisé à 100% dans le plan perpendiculaire aux faisceaux incident et diffracté. Cette dernière configuration est celle rencontrée sur la plupart des lignes de lumières synchrotron. Dans le cas de l'utilisation d'un détecteur bidimensionnel avec un faisceau incident polarisé, la polarisation n'est pas symétrique autour du faisceau incident. Une correction doit être ainsi apportée sur l'ensemble de la symétrie de révolution des anneaux de diffraction enregistrés par le détecteur [167]–[169], [176]. Le facteur de polarisation prend alors la forme (2.13) :

$$P(\theta) = 1 - 0,5 \sin^2(2\theta) [1 - P' \cos(2\delta)] \quad (2.13)$$

Chapitre II – Techniques expérimentales : développement et utilisation de la DRX et SAX au rayonnement synchrotron

Avec P' , le degré de polarisation du faisceau incident, et δ l'angle lié par rapport au plan horizontal à la position de la raie diffractée sur le détecteur bidimensionnel. On a ainsi une expression du facteur $LP(\theta)$ telle que (2.14) :

$$LP(\theta) = \frac{1 - 0,5 \sin^2(2\theta) [1 - P' \cos(2\delta)]}{4 \sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \quad (2.14)$$

Enfin, la correction d'absorption prend en compte la variation du volume sondé en fonction de l'angle ω . Elle prend ainsi la forme (2.15) :

$$I(\omega) = I(0) e^{-\bar{\mu} t \left(\frac{1}{\cos \omega} - 1 \right)} \text{ et } V(\omega) = V(0) / \cos \omega \quad (2.15)$$

Avec, $\bar{\mu}$, le coefficient d'absorption linéaire moyen de l'échantillon ; t , l'épaisseur d'échantillon traversée ; ω , l'angle de rotation de l'échantillon devant le faisceau de rayons X incident (i.e. axe de symétrie de révolution de l'échantillon perpendiculaire à la direction de propagation du faisceau de rayons X). Lorsque l'échantillon est un cylindre homogène et/ou analysé sans rotation ω , on retrouve l'expression classique de l'absorption linéaire d'un matériau.

On aboutit ainsi, pour une phase φ , à une expression de l'intensité diffractée $I(hkl)$, modulée par la fraction volumique de la phase sondée S_φ , la correction d'orientation préférentielle de la raie $P_\varphi(hkl)$, et le facteur d'absorption de l'échantillon A_{ech} , telle que (2.16) :

$$I(hkl) = |A(hkl)|^2 = A_e^2 \cdot \sum_{\varphi} S_\varphi \cdot \sum_{hkl} LP_\varphi(hkl) \cdot P_\varphi(hkl) \cdot |F(hkl)|^2 \cdot |L(hkl)|^2 \cdot A_{ech} \quad (2.16)$$

$$\text{et, } S_\varphi = \left(\frac{\rho' \nu}{\rho V_c} \right)_\varphi \left(\frac{\phi_0 \lambda^3 hwt}{8\pi r^2} \right) \quad (2.16a)$$

L'expression de la fraction volumique de la phase sondée S_φ est fonction de : ρ' , la densité effective de la phase φ dans l'échantillon ; ρ la densité théorique de la phase ; ν , le volume de la phase φ dans l'échantillon ; V_c , le volume de la maille de la phase φ ; ϕ_0 , le flux de photons X incident ; hwt , les hauteurs et largeurs des fentes de détection multipliées par le temps de comptage ; et r , la distance échantillon-détecteur. De manière générale, le second terme de l'expression (2.16a) définit la position du détecteur et/ou la géométrie d'expérience pour la mesure de l'intensité $I(hkl)$.

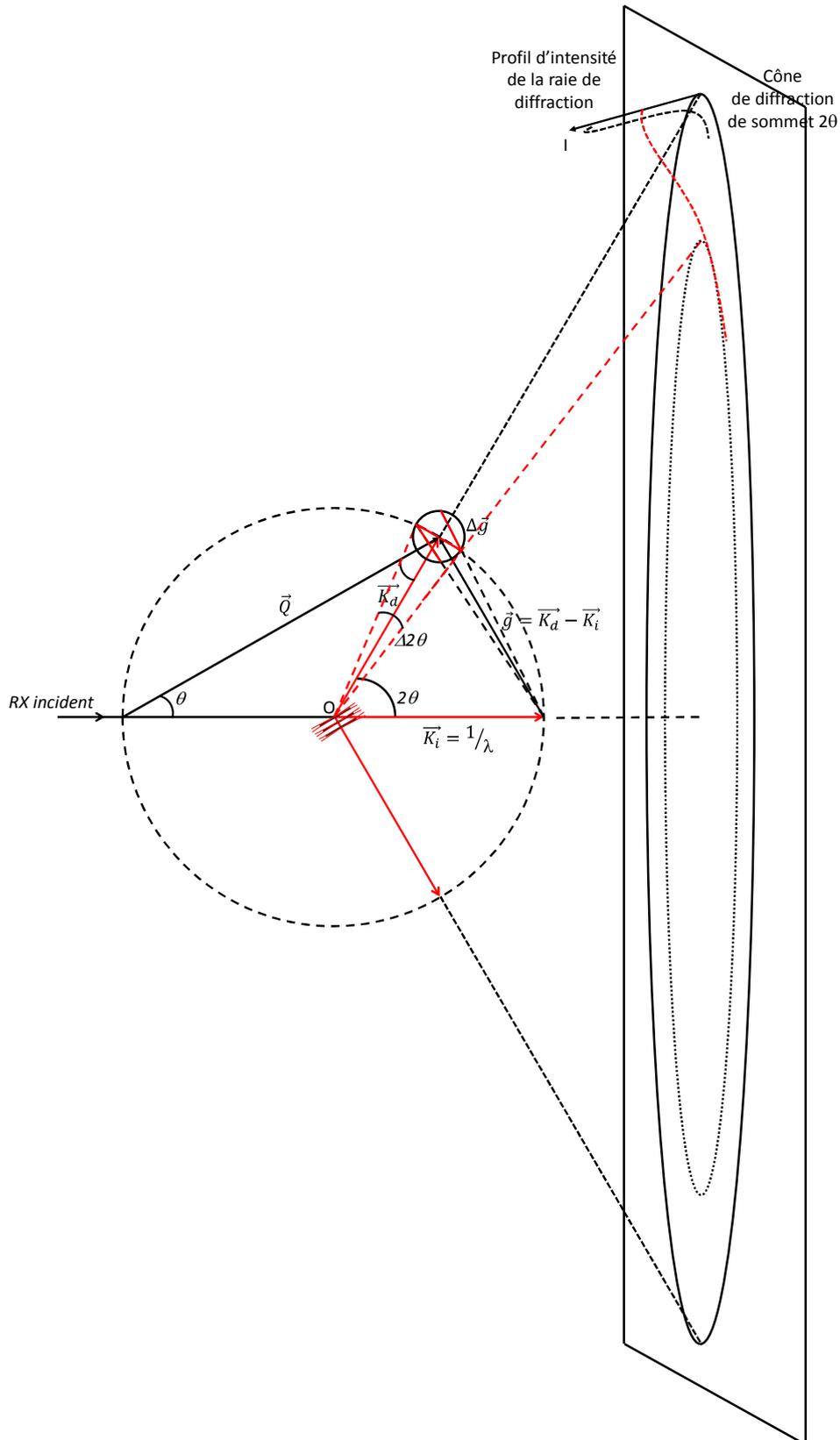


Figure 10 : Construction d'Ewald précisant les conditions de diffraction entre les espaces réel et réciproque, avec un relâchement des conditions de Bragg lié aux microdistorsions des cristaux analysés. Le relâchement est notamment visible sur l'évolution du profil d'intensité de la raie de diffraction.

II.E.1.a. Effet de la microstructure d'un matériau sur le diagramme DRX

Comme nous l'avons vu précédemment, la vérification stricte des conditions de Bragg permet de réaliser des analyses de diffraction (intensités réparties dans des directions discrètes) pour des cristaux parfaitement ordonnés. Dans le cas d'absence d'ordre à grande distance, comme c'est le cas par exemple d'un matériau amorphe, le rayonnement est diffusé dans l'espace avec une distribution continue des directions de propagation : c'est la diffusion diffuse, de symétrie sphérique, centrée sur l'échantillon et décroissante quand \bar{Q} augmente. Des modulations de diffusion diffuse caractérisent un environnement local privilégié (i.e. ordre local à courte distance). Dans le cas intermédiaire où un ordre à grande distance est vérifié, mais où intervient un désordre chimique sur l'occupation des sites du motif de la maille et/ou une concentration notable de défauts, par exemples due à l'irradiation aux ions ou aux neutrons (défauts ponctuels, plans et volumiques), l'information moyenne recueillie sur l'ensemble du volume sondé conduit à l'obtention de raies de diffraction élargies. Cela signifie qu'une forte densité de défauts n'est pas suffisante pour faire « disparaître » le réseau moyen. Un cristal tolère généralement une grande accumulation de défauts avant de perdre complètement l'information sur le réseau moyen. L'analyse du déplacement angulaire des raies de diffraction donne une information sur les contraintes résiduelles macroscopiques et la stœchiométrie de la solution solide de la phase analysée. L'analyse du profil des raies de diffraction informe sur la taille moyenne des domaines cohérents de diffraction ainsi que sur le taux de micro-distorsions spécifiques à la famille de plan (hkl). C'est un avantage fondamental des techniques de DRX que d'accéder à une information moyenne sur l'état mécanique et physique du matériau sondé, qui plus est de manière sélective des phases analysées. La figure 2.11 illustre de manière schématique l'origine des informations structurales et microstructurales contenues dans un diagramme de diffraction des rayons X.

La qualité de la détermination d'une structure et/ou d'une microstructure est corrélée à la limitation des modifications de l'intensité diffractée due aux phénomènes d'orientation cristallographique préférentielle, notamment pour les échantillons solides massifs et polycristallins. Une structure polycristalline est formée de l'assemblage d'une multitude de cristaux plus ou moins désorientés les uns par rapport aux autres et séparés par des joints de grains. La figure de diffraction obtenue est formée de la superposition des contributions des figures de diffraction de chacun des grains. Dans le cas où s'est formée une texture, toutes les orientations ne sont pas équireprésentées dans les diagrammes. Les anneaux de diffraction se répartissent alors sur des arcs de cercles plus ou moins étendus correspondant à la dispersion angulaire des orientations cristallines (i.e. texture cristallographique).

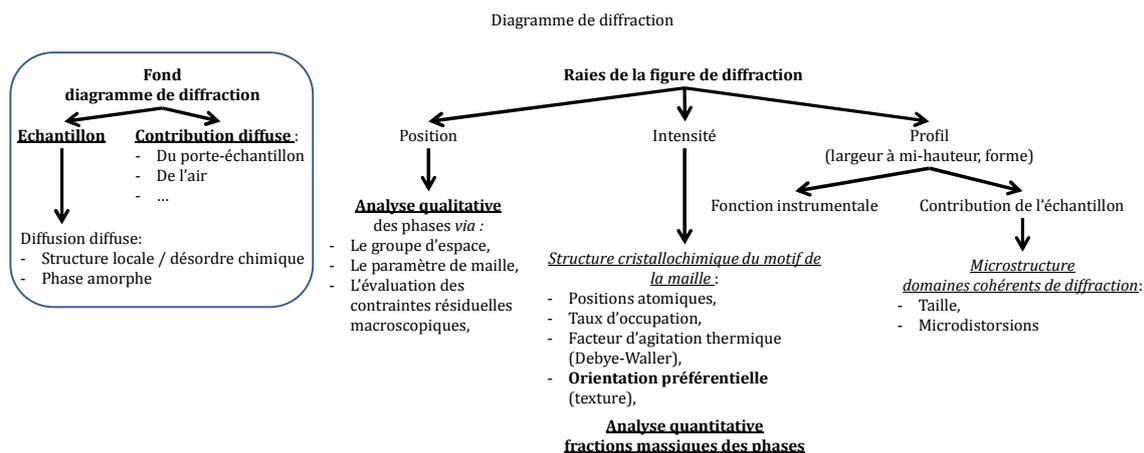


Figure 2.11 : Informations structurales et microstructurales obtenues par l'analyse d'un diagramme de diffraction X ou neutrons, reproduite d'après [167].

La notion de texture d'orientation cristalline ne doit pas être confondue avec un défaut de statistique de mesure pour certaines familles de plan cristallographiques qui se manifeste plutôt par une variation plus ou moins aléatoire des intensités mesurés. Sans texture, le diagramme est dit de « poudre » et les anneaux sont d'intensité homogène. La solution expérimentale la plus immédiate consiste à mettre en rotation l'échantillon dans le faisceau de rayons X pour essayer de moyenniser l'effet de texture et/ou d'augmenter la statistique de mesure des familles de plans de diffraction par la somme de toutes les intensités diffractées dans le plus grand nombre possible de directions différentes de l'espace direct.

Pour l'analyse microstructurale, l'étude pic à pic des raies de diffraction est très largement utilisée, notamment pour sa simplicité de mise en œuvre parce qu'elle permet de traiter correctement un grand nombre d'analyses en modélisant très précisément les profils de raie de diffraction. Cependant, il arrive que les raies soient plus ou moins superposées et qu'il soit alors impossible de séparer les différentes contributions. Il est alors nécessaire de fournir des informations supplémentaires qui permettront de corréliser la position relative des raies de diffractions avec leurs intensités mesurées et la distribution des intensités. On parle alors de simulation globale ou de « Whole Profile Pattern Matching » (WPPM) [175], [178], [181], [182].

II.E.1.b. Principe de l'analyse combinée des structures, microstructures et textures cristallines.

L'analyse combinée permet une décomposition paramétrique de la texture et de la microstructure cristalline de manière intrinsèque à la procédure d'ajustement des données [176], [183]–[185]. Le principe de cette analyse repose sur la relation qui lie la Fonction de Distribution des Orientations Cristallines (FDOC) $F(g)$, aux figures de pôles expérimentales mesurées $P_{hkl}(\chi, \phi)$, qui s'exprime selon (2.17) :

$$P_{hkl}(\chi, \phi) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} F(g) dy \quad (2.17)$$

Ainsi, on considère que pour toute les orientations (χ, ϕ) , le facteur de structure de la famille de plan $F_{hkl}(Q)$ est constant, alors que $F(g)$ varie pour un $F_{hkl}(Q)$ donnée. Les fonctions $F(g)$, positives et normées à 1 (orientation de cristallites aléatoires), sont obtenues à partir de la mesure de l'intensité diffractée pour différentes rotations azimutales ϕ et de déclinaisons χ pour amener successivement tous les plans cristallins (hkl) à diffracter. La fonction de densité est exprimée en multiples de la densité aléatoire et l'unité utilisée est le m.r.d (multiples of the random density). Enfin, l'indice de texture J caractérise l'état global de la texture, toutes orientations préférentielles confondues : il est égale à 1 pour un état isotrope et augmente avec l'acuité de la texture. La détermination des fonctions $F(g)$ pour l'ensemble des phases d'un échantillon permet alors une normalisation directe de chacune des phases et, donc de supprimer le biais dû à la texture cristallographique. La FDOC permet également d'avoir accès aux fractions surfaciques et/ou volumiques des composantes présentes dans la texture mais, ne permet pas de préciser la répartition spatiale de ces orientations dans le polycristal. Il est alors nécessaire d'utiliser une approche locale qui décrira simultanément la microstructure et la microtexture des grains tels qu'on l'obtient par la diffraction des électrons rétrodiffusés dans un microscope électronique à balayage.

L'analyse combinée nécessite donc la mise en place d'une stratégie de mesure (couvertures des orientations (χ, ϕ)) et d'analyses des données basée sur l'étude des textures cristallographiques, souhaitées ou non, en incluant dans l'étude la combinaison de tous les autres paramètres accessibles par l'analyse des diagrammes de DRX ou des neutrons :

- Structures cristallines ;
- Taille et forme des domaines cohérents de diffraction ;
- Défauts microstructuraux ;
- Contraintes résiduelles.

Le programme Material Analysis Using Diffraction (MAUD) [186] permet d'exploiter les mesures fournies par des détecteurs ponctuels, linéaires et, bidimensionnels, en proposant la mise en œuvre de différentes techniques d'analyses des données :

- Structurales par méthode Rietveld ;
- Analyse quantitative des phases, incluant les phases amorphes ;
- Détermination des contraintes résiduelles ;
- Analyses des microstructures, isotropes et anisotropes ;
- Analyse quantitative des textures ;

L'optimisation des paramètres est réalisée de manière combinée en imbriquant différentes boucles comme l'illustre la figure 2.12.

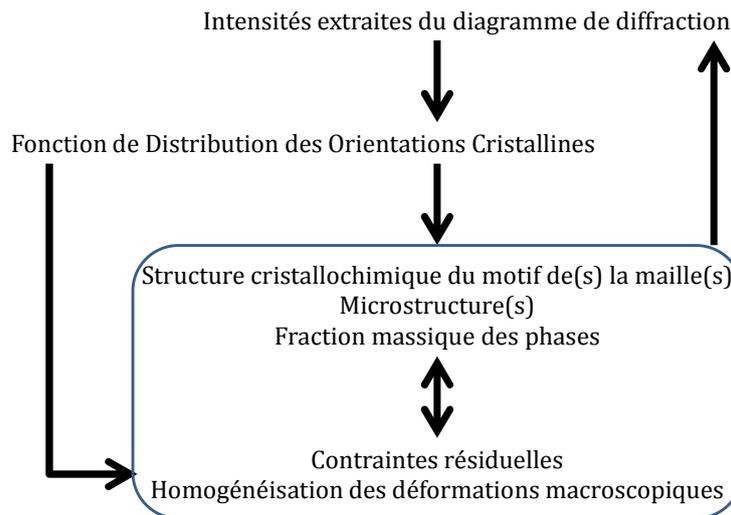


Figure 2.12 : Illustration des boucles imbriquées utilisées par le logiciel MAUD pour l'analyse combinée des données de diffraction, reproduite d'après [176].

En ce qui concerne la forme des raies de diffraction, celle-ci est le produit de convolution de trois fonctions :

1. Une fonction de distribution en longueur d'onde du faisceau incident ;
2. Une fonction instrumentale liée à la configuration expérimentale utilisée ;
3. Une fonction d'échantillon liée à la nature de(s) phase(s) diffractante(s) et, qui fait intervenir entre autres la taille des cristallites et les microdistorsions ;

En DRX, et d'autant plus au rayonnement synchrotron, les deux premières contributions ont une influence très souvent minoritaire par rapport à la troisième. On considère généralement que la solution analytique la mieux adaptée pour représenter une raie de diffraction est la fonction de Voigt produit de convolution d'une gaussienne et d'une lorentzienne. Plus facile à calculer, la fonction Pseudo-Voigt peut être approximée par une combinaison linéaire simple d'une fonction gaussienne et d'une fonction lorentzienne avec un facteur de mélange η ($\eta=1$, la fonction est purement lorentzienne).

La largeur des raies de diffraction est quantifiée par : la largeur à mi-hauteur (ou Full Width at Half Maximum, FWHM) ; la largeur intégrale β (la largeur du rectangle de même hauteur et de même aire que la raie de diffraction) ; et est une fonction dépendante de l'angle 2θ et des indices de Miller des familles de plans cristallins de la phase analysée en fonction de la forme des cristallites,... L'élargissement dû à l'instrument est pris en compte par un polynôme d'ordre 2 en $\tan \theta$, dit de Caglioti [187].

La forme et l'élargissement des raies de diffraction dus à l'échantillon résultent du produit de convolution de :

- La fonction de taille des domaines cohérents de diffraction (i.e. taille moyenne des cristallites) ;

- La fonction de microdistorsions ;

En diffraction, la taille des cristallites correspond aux domaines cohérents de diffraction qui constituent le volume interne du monocristal (hors effet de bords) où les interférences sont constructives sur les colonnes atomiques formant la cristallite moyenne. Son volume est voisin mais nécessairement inférieur à celui du monocristal et *a fortiori* souvent bien plus petit que celui des grains visibles en microscopie. Pour une phase analysée notée φ , il n'y a pas une unique taille de cristallite, mais une distribution de tailles selon des directions $[hkl]$ équivalentes dont la modélisation peut être réalisée. La formule de Scherrer [175], [178], vue isotrope de cette taille est déduite de la construction d'Ewald lors du relâchement des conditions de Bragg et permet de quantifier la relation entre la taille moyenne L des cristallites et l'élargissement des raies de diffraction (2.18) :

$$H(2\theta)(rad) = \frac{0,9\lambda}{L \cos \theta} \text{ ou } \beta = \frac{\lambda}{L \cos \theta} \quad (2.18)$$

Avec : H , la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction ; λ , la longueur d'onde du faisceau de rayons X ; θ , le demi angle de la raie de diffraction. Cette relation de Scherrer montre que dans le cas de cristallites isotropes et « sphériques », on a un élargissement isotrope dépendant de θ et, indépendant de (hkl) , mais que dans les autres cas, cet élargissement est anisotrope, dépendant de (hkl) .

De même, les microdéformations sont des variations locales des distances inter-réticulaires d_{hkl} produites par des distorsions cristallines. Ces distorsions sont générées par des défauts cristallins (i.e. dislocations) ou par des fluctuations locales de composition. Dans ce cas, la relation entre l'élargissement des raies de diffraction et, le coefficient de distorsion ε est obtenue par (2.19) :

$$\beta = 4\varepsilon \tan \theta \quad (2.19)$$

Il peut également y avoir une distribution des déformations dans les domaines cohérents de diffraction et ε est également ici une valeur moyenne, $\langle\varepsilon\rangle$.

La séparation des différentes contributions peut être effectuée par de nombreuses techniques d'analyse des élargissements de raies de diffraction plus ou moins sophistiquées. A partir d'une solution analytique pour simuler la/les raie(s) de diffraction, l'analyse peut être réalisée sur une ou quelques raies sélectionnées, ou sur le profil global du diffractogramme. On obtient alors des valeurs moyennes de $\langle L \rangle$ et $\langle \varepsilon \rangle$.

Le traitement simplifié, isotrope ou anisotrope avec des hypothèses lorentzienne-gaussienne sont souvent des approches pertinentes suffisantes. Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé le modèle isotrope Delft [188], [189]. Enfin, lors de l'ajustement d'un diagramme de diffraction par la méthode WPPM, l'approche sans contrainte structurale (méthodes de Pawley) est particulièrement appropriée pour extraire les données microstructurales d'une phase avec une grande précision.

II.E.1.c. Simulation globale avec contrainte de maille

Il s'agit de corréliser entre elles les positions et les formes des raies de diffraction. On précise, *a minima*, un réseau de Bravais, que l'on affine en précisant un groupe d'espace qui prend en compte certaines extinctions de raie auxquelles on associe des valeurs approximatives de paramètres de mailles. La position des raies est ajustée en faisant varier ces paramètres de maille. Une contrainte dans l'ajustement du paramètre de maille est apportée par l'étendue du domaine angulaire ajusté simultanément. Cette approche a été proposée initialement par Pawley [181]. Cependant, elle nécessite l'acquisition de diagrammes de diffraction avec une excellente résolution, et le recouvrement, parfois important, des raies de diffraction conduit à des instabilités de convergence en l'absence de contraintes de structure sur le motif de la maille. La méthode de Pawley est adaptée lorsqu'un diffractogramme comporte de nombreuses raies de faible intensité mais individuellement bien résolues.

Le Bail [182] a proposé un algorithme numériquement plus stable dérivé du principe de la méthode de Rietveld [190] (i.e. paragraphe II.E.1.C.) pour décomposer les contributions du diffractogramme (2.20) :

$$|F_{o,q}|^2 = \sum_i \frac{(y_{i,o} \quad y_{i,b}) W_{i,q} |F_{c,q}|^2}{\left[\left(\sum_Q W_{i,q} |F_{c,q}|^2 \right) \quad y_{i,b} \right]} \quad (2.20)$$

Avec, $|F_{o,q}|^2$ le module au carré du facteur de structure observé et correspondant aux intensités mesurées soustraites de la contribution du fond $(y_{i,o} \quad y_{i,b})$. L'ajustement est réalisé à partir :

- D'un facteur de structure initial, $\sum_Q W_{i,q} |F_{c,q}|^2$, déterminé de manière théorique à partir des règles d'extinction du groupe d'espace utilisé pour décrire la maille cristalline ainsi que du facteur de multiplicité des raies ;
- Du facteur de Lorentz-Polarisation ;
- De la solution analytique définissant le profil des raies.

Avec la progression des cycles d'ajustement, l'écart entre les intensités mesurées expérimentalement et les intensités déterminées par le calcul est minimisé sans contrainte sur le respect des rapports d'intensités théoriques. Lorsque les raies de diffraction présentent un recouvrement important, leurs intensités initiales sont identiques et de même pondération statistique. L'ajustement force ensuite la convergence entre les intensités mesurées et celles calculées en ajustant le facteur de pondération statistique quel que soit le motif de la maille. Ainsi, parce que le calcul des intensités ne fait pas intervenir de position atomique, si plusieurs groupes d'espaces sont compatibles, l'affinement de Le Bail sera fait dans le groupe le plus symétrique et ne permettra pas de trancher entre les différents groupes d'espaces.

II.E.1.d. Simulation structurale par la méthode de Rietveld

La méthode de Rietveld [190] utilise l'ensemble des informations du diagramme de diffraction expérimental. Cette méthode est utilisée de manière extensive pour l'analyse de diagramme de poudre (*a priori* isotrope) lorsque la structure est connue. Cette méthode est souvent plus stable que celle de Pawley car elle rajoute les contraintes structurales du motif. Le principe d'ajustement de la méthode de Rietveld repose sur la méthode des moindres carrés appliquée à tous les points $y_{\varphi,i}(2\theta)$ des diagrammes de diffraction. Les valeurs d'intensité calculées par les facteurs de structure avec l'algorithme de Rietveld ne pourront pas être meilleures que celles obtenues avec l'algorithme de Le Bail. D'autre part, des écarts peuvent se produire quand il y a peu de cristallites qui diffractent (faible fraction massique ou phase très absorbante), quand l'échantillon massif consolidé a été mis en forme suite à un processus thermo-mécanique favorisant certaines orientations cristallographique préférentielles, à ne pas confondre avec la texture morphologique des grains dû à la mise en forme. Ainsi, si la direction réciproque $[hkl]^*$ a une orientation privilégiée voisine de la normale à la surface de l'échantillon, la raie (hkl) et l'ensemble des raies peu désorientées par rapport à cette famille de plans vont avoir des intensités diffractées plus intenses par rapport à leurs valeurs simulées. Cette observation à caractère systématique permet de caractériser une direction d'orientation préférentielle, qui ne doit pas être confondue avec un défaut de statistique de mesure qui se manifeste par une variation plus ou moins aléatoire des intensités mesurées. Enfin, même si cela est possible avec la plupart des logiciels d'ajustement des données, réaliser un traitement mixte Le Bail et Rietveld est à proscrire car malgré de bons indices et les apparences d'un ajustement réussi, le profil global est biaisé par le traitement Le Bail.

II.E.1.e. Ajustement des données par la méthode des moindres carrés et critère de qualité.

La méthode d'affinement par les moindres carrés consiste à obtenir une évaluation des variables ajustées par la minimisation d'une fonction de coût qui représente la somme des carrés des écarts entre les valeurs mesurées et celles calculées. Cette méthode ne peut s'appliquer que si le nombre d'observations est supérieur au nombre de variables à ajuster. L'algorithme de Levenberg-Marquardt [176], [178] est notamment connu pour être plus robuste numériquement et converger vers une solution, y compris lorsque le modèle initial n est assez éloigné du modèle final. Le résidu à minimiser est $y_{\varphi,observé} - y_{\varphi,calculé}(n)$ au cycle n . Cependant, cet algorithme peut identifier des minima locaux, qui peuvent être différents de la solution réelle. Il est ainsi nécessaire de renouveler les ajustements structuraux et microstructuraux avec différents jeux de paramètres initiaux pour valider la convergence et le modèle microstructural final de l'ajustement.

Différents critères statistiques d'évaluation de la qualité de l'ajustement sont admis. Ces critères sont définis de telle manière qu'ils diminuent lorsque le diagramme de diffraction simulé tend vers un accord parfait avec le diagramme expérimental. Le nombre de paramètres utilisés pour l'ajustement des données, la manière dont ces paramètres sont corrélés et le

Chapitre II – Techniques expérimentales : développement et utilisation de la DRX et SAX au rayonnement synchrotron

nombre de points mesurés influencent les valeurs finales des différents facteurs. Les valeurs de R_{wpnb} (Reliability factor of Weighed Profile with no background) déterminées sans prise en compte du fond continu, sont les plus élevées mais les plus significatives de la validité du modèle ajusté (2.21) :

$$R_{wpnb} = \left[\frac{\sum_i \omega_i (y_{i,o} - y_{i,c})^2}{\sum_i \omega_i (y_{i,o} - y_{i,f})^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.21)$$

En effet, si l'on ne prend pas en compte le fond continu du diffractogramme dans le calcul de R_{wp} , on comprend que le traitement d'un diffractogramme avec un mauvais rapport pic/fond conduit à une valeur faible de cet indice malgré un désaccord manifeste entre les valeurs observées et les valeurs calculées. La valeur erronée du numérateur est alors compensée par un dénominateur artificiellement surévalué par le fond continu. La valeur de R_{wpnb} sera alors plus élevée et révélatrice du désaccord. Paradoxalement, il est plus facile d'obtenir de bonnes valeurs de R_{wpnb} pour un diffractogramme enregistré sur une poudre mal cristallisée, avec des raies larges et mal résolues, que pour un diffractogramme d'une poudre bien cristallisée, avec des raies fines et bien résolues (situation souvent rencontrée au rayonnement synchrotron). D'autres indices sont calculés, le critère du χ^2 (également dénommé Goodness of Fit, GoF) qui doit tendre vers 1 pour une distribution des résidus de type gaussien et qui permet notamment d'évaluer la pertinence de l'ajout d'un paramètre ajustable sur l'affinement des données expérimentales (2.22) :

$$\chi^2 = \frac{\sum_i \omega_i (y_{i,o} - y_{i,c})^2}{N - P + C} = \frac{R_{wp}^2}{R_{exp}^2} \quad (2.22)$$

Avec : N, le nombre de points mesurés ; P, le nombre de paramètres ajustés ; C, le nombre de contraintes entre paramètres ajustés ; R_{exp} , le critère de convergence théorique du meilleur ajustement possible des données.

Ces facteurs d'accord sont ceux généralement utilisés dans la littérature, mais leur pertinence peut être discutable, notamment lorsque les statistiques de comptage sont faibles. D'autres expressions d'indices sont parfois proposées. Enfin, la minimisation mathématique n'assure pas que l'ajustement des données réalisé ait pour autant un sens physique, point qu'il convient de vérifier à l'issue de l'ajustement. Les causes de non-sens physique peuvent être :

- Un modèle structural (groupe d'espace, coordonnées atomiques, taux d'occupations,...) incorrect ;
- Des données de mauvaise qualité, notamment avec une statistique de comptage trop faible par exemple aux plus grands angles ;
- Un modèle microstructural (taille de cristallite, microdistorsion) inadapté ;
- Une mauvaise définition de la géométrie d'expérience;
- ...

Chapitre II – Techniques expérimentales : développement et utilisation de la DRX et SAX au rayonnement synchrotron

Il est donc important de suivre une stratégie d'ajustement des données qui permette d'éviter au mieux ces problèmes. L'ordre dans lequel les paramètres sont ajustés peut influencer le résultat obtenu, certains paramètres ayant un poids très important dans la minimisation des écarts entre expérience et modèle théorique. Tous les paramètres ne doivent pas être ajustés simultanément, mais selon une séquence progressive, notamment quand on souhaite étudier l'évolution avant/après irradiation aux ions/neutrons d'une phase avec l'introduction de défauts d'irradiation, par exemple :

- 1. Ajustement du fond continu et du facteur d'échelle des intensités mesurées ;**
- 2. Ajustement des corrections des parallaxes de positionnement de l'échantillon par rapport à la géométrie de l'expérience ;**
- 3. Ajustement du/des paramètre(s) de la maille relative au groupe d'espace ;**
4. Ajustement des coordonnées atomiques en débutant par les atomes les plus lourds (ayant le facteur de diffusion atomique le plus important dans le cas des neutrons), ajustement d'un facteur de Debye-Waller isotrope et commun pour tous les atomes ;
- 5. Ajustement des paramètres microstructuraux de l'échantillon (i.e. asymétrie des profils de raie de diffraction) ;**
6. Ajustement des taux d'occupation des sites cristallographiques ;
7. Ajustement des facteurs de Debye-Waller anisotropes (plus rarement réalisé sur des mesures de DRX poudre) ;

Les étapes 1, 2, 3, et 5 indiquées en gras correspondent à celles qui peuvent être préparées par un ajustement préliminaire par les méthodes de pattern matching. Ceci permet notamment de limiter le nombre de paramètres ajustables simultanément, déjà conséquent, pour un ajustement de structure par la méthode de Rietveld.

En effet, après irradiation aux neutrons, l'identification des phases cristallines et l'ajustement précis des profils de raie de diffraction est important pour mettre en évidence de manière précise les évolutions qu'elles vont connaître :

- Microstructurales : par accumulations de défauts d'irradiation plans et volumiques ;
- Structurales : par accumulations de défauts ponctuels entraînant une modification du paramètre de maille, jusqu'à l'amorphisation.

Ainsi que l'identification des nouvelles phases secondaires précipitées.

II.E.1.f. Analyse quantitative des phases cristallines et amorphes.

La diffraction est la seule technique d'analyse quantitative directe des phases cristallines présentes dans un échantillon polycristallin. Les autres techniques d'analyses (chimiques,

physiques et, physico-chimiques) conduisent à quantifier globalement les éléments présents dans l'ensemble des phases. Si la SAT permet une analyse chimique individuelle des précipités nanométriques, la MET permet d'associer des analyses cristallographiques et chimiques. Mais ce sont deux techniques d'analyse très locales, avec une très faible statistique de mesure. Le MEB-TKD peut, quant à lui, présenter une alternative d'intérêt avec des surfaces analysées plus importantes et un bon compromis vis-à-vis de la résolution spatiale. La diffraction s'impose tout de même pour réaliser une quantification des fractions volumiques des phases présentes dans l'échantillon, y compris les phases amorphes. Cette méthode d'analyse permet d'obtenir les fractions de phases relatives. Ces valeurs peuvent néanmoins être surestimées à cause de :

- l'omission d'une phase (cristalline ou amorphe) en très faible fraction volumique ;
- de phénomènes de micro-absorption variables selon les phases en présence [176]-[178].

L'expression générale de la quantification de phase est (2.23) :

$$W_{\varphi} = \frac{S_{\varphi} Z_{\varphi} M_{\varphi} V_{\varphi}}{\sum_{\varphi}^{N_{\varphi}} S_{\varphi} Z_{\varphi} M_{\varphi} V_{\varphi}} \quad (2.23)$$

Avec, W_{φ} , la fraction massique déterminée pour la phase φ ; S_{φ} , le facteur d'échelle de la phase φ ; $Z_{\varphi} M_{\varphi} V_{\varphi}$, le produit du nombre de motif par maille Z_{φ} , de la masse du motif M_{φ} , et du volume de la maille V_{φ} ; N_{φ} , est le nombre de phases φ identifiées dans l'échantillon.

Une phase amorphe est caractérisée par un ordre structural à courte distance uniquement. Le signal de diffusion d'une phase amorphe produit des raies très élargies sur plusieurs dizaines de degrés 2θ , qui se superposent au fond continu et aux raies de diffraction des phases cristallines. Le modèle de Le Bail permet d'associer à une phase amorphe un groupe d'espace et donc une maille, en ne conservant que la contribution de diffusion. La taille du domaine cohérent de diffraction est souvent limité au(x) paramètre(s) de maille et les microdistorsions sont fortement augmentées. Cette méthode directe permet ainsi de définir des phases dites de « Partial Or Not Known Crystal Structure » (PONKCS) [26]. Elle se base sur une hypothèse de facteur de structure associée à une phase déterminée de densité électronique voisine. Les valeurs de $Z_{\varphi} M_{\varphi} V_{\varphi}$ de(s) phase(s) amorphe(s) sont alors dérivées du groupe d'espace pris comme référence ; Cette dernière est souvent complétée d'une analyse chimique fine de la stœchiométrie du composé. Idéalement, ces corrections doivent être effectuées à partir d'un étalonnage réalisé à l'aide d'un étalon interne, c'est-à-dire un mélange de proportions connues entre une phase cristalline et la phase amorphe. Cet étalonnage permet alors d'omettre l'effet de micro-absorption, source principale d'erreur dans les quantifications de phases lors de l'utilisation de la méthode directe PONKCS. Plus généralement, il est utile d'élaborer une base de données pour appliquer cette méthode qui ne nécessite alors plus la parfaite connaissance des paramètres structuraux d'une phase. Nous avons utilisé cette méthode pour la quantification de l'évolution de l'oxyde $Y_2Ti_2O_7$ massif soumis à une irradiation aux ions dans le chapitre IV (figure 2.13).

Chapitre II – Techniques expérimentales : développement et utilisation de la DRX et SAX au rayonnement synchrotron

Dans la détermination quantitative des phases, il faudra également prendre en compte, si possible, les orientations préférentielles des cristaux qui perturbent fortement les déterminations des fractions de phases.

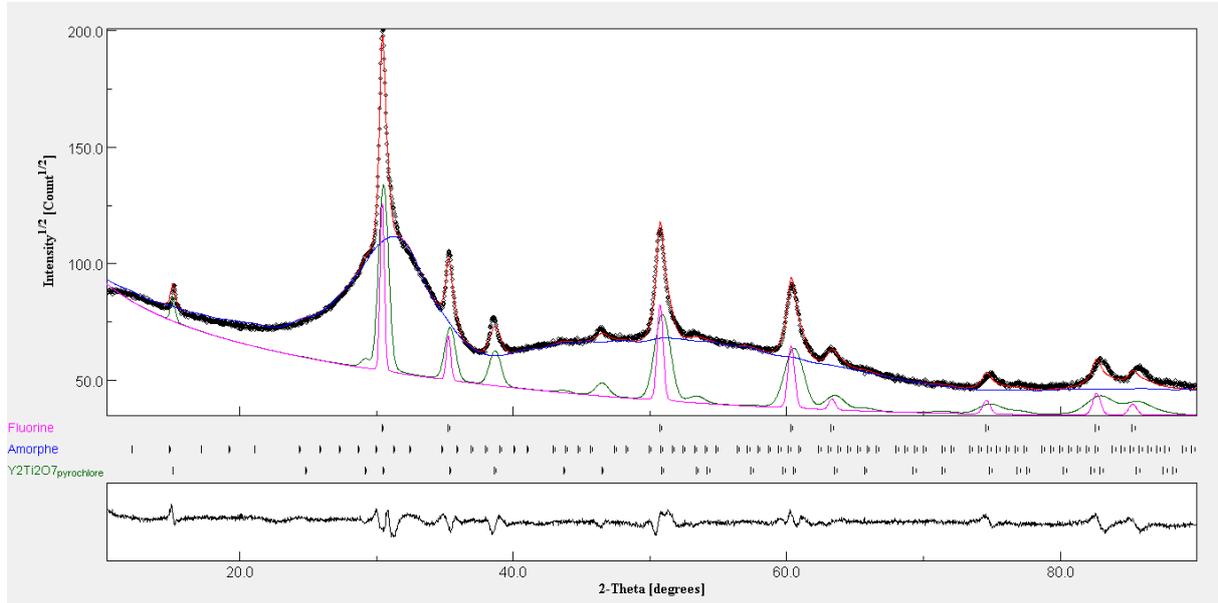


Figure 2.13 : Ajustement Rietveld de la fraction de : pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$ cristalline (verte) ; amorphe (bleu) ; fluorine (rose) ; à l'issue d'une irradiation aux ions Xe 93 MeV jusqu'à une fluence de $3,0 \times 10^{12}$ ions.cm⁻² avec le logiciel MAUD.

II.E.2. La Spectroscopie d'Absorption des rayons X (SAX).

La Spectroscopie d'Absorption des rayons X (SAX) permet de sonder la structure à l'échelle locale autour d'un atome absorbant donné : distances interatomiques, nature et nombre de voisins, et ce, quel que soit l'état du matériau (solide, liquide, ou gaz). L'effet photoélectrique (ionisation) est le mécanisme prépondérant d'absorption des rayons X, l'absorption des rayons X suivant une loi de Beer-Lambert (2.24) :

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.24)$$

Avec μ , le coefficient d'absorption linéaire μ (cm⁻¹) ; I_0 , l'intensité du faisceau de rayons X incident ; x , l'épaisseur de l'échantillon analysée. Le coefficient d'absorption linéaire μ est très fortement dépendant du numéro atomique Z de l'atome sonde et inversement proportionnel à l'énergie du photon X incident. Cette dépendance illustre notamment l'excellente sélectivité chimique de la SAX dans un matériau de formulation chimique complexe [192].

L'échantillon reçoit un faisceau de rayons X dont l'énergie E varie. Lorsque l'énergie incidente du photon E est supérieure à l'énergie de liaison E_0 d'un électron de cœur, ce dernier est excité vers un état vide du continuum. On visualise alors un saut d'absorption correspondant

Chapitre II – Techniques expérimentales : développement et utilisation de la DRX et SAX au rayonnement synchrotron

à l'éjection de cet électron. À ce photoélectron peut être associée une onde électronique sphérique de vecteur d'onde \vec{k} qui se propage à partir de l'atome absorbeur. En l'absence de voisin, le coefficient d'absorption décroît de façon monotone après le seuil. Au contraire, en présence d'atomes voisins, la courbe d'absorption présente des oscillations autour de la courbe monotone décroissante que donnerait un atome isolé (figure 2.14). Ces oscillations EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), situées entre 50 et 1 000 eV au-dessus du seuil E_0 , résultent de l'interférence entre l'onde émise par l'atome absorbeur et les ondes rétrodiffusées par les atomes voisins. Entre -20 et 50 eV, au voisinage immédiat du seuil, on observe le signal XANES (X-ray Near Edge Structure) qui provient de transitions entre les orbitales au sein de l'atome absorbeur. Cette zone reflète la symétrie du site et l'état électronique de l'élément excité (degré d'oxydation notamment). L'interprétation de cette zone est complexe et nécessite des calculs de structure électronique faisant intervenir tous les atomes du solide.

Pour un élément et un seuil d'absorption donné, le signal expérimental EXAFS normalisé est calculé à partir des coefficients d'absorption après seuil suivant la relation (2.25) :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \text{ avec } \mu(E) \propto \ln \frac{I_{SFX}}{I_0} \quad (2.25)$$

Avec : $\mu(E)$, le coefficient d'absorption proportionnel à l'intensité de la raie de fluorescence X caractéristique de l'atome absorbeur ; $\mu_0(E)$, le coefficient d'absorption atomique.

La détection du signal de fluorescence X est privilégiée lorsque l'on souhaite étudier un atome présent de manière fortement diluée (concentration massique inférieure à 10 %), jusqu'à quelques dizaines de partie par million (ppm).

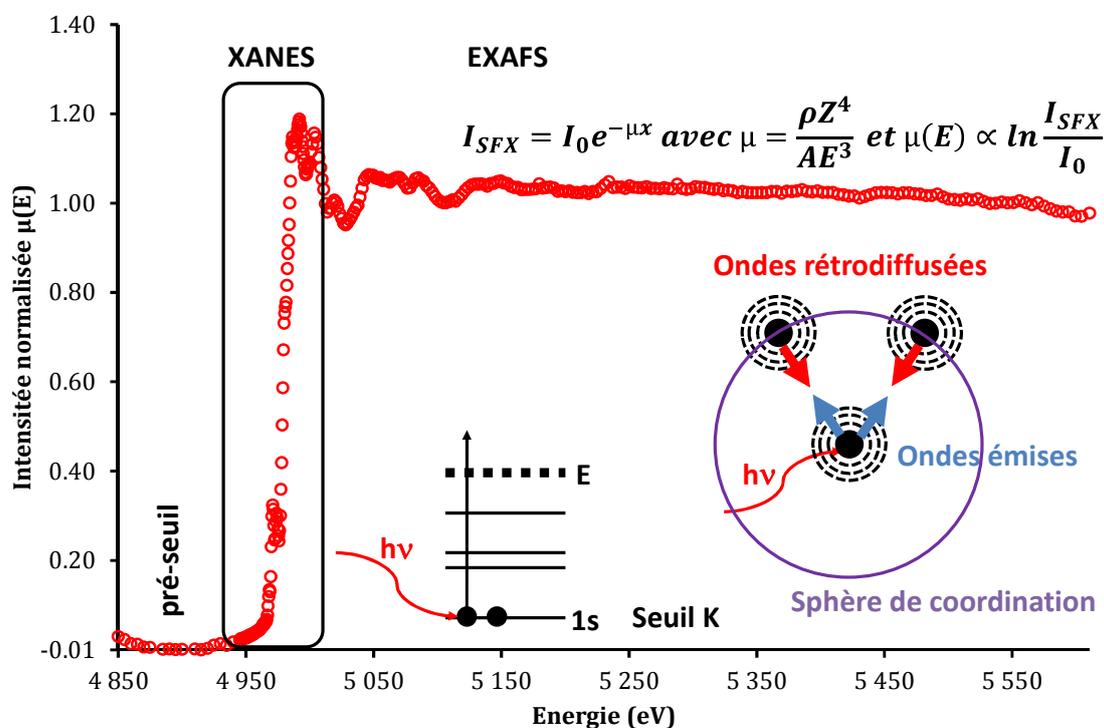


Figure 2.14 : Spectre SAX complet, normalisé en $\mu(E)$, acquis au seuil K du Ti avec la définition des différents domaines d'énergies et types de signaux extraits.

II.E.2.a. L'analyse du domaine en énergie de l'EXAFS.

La formulation de l'EXAFS s'appuie sur une approche semi-classique où le caractère quantique de la matière est pris en compte, le rayonnement électromagnétique étant décrit par l'électromagnétisme classique. D'autre part, on suppose que seul un électron intervient dans le processus et que cet électron a une énergie cinétique suffisamment grande pour le considérer comme libre. Ainsi, le coefficient d'absorption $\mu(E)$ est exprimé par la règle d'or de Fermi (2.26) :

$$\mu(E) \propto \sum | \langle f | H | i \rangle |^2 \delta(E_i - E_f + \nu) \quad (2.26)$$

Avec : $|i\rangle$ et $|f\rangle$, les fonctions d'onde de l'atome absorbeur dans l'état initial et final ; H , l'hamiltonien d'interaction rayonnement-matière. La somme doit être opérée sur tous les états finaux pour conserver l'énergie totale du système. Enfin, le calcul aboutissant à l'expression théorique du signal EXAFS, obtenue au seuil K pour un polycristal, prend en compte plusieurs hypothèses :

- Seul le photoélectron participe au phénomène d'absorption (c.f. approximation à un électron) ;
- Le potentiel de l'atome central possède une symétrie sphérique ;
- On se place dans le cas d'une diffusion simple ;
- On néglige la courbure de l'onde sphérique sortante au voisinage de l'atome absorbeur considérant la faible dimension de celui-ci (c.f. approximation du petit atome) ;
- On néglige la variation spatiale du potentiel vecteur sur l'étendue de la fonction d'onde ;
- L'hamiltonien d'interaction entre le photon et l'atome est approché par une interaction dipolaire électrique, c'est-à-dire un produit scalaire de la direction de polarisation du champ électrique ϵ et du vecteur de propagation r de ce dernier ;
- La distance entre premiers voisins autour de la valeur moyenne R_j est approchée par une gaussienne.

Si on définit une couche atomique comme l'ensemble des atomes N_j , de nature identique j , situés à la même distance moyenne de l'atome central R_j , alors le signal EXAFS total s'écrit comme la somme sur toutes les couches j de signaux EXAFS partiels. En prenant l'ensemble des approximations listées précédemment, on aboutit à la formule classique du signal EXAFS en diffusion simple au seuil K en fonction du vecteur d'onde k (2.27) :

$$k^n \chi(k) = S_0^2 \sum_j \frac{N_j \cdot f_j(k) \cdot e^{-2R_j/\lambda(k)} \cdot e^{-2k^2\sigma_j^2}}{R_j^2} \sin[2kR_j + \delta_j(k)] \quad (2.27)$$

On peut classer les termes de cette expression en deux catégories :

Chapitre II – Techniques expérimentales : développement et utilisation de la DRX et SAX au rayonnement synchrotron

- Les termes structuraux : N_j, R_j, σ_j^2 ;
- Les termes électroniques : $f_j(k), \delta_j(k), \lambda(k)$;

S_0^2 , notamment lié à la relaxation du cortège électronique de l'atome vers le trou profond créé par l'excitation initiale, est un facteur de réduction de l'amplitude qui permet de tenir compte des processus multiélectroniques qui contribuent au saut d'absorption mais pas au signal EXAFS, ce qui a pour effet de diminuer l'amplitude des oscillations en normalisant $\chi(k)$ par le saut de μ_0 . $f_j(k)$ est l'amplitude de rétrodiffusion de chacun des atomes composant la couche de coordination j et $\delta_j(k)$ est le déphasage total produit par la rétrodiffusion du photoélectron par un atome dans la couche de coordination j . Le terme $e^{-2R_j/\lambda(k)}$ décrit l'amortissement de l'onde dû au libre parcours moyen λ du photoélectron dans la matière, c'est-à-dire aux pertes extrinsèques subies par le photoélectron lors de sa propagation dans le solide et du temps de vie du trou profond laissé vacant par l'éjection d'un électron de cœur. Il joue un rôle prépondérant dans le signal EXAFS pour les faibles valeurs de k . Ainsi, la fréquence de l'oscillation du signal EXAFS est caractéristique de la distance à l'absorbeur alors que sa forme et son amplitude sont caractéristiques de la nature des atomes voisins et de leur nombre. Le terme de Debye-Waller σ_j représente l'écart type de la distribution des distances R_j de la paire atome central-atome rétrodiffuseur engendré par le désordre d'origine thermique et structural. Si les effets de désordre sont identiques, ce terme de Debye-Waller n'est pas directement comparable à celui obtenu en DRX, les référentiels de mesure ne sont pas identiques. La formulation classique de l'EXAFS suppose que cette distribution de distances est une gaussienne de largeur σ pour un système peu désordonné. Le désordre intervient alors dans le signal EXAFS comme un terme en $e^{-2k^2\sigma_j^2}$.

D'autre part, les termes en λ et R^2 mettent en évidence que l'EXAFS est bien une sonde de l'environnement chimique local avec, pour une mesure au seuil K, un libre parcours moyen des photoélectrons inférieur à 25 Å. On remarque également que S_0^2 , déterminé à partir d'un échantillon de référence de structure parfaitement connue puis fixé comme une constante (généralement compris entre 0,7 et 1,0) et σ_j^2 sont corrélés à la valeur N_j . Ainsi, en EXAFS, la mesure des amplitudes, et donc la détermination de la valeur de N_j , est beaucoup moins précise que la mesure de la phase, donc de la distance radiale R_j . Néanmoins, les valeurs R_j caractéristiques de la pseudo-distribution radiale sont corrélées à la correction en énergie E_0 du seuil d'absorption analysé. Enfin, si l'on connaît les propriétés de diffusion atomique (qui sont très dépendantes du numéro atomique Z des atomes voisins), on est en mesure d'identifier leur nature, leur nombre et leurs distances moyennes avec un écart quadratique σ_j^2 sur cette distance moyenne. Le contraste « chimique » minimal entre deux atomes, particulièrement critique pour les intermétalliques, est $Z \geq 5$. Les fonctions de diffusion atomique propres à une structure cristallographique sont déterminées par simulation numérique, notamment avec le logiciel FEFF [193] mettant en œuvre la Théorie de la Fonctionnelle de Densité [194] et couramment utilisé pour l'exploitation du signal EXAFS.

Chapitre II – Techniques expérimentales : développement et utilisation de la DRX et SAX au rayonnement synchrotron

Le signal EXAFS est finalement formé par la somme des fonctions de diffusions des photo-électrons rétrodiffusés vers l'atome absorbeur. Les chemins de rétrodiffusions peuvent être :

- Simples et directs, en deux étapes aller/retour lorsque le photoélectron a une énergie cinétique faible ;
- Multiples lorsque le photoélectron a une énergie cinétique importante en se rapprochant du seuil d'absorption.

Dans ce dernier cas, l'amplitude du signal dépend des angles entre les segments du trajet. Le phénomène de diffusion multiple est majoritaire et doit être pris en compte lorsque l'angle de diffusion est supérieur à 150° . Les chemins linéaires (à 180°) sont très fortement couplés, avec notamment un effet possible de focalisation des photo-électrons sur un atome en seconde sphère de coordination par son voisin en première sphère de coordination. Ainsi, l'analyse fine du signal EXAFS, caractéristique de la première sphère de coordination, nécessite de prendre en compte les phénomènes de diffusion multiples.

Dans le cas de systèmes fortement désordonnés où la distribution des atomes voisins autour de l'absorbeur devient très asymétrique, il n'est pas simple de connaître la forme de la distribution. En l'absence de formule analytique, il est difficile de calculer l'expression exacte du signal EXAFS. Sa transformée de Fourier permet d'accéder à une fonction de distribution radiale partielle dont l'origine est l'atome absorbant.

II.E.2.b. La réduction des données expérimentales EXAFS.

Pour réduire les données mesurées $\mu(E)$ et ainsi en extraire le signal EXAFS analysé $\chi(k)$, les étapes successives suivantes sont nécessaires :

1. Convertir les données expérimentales en $\mu(E)$ en fonction du mode d'acquisition utilisé : transmission ; fluorescence X ;
2. Soustraire une fonction lissée du pré-seuil afin d'éliminer les problèmes de fond continu notamment liés à la géométrie de l'expérience et éventuellement de l'influence de la fin d'un seuil d'absorption situé à une plus faible énergie ;
3. Identifier la position de l'énergie de seuil E_0 , typiquement la position du maximum de la dérivée du signal expérimental $\mu(E)$. L'ajustement de multiples spectres peut nécessiter un recalage de cette énergie de seuil qui est fonction de la charge formelle de l'atome analysé. La valeur de référence E_0 a un impact fort sur les distances interatomiques estimées par $\chi(R)$;
4. Normaliser le signal $\mu(E)$ pour ne conserver que des oscillations comprises entre 0 et 1. Le signal expérimental est alors équivalent au signal d'absorption d'un unique photon X. Il s'agit d'évaluer la fonction optimale afin de soustraire le mieux possible les basses fréquences correspondantes aux oscillations de la composante $\mu_0(E)$ du

signal expérimental. La difficulté est souvent d'ajuster la fonction pour les plus fortes énergies, où le signal est plus fortement bruité en ajoutant une composante de plus haute fréquence. La fonction de bruit de fond est souvent décrite par une succession de courbes splines connectées entre elles par des points d'accroches sur la courbe expérimentale. Des facteurs de pondération de la fonction de fond continu peuvent également être appliqués, notamment pour donner plus de poids aux données acquises aux plus grands k . Enfin, une fonction de filtre en fréquence pour éliminer les oscillations parasites dues au bruit du signal lors de sa transformée de Fourier peut être utilisée. On recommande alors de définir cette valeur comme étant la demi-distance au plus proche voisin de l'atome absorbeur. La détermination de la fonction $\mu_0(E)$ permet également de déterminer l'intensité du saut de seuil $\Delta\mu_0(E)$;

5. Extraire la fonction du signal EXAFS $\chi(k)$;
6. Appliquer un facteur de pondération pour équilibrer les amplitudes du signal $\chi(k)$ et en réaliser la transformée de Fourier pour obtenir une représentation du signal sous la forme d'une pseudo distribution radiale $\chi(R)$;

Ici, nous avons utilisé la suite de logiciel DEMETER 0.9.22 [195] pour exploiter nos données. Elle intègre différents modules : Athéna pour la réduction des données ; Artémis pour la modélisation *ab initio* (logiciel FEFF) des chemins de diffusions simples et multiples d'une structure cristallographique peu désordonnée, et l'interprétation des données par ajustement avec le logiciel IFEFFIT ; enfin Hephaestus pour les corrections de micro-absorption.

La normalisation du signal $\mu(E)$ est l'étape la plus critique de la normalisation des données acquises avant l'analyse du signal EXAFS. Cette étape est souvent répétée à plusieurs reprises en fonction des distributions radiales $\chi(R)$ et des analyses structurales obtenues. Athéna propose aujourd'hui une aide intégrée par une fonction automatique de normalisation des données qui prend en compte la statistique des mesures.

II.E.2.c. Une description théorique simplifiée du signal XANES mesuré en SAX.

La spectroscopie XANES diffère de l'EXAFS essentiellement par l'étendue du domaine en énergie analysé et par le pas de résolution utilisé. Aux très basses énergies, les processus de diffusion multiple doivent être pris en compte et l'exploitation quantitative des spectres expérimentaux est encore plus délicate car il n'en n'existe pas de description analytique simple. Cependant, l'analyse qualitative des structures apparaissant dans le pré-seuil, et/ou dans le saut de seuil d'absorption, est riche d'informations avec une précision importante. Il est ainsi possible de déterminer la structure géométrique à trois dimensions autour de l'atome absorbeur, ainsi que sur sa structure électronique et magnétique. L'analyse des raies de pré-seuil profite souvent de la normalisation des données nécessaires à l'extraction du signal EXAFS. Une fonction en « arc tangente » est utilisée pour représenter le saut de seuil et des fonctions gaussienne et/ou lorentzienne sont utilisées pour évaluer les positions en énergie et les intensités des raies. Le phénomène de diffusion multiple observé dans le domaine d'énergie du

Chapitre II – Techniques expérimentales : développement et utilisation de la DRX et SAX au rayonnement synchrotron

XANES est la conséquence de la grande longueur de cohérence du photoélectron à ces faibles énergies. Les rétrodiffusions multiples sont alors hautement probables et vont surtout concerner les premiers voisins de l'atome absorbeur/émetteur de ce photoélectron. Le domaine des premiers eV au-dessus du seuil est cependant plus difficile à simuler car le libre parcours moyen devient pseudo-infini.

Le signal mesuré pour le XANES, situé autour du saut de seuil d'absorption, est beaucoup plus intense que le signal EXAFS qui est modulé autour d'une fonction $\mu_o(E)$ caractéristique de l'atome absorbeur. Les mesures XANES peuvent ainsi être réalisées pour des concentrations en absorbeur très faibles et menées sur des échantillons dont le degré de préparation est dégradé. En règle générale, l'analyse XANES d'un échantillon inconnu est réalisée de manière comparative par combinaison linéaire algébrique de spectres acquis sur des références. Ainsi, des ratios de valences, de coordinences et de fractions de phases peuvent être obtenus assez simplement.

Cependant, une difficulté majeure rencontrée pour les échantillons étudiés ici porte sur la présence de l'atome sonde dans différentes phases constitutives du matériau : les oxydes précipités, mais aussi en solution solide dans la matrice. Les analyses qualitative et quantitative du signal XANES peuvent être réalisées de manière assez simple à la condition de disposer de spectre de référence pour l'ensemble des phases d'intérêts de l'étude. L'analyse des spectres EXAFS est beaucoup plus complexe. Dans ce cas, le domaine en vecteur d'onde analysé est souvent plus restreint que paramétré initialement en raison de l'augmentation du bruit sur la mesure aux plus grands vecteurs d'onde. La transformée de Fourier nécessaire pour représenter le signal EXAFS dans le domaine $\chi(R)$ est alors réalisée sur un domaine fini de faible étendue et va induire des effets de troncatures par un élargissement important des raies caractéristiques de la distribution radiale partielle des atomes voisins situés dans l'environnement proche de l'atome absorbeur. D'autre part, le signal EXAFS est alors la somme de l'ensemble des contributions des phases dans lesquelles l'atome absorbeur entre dans la composition. Enfin, la taille nanométrique des oxydes précipités diminue de manière importante l'amplitude du signal. Pour associer sélectivité chimique et sélectivité cristallographique pour l'analyse fine des échantillons étudiés ici, une alternative serait d'exploiter les propriétés de la diffraction en condition anormale.

II.E.3. La Diffraction des Rayons X en condition Anormale pour allier la sélectivité cristallographique de la DRX à la sélectivité chimique du SAX.

Il s'agit d'une autre forme de spectroscopie très proche de la SAX où l'on ne considère plus uniquement l'absorption des photons X dans le matériau mais également le phénomène résonant où les photons X sont virtuellement absorbés pour produire une transition d'un électron de cœur vers le continuum. L'électron retombant immédiatement dans son niveau d'origine émet alors un autre photon X. Pour une raie de diffraction (hkl) donnée, l'intensité de la réflexion subit des variations en fonction de l'énergie des photons X incidents, similairement aux signaux mesurés en XANES et EXAFS puisque le phénomène est lié aux mêmes hamiltoniens de transition entre état initial et final. Cette méthode améliore les points forts des deux méthodes DRX et SAX en combinant sélectivité cristallographique (on choisit la phase d'intérêt) et

Chapitre II – Techniques expérimentales : développement et utilisation de la DRX et SAX au rayonnement synchrotron

sélectivité chimique (on sonde un élément particulier) [196]–[198]. Ainsi, le spectre acquis en condition anormale de diffraction contient à la fois la position de l'atome sonde dans la structure et les distances et angles de liaisons interatomiques avec les premiers voisins. La technique de DRXA est notamment utile lorsque l'ordre local est différent de l'ordre cristallographique à grande distance ou quand le signal SAX est la somme de différentes contributions de l'élément absorbant dans plusieurs phases ce qui est, par exemple, le cas du Ti dans les aciers ODS (le Ti est présent dans la matrice mais aussi dans les phases secondaires $Y_2Ti_2O_7$, Y_2TiO_5 , ...).

Dans le modèle de diffusion des rayons X utilisé dans le paragraphe II.G.2., les électrons sont considérés comme totalement libres et le facteur de diffusion est réel (loi de Friedel). Cependant, pour un électron de cœur fortement lié au noyau, cette hypothèse n'est plus valable. Cela se traduit par une variation importante du module et de la phase du facteur de diffusion qui devient une grandeur complexe lorsque l'on met en jeu le phénomène d'absorption. Le facteur de diffusion $f_0(Q)$ subit alors des évolutions importantes lorsque les photons X incidents ont une énergie approchant un seuil d'absorption. Le facteur de diffusion anormale s'exprime par la relation (2.28) :

$$f_j(Q, E) = f_0(Q) + f'(Q, E) + if''(Q, E) \quad (2.28)$$

Les parties réelle $f'(Q, E)$ et imaginaire $f''(Q, E)$ sont presque partout nulles sauf lorsque le faisceau de rayons X incident a une énergie proche de l'énergie d'un seuil d'absorption d'un atome constitutif du matériau analysé. L'électron de cœur alors excité ne peut plus être considéré comme libre et son déplacement sous l'action d'une onde électromagnétique fait apparaître une force de rappel de la forme \overline{K}_x . La partie imaginaire représentative de la dissipation d'énergie est le terme $f''(Q, E)$, relié au coefficient d'absorption $\mu_x(E)$. La valeur de f' est obtenue par les relations de Kramers-Kroenig qui établissent les liens entre les parties réelle et imaginaire de la fonction $f_j(Q, E)$.

Lors de la mesure, la profondeur sondée varie en fonction de l'énergie du faisceau de rayons X incident et de la variation du coefficient d'absorption linéaire. D'autre part, en condition de Bragg, une raie de diffraction s'élargit et voit son amplitude maximum diminuer avec l'angle 2θ croissant. L'étendue géométrique de collection du signal par le détecteur permet d'effectuer quasiment automatiquement l'intégrale de la raie de diffraction. Ainsi, en considérant que la largeur de la raie de diffraction est liée à la profondeur sondée, inversement proportionnelle au coefficient d'absorption linéaire de l'échantillon, on aboutit à une correction de l'intensité mesurée du type [199] :

$$I_{corrigée}(E) = \frac{\mu_0}{\mu_{tot}(E)} + \left(1 - \frac{\mu_0}{\mu_{tot}(E)}\right) \cos[\theta_{hkl}(E) - \alpha(E)] \quad (2.29)$$

Avec : $\alpha(E)$, l'angle entre la normale à la surface de l'échantillon et le vecteur de diffusion \vec{Q} de la famille de plans (hkl) sondée ; μ_0 , le coefficient d'absorption linéaire de référence du matériau, par exemple déterminé avant le saut de seuil (figure 2.15).

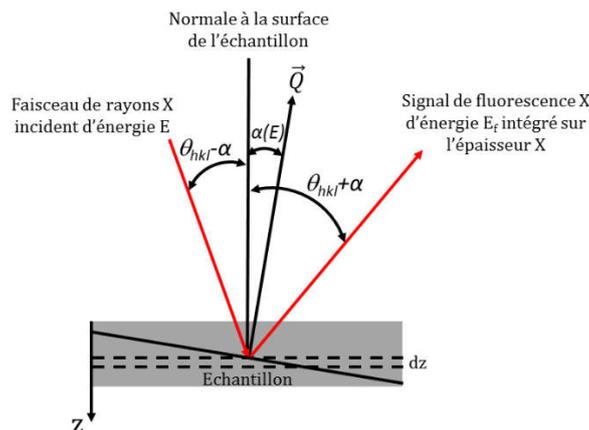


Figure 2.15 : Définition de la géométrie d'expérience DRXA avec une détection par SFX.

Par ailleurs, une correction d'auto-absorption doit être apportée au signal. La relation finale est similaire à la relation (2.5), en prenant en compte $\alpha(E)$ (2.30) :

$$I_{f,corrigée} = I_f e^{x(\mu_0 - \overline{\mu_{tot}})} \left(\frac{1}{\sin(\theta_{hkl} + \alpha)} + \frac{1}{\sin(\theta_{hkl} - \alpha)} \right) \frac{2 \sin(\theta_{hkl}) \cos \alpha \mu_0}{\sin(\theta_{hkl} - \alpha) \mu_{tot}(E) + \sin(\theta_{hkl} + \alpha) \mu_{tot}(E)} \quad (2.30)$$

Avec, $\overline{\mu_{tot}}$, le coefficient d'absorption linéaire moyen du matériau sur le domaine d'énergie sondé.

Enfin, d'un point de vue expérimental, il est plus aisé de réaliser l'analyse DRXA pour une phase dont :

- Les tailles de domaines cohérents de diffraction ne sont pas trop importantes (i.e. raie naturellement élargie) afin de faciliter la conservation des conditions de Bragg sur l'ensemble du domaine balayé en énergie analysé ;
- Les angles de Bragg sont bien isolés les uns des autres ;

Et située aux plus grands angles de diffraction pour être plus précis dans le suivi du maximum d'intensité de la raie.

L'exploitation des données se déroule de manière très similaire à ce qui est réalisé pour l'analyse des données SAX.

II.F. La normalisation des données en Fonction de Distribution Radiale.

A partir d'un diagramme de diffraction, l'analyse de la transformée de Fourier permet de déterminer la Fonction de Distribution Radiale (FDR) $g(r)$ de l'échantillon analysé. Concernant le signal EXAFS $\chi(k)$, la transformée de Fourier donne accès à une fonction de pseudo-distribution radiale ayant pour origine l'atome absorbeur. L'origine de la représentation des données EXAFS doit être modifiée pour revenir à une FDR comparable à celle obtenue par DRX. La FDR représente les distances moyennes caractéristiques des paires d'atomes qui constituent la phase

Chapitre II – Techniques expérimentales : développement et utilisation de la DRX et SAX au rayonnement synchrotron

analysée. La surface d'un pic représente le nombre moyen d'atomes concernés, distribuée sur une sphère virtuelle dont le rayon est la distance moyenne interatomique de cette paire, et de largeur à mi-hauteur caractéristique du degré de désordre. Au plus grandes distances, il n'y a plus de corrélation entre les atomes et $g(r)$ tend vers 1 [200].

II.F.1. La normalisation des données de DRX

Le diagramme DRX doit tout d'abord être corrigé de la contribution de diffusion du porte-échantillon, de l'environnement échantillon,... Le facteur de structure statique $S(Q)$, qui décrit la structure dans l'espace réciproque, est obtenu à partir de la transformée de Fourier du signal expérimental [200] :

$$S(Q) = \frac{1}{N} \frac{I(Q) - \langle I(Q) \rangle}{f(Q)^2} \quad (2.31)$$

Avec N , le nombre d'atomes moyen théorique.

A partir de $S(Q)$, on peut alors retrouver la fonction de distribution de paires $g(r)$ qui caractérise l'ordre local du matériau dans l'espace direct (transformée de Fourier inverse) :

$$g(r) - 1 = \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_0^{Q_{max}} Q [S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \quad (2.32)$$

Avec ρ_0 , la densité atomique théorique du matériau, Q_{max} , le vecteur de diffusion maximum dû à l'étendue angulaire du diffractogramme analysé.

La troncature du signal sur un intervalle fini entraîne un élargissement des pics dans la fonction $g(r)$ et l'apparition de « lobes » parasites autour des pics de la FDR. Cet effet de troncature est réduit en utilisant une fonction de modification (fonction de Lorch, Hanning, Kaiser-Bessel,...) qui décroît lentement jusqu'à 0 à Q_{max} . La Fonction de Distribution Radiale, en coordonnées sphériques, prend la forme:

$$FDR(r) = 4\pi r^2 \rho_0 g(r) \quad (2.33)$$

Cependant, pour réaliser cette normalisation, il est nécessaire de réaliser des expériences de diffraction spécifiques, telles qu'en DXGA, afin de couvrir un domaine le plus étendu possible dans le domaine des Q et notamment limiter l'effet de troncature. D'autre part, ce type d'analyse n'est bien souvent réalisable que sur un échantillon monophasé, ou avec des phases simples et parfaitement connues avec de faibles quantités de désordres structuraux.

II.F.2. La normalisation des données EXAFS

En généralisant la formule du signal EXAFS avec une fonction de distribution radiale $g(r)$ quelconque, on obtient l'expression du signal EXAFS suivante :

$$\chi(k) = \frac{NS_0^2 f(k)}{k} \int_0^\infty \frac{g(r)}{r^2} e^{\frac{-2r}{\lambda(k)}} \sin(2kr + \phi(k)) dr \quad (2.34)$$

La largeur des pics obtenus à l'issue de cette opération dépend de l'étendue du domaine transformé dans l'espace des $\chi(k)$, du déphasage dû à la nature des voisins de l'atome absorbeur et de la quantité de désordre autour de cette distance radiale moyenne. D'autre part, la fonction $\chi(k)$ exclut l'origine $\chi=0$ et présente un bruit non négligeable. Tout comme pour la diffraction, une fonction de modification est utilisée pour limiter les effets de troncature du signal expérimental. Ainsi, la largeur des raies de cette distribution radiale, qui a pour origine l'atome absorbeur, n'est pas représentative de la distribution radiale réelle de la structure atomique analysée. Une fonction de régularisation des données doit être utilisée, dont une information parcellaire est toutefois obtenue par l'analyse du facteur de Debye-Waller, ajusté pour les paires atomiques prises en compte. Ceci revient à résoudre un problème inverse, sujet de nombreux développements, notamment autour de l'interprétation du signal EXAFS. Des méthodes hybrides d'ajustements des données expérimentales sont développées. Par exemple, des méthodes Monte-Carlo inverses [201], [202] sont employées pour identifier un modèle de structure optimisé. Cependant, ces modèles de structures n'accroissent que de faibles quantités de désordre.

La normalisation des données de DRX et de SAX en FDR est nécessaire pour réellement comparer les structures analysées par ces deux techniques. Malheureusement, ces normalisations sont complexes à interpréter dans le cas d'échantillons multiphasés puisqu'elles seront la somme de l'ensemble des contributions de l'échantillon. D'autre part, certaines phases sont inconnues ou ont accumulé après irradiations aux neutrons un désordre structural important.

L'utilisation conjointe des techniques SAX et DRX permet d'obtenir des informations structurales à différentes échelles : locale pour la SAX ; à plus longue distance pour les structures cristallographiques ordonnées par DRX. Le tableau 2.3 (page suivante) présente une comparaison et met en avant la complémentarité des deux techniques d'analyses.

L'analyse croisée des FDR obtenues par DRX et SAX pour différents seuils d'absorption permet l'ajustement très fin d'une structure cristalline, y compris lorsque celle-ci est fortement désordonnée ou amorphe, et ne conserver qu'un ordre local à courte distance. L'analyse comparée des tailles de particules obtenues par SAX et DRX est ainsi très intéressante.

Chapitre II – Techniques expérimentales : développement et utilisation de la DRX et SAX au rayonnement synchrotron

Tableau 2.3: comparaison et complémentarité des techniques SAX et DRX.

SAX (XANES & EXAFS) d'un atome sonde	DRX
Structure locale	Structure cristalline possédant un ordre à grande distance (information sur l'ordre local par analyse du fond de diffusion)
Analyses d'échantillons solides, amorphes et, liquides	Insensible aux structures amorphes, sans ordre translatore à grande distance
Charge formelle (information de spéciation)	Ajustement exact de la structure du motif de la maille cristalline
Information de coordinence	
Analyse dans le volume de l'échantillon ; Possibilité de sélectionner l'épaisseur analysée en ajustant l'angle d'incidence et/ou de collection du signal émis par l'échantillon.	
Expériences <i>in situ</i> possibles	

Conclusion du chapitre II

La ligne MARS offre aujourd'hui une possibilité unique d'étudier les propriétés structurales de solides et de liquides irradiants avec des limites d'activités par échantillon fixées à 18,5 GBq, dont 2 GBq pour les seuls émetteurs γ et neutrons. Elle est ainsi la première ligne à permettre l'étude de matériaux radioactifs émetteurs γ et neutrons ayant séjournés plusieurs cycles en réacteur nucléaire. Les postes d'analyses de la ligne permettent une combinaison bien appropriée pour les études métallurgiques des matériaux irradiés : la DRX, et la SAX, en garantissant que les mesures soient effectuées sur la même zone de l'échantillon et dans des conditions « physico-chimiques » ou « mécaniques » identiques. La brillance exceptionnelle du rayonnement synchrotron devrait également permettre l'analyse de phases secondaires présentes en très faibles fractions massiques (< 0,5 %) telles que pour les aciers ODS.

Seul le poste d'analyse CX3 de la ligne MARS a été utilisé pour mener l'ensemble des expériences de ces travaux de thèse. Il s'agit du poste expérimental le plus versatile dans les géométries d'expériences et les environnements échantillons qui peuvent être mis en place. Cette station d'analyse permet de réaliser simultanément des expériences de SAX, avec une détection par SFX, et de DRX en transmission et/ou réflexion. Un porte-échantillon équipé d'une protection biologique mobile a été spécifiquement développé au cours de la thèse avec l'aide des équipes de SOLEIL et du CEA. Ce PE permet le transport des échantillons d'acier ODS irradiants sur la voie publique, ainsi que leurs manipulations sur la ligne en assurant un confinement statique de l'échantillon. La réalisation de ces ensembles mécaniques permet de véritablement intégrer la ligne MARS aux outils d'Examen Post Irradiations disponible au CEA. Ce développement a constitué une part significative et essentiel du travail réalisé dans le cadre de la thèse. Ce dispositif mis au point, il est alors possible de réaliser les premières analyses sur ODS irradiés aux neutrons.

L'utilisation conjointe, après normalisation sous la forme de Fonction de Distribution Radiale (FDR) des signaux acquis, des techniques SAX et DRX permet d'obtenir des informations microstructurales à différentes échelles : locale autour de l'atome sonde pour la SAX ; à plus longue distance pour les structures cristallographiques ordonnées par DRX. Cependant, ces analyses comparées ne sont souvent possibles que dans le cas d'un échantillon monophasé ou polyphasé parfaitement connu. Dans le cas contraire, notamment pour les ODS, matériaux massifs consolidés, mis en forme par différents traitements thermomécaniques, puis soumis à une irradiation aux neutrons, seule une analyse qualitative et comparative des données sera possible.

Concernant la DRX, lorsque les corrections de textures cristallographiques de la matrice et surtout des phases secondaires seront possibles, des ajustements Rietveld pourront être réalisés, sinon nous devons nous limiter à des ajustements microstructuraux par les méthodes de pattern matching qui sont alors les plus précises, les contraintes structurales imposées par le motif de la maille étant omises. La DRX

devrait ainsi nous permettre de caractériser finement les évolutions structurales (groupe d'espace et paramètres de maille), et microstructurales (tailles des domaines cohérents de diffraction, taux de microdistorsions) des phases en présence dans les échantillons soumis à différentes conditions d'irradiation aux neutrons, y compris l'identification de nouvelles phases précipitées sous irradiation.

Concernant la SAX, l'analyse du pré-seuil du Ti permettra d'accéder à l'évolution de sa coordinence moyenne dans les différents échantillons analysés. L'analyse du signal EXAFS est quant à elle très complexe, nos échantillons étant très certainement composés de plusieurs phases cristallines de composition chimiques Y-Ti-O voisines comme nous avons pu le voir dans le chapitre de bibliographie (Ti_xO_y , Y_2TiO_5 , $Y_2Ti_2O_7$, $Y_2O_3...$). Pour conserver l'intérêt de la sélectivité chimique (SAX) associée à la sélectivité cristallographique (DRX), il sera nécessaire de réaliser des expériences en condition de diffraction anormale (DRXA), ces conditions d'analyse reviennent alors à caractériser une phase isolée dans un échantillon polyphasé.

En effet, l'étude structurale de matériaux désordonnés se limite généralement à une détermination de l'arrangement moyen des premières couches d'atomes autour de chaque atome absorbeur, dans notre cas Y et Ti. Dans ce cas, pour ces structures accumulant des défauts ponctuels ou étendus occasionnés lors d'une irradiation aux neutrons, il est nécessaire de connaître la position de tous les atomes présents pour définir complètement la structure des matériaux désordonnés (jusqu'à l'amorphisation). Ces informations structurales ne sont accessibles aujourd'hui qu'avec les outils de simulation numérique telle que la Dynamique Moléculaire (DM) qui sera abordée dans le chapitre IV du manuscrit.

III. Premiers résultats des analyses DRX et SAX au rayonnement synchrotron pour caractériser les phases nanoprécipitées dans les matériaux ODS

Ce chapitre a pour objet de faire état des premiers résultats acquis sur ODS irradiés aux neutrons, mais aussi de mettre en évidence l'apport et la complémentarité des analyses DRX et SAX au rayonnement synchrotron avec les analyses de DNPA et de MET couramment mises en œuvre pour caractériser les phases nanoprécipitées dans les ODS. Deux études sont ainsi abordées autour de différentes nuances d'acier ODS Fe-14 % Cr. Une première étude préliminaire porte sur l'effet de la variabilité chimique d'éléments d'ajout (Y, Ti, et O) concernant la nature de la précipitation au sein du matériau avant irradiation. Enfin, la seconde partie, aboutissement du travail de thèse, porte sur l'analyse de l'évolution des phases précipitées dans deux nuances d'acier ODS « d'ancienne génération » qui ont connu différents historiques d'irradiation : dans le réacteur PHENIX, sous la forme d'aiguille de combustible pour la nuance DY, et dans les réacteurs OSIRIS, PHÉNIX et BOR-60 pour la nuance MA957 irradiée sous la forme d'éprouvette de traction.

III.A Effet de la variabilité chimique d'éléments d'ajout sur la nature de la précipitation au sein du matériau (nuances d'acier ODS non irradiées)

Nous avons vu dans le chapitre bibliographique l'importance de la composition chimique et des conditions d'élaboration sur la nature des phases précipitées dans les matériaux ODS. Un des objectifs de ce travail préliminaire à l'étude des effets d'irradiation est aussi de préciser l'effet d'une variation des teneurs en oxygène, titane et yttrium autour des valeurs qui font référence, sur la microstructure du matériau et plus particulièrement sur la nature des phases secondaires précipitées. L'analyse par DRX de ces alliages s'est concentrée sur la microstructure obtenue « A réception », et sera confrontée aux analyses obtenues par les techniques de DNPA et de MET réalisées antérieurement [17], [57].

III.A.1. Synthèse des matériaux

Ces alliages ODS sont réalisés à partir d'une composition de référence développée par le CEA pour le projet GETMAT (Generation IV and Transmutation Materials dans le cadre du 7^{ème} Programme Cadre Euratom 2007-2013). Cette composition de référence est Fe-14Cr-1W-0,3Ti-0,3Y₂O₃. L'acier mère est une nuance ferritique avec un apport d'yttrium réalisé par l'ajout de l'oxyde Y₂O₃. L'atomisation de l'acier mère a été effectuée par Aubert & Duval, et le co-broyage mécanique de l'acier mère pré-allié avec la fine poudre d'oxydes Y₂O₃ (taille moyenne de la poudre ~24 nm), dont le volume représente environ 1% du volume total, est réalisé par Plansee

Chapitre III – Apports et complémentarités des analyses DRX et SAX au rayonnement synchrotron pour caractériser les phases nanoprecipitées dans les matériaux ODS

sous atmosphère réductrice d'hydrogène. La consolidation a été réalisée par extrusion à chaud à 1100 °C par Cefival. Les poudres sont alors gainées par un acier inoxydable 304. Le *ratio* de filage est de 10 pour une longueur de barre finale de 3,6 m, et de 36 mm de diamètre. Enfin, un traitement thermique de détentionnement d'une heure trente à 1050 °C sous vide secondaire est réalisé pour aboutir au matériau consolidé dans l'état dit « A réception ». Le tableau 3.1 récapitule les compositions chimiques mesurées aux différentes étapes d'élaboration de cet ODS de référence.

Tableau 3.1 : Evolution de la composition chimique de l'alliage de référence élaboré pour le CEA

Eléments (en % massique)	Fe	Cr	W	Ti	Mn	Ni	Si	Y	O
Acier mère après atomisation par Aubert & Duval	balance	13,98	1,03	0,39	0,29	0,32	0,17	/	/
Alliage ODS après co-broyage mécanique par Plansee	balance	12,8 à 13,0	0,93 à 1,0	0,34 à 0,36	0,3 à 0,32	0,16 à 0,17	/	/	/
Alliage ODS après consolidation par Cefival	balance	13,5	0,9	0,4	0,27	/	0,32	0,22	/

Trois nuances sont dérivées de cette composition de référence nommée J56. Le co-broyage mécanique de l'acier mère avec les poudres d'ajouts, ainsi que la consolidation par filage est cette fois-ci réalisée au CEA par le LTMeX. Le broyage a été réalisé dans un attriteur sous atmosphère d'argon pendant une durée de 10 h, et avec une vitesse de 400 tr.min⁻¹. Les filages sont réalisés à 1100 °C, et les barres obtenues recuites pendant une heure à 1050°C puis refroidies à l'air. Le diamètre de la barre filée est de 16 mm. Les compositions chimiques des nuances dérivées sont présentées dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Evolution de la composition chimique de l'alliage de référence élaboré pour le CEA

Code matière SRMA	Eléments (en % massique)					
	Fe	Cr	W	Ti	Y ₂ O ₃	/
J79	balance	14,0	1,0	0,3	0,3	1,0 Fe ₂ O ₃
J80						1,0 TiH ₂
J82						1,0 Y

Le dopage en oxygène est assuré par l'ajout de 1% massique de Fe₂O₃, nuance J79 ; le dopage en Ti par l'ajout de 1% massique de TiH₂ pour conserver une certaine maîtrise de la pO₂ lors du co-broyage avec la matrice, nuance J80 ; le dopage en Y est réalisé avec de l'yttrium métallique, nuance J82.

III.A.2. Caractérisation métallurgique des différentes nuances

III.A.2.a. Caractérisation des microstructures par MET

Les lames minces MET sont également prélevées dans la section transverse de la barre filée. Les tailles moyennes des grains de la matrice ferritique sont du même ordre de grandeur pour les quatre nuances. La nuance J79 présente une taille de grains légèrement inférieure aux autres, tandis que les nuances J56 et J82 ont des tailles de grains légèrement plus élevées (Figure 3.1 et tableau 3.3). Les observations à plus fort grandissement mettent en évidence une dispersion importante de nanoparticules à l'intérieur des grains et aux joints de grains.

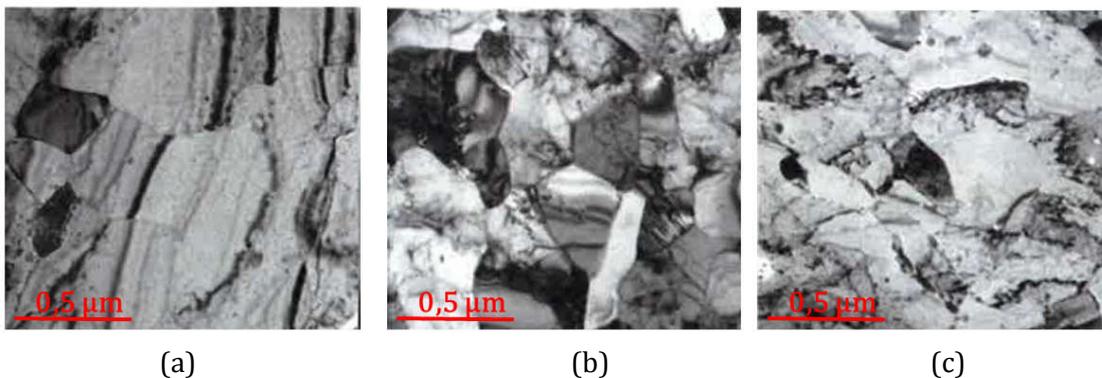


Figure 3.1 : Observations MET des microstructures des nuances J56, J80 et J82 [17].

Tableau 3.3 : Taille de grains déterminée par analyse d'images des observations MET.

Echantillon	J56 (référence)	J79 (+1% Fe ₂ O ₃)	J80 (+1% TiH ₂)	J82 (+1% Y)
Taille moyenne des grains (nm)	1360	1040	1120	1340

L'analyse fine de la microstructure des nanoparticules a seulement été réalisée pour la nuance J82 où les tailles de particules sont plus importantes et atteignent une taille acceptable pour des analyses MET en haute résolution. Les nanoprécipités sont de forme plutôt sphérique avec quelques particules polygonales (figure 3.2.a.). Un paramètre de maille d'environ 10 Å est mesuré pour ces dernières, en accord avec la sur-structure pyrochlore Y₂Ti₂O₇ (figure 3.2.b.).

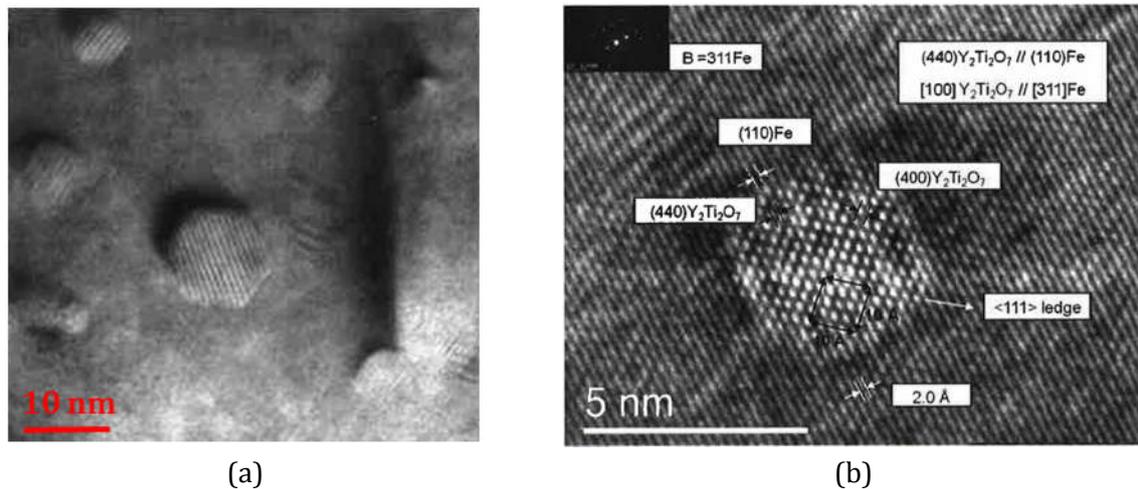


Figure 3.2 : Images HRTEM des nanoprecipités dans la nuance J82 : (a) image des precipités sphériques et polygonaux ; (b) indexation d'un précipités avec une sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$ [17].

III.A.2.b. Caractérisation des oxydes par Diffusion des Neutrons aux Petits Angles

Les expériences de DNPA ont été réalisées sur le spectromètre PAXY du Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS). Les mesures sont réalisées avec et sans champ magnétique saturant de 1,7 T appliqué perpendiculairement à la direction du faisceau incident de neutrons. Ce champ magnétique est utilisé pour séparer les intensités de diffusion magnétique et nucléaire. Le domaine de vecteur de diffusion analysé s'étend de $0,5 \text{ nm}^{-1}$ à $1,6 \text{ nm}^{-1}$, équivalent à une distribution de tailles de particules comprise entre 0,5 nm jusqu'à la dizaine de nanomètres [58] (Figure 3.3.a.).

Pour les quatre nuances, les intensités diffusées présentent des amplitudes et des formes très proches. L'intensité diffusée mesurée pour la nuance J82 est la plus faible pour les plus grands vecteurs de diffusion, traduisant une fraction de petites particules plus faibles. D'autre part, la nuance J80 (+1% TiH_2), ne met pas en évidence la présence d'hydrogène dans la matrice, même en très faible quantité. En effet, l'hydrogène entraîne un bruit de fond d'origine incohérente très important non visible ici. La nuance J80 est donc exempte d'hydrogène dans l'état « A réception ». Deux distributions de tailles de particules sont mises en évidence lors de l'ajustement des données (Figure 3.3.b. et tableau 3.4).

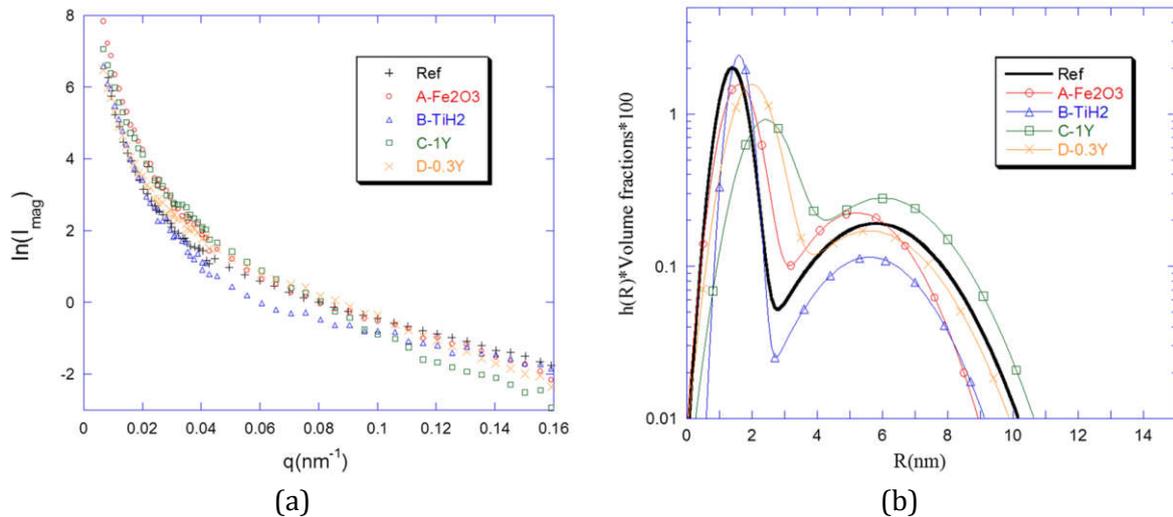


Figure 3.3 : Intensités diffusées (a), et distributions en tailles des particules nanoprecipitées mesurées par DNPA sur les échantillons « A réception » (b) [13].

Tableau 3.4 : Paramètres des deux distributions gaussiennes de précipités obtenus par ajustement des données expérimentales de DNPA.

Echantillon	Diamètre moyen R_1 (nm)	Fraction volumique V_1 (%)	Diamètre moyen R_2 (nm)	Fraction volumique V_2 (%)	Fraction volumique totale des nanoprecipités (< 10 nm)
J56 (référence)	$1,4 \pm 0,4$	2,0	$5,8 \pm 1,9$	0,9	2,9
J79 (+1% Fe ₂ O ₃)	$1,6 \pm 0,5$	2,0	$5,2 \pm 1,5$	0,8	2,8
J80 (+1% TiH ₂)	$1,6 \pm 0,3$	1,8	$5,6 \pm 1,6$	0,5	2,3
J82 (+1% Y)	$2,4 \pm 0,7$	1,5	$6,0 \pm 1,8$	1,3	2,8

Les quatre nuances « A réception » présentent des distributions en tailles et des fractions volumiques totales sensiblement équivalentes. Deux familles de précipités nanométriques, de taille inférieure à 10 nm, sont mises en évidence :

- une première distribution majoritaire (fraction volumique d'environ 2,0 %, soit environ 2/3 des précipités nanométriques) de petite taille et peu dispersée avec un rayon moyen d'environ $1,6 \pm 0,5$ nm ;
- une seconde distribution représentant environ 1/3 de la fraction volumique totale et dont le rayon moyen est plus important et plus dispersé d'environ $5,6 \pm 1,6$ nm.

La nuance J80, avec un ajout de 1 % TiH₂, présente la fraction volumique totale de précipités la plus faible, les distributions en taille conservant des valeurs similaires à la

Chapitre III – Apports et complémentarités des analyses DRX et SAX au rayonnement synchrotron pour caractériser les phases nanoprecipitées dans les matériaux ODS

référence J56. Cette diminution de fraction volumique est plus particulièrement liée à la diminution de la seconde population des plus gros oxydes, la population des plus petits restant identique [28], [34], [57]. A l'opposé, et toujours à fraction volumique constante, la nuance J82 (+ 1% Y) présente les distributions en tailles les plus importantes, notamment concernant la plus fine dont le rayon moyen augmente quasiment d'un facteur 2.

Le tableau 3.5 récapitule les facteurs de contraste nucléaire qui permettent d'obtenir une information sur la composition chimique moyenne des précipités. Le calcul du contraste nucléaire nécessite des hypothèses sur la composition chimique des oxydes et sur leur structure cristallographique (paramètre de maille ; volume de la maille). A titre d'exemple, le facteur de contraste nucléaire d'intérêt pour nos matériaux est compris entre 1,80 (TiO₂ rutile) et 3,20 (Y₂O₃ dans la structure cubique bixbyite). Il est de 2,54 pour la sur-structure pyrochlore Y₂Ti₂O₇.

On remarque que pour l'ensemble des nuances, le facteur de contraste nucléaire est supérieur à celui de la sur-structure pyrochlore Y₂Ti₂O₇. D'autre part, la valeur du facteur de contraste nucléaire décroît avec l'apport de Ti (longueur de diffusion négative : -0,337 10⁻¹² cm), ou la diminution relative de la teneur en O (longueur de diffusion : 0,580 10⁻¹² cm).

Tableau 3.5 : Facteur de contraste nucléaire moyen obtenu pour les quatre nuances étudiées.

Echantillon	J56 (référence)	J79 (+1% Fe ₂ O ₃)	J80 (+1% TiH ₂)	J82 (+1% Y)
Contraste nucléaire moyen (u.a.)	2,9 ± 0,2	2,8 ± 0,2	2,1 ± 0,1	2,8 ± 0,2

Ainsi, un facteur de contraste peut correspondre à :

- des précipités sous-stœchiométrique en Ti ;
- des précipités d'Y₂O₃ bixbyite légèrement enrichis en Ti.

Pour les nuances J56 et J79, c'est la première hypothèse qui est privilégiée étant donnée la teneur initiale en Ti, et dans le cas présent, l'oxygène ne semble pas avoir d'effet sur la composition chimique des nanoparticules. Concernant la nuance J82, c'est la seconde hypothèse qui est retenue étant donné la quantité d'ajout en Y. La nuance J80 présente un facteur de contraste nucléaire inférieur aux autres nuances. Pour cette nuance, les particules nanoprecipitées seraient sur-stœchiométriques en Ti (la forte teneur en Ti conduit à la précipitation simultanée de plus gros oxydes TiO₂, hors du domaine de vecteurs de diffusion q analysé ici) et le facteur de contraste nucléaire serait une valeur moyenne entre ces deux populations d'oxydes. Toutefois, la fraction volumique totale de nanoprecipités n'est que légèrement inférieure à celle des autres nuances, c'est donc plutôt la première hypothèse qui serait également privilégiée ici.

Chapitre III – Apports et complémentarités des analyses DRX et SAX au rayonnement synchrotron pour caractériser les phases nanoprécipitées dans les matériaux ODS

III.A.2.c. Analyses des textures cristallographiques par Diffraction des Neutrons (DN)

Les textures cristallographiques de la matrice des quatre nuances « A réception » sont caractérisées par DN qui donne une description globale et statistique de la texture, l'analyse étant étendue sur un très grand nombre de grains. Les textures cristallographiques de la matrice sont déterminées à partir des familles de plans {110}, {200} et {211} (Tableau 3.6 et tableau 3.7).

Tableau 3.6 : Figures de pôles obtenues par DN à partir des mesures des familles de plans {110}, {200} et {211} [17].

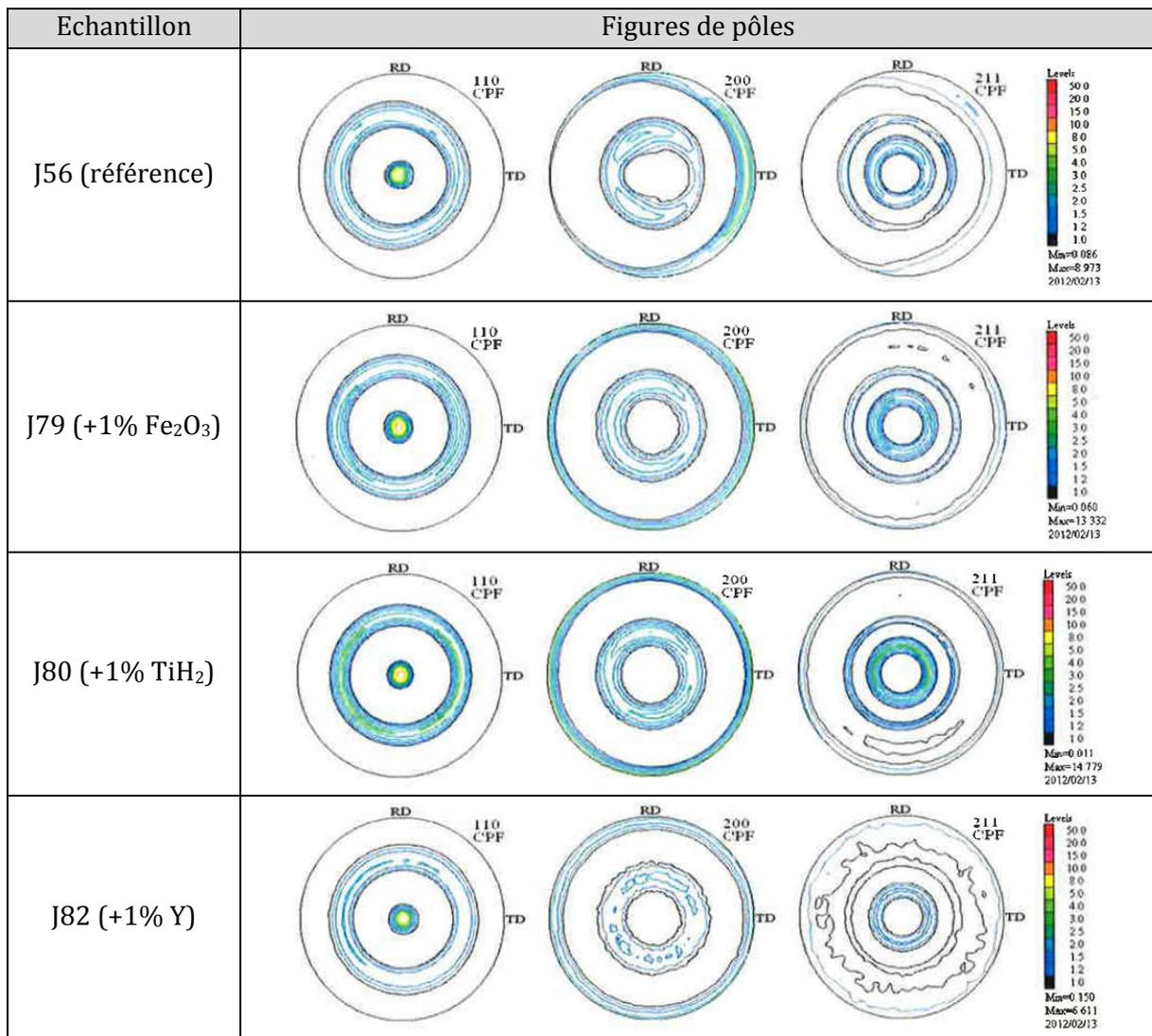


Tableau 3.7 : Résultats des analyses de textures cristallographiques obtenus par diffraction DN.

Echantillon	Maximum des figures de pôles (mrd)	Indice de texture J (mrd ²)	Maximum des FDOC	Fraction volumique de la fibre (110) (%)
J56 (référence)	9,0	5,0	18,7	65,0
J79 (+1% Fe ₂ O ₃)	13,3	4,4	21,9	65,0
J80 (+1% TiH ₂)	14,8	9,0	30,5	80,0
J82 (+1% Y)	6,6	2,5	8,9	54,0

L'ensemble des nuances présentent une texture de fibre très marquée de type {110} liée au procédé de mise en forme thermomécanique qui impose une direction de filage [110]. Ces nuances sont fortement anisotropes et contiennent entre 54 et 80 % de cristallites orientés (110)<uvw>. La nuance J80 est celle qui présente la texture la plus forte. Certains renforcements correspondant aux orientations préférentielles (011)<01-1> et (101)<-111> sont également visibles à partir de l'analyse de la FDOC. Cependant, cette étude ne permet pas de conclure à propos de l'influence de la variabilité chimique sur l'acuité de la texture, les échantillons ayant été prélevés de manière aléatoire dans les sections des barres filées. En effet, une analyse comparative d'échantillons prélevés à différents emplacements au travers de la section montre des résultats avec un fort gradient de texture entre le centre qui est la zone la plus texturée et la périphérie de la barre [17]. Il faudra donc s'attendre à un effet de texture locale sur des prélèvements et des analyses localisées.

Les observations DNPA et MET des nuances d'ODS Fe-14Cr1W « A réception » avec la variation des teneurs initiales d'yttrium, de titane et d'oxygène donnent des résultats équivalents. La fraction volumique totale des nanoparticules est d'environ 2,5 %. L'ajout de Ti semble conduire à une diminution de la fraction volumique des plus grandes particules, alors que l'ajout d'yttrium augmente la taille moyenne et la fraction volumique des plus grandes particules au détriment de la distribution des plus fines. L'ajout d'oxygène ne semble pas influencer la distribution des particules nanoprecipitées, ni les natures chimiques qui restent proches de la sur-structure pyrochlore Y₂Ti₂O₇, avec quelques écarts à la stœchiométrie. Dans les nuances enrichies en Ti et Y, respectivement J80 et J82, on peut suspecter, pour l'une, la présence de plus gros oxydes TiO₂, et pour l'autre, la présence de plus gros oxydes Y₂O₃.

Les analyses en diffraction des neutrons mettent en évidence pour les quatre nuances une forte texture de fibre (110), concernant 80% du volume de l'échantillon, qu'il sera important de prendre en compte dans nos analyses DRX.

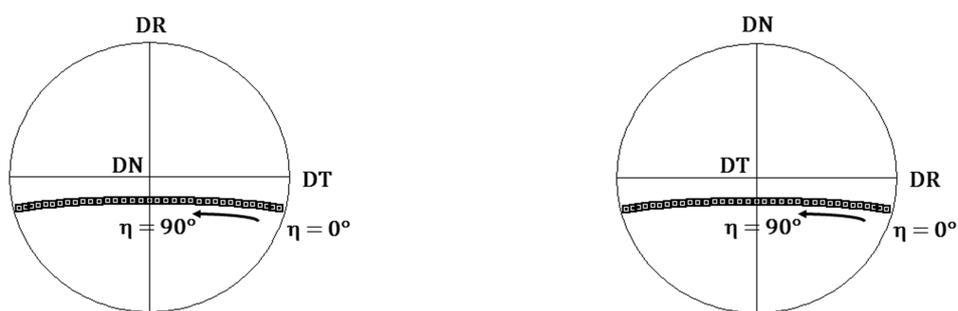
Les mesures de DNPA permettent de déterminer avec une forte statistique les distributions de taille des objets nanoprecipités. Les analyses en MET complètent ces

mesures en observant les objets du même ordre de grandeurs et distribués en forte densité volumique [34], [57], [58]. Cependant, ces analyses ne mettent pas en évidence l'existence de précipités de tailles plus importantes, en raison pour la DNPA, du domaine de vecteur de diffusion limité, et pour la MET, de la taille des champs d'image observés qui restent réduits.

Les analyses DRX au rayonnement synchrotron devraient permettre de préciser les natures et les structures cristallographiques (groupe d'espace, paramètre de maille) des phases précipitées jusqu'aux distributions en taille les plus fines par la forte statistique du volume de matière échantillonné.

III.A.3. Analyses au rayonnement synchrotron en DRX en transmission

Les échantillons analysés sont des disques amincis de 100 μm d'épaisseur et de 3 mm de diamètre. La taille du faisceau de rayons X sonde est d'environ 300 x 300 μm^2 . L'analyse des images bidimensionnelles avec un pas d'intégration η de 5° permet une analyse des phases mais aussi des textures cristallographiques, notamment de la matrice ferritique-martensitique. Cependant, seule une moitié du détecteur MAR345 est exploitée et la figure de pôles n'est reconstruite qu'avec une couverture partielle des orientations cristallographiques (figure 3.4). D'autre part, le prélèvement de la lame mince n'est pas repéré par rapport à la barre et le référentiel associé à l'échantillon est donné sur la figure *a posteriori*. Enfin, nous ne mesurons qu'une seule raie de diffraction correspondant à la famille de plans (110) de la matrice Fe-14% Cr. Les analyses de DN précisant l'existence d'une texture fibre <110> parallèle à la direction de filage du matériau, les figures de pôles seront déterminées avec la méthode de fonction standard [183] qui permet de modéliser la texture par une fibre modèle [110] (figure 3.4).



(a) Prélèvement en Section Transverse

(b) Prélèvement en Section Longitudinale

Figure 3.4 : Représentation de la couverture angulaire de la figure de pôle directe obtenue à partir de l'analyse d'une seule image bidimensionnelle avec un pas η de 5°, sans rotation supplémentaire de l'échantillon, avec : DN, la direction normale ; DR, direction radiale ; DT, la direction transverse, du repère conventionnel utilisé en métallurgie.

Chapitre III – Apports et complémentarités des analyses DRX et SAX au rayonnement synchrotron pour caractériser les phases nanoprecipitées dans les matériaux ODS

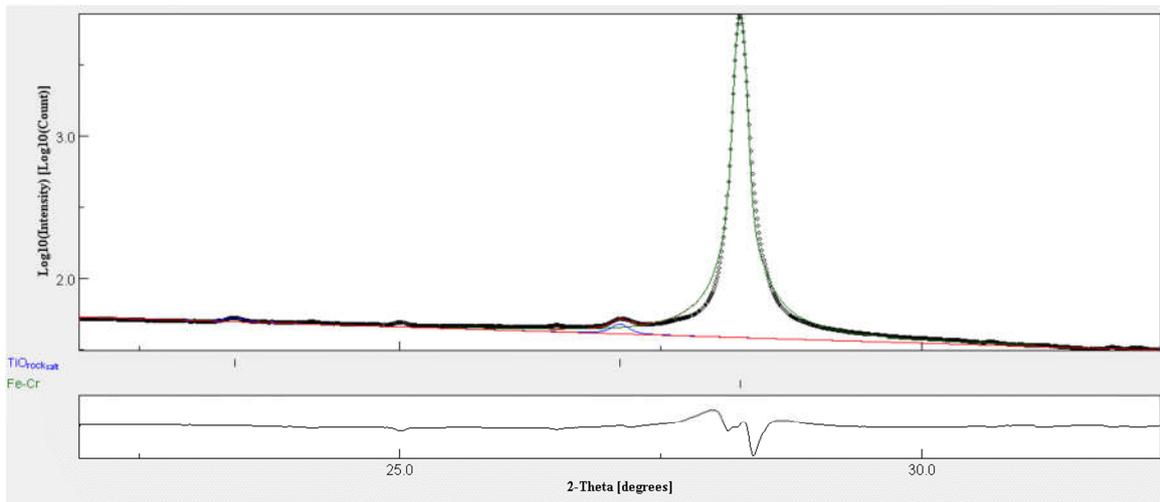
L'affinement des phases secondaires est réalisé durant les affinements de Rietveld en incluant une analyse microstructurale, malgré une statistique de mesure qui peut être très réduite. Dans la mesure du possible (i.e. absence de texture cristallographique et/ou correction de texture possible vis-à-vis de la ponctuation des anneaux de diffraction), la méthode de Rietveld est utilisée pour quantifier les fractions massiques des phases secondaires. Lorsqu'aucun modèle de texture n'a pu être utilisé, un affinement de type Pawley, sans contrainte d'intensité, a été utilisé.

III.A.3.a. Analyse de la nuance de référence J56

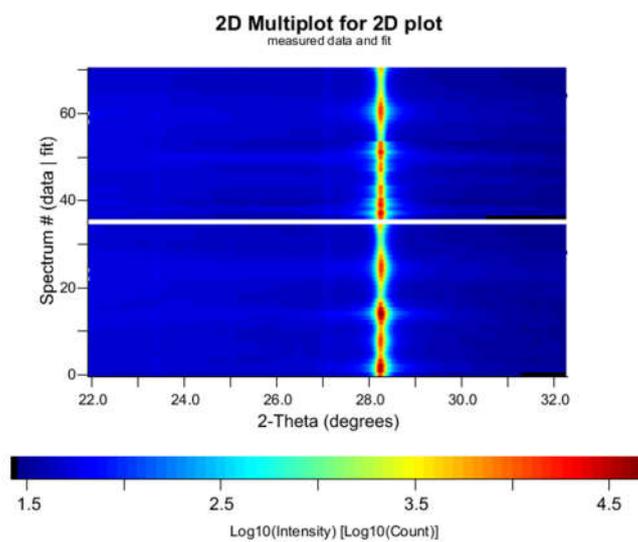
La figure 3.5.a présente l'ajustement des données expérimentales centré sur l'analyse des deux phases principales de cette nuance : la matrice acier et la phase TiO de structure cubique face centrée dite « sel gemme ». Cette première analyse met en évidence la texture cristallographique de la matrice avec des renforcements sur l'anneau de diffraction correspondant à la raie (110) caractéristiques de la texture vue en DN (figure 3.5.b).

On est ainsi en mesure de représenter la figure de pôles (110) (figure 3.6). Le repère macroscopique du prélèvement en sens longitudinal est adapté pour l'orientation de la figure de pôles. On peut constater ici que ces premiers ajustements, avec une simple fibre modèle, sont de mauvaise qualité.

La figure de pôles (110) met en évidence une composante de texture de fibre principale (tableau 3.8) avec une densité de 5,9 mrd, et une acuité de texture marquée avec une largeur à mi-hauteur faible de 4,83(5)°. Cependant, l'analyse de l'image bidimensionnelle laisse penser qu'une seconde orientation cristallographique est certainement présente dans l'échantillon. Malgré le domaine de couverture des FDOC réduit, et une mesure réalisée sur une seule raie de diffraction pour la matrice, les paramètres d'intensité et d'acuité de la texture fibre <110> déterminée sont en bon accord avec les mesures de DN (tableau 3.8).



(a)



(b)

Figure 3.5 : Analyse du cliché de diffraction bidimensionnel obtenu pour la nuance J56 : (a) diffractogramme unidimensionnel obtenu par intégration circonférentielle avec un pas η de 5° de l'image ; (b) représentation bidimensionnelle de l'ajustement des données avec les intensités expérimentales mesurées (bas) et les intensités ajustées par calculs (haut)

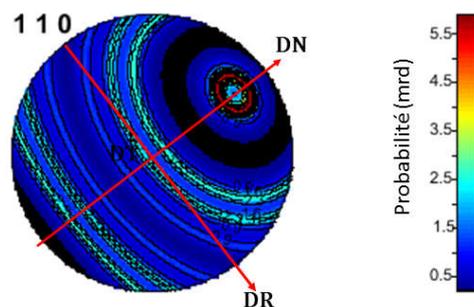


Figure 3.6 : Représentation de la figure de pôles d'un échantillon prélevé dans le sens longitudinal de la nuance J56 ajusté avec le modèle de fonction standard. Facteurs de qualité de l'ajustement : $R_{wp} = 46,9$; $R_{wpnb} = 54,8$; $R_{exp} = 7,7$; $\chi^2 = 37,1$.

Chapitre III – Apports et complémentarités des analyses DRX et SAX au rayonnement synchrotron pour caractériser les phases nanoprécipitées dans les matériaux ODS

Tableau 3.8 : paramètres d’ajustement de la composante de texture fibre avec le modèle de fonction standard.

Paramètres de la composante de texture fibre	Valeurs ajustées
θY (°)	61,29(5)
ϕY (°)	36,80(3)
θH (°)	34,97(3)
ϕH (°)	0,0 (fixe)
Largeur à mi-hauteur (°)	4,83(5)
Composante gaussienne	$0,0002 \pm 0,0028$

L’indexation des phases secondaires met en évidence les structures : TiO « sel gemme » de groupe d’espace $Fm\bar{3}m$; Cr_7C_3 orthorhombique de groupe d’espace $Pnma$; $\alpha-Al_2O_3$ rhomboédrique de groupe d’espace $R\bar{3}c$: (figure 3.7).

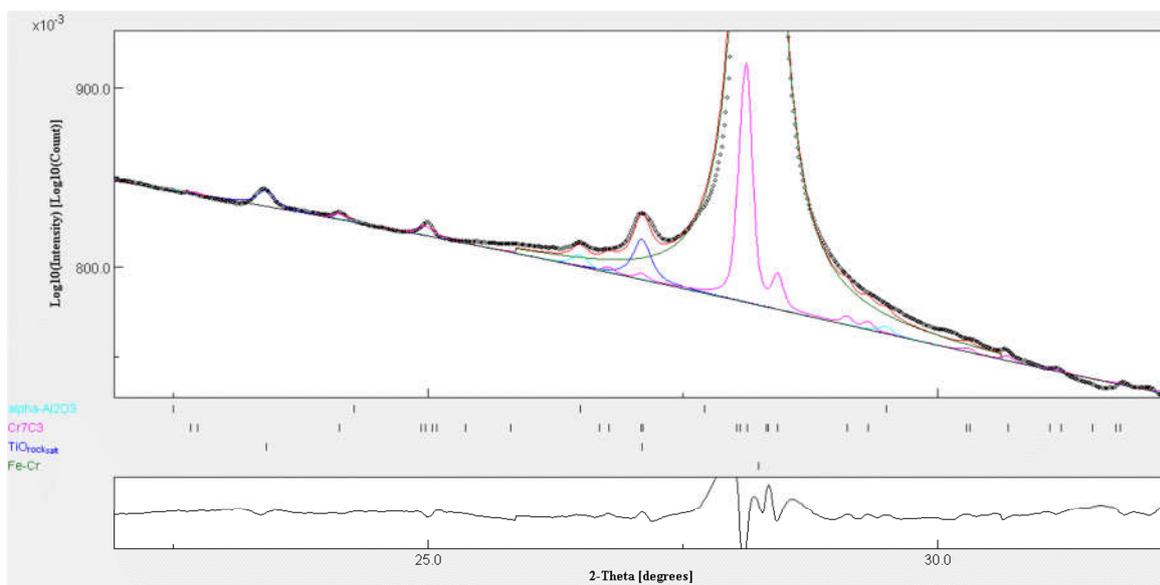


Figure 3.7 : Ajustement des phases secondaires précipitées dans la nuance de référence J56 : zoom sur les phases secondaires précipitées.

La correction de la texture cristallographique de la matrice nous permet ainsi d’envisager la quantification de la phase oxyde principale TiO, qui ne présente pas d’effet de texture significatif. En excluant les deux autres phases précipitées, celles-ci étant ajustées avec la méthode de Pawley, la fraction massique de phase TiO présente est donc légèrement surestimée. La figure 3.8 et le tableau 3.9 présentent les résultats de l’ajustement Rietveld des fractions massiques, la correction de texture étant réalisée par E-WIMV [184] afin d’améliorer la qualité de l’ajustement. En effet, les renforts d’intensité le long de l’anneau de Debye-Scherrer, pour des valeurs particulières de η , sont également dus à la présence de gros grains non représentatifs de la texture moyenne. Les composantes d’orientation de ces grains ne peuvent être facilement

Chapitre III – Apports et complémentarités des analyses DRX et SAX au rayonnement synchrotron pour caractériser les phases nanoprécipitées dans les matériaux ODS

déterminées d'après les informations limitées données par le seul diagramme bidimensionnel acquis. Aussi, un modèle de fonction standard n'est pas utilisable dans ce cas. L'affinement de la FDOC par la méthode E-WIMV permet alors une bonne reproduction des spectres mesurés, tout en permettant la détermination quantitative des phases. Les textures affinées ne sont pas déterminées de façon précise, mais la méthode E-WIMV permet la convergence de l'affinement global des différents diffractogrammes. La texture reste néanmoins faible (les maxima de la figure de pôles {110} sont inférieures à 3 mrd), et l'on peut considérer qu'elle ne perturbe pas déraisonnablement l'analyse des phases. Les facteurs d'ajustement sont alors notablement améliorés comme on peut le voir. Le tableau 3.10 résume les ajustements microstructuraux réalisés pour ces différentes phases, y compris la matrice.

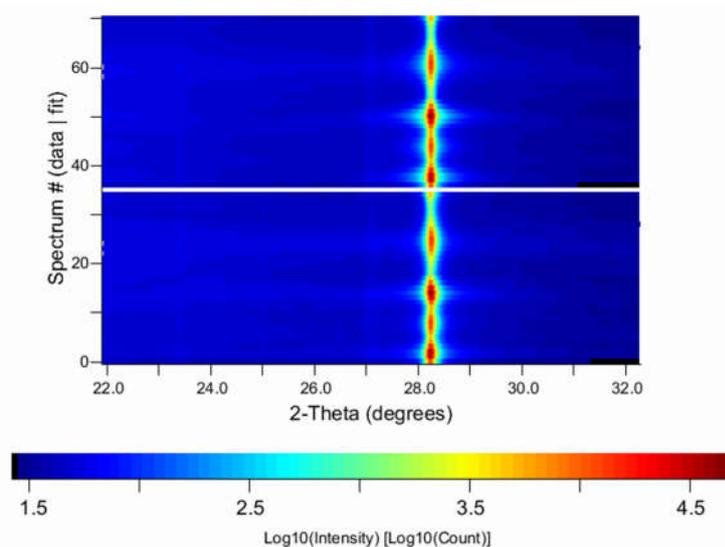


Figure 3.8 : Représentation bidimensionnelle de l'ajustement des données avec les intensités expérimentales mesurées (bas) et les intensités ajustées par calculs (haut) avec une correction des orientations cristallographiques de la matrice avec la méthode E-WIMV.

$$R_{wp} = 15,3 ; R_{exp} = 17,9 ; R_{exp} = 7,7 ; \chi^2 = 3,9.$$

Tableau 3.9 : Résultats de l'ajustement Rietveld des fractions massiques de la matrice et de TiO dans la nuance J56 obtenus la méthode E-WIMV.

Phase	Fraction massique (%)
Matrice Fe-Cr	99,5 ± 0,2
TiO « sel gemme »	0,4 ± 0,2

Chapitre III – Apports et complémentarités des analyses DRX et SAX au rayonnement synchrotron pour caractériser les phases nanoprécipitées dans les matériaux ODS

Tableau 3.10 : Résultats des ajustements microstructuraux des phases secondaires précipitées dans la nuance J56 obtenus par la méthode de Pawley.

Phase	Paramètre(s) de maille (Å)	Taille moyenne des domaines cohérents de diffraction (nm)
Fe-Cr	2,8746(1)	313 ± 2
TiO	4,238(2)	39 ± 11
Cr ₇ C ₃	a = 4,504(4) b = 6,99(2) c = 12,11(2)	48 ± 5
α-Al ₂ O ₃	a = b = 4,699(5) c = 12,98(1)	65 ± 36

L'analyse des phases secondaires réalisée sur les clichés de DRX en transmission obtenus sur la nuance J56 ne permettent pas de mettre en évidence ni la sur-structure pyrochlore, ni la structure fluorine lacunaire correspondant aux plus petites distributions en taille des phases oxydes précipitées notamment mises en évidence par DNPA et HRTEM. Cependant, ils permettent une caractérisation des phases précipitées de distribution en taille plus grandes qui ne sont pas mises en évidence par ces deux méthodes d'analyse, notamment la MET qui nécessiterait alors l'observation de nombreuses zones, voire plusieurs lames minces. Ces analyses sont également en bon accord avec les observations réalisées sur cette même nuance en MEB-TKD et par analyses chimiques en microsonde de Castaing [30].

Pour comprendre les difficultés associées à l'indexation des précipités de plus petite distribution en taille (i.e. pyrochlore, fluorine lacunaire dans la gamme 1-10 nm), nous avons simulé les diagrammes de diffraction attendus dans des conditions d'analyses identiques à celles utilisé pour la nuance J56. Nous avons ainsi conservé :

- La résolution instrumentale et les rapports d'intensité mesurée sur le détecteur qui ont été déterminés lors de l'étalonnage du dispositif expérimental avec une poudre de référence LaB₆ (NIST SRM 660 a) ;
- La fonction polynomiale utilisée pour l'ajustement du fond.

Les diagrammes de diffraction théorique sont calculés en utilisant la fraction volumique totale de nanoprécipités déterminée par DNPA (i.e. 2,9 %) dans une matrice Fe-14 % Cr, pour une taille moyenne des domaines cohérents de diffraction variant entre 1000 nm et 5 nm. Le profil de la raie principale de diffraction (222) de la sur-structure pyrochlore Y₂Ti₂O₇ est ajusté avec une solution analytique Pseudo-Voigt (tableau 3.11). L'évolution du profil de raie obtenue est présentée figure 3.9. L'intensité maximale de la raie est corrigée de l'intensité du fond continu du diagramme de diffraction. La figure 3.10 présente les diffractogrammes simulés correspondants.

Chapitre III – Apports et complémentarités des analyses DRX et SAX au rayonnement synchrotron pour caractériser les phases nanoprecipitées dans les matériaux ODS

Tableau 3.11 : Paramètres d’ajustement de la raie principale (222) de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$ avec une solution analytique Pseudo-Voigt en fonction de la taille de domaine cohérent de diffraction (nm).

Taille des domaines cohérents de diffraction (nm)	Aire de la raie (u.a.)	Intensité maximale (coups)	Largeur à mi-hauteur (°)	Coefficient de lorentzienne (u.a.)
1000	0,2394(6)	2,0615	0,1031(2)	0,171(8)
500	0,2394(5)	1,9537	0,1068(2)	0,223(8)
250	0,2394(6)	1,7609	0,1147(2)	0,317(7)
100	0,2401(1)	1,3278	0,1406(1)	0,5350(6)
75	0,2401(1)	1,1551	0,1563(1)	0,6185(4)
50	0,2400(1)	0,9046	0,1901(1)	0,7362(5)
25	0,2392(3)	0,5290	0,3030(5)	0,889(3)
10	0,239(1)	0,2267	0,675(3)	0,988(9)
5	0,2350(1)	0,1141	1,31(1)	1,00(2)

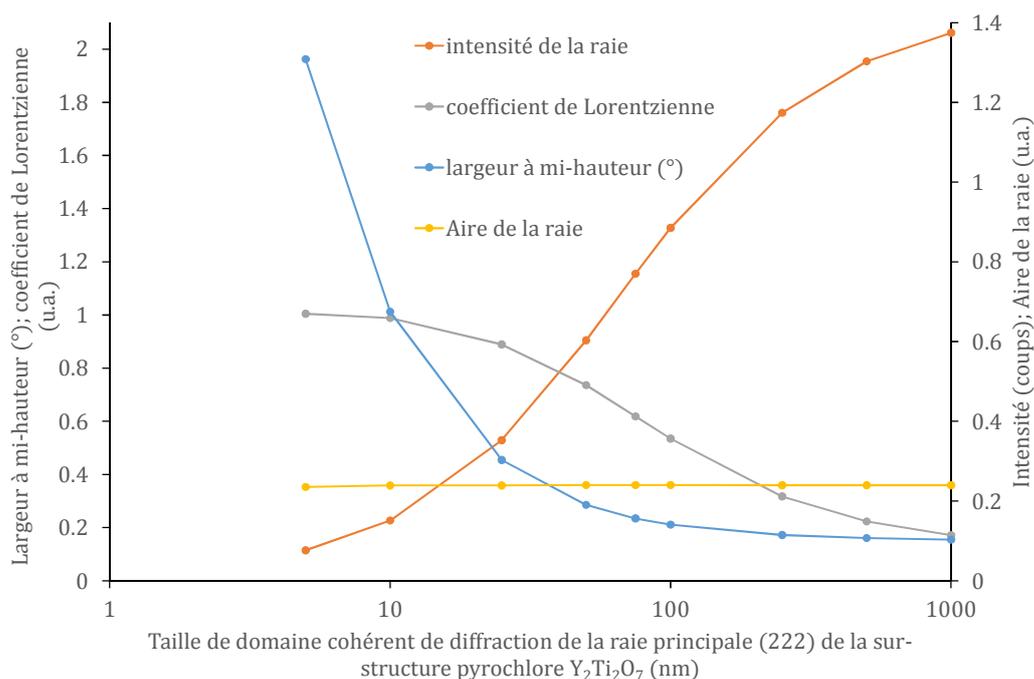


Figure 3.9 : Evolutions des paramètres d’ajustement du profil de la raie principale (222) de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$.

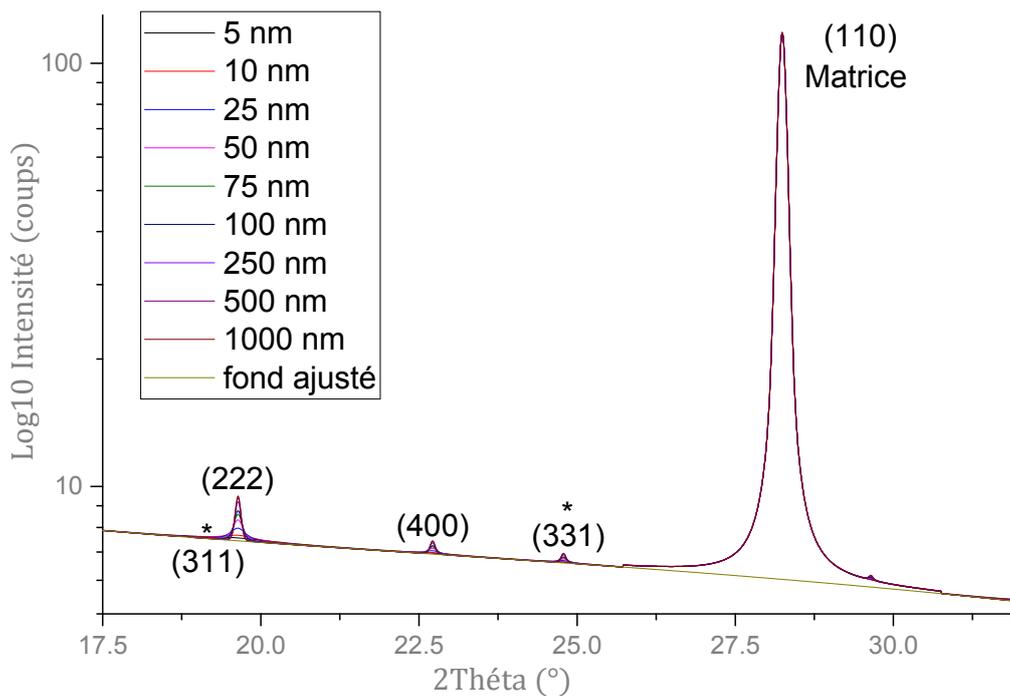
On observe qu’à partir d’une taille de domaines cohérents de diffraction inférieure à 25 nm, les raies de diffraction s’élargissent très fortement. Les premières raies impactées par ces évolutions importantes de forme et d’intensité sont les raies caractéristiques de la sur-structure pyrochlore qui sont également les moins intenses. Seules les raies communes avec la structure fluorine lacunaire restent observables :

Chapitre III – Apports et complémentarités des analyses DRX et SAX au rayonnement synchrotron pour caractériser les phases nanoprecipitées dans les matériaux ODS

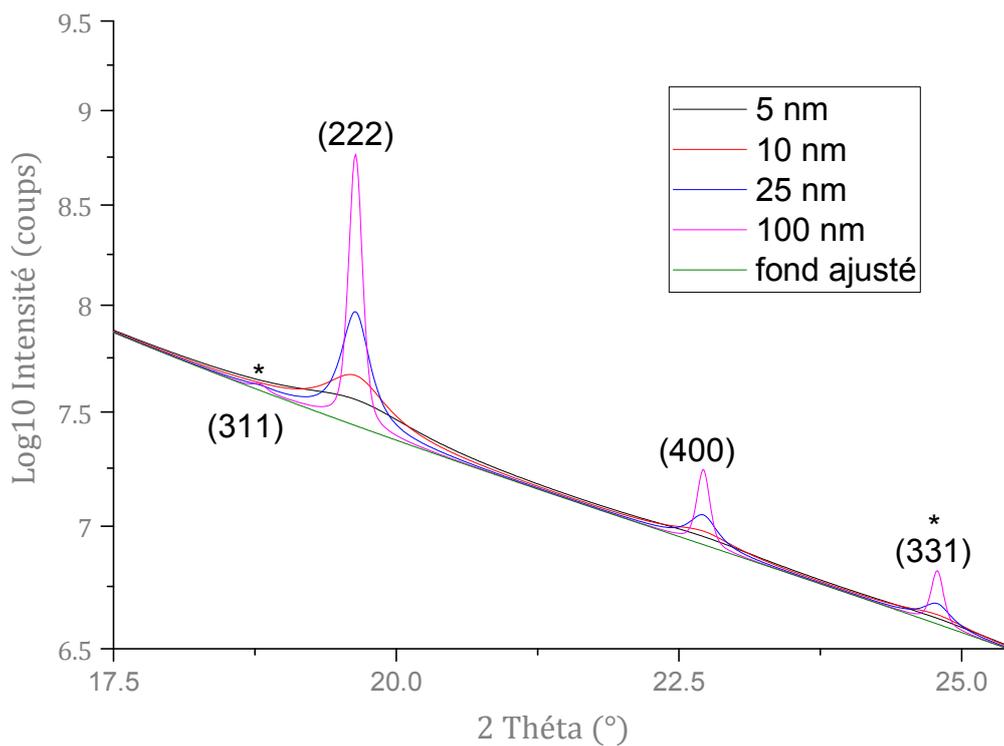
- A 10 nm, seule la raie principale (222) reste observable ;
- Pour une taille de 5 nm, la raie de diffraction est quasiment confondue dans le fond du diagramme de diffraction, simulé ici sans bruit.

Ainsi, dans des conditions d'analyses réelles, nous ne serons plus en mesure de lever l'indétermination structurale entre la sur-structure pyrochlore de paramètre de maille double de celui de la fluorine lacunaire et d'autre part, nous rappelons que la fraction volumique attendue pour ces précipités est de l'ordre du pourcent. En prenant en compte les phénomènes de diffusion vus par le détecteur bidimensionnel, du fait qu'il soit centré sur l'axe du faisceau de rayons X incidents, il est effectivement très peu probable d'observer les précipités dont les distributions en taille sont les plus fines (inférieure à 10 nm).

Enfin, ces ajustements sont rendus complexes car les rapports d'intensités caractéristiques des phases précipitées ne sont pas toujours respectés notamment lorsque les précipités présentent des tailles de domaines cohérents de diffraction petits et qu'ils sont présents dans le matériau en faible fraction volumique. Les anneaux de diffraction apparaissent alors plus fortement ponctués avec une dispersion angulaire autour de la position théorique importante. Cependant, l'ajustement des données intégrées en fonction de η (pas de 5°) avec la méthode de Pawley permet l'ajustement microstructural (paramètre de maille du groupe d'espace, tailles des domaines cohérents de diffraction/microdistorsions). Lorsque des corrections d'orientations préférentielles de matrice et des phases secondaires majoritaires sont possibles, des évaluations des fractions massiques (et/ou volumiques) des phases seront réalisées.



(a)



(b)

Figure 3.10 : (a) Diagramme DRX simulé dans les mêmes conditions d'analyses de la nuance J56, en imposant une fraction volumique de précipités nanométriques identique à la fraction volumique totale déterminée par DNPA, pour différentes tailles de domaine cohérent de diffraction de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$; (b) zoom sur les raies de la sur-structure pyrochlore. Les raies * sont caractéristiques de la sur-structure pyrochlore à la différence des autres raies qui sont communes à la structure fluorine lacunaire.

III.A.3.b. Analyse de la nuance J79 enrichie de 1% de Fe_2O_3

L'analyse globale du cliché de diffraction bidimensionnel acquis pour cette nuance ne met pas en évidence de renfort d'intensité pour la famille de plan (110) de la matrice acier (figure 3.11). Pour autant, sachant que l'on ne mesure qu'une seule raie de la matrice, cette mesure ne permet pas d'exclure l'existence d'une texture de fibre $\langle 110 \rangle$, fonction de l'orientation macroscopique du prélèvement de l'échantillon.

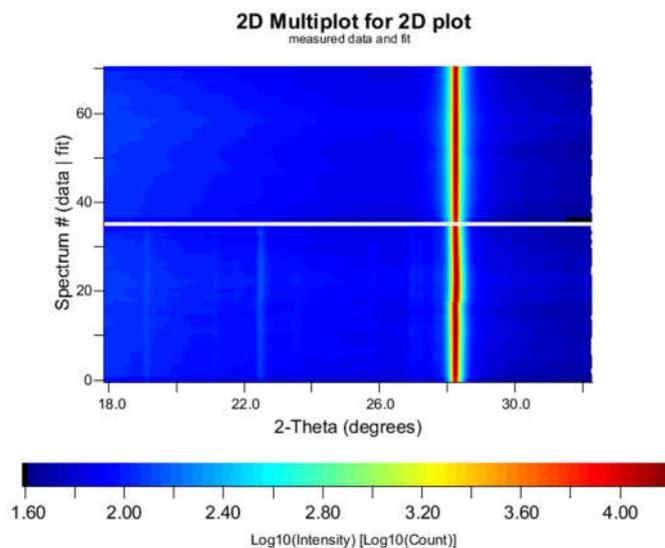


Figure 3.11 : Analyse du cliché de diffraction bidimensionnel obtenu pour la nuance J79 : représentation bidimensionnelle de l'ajustement des données avec les intensités expérimentales mesurées (bas) et les intensités ajustées par calculs (haut)

Un premier ajustement est réalisé à partir des hypothèses des phases précipitées mises en évidence dans la nuance de référence J56. Une phase Ti_2O_3 de groupe d'espace rhomboédrique $R\bar{3}c$ est ajoutée (figure 3.12). Cette dernière phase est ajustée avec la méthode de Pawley ce qui ne permettra pas la quantification des fractions de phases pour cette nuance.

Chapitre III – Apports et complémentarités des analyses DRX et SAX au rayonnement synchrotron pour caractériser les phases nanoprécipitées dans les matériaux ODS

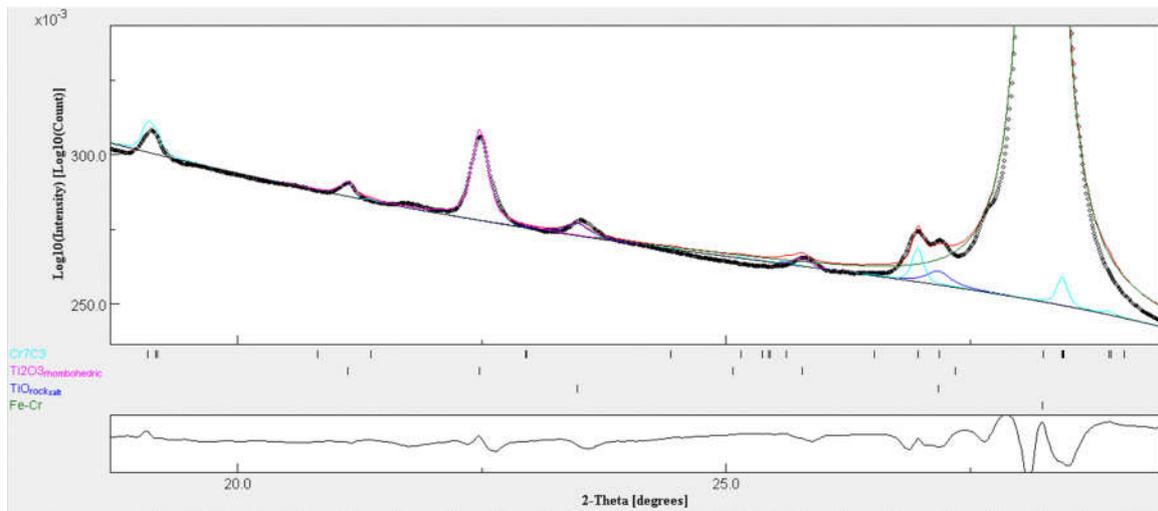


Figure 3.12 : Ajustement des phases secondaires précipitées dans la nuance J79 enrichi de 1% en Fe_2O_3 .

Le tableau 3.12 résume les ajustements microstructuraux réalisés.

Tableau 3.12 : Résultats des ajustements microstructuraux des phases secondaires précipitées dans la nuance J79.

Phase	Paramètre(s) de maille (Å)	Taille moyenne des domaines cohérents de diffraction (nm)
Fe-Cr	2,8761(1)	148 ± 1
TiO	4,21(3)	25 ± 1
Ti ₂ O ₃	a = b = 5,090(1) c = 13,71(4)	45 ± 3
Cr ₇ C ₃	a = 4,545(2) b = 6,88(1) c = 11,91(2)	48 ± 24
α -Al ₂ O ₃	a = b = 4,74(1) c = 12,85(7)	45 (fixe)

La phase α -Al₂O₃ permet d'indexer l'épaule situé à gauche de la raie de la matrice, ainsi que d'autre raies du diagramme de diffraction.

Cependant, dans cette nuance particulièrement enrichie en oxygène au moment du cobroyage, la sur-saturation en oxygène peut conduire à la précipitation de structure de type Cr₂O₃ puis FeO pour les plus fortes pO₂ [85]. Un second ajustement de cette nuance est donc réalisé en prenant en compte des hypothèses de structures d'oxydes FeO « sel gemme », Fe₂O₃ cubique face centrée $Fd\bar{3}m$, Fe₂O₃ cubique centré $Ia\bar{3}$, et Fe₂O₃ rhomboédrique $R\bar{3}c$: dont les paramètres de maille sont proches des mailles Ti₂O₃ et α -Al₂O₃ de même groupe d'espace utilisées

Chapitre III – Apports et complémentarités des analyses DRX et SAX au rayonnement synchrotron pour caractériser les phases nanoprécipitées dans les matériaux ODS

précédemment. Les structures, Fe₂O₃ cubique centrée, rhomboédrique, et TiO « sel gemme » sont finalement retenues pour ce second ajustement (figure 3.13).

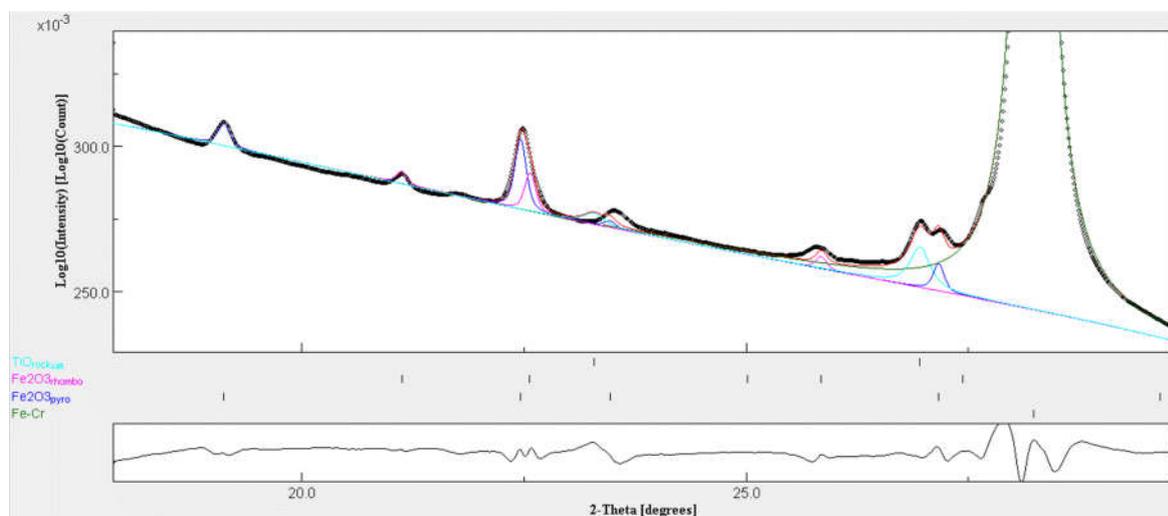


Figure 3.13 : Second ajustement des phases secondaires précipitées dans la nuance J79 enrichi de 1% en Fe₂O₃ en prenant en compte la sur-saturation de la pO₂ lors du co-broyage.

Le tableau 3.13 résume les ajustements microstructuraux ainsi réalisés.

Tableau 3.13 : Résultats des ajustements microstructuraux des phases secondaires précipitées dans la nuance J79 en prenant en compte la sur-saturation de la pO₂ lors du co-broyage (méthode de Pawley).

Phase	Paramètre(s) de maille (Å)	Taille moyenne des domaines cohérents de diffraction (nm)
Fe-Cr	2,8761(1)	148 ± 1
TiO	4,256(1)	29 ± 3
Fe ₂ O ₃ $R\bar{3}c$:	a = b = 5,070(2) c = 13,74(1)	89 ± 9
Fe ₂ O ₃ $Fd\bar{3}m$	a = 8,448(1)	79 ± 3

Ces deux ajustements d'un même diagramme de diffraction avec des hypothèses différentes illustrent particulièrement bien la difficulté d'identification des phases secondaires précipitées dans ces matériaux élaborés par métallurgie des poudres, puis consolidés à haute température. La nuance J79 contient très certainement des oxydes de petite taille de type TiO « sel gemme », ainsi que des oxydes de taille plus importante de groupe d'espace $R\bar{3}c$: plus ou moins enrichis en Fe, Ti et Al. La phase α -Al₂O₃, notamment observée aux joints de grains de la matrice ferritique-martensitique par analyse chimique en microsonde électronique [30] permet d'indexer l'épaule à gauche de la raie de diffraction principale de la matrice. Des analyses

Chapitre III – Apports et complémentarités des analyses DRX et SAX au rayonnement synchrotron pour caractériser les phases nanoprécipitées dans les matériaux ODS

MEB-TKD menées sur la nuance J56 mettent également en évidence des carbures précipités de type Cr_7C_3 dont les raies peuvent également être indexées par la maille Fe_2O_3 cubique en prenant en compte l'hypothèse de Barnard [85] dans le cas d'une sur-saturation en oxygène lors du cobroyage du mélange de poudre.

III.A.3.c. Analyse de la nuance J80 enrichie de 1% en TiH_2

L'analyse globale du cliché de diffraction bidimensionnel acquis pour cette nuance ne permet pas d'exclure l'existence d'une texture de fibre $\langle 110 \rangle$ de la matrice acier (figure 3.14).

L'ajustement des phases secondaires pour cette nuance enrichie de 1% en TiH_2 met en évidence la signature d'une unique phase TiO « sel gemme » (figure 3.15). Le tableau 3.14 résume les ajustements microstructuraux réalisés pour cette nuance avec la méthode de Rietveld ici possible.

Le diagramme de diffraction de cette nuance ne met pas en évidence de précipitation de carbure, notamment Cr_xC_y . L'analyse des phases en présence réalisée sur cette nuance est en bon accord avec les hypothèses formulées suite aux analyses de DNPA avec notamment la précipitation de gros oxydes sur stœchiométriques en Ti, bien que les tailles des domaines cohérents

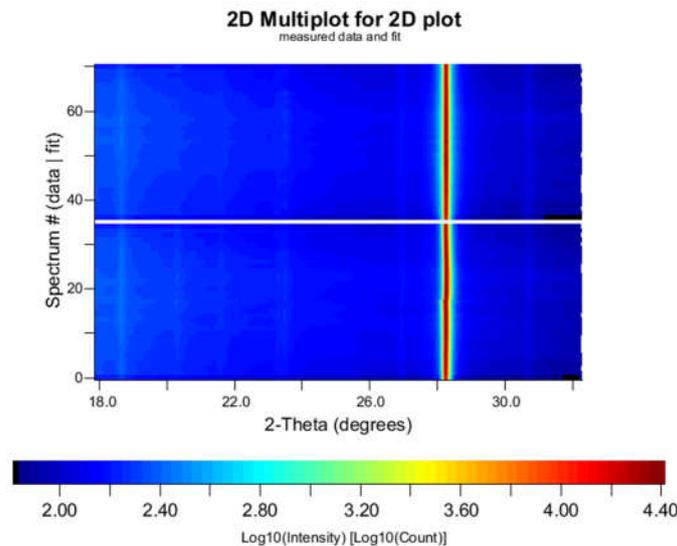


Figure 3.14 : Analyse du cliché de diffraction bidimensionnel obtenu pour la nuance J82 : représentation bidimensionnelle de l'ajustement des données avec les intensités expérimentales mesurées (bas) et les intensités ajustées par calculs (haut)

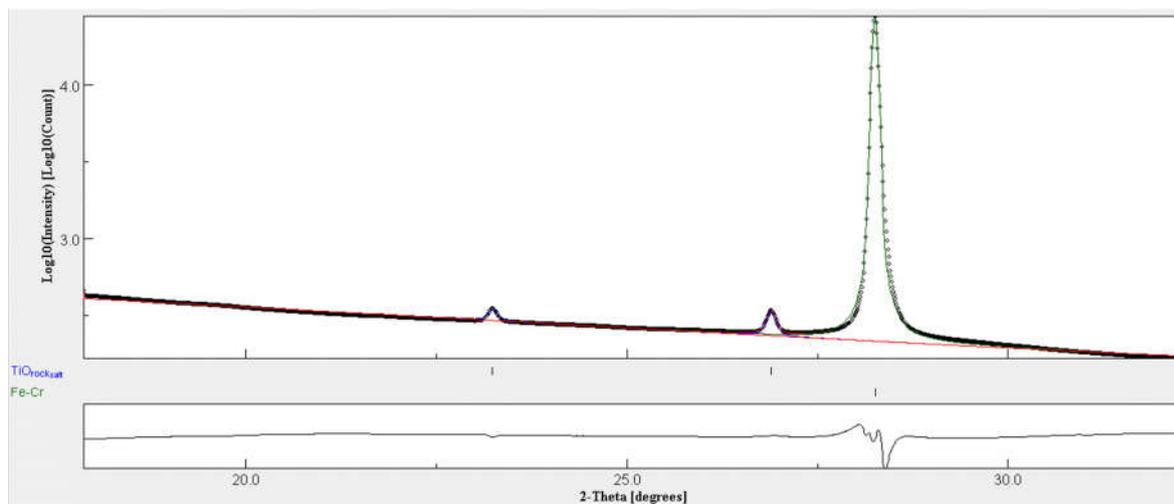


Figure 3.15 : Ajustement des phases secondaires précipitées dans la nuance J80 enrichi de 1% en TiH₂.

Tableau 3.14 : Résultats des ajustements microstructuraux des phases secondaires précipités dans la nuance J80 obtenus avec la méthode de Rietveld

($R_{wp} = 14,7$; $R_{wpm} = 22,5$; $R_{exp} = 4,5$; $\chi^2 = 10,7$).

Phase	Paramètre(s) de maille (Å)	Taille moyenne des domaines cohérents de diffraction (nm)	Fraction massique (%)
Fe-Cr	2,8736(1)	460 ± 4	98,2 ± 5,2
TiO	4,2654(1)	83 ± 8	1,8 ± 0,1

de diffraction déterminés par DRX soient très supérieurs aux distributions des tailles analysées par DNPA.

La fraction massique déterminée pour la phase TiO, représentant les phases oxydes précipités de plus grande taille, est ainsi certainement sur estimée. En effet, cette valeur représente la totalité de l'ajout en titane dans la matrice, sans prendre en compte les fractions de phases précipitées de plus petites tailles identifiées par DNPA.

III.A.3.d. Analyse de la nuance J82 enrichie de 1% en Y

L'analyse globale du cliché de diffraction bidimensionnel acquis pour cette nuance ne permet pas d'exclure comme pour les nuances précédentes l'existence d'une texture de fibre <110> de la matrice acier (figure 3.16).

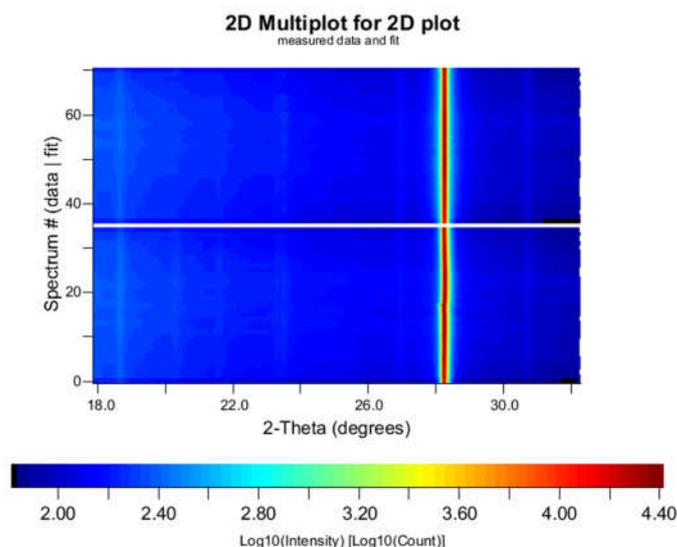
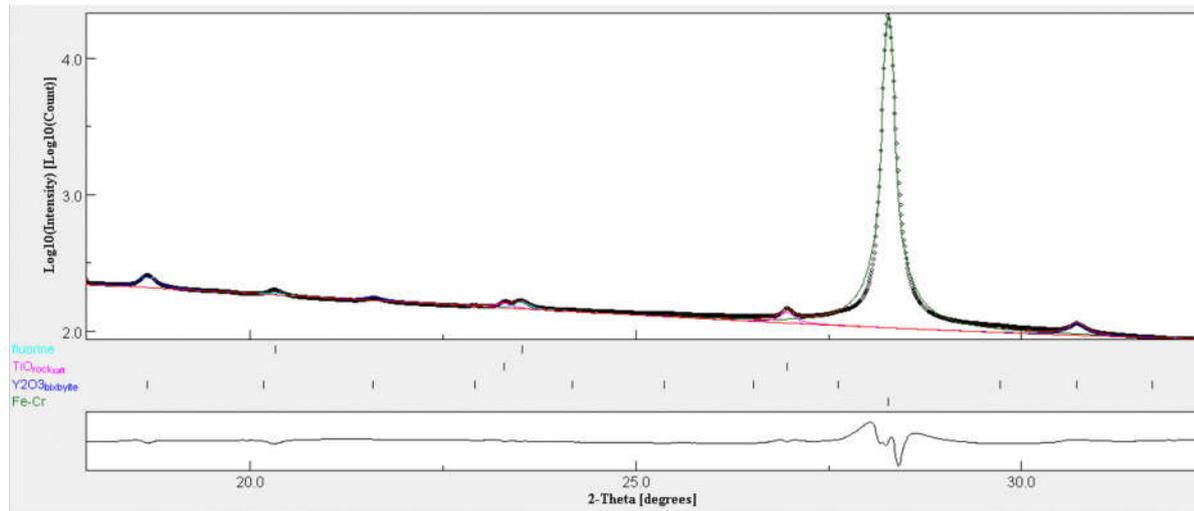
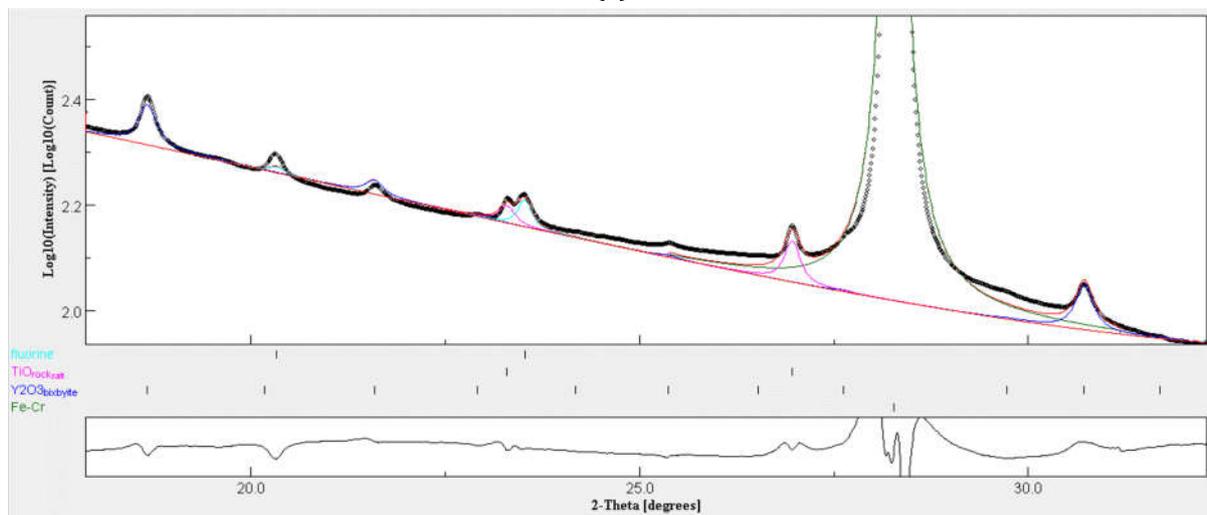


Figure 3.16 : Analyse du cliché de diffraction bidimensionnel obtenu pour la nuance J82 : représentation bidimensionnelle de l’ajustement des données avec les intensités expérimentales mesurées (bas) et les intensités ajustées par calculs (haut)

L’ajustement par la méthode de Pawley des phases secondaires pour cette nuance enrichie de 1% en Y met en évidence les structures Y_2O_3 bixbyite de groupe d’espace $Ia\bar{3}$ et Y-Ti-O fluorine lacunaire de groupe d’espace $Fm\bar{3}m$, en complément de la structure TiO « sel gemme » qui reste la phase oxyde précipitée principale (figure 3.17). Le tableau 3.15 résume les ajustements microstructuraux. On notera que le paramètre de maille ajusté pour la structure Y-Ti-O fluorine lacunaire est notablement inférieur à la valeur de référence de 5,132 Å. D’autre part, le diagramme de diffraction de cette nuance ne met pas en évidence de précipitation de carbure, notamment Cr_xC_y . L’analyse des phases en présence réalisée sur cette nuance est en bon accord avec les hypothèses formulées suite aux analyses de DNPA avec la précipitation d’oxydes sous stœchiométriques en Ti, bien que les tailles des domaines cohérents de diffraction déterminés par DRX soient très supérieures aux distributions en tailles analysées par DNPA.



(a)



(b)

Figure 3.17 : Ajustement des phases secondaires précipitées dans la nuance J82 enrichie de 1% en Y : (a) vue d'ensemble ; (b) zoom sur les phases secondaires précipitées.

Tableau 3.15 : Résultats des ajustements microstructuraux des phases secondaires précipitées dans la nuance J82.

Phase	Paramètre(s) de maille (Å)	Taille moyenne des domaines cohérents de diffraction (nm)
Fe-Cr	2,8716(1)	268 ± 1
TiO	4,255(2)	33 ± 5
Y ₂ O ₃ bixbyite	10,519(3)	29 ± 3
Y-Ti-O fluorine lacunaire	4,866(2)	41 ± 9

Pour conclure sur cette étude préliminaire sur ODS non irradié où il s'agissait de suivre l'effet de la variabilité des éléments d'ajout sur la nature des phases précipitées : l'analyse en DRX en transmission permet de préciser les natures cristallographiques (groupe d'espace, paramètres de maille) ainsi que les microstructures (taille des domaines cohérents de diffraction) des phases précipitées uniquement de taille intermédiaire (entre 50 et 300 nm). En effet, la DNPA et la MET se concentrent sur l'analyse des distributions en tailles les plus fines comprise entre 1 et 20 nm. La MET pourrait avoir accès à ces précipités de taille intermédiaire mais il est alors nécessaire de multiplier les zones analysées pour réaliser une étude statistique des lames minces.

En conservant les conditions d'analyses de la nuance J56 (résolution instrumentale ; intensités mesurées sur le détecteur bidimensionnel ; ajustement polynomial du fond ; fraction volumique de nanoprecipités déterminée par DNPA), nous avons simulé l'évolution du diagramme de diffraction théorique de la sur-structure pyrochlore pour différentes tailles de domaine cohérent de diffraction afin d'identifier les causes de la non détection de ces précipités les plus fins. Nous avons ainsi mis en évidence qu'en dessous d'une taille de 25 nm, les raies de diffraction s'élargissent très fortement et seules les raies communes avec la structure fluorine lacunaire restent observables ; Dès 10 nm, seule la raie principale (222) est observable expérimentalement, pour une taille de 5 nm, la raie de diffraction étant dans le bruit de fond du diagramme de diffraction.

Ainsi, en prenant en compte les phénomènes de diffusion rencontrés par le détecteur bidimensionnel du fait qu'il soit centré sur l'axe du faisceau de rayons X incident, il est effectivement très peu probable d'observer les précipités dont les distributions en taille sont les plus fines (inférieure à 10 nm). Ce phénomène de diffusion autour du faisceau incident sera amplifié lors des mesures sur lame mince irradiée (LMI) percées pour la MET où le volume de matière sondé par le faisceau de rayons X varie d'une LMI à l'autre.

Ainsi, malgré tout, ces analyses DRX complètent remarquablement bien la caractérisation microstructurale des aciers ODS en permettant une analyse statistique de ces précipités de tailles intermédiaires. Ainsi, l'analyse de ces quatre nuances d'acier ODS à variabilité chimique met en évidence dans :

- La nuance J56 de référence : des précipités Ti_2O_3 , $\alpha-Al_2O_3$ de groupe d'espace $R\bar{3}c:h$ et Cr_7C_3 ;
- La nuance J80 enrichie 1% TiH_2 : la précipitation importante d'oxydes TiO « sel gemme » ;
- La nuance J82 enrichie de 1% Y_2O_3 : la précipitation importante d' Y_2O_3 bixbyite et Y-Ti-O fluorine lacunaire. Cependant, cette structure Y-Ti-O est ici ajustée avec un paramètre de maille notablement inférieur au paramètre de référence ;
- La nuance J79 enrichie de 1% Fe_2O_3 : des précipités Ti_2O_3 , $\alpha-Al_2O_3$ de groupe d'espace $R\bar{3}c:h$ et Cr_7C_3 . Cependant, en prenant en compte les calculs

thermodynamiques de Barnard [85], les structures Fe_2O_3 $R\bar{3}c:h$ et Fe_2O_3 cubique centrée sont également très certainement présents.

Les précipités Ti_2O_3 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Cr_7C_3 indexés dans la nuance J56 sont en bon accord avec les observations réalisées dans cette même nuance en MEB-TKD et par analyse chimique en microsonde de Castaing. Les fractions massiques des phases sont déterminées par affinement Rietveld uniquement dans les conditions où les corrections de texture cristallographique de la matrice et des phases précipitées sont possibles. C'est principalement la correction de la texture cristallographique des phases précipitées qui est ici beaucoup plus difficile à réaliser, principalement en raison du manque de statistique de mesure dans la description des anneaux de diffraction. Cependant, la méthode de Pawley permet un affinement microstructurale de ces phases précipitées en faible fraction volumique (paramètre de maille du groupe d'espace et tailles des domaines cohérents de diffraction/microdistorsions), alors que la méthode de Rietveld, en utilisant des facteurs de structure classiques pour chaque raie, n'est que plus rarement utilisable.

Enfin, bien que le volume de matière analysé soit inférieur à celui de la diffraction des neutrons, et que la couverture des orientations cristallographiques mesurées ne soit que partielle, l'analyse des figures de pôles met en évidence la texture de fibre $\langle 110 \rangle$ de la nuance J56. L'analyse globale du cliché de diffraction bidimensionnel acquis pour les autres nuances ne met pas en évidence l'existence de renfort notable d'intensité de la famille de plan (110) de la matrice. Pour autant, sachant qu'on ne mesure qu'une seule raie de la matrice, cette mesure ne permet pas d'exclure l'existence d'une texture fibre [110], fonction de l'orientation macroscopique de prélèvement de l'échantillon. La correction de l'effet texture de la matrice, rend possible la quantification des fractions massiques des phases par la méthode de Rietveld, à la condition que les phases précipitées ne soient pas également texturées, ou bien que cet effet puisse être pris en compte.

La méthodologie d'analyse étant mise au point, nous allons maintenant l'appliquer aux deux nuances d'aciers ODS irradiés aux neutrons. L'identification des phases cristallines et l'ajustement précis des profils de raie de diffraction est important pour mettre en évidence de manière précise les évolutions microstructurales par accumulation de défauts d'irradiation, et ayant notamment pour conséquence une modification du paramètre de maille, pouvant aller jusqu'à l'amorphisation.

III.B. Caractérisation de l'évolution des phases précipitées dans les nuances d'acier ODS DY et MA957 irradiées en réacteur.

Dans ce manuscrit, nous aborderons sur les irradiations aux neutrons de deux nuances industriels d'acier ODS DY (CEN.SCK-Mol - Dour Metal) et MA957 (INCO alloy) disponibles au laboratoire sous la forme de LMI. Ces LMI offrent notamment la possibilité de réaliser une étude paramétrique, jusqu'à de fortes fluences d'irradiation (75 dpa), du comportement de ces deux nuances en fonction de leurs historiques d'irradiation : composition chimique ; fluence et température d'irradiation ; rapport des flux neutroniques rapides/thermiques...dans des réacteurs expérimentaux RNR-Na (PHÉNIX et BOR-60) et REP (OSIRIS) (tableau 3.16). Ces LMI ont été exclusivement caractérisées par MET.

Concernant la nuance d'acier ODS DY, les LMI proviennent de prélèvements réalisés sur la même aiguille d'assemblage combustible (aiguille 17), à différentes hauteurs de la colonne fissile du combustible. Deux LMI sont prélevées en dehors du flux de neutrons et permet ainsi d'obtenir une référence du matériau vieilli thermiquement dans les conditions de fonctionnement du réacteur.

Tableau 3.16 : Historique d'irradiation des LMI analysées.

LMI	Nuance ODS	Réacteur expérimental	Nom de l'expérience d'irradiation	Fluence (dpa)	Température d'irradiation (K)
172	DY	Phénix	Fétiche	~0,0	671
173	DY	Phénix	Fétiche	54,8	706
176	DY	Phénix	Fétiche	~0,0	671
177	DY	Phénix	Fétiche	75,6	755
284	MA957	Osiris	Alexandre	5,0	596
623	MA957	Phénix	Supernova	50,0	683
625	MA957	Phénix	Supernova	75,1	721
636	MA957	BOR-60	ARBOR-2	78,0	596

Les fluences et les températures d'irradiation sont croissantes lorsqu'on se rapproche du centre de la colonne fissile. La comparaison des microstructures analysées permettront ainsi d'étudier l'effet de la fluence ou de la température sur le comportement sous irradiation de la nuance DY.

Concernant la nuance d'acier MA957, les LMI sont prélevées dans différentes éprouvettes, qui ont connu des historiques d'irradiation très différents, en fonction du réacteur expérimental dans lequel l'expérience a été réalisée. La LMI 284 a ainsi connu une irradiation à faible fluence à basse température avec un spectre de neutrons thermiques représentatif d'un REP (Osiris). Pour cette température, un échantillon est irradié à plus forte fluence avec un spectre d'irradiation neutronique rapide (BOR-60). Enfin, deux échantillons proviennent d'une irradiation réalisée avec un spectre neutronique rapide (Phénix), jusqu'à de fortes fluences et à des températures plus élevées. Les effets du spectre d'irradiation neutronique, de la

Chapitre III – Apports et complémentarités des analyses DRX et SAX au rayonnement synchrotron pour caractériser les phases nanoprécipitées dans les matériaux ODS

température et de la fluence seront ainsi comparés en fonction des évolutions microstructurales observées dans cette nuance qui est plus particulièrement représentative des dernières nuances de référence élaborées par le CEA. On soulignera que les LMI de cette nuance d'acier sont d'épaisseurs très faibles, suffisamment fines pour permettre des analyses EFTEM. Ces faibles épaisseurs de LMI ne sont pas favorables pour les analyses réalisées dans le cadre de ce travail, notamment en diminuant de manière très importante le volume de matière sondé par le faisceau de rayons X, mais aussi augmentant fortement le signal diffusé favorisant notamment l'augmentation du bruit de fond accumulé sur le détecteur.

III.B.1. Comportement de la nuance DY sous irradiation – données de la littérature

L'expérience FÉTICHE est une irradiation en capsule de 19 aiguilles fissiles de géométrie Phénix. Cette expérience d'irradiation a été réalisée dans le cœur du Réacteur à Neutrons Rapides PHÉNIX. La fluence maximale pour cet assemblage est de 81 dpa pour une durée d'irradiation de 576 Jours Equivalents Pleine Puissance, soit environ 700 jours d'irradiation. Après un dommage de 72,7 dpa, cet assemblage est resté en stockage interne pendant l'équivalent d'un cycle. Il a ainsi subi un recuit de 2400 heures à une température au moins égale à 400°C. Les matériaux ont ensuite subi une seconde irradiation de 8,3 dpa suivie d'un second recuit d'environ 600 heures.

Des précipités α' (amas Fe-Cr, enrichi en Cr) sont mis en évidence dès les plus basses températures d'irradiation. Cette phase voit sa précipitation accélérée sous irradiation [10], [20]. D'une manière générale, le matériau observé après irradiation conserve sa structure de grains recristallisés contenant une forte densité de dislocations. Les joints de grains sont toujours décorés d'une forte précipitation de phase χ (Fe-Cr-Ti-Mo, enrichi en Cr et Ti) lorsqu'elle précipite en intragranulaire (figure 3.18) contrairement à la précipitation intergranulaire, de structure cristallographique cubique.

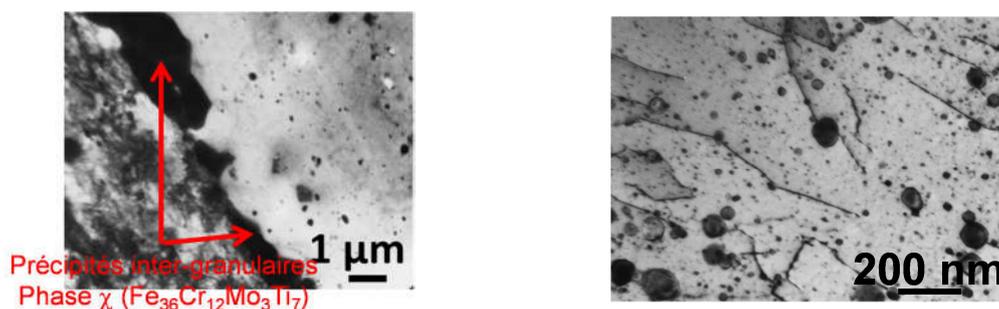


Figure 3.18 : Imagerie MET en fond clair de la précipitation de la phase χ intergranulaire, entre deux grains recristallisés (droite) et écrouis (gauche) (a), et de la distribution des oxydes précipités dans un grain recristallisé [9].

La précipitation intergranulaire ne semble pas avoir été affectée, ni par la fluence neutron, ni par le vieillissement thermique dans le cœur du réacteur. La structure cristallographique observée par diffraction électronique ne révèle pas d'évolution significative

Chapitre III – Apports et complémentarités des analyses DRX et SAX au rayonnement synchrotron pour caractériser les phases nanoprécipitées dans les matériaux ODS

alors qu'un enrichissement en chrome est constaté au dépend de la matrice. La précipitation intragranulaire apparaît à proximité des oxydes de Ti en épitaxie avec la matrice et augmente avec la température. Elle est quasi nulle pour une température de 484°C et elle est répartie uniformément dans tous les grains à 532 °C tout en s'appauvrissant en chrome. Un échantillon irradié à faible fluence à haute température met en évidence que la précipitation intragranulaire de la phase χ est liée à la fluence.

Dans l'échantillon prélevé dans la zone hors flux de neutrons, vieilli thermiquement, la phase χ intragranulaire est absente et remplacée par une précipitation de forme allongée. Cette phase est identifiée par diffraction électronique comme étant une phase de Laves de structure C14 hexagonale compacte [203]. La microanalyse X permet de préciser une composition du type $(\text{Fe}_{0,85}\text{Cr}_{0,15})_2(\text{Ti}_{0,66}\text{Mo}_{0,33})$.

La composition chimique de l'acier DY justifie de ne pas trouver de carbures tels que les M_6C , M_{23}C_6 ,...

Concernant la dispersion des oxydes dans le matériau, celle-ci n'est pas modifiée dans l'échantillon vieilli thermiquement. La répartition des oxydes est homogène même s'il subsiste des zones appauvries dans la direction d'extrusion du matériau comme cela a été constaté dans l'ensemble des prélèvements ainsi que dans le témoin non irradié. Les interfaces entre les oxydes et la matrice ne sont pas modifiées et les oxydes sont cristallins. Les analyses des oxydes précipités sont rendues délicates par l'intense précipitation de la phase α' ainsi que de nombreuses boucles de dislocations apparues sous flux de neutrons.

Pour la fluence intermédiaire analysée (54,8 dpa à 435 °C), la distribution des petits oxydes ($\varnothing < 20$ nm) conserve un caractère homogène même si leur densité est plus faible que dans le matériau non irradié. Pour les plus gros oxydes, une dégradation des interfaces prononcée est mise en évidence. Un halo de très fins précipités est même formé sur une coquille d'environ 50 nm de diamètre. Ces évolutions sont également constatées pour une fluence d'irradiation de 30,5 dpa à 580°C, où la taille des précipités, qui compose le halo, est plus petite. Pour les plus fortes fluences (75,6 dpa à 484 °C), la densité de distribution des petits oxydes est beaucoup plus faible. Les gros oxydes sont entourés d'un halo qui s'étend jusqu'à 100 nm et ils présentent une dégradation des interfaces très prononcée. Autour des gros oxydes initiaux, la densité d'oxydes est importante alors qu'on observe dans leur périphérie plus lointaine des zones dénuées de petits oxydes. Dans ces matériaux, les oxydes ne sont alors plus répartis de manière homogène et la taille des oxydes formant le halo augmente avec la fluence.

Pour évaluer l'effet de la température sur l'évolution de la distribution en taille des oxydes précipités, des dénombrements sur des images MET sont réalisés sur des échantillons irradiés à forte fluence (environ 78 dpa) et à trois températures différentes (484, 508 et 532 °C). S'il n'a pas été observé de variation significative dans la distribution de taille des oxydes initiaux, une évolution de la taille des petits précipités constituant les halos est remarquée. La taille des oxydes re-précipités diminue avec une augmentation de la température. Ils ont un diamètre moyen de 9,2 nm à 484°C, 8,9 nm à 508°C et 1,7 nm à 532°C. L'acier ODS DY contient trois familles d'oxydes différenciées par leur teneur en titane et yttrium :

Chapitre III – Apports et complémentarités des analyses DRX et SAX au rayonnement synchrotron pour caractériser les phases nanoprecipitées dans les matériaux ODS

- Une famille d'oxyde de titane : 90%Ti-5%Al-5%Y ;
- Une famille d'oxyde d'yttrium : 85%Y-10%Al-5%Ti ;
- Une famille d'oxyde mixte d'yttrium-titane : 70%Y-25%Ti-5%Al.

La taille moyenne de la distribution de précipités la plus fine est d'environ 10 nm avec une distance moyenne inter-précipités d'environ 90 nm. Les plus gros oxydes dont la taille est comprise entre 25 et 500 nm sont de composition majoritaire TiO_x . Lors de l'élaboration de l'alliage, les ajouts de Ti et Y à la matrice acier sont effectués d'une part, avec du TiO_2 (structure rutile), et d'autre part avec Y_2O_3 (structure bixbyite) qui est la structure sesquioxyde de lanthanide la plus stable. Après consolidation, ces deux structures d'oxydes ne sont plus observées. Pour les plus gros oxydes de titane, les clichés de diffraction électronique tendent vers l'indexation d'une structure TiO_2/Ti_2O_3 de maille hexagonale. En ce qui concerne les oxydes contenant de l'yttrium, aucun n'est identifiable à la structure initiale. La phase χ est mise en évidence avec un groupe d'espace cubique $I\bar{4}3m$ et un paramètre de maille d'environ 8,89 Å. La microanalyse X, réalisée sur l'échantillon prélevé hors flux de neutron, montre qu'après vieillissement thermique, les trois familles d'oxydes sont toujours présentes avec toutefois un appauvrissement en aluminium et titane. Les échantillons irradiés avec des fluences plus importantes (54,8 dpa à 435 °C et 75,6 dpa à 484 °C) montrent cette même perte d'aluminium et de titane sans mise en évidence de l'effet, ni de la fluence, ni de la température sur ce phénomène. Ces échantillons ne présentent alors plus que deux familles d'oxydes principalement liés à leurs appauvrissements en aluminium. De plus petits oxydes re-précipités, formant le halo autour des plus gros précipités, présentent la même composition chimique (fraction atomique métallique) que les oxydes d'origine. Bien que seule la fraction métallique de ces petits précipités ait été analysée, il semble improbable qu'ils ne soient pas sous la forme d'oxydes, le titane et l'yttrium ayant une très forte affinité avec l'oxygène. La seconde composition chimique ne comportant que des éléments métalliques possible serait du type $YTiFe_{11}$ avec un rapport de composition massique de 35%Ti – 65%Y. Il s'agit d'une phase tétragonale de groupe d'espace $I4/mmm$ de paramètre de maille $a = b = 8,5093$ Å, $c = 4,7974$ Å.

Concernant la précipitation des petits oxydes (≤ 10 nm), Monnet [8]-[10] avance l'hypothèse qu'elle a lieu une fois l'irradiation stoppée. La limite de solubilité de l'yttrium dans le fer n'est alors plus augmentée par l'irradiation aux neutrons, entraînant une décomposition de la solution solide. On assiste alors à une re-précipitation sous forme d'oxydes d'yttrium. D'autre part, la limite de solubilité de l'yttrium dans le fer ($< 1\%$) par rapport aux limites de solubilité du titane, de l'aluminium et de l'oxygène conduit à penser que c'est l'yttrium qui pilote la re-précipitation. Le titane nécessaire est présent dans la matrice (environ 1%) et l'oxygène est un diffuseur rapide dans le fer. L'yttrium peut donc le capturer en quantité suffisante à la formation d'oxydes.

III.B.3. Comportement de la nuance MA957 sous irradiation – données de la littérature

Les observations MET du MA957 présentent une microstructure uniforme de grains allongés dans la direction d'extrusion. Une faible densité de particules de tailles micrométriques semblant être des particules de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ est observée [68], [150], [204]. Ces observations montrent également de fines particules d'environ 10 nm de diamètre enrichies en Ti, Y et O le long des joints de grains (figure 3.19).

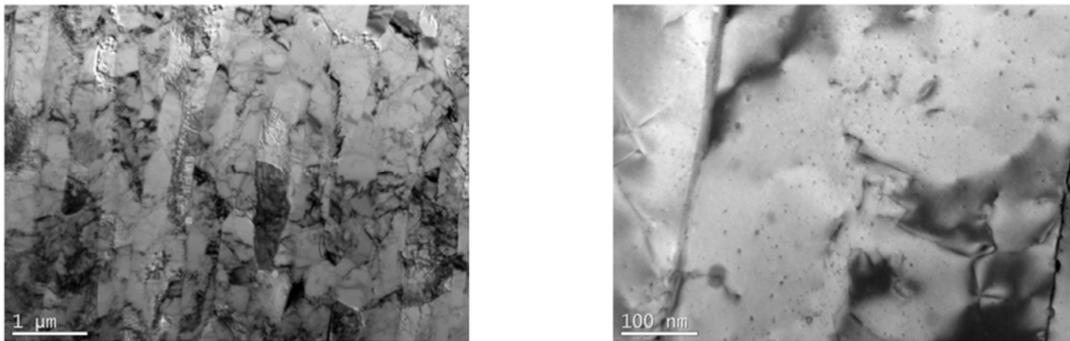


Figure 3.19 : Imagerie MET en champ clair de la microstructure, avant irradiation, de la nuance MA957 [78].

Des carbures M_{23}C_6 et M_7C_3 ($\text{M} = \text{Cr}$) de maille hexagonale $\text{P6}_3/\text{mmc}$ et/ou orthorhombique Pnma sont aussi mis en évidence notamment par analyse de cliché de Kikuchi réalisé dans un microscope électronique à balayage en transmission. Des précipités de compositions AlTiO_2 (groupe d'espace P4), et Ti_2O_3 sont également observés.

D'autre part, des analyses par SAT mettent en évidence une grande densité de particules de très petite taille (1,2 nm ; $d = \sim 2,0 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$) enrichies en Y, Ti, O. Il a en effet été montré par DRX de laboratoire et par analyse EDS sur répliques extractives [44], que le MA957 contient trois types de précipités :

- Les plus petits précipités, dont le diamètre est inférieur à 10 nm, sont non-stœchiométriques contenant de l'yttrium et du titane ;
- Les précipités de taille intermédiaire (~ 15 nm) sont des précipités stœchiométriques $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$;
- Les plus gros seraient des particules de TiO_2 contenant un peu d'yttrium.

L'analyse par HRTEM et HAADF par Wu [55] d'une nuance MA957 en provenance du CEA met en évidence la coexistence de précipités de structure Y_2TiO_5 orthorhombique pour les tailles les plus importantes et $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pyrochlore pour les plus fins, et dans des proportions d'environ 2/3 – 1/3. Après irradiation aux neutrons, Yamashita [151] montre qu'il n'y a pas variation de

Chapitre III – Apports et complémentarités des analyses DRX et SAX au rayonnement synchrotron pour caractériser les phases nanoprécipitées dans les matériaux ODS

taille de la population d'oxydes mais observe une chute importante de la densité des précipités (diminution d'un facteur 2) notamment attribuée à une dissolution des précipités de plus petites tailles par effet balistique. Il rapporte des résultats similaires dans l'alliage 1DK de composition chimique similaire au MA957 [149]. Si la plupart des plus petites particules d'oxydes semblent avoir disparu, les plus grosses semblent croître. La distribution en taille, la densité volumique et également la distance moyenne entre les différents précipités semblent ainsi avoir un rôle dans leur évolution sous irradiation.

A contrario, Gelles a étudié le comportement du MA957 irradié à forte fluence (200 dpa) à une température d'environ 300 °C et, malgré la fluence très élevée, il n'a pas constaté de dissolution des oxydes [150].

Ribis a notamment caractérisé par imagerie MET deux échantillons (50,0 dpa à 412 °C et 75,1 dpa à 450 °C) issus de l'irradiation SUPERNOVA menée dans le réacteur PHÉNIX [11], [12], [78] (figure 3.20).

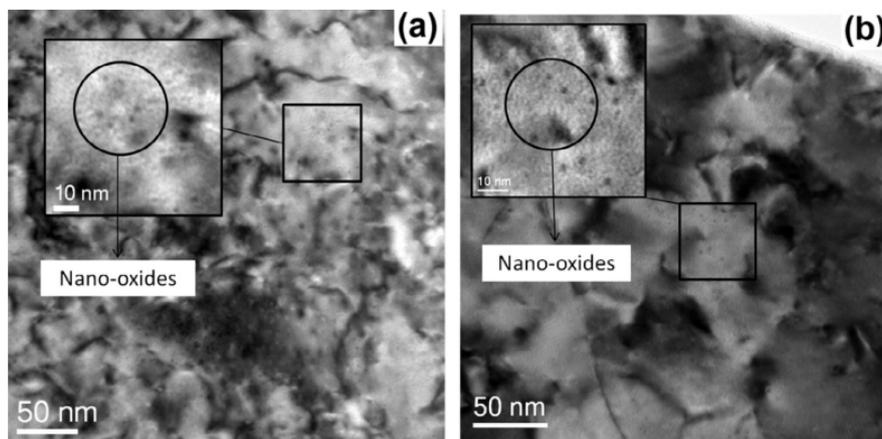


Figure 3.20 : Imagerie MET en champ clair de la microstructure du MA957 après irradiation aux neutrons dans le réacteur PHÉNIX jusqu'à une fluence de 50 dpa à 412 °C (a), et 75 dpa à 430 °C (b) [78].

Des analyses chimiques des phases précipitées ont plus particulièrement été menées par la technique EFTEM, notamment rendue possible par la très grande qualité ainsi que l'excellente préparation des échantillons. Les précipités de taille intermédiaire contiennent principalement Ti et O. Des clichés de diffraction électronique permettent d'indexer ces phases comme étant du TiO_2 dans une structure orthorhombique de paramètre de maille $a = 5,456 \text{ \AA}$, $b = 9,182 \text{ \AA}$ et $c = 5,143 \text{ \AA}$. D'autres précipités riches en Ti, Al et, M (M = Mo ou N dont les deux seuils de perte d'énergie ne sont pas résolus) sont également observés en EFTEM. Enfin, des phases riches en O ne contenant pas de Ti, Fe, Cr, Al, ni N ou Mo, sont observées et pourraient être des oxydes d'yttrium avec un diamètre d'environ 20 nm [11], [12]. En effet, les seuils de perte d'énergie de l'yttrium $M_{4,5}$ ou bien N sont très bruités d'une part, par la présence d'une très fine couche d'oxyde sur la surface des échantillons ce qui perturbe fortement le signal et augmente fortement le bruit de fond de mesure, et d'autre part, ces seuils sont proches du seuil de perte d'énergie globale du spectre (pic zero loss). Seul un traitement statistique des données permet de confirmer la présence de cet élément [11], [12]. Une importante densité de nano-particules

Chapitre III – Apports et complémentarités des analyses DRX et SAX au rayonnement synchrotron pour caractériser les phases nanoprécipitées dans les matériaux ODS

d'oxydes est ainsi mise en évidence. Ces dernières présentent des formes aussi bien cubiques que non spécifiques. La densité de ces nano-particules est de $4,3 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ pour une distribution en taille s'étalant de 0,5 à 3 nm de diamètre. On notera également que la distribution des précipités entre les différents grains du matériau est très hétérogène. D'autre part, l'analyse EFTEM complétée par des images MET Haute Résolution et une analyse de leur transformée de Fourier, mettent en évidence une classe de particule s'étalant de 5 à 20 nm et montre que ces particules seraient des oxydes de structure cubique face centrée de type pyrochlore (paramètre de maille $a = 10,1 \text{ \AA}$). Des particules de plus grande taille coexistent avec ces nano-particules et elles seraient de type Ti_xO_y de structure orthorhombique (maille brookite de groupe d'espace *Pbca*) [12].

Après irradiation aux neutrons, la densité des particules est évaluée à $4,4 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ pour une fluence d'irradiation de 50,0 dpa à 412°C, contre $2,0 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ pour la plus forte fluence (75,1 dpa, 450°C). Dans l'ensemble, les tailles sont restées nanométriques à l'exception de quelques particules faisant une dizaine de nanomètres. Pour les deux conditions d'irradiation, la densité des nano-précipités est un ordre de grandeur inférieur mais cette comparaison reste délicate en raison de la formation de boucles de dislocation qui rend les observations et notamment le dénombrement des phases nano-précipitées très difficile. Une image MET Haute Résolution d'une particule d'oxyde Y-Ti-O a notamment pu être réalisée et, l'analyse de sa transformée de Fourier met en évidence une structure cubique centrée de paramètre de maille $a = 6,9 \text{ \AA}$, structure et paramètre de maille différents de la sur-structure pyrochlore, et intermédiaire avec celui de la structure fluorine lacunaire. D'autre part, l'imagerie haute résolution met en évidence que ces nano-précipités restent, après irradiations aux neutrons, cohérents avec la matrice Fe-Cr comme cela a été montré dans un acier ODS Fe-14% Cr [12]. Ces relations d'orientation sont importantes car elles permettent une faible énergie d'interface pouvant alors jouer un rôle dans l'obtention de la taille nanométrique des particules au cours de l'élaboration du matériau. En revanche, sous irradiation, une faible énergie d'interface n'est plus un critère pour le maintien de la taille nanométrique mais joue un rôle important sur la diffusion des défauts ponctuels ; une lacune pouvant par exemple attendre à l'interface qu'un interstitiel l'annihile. Cela peut avoir un rôle dans la nucléation de boucles de dislocations dans l'environnement proche des particules. Les dislocations de misfit cube sur cube, potentiellement présentes à l'interface pour accommoder l'élasticité provenant du désaccord de paramètre de maille avec la matrice, peuvent absorber des lacunes et devenir le point de germination de cavités en présence de gaz. De plus, on peut s'interroger sur le retour thermiquement activé vers une particule cohérente d'un élément éjecté balistiquement.

Des analyses EFTEM ont également été réalisées dans la matrice Fe-Cr après irradiation. Ces analyses mettent en évidence une augmentation significative de la teneur observée en Ti. L'origine, dans la solution solide, d'éléments initialement présents dans le matériau sous forme de précipités peut provenir de l'effet d'irradiation sur les particules de plus grande tailles TiN et Ti_xO_y . Alors que la forme des particules de TiN observées pour une fluence de 50,0 dpa à 412°C rend difficile une conclusion sur une éventuelle dissolution, le phénomène est plus clairement mis en évidence pour la plus forte fluence (75,1 dpa, 450°C), où les interfaces des particules sont devenues irrégulières. Ces irrégularités pourraient être attribuées à l'effet de l'irradiation

Chapitre III – Apports et complémentarités des analyses DRX et SAX au rayonnement synchrotron pour caractériser les phases nanoprecipitées dans les matériaux ODS

neutronique par éjection balistique du Ti de la particule conduisant ainsi à la diminution de sa taille de manière anisotrope. Un phénomène identique est également observé pour les oxydes de plus grandes tailles TiO_2 / Ti_xO_y (Ti_2O_3 de groupe d'espace $R\bar{3}c$) / TiO de structure $Fm\bar{3}m$ ou monoclinique $C2/m:b1$.

D'autre part, l'analyse de la matrice met en évidence des amas de chrome répartis de manière homogène dans le matériau, et ceci pour les deux conditions d'irradiations de SUPERNOVA (50,0 dpa à 412°C et, 75,1 dpa à 450°C). La densité de ces amas est estimée à $2,8 \times 10^{21} m^{-3}$. Il s'agirait d'une démixtion du chrome en une phase α' de structure cubique centrée comme observé dans la nuance DY. Des précipités de phases χ ($I\bar{4}3m$) et σ ($P4_2/mmm$) sont également observés [151]. Une observation similaire a été rapportée par Henry [152], [153] dans le MA957 irradié dans le réacteur BOR60 dans le cadre de l'irradiation ALTAIR (42,0 dpa, 325°C), préalable à l'irradiation ARBOR2 (78,0 dpa, 325°C). Une analyse de l'échantillon ALTAIR par DNPA a également mis en évidence la précipitation d'une phase contenant du chrome de type α' avec un diamètre moyen de particule de $2,0 \pm 0,6$ nm pour une fraction volumique d'environ 8,0 %, très similaire à la fraction volumique estimée à l'équilibre ($\sim 8,6$ %) pour une température de 325°C dans cette nuance. La cinétique de précipitation sous irradiation de cette phase n'est pas explicitement connue. Mathon [154] rapporte ainsi que la phase α' a également été observée après une fluence d'irradiation de 5,5 dpa à 325°C et la fraction volumique déterminée est alors d'environ 3,3%. En posant l'hypothèse que la précipitation de la phase α' est uniquement liée à un phénomène de précipitation par diffusion accélérée par l'irradiation, on constate que l'équilibre thermodynamique à 325°C est quasiment atteint après une fluence d'irradiation de 42 dpa.

III.B.3. Analyse au rayonnement synchrotron des nuances DY et MA 957 irradiées aux neutrons

Au regard des caractérisations MET réalisées sur ces échantillons, les analyses au rayonnement synchrotron de ces deux nuances d'acier ODS devraient nous permettre :

- par DRX, de préciser les natures et les structures cristallographiques (groupe d'espace, paramètre de maille) des phases précipitées notamment de tailles intermédiaires comme nous l'avons vu dans l'étude préliminaire ;
- par SAX aux seuils $K\alpha$ du Ti et de l'Y, de préciser qualitativement l'évolution de l'ordre chimique local moyen (1^{er}, 2nd voisins métal et/ou oxygène) des structures composées d'Y et/ou de Ti par comparaison des signaux EXAFS ; et l'analyse du pré-seuil XANES du Ti devrait, quant à elle, permettre de préciser l'évolution de la coordinence moyenne du Ti dans les matériaux ;

En fonction des conditions d'irradiation vue en réacteur par les différents échantillons.

Chapitre III – Apports et complémentarités des analyses DRX et SAX au rayonnement synchrotron pour caractériser les phases nanoprecipitées dans les matériaux ODS

On notera que la précipitation sous irradiation de la phase α' riche en Cr ne sera pas abordée dans nos analyses DRX, son paramètre de maille étant similaire à celui de la matrice acier.

Cependant, le phénomène de diffusion observé sur les mesures DRX lors de l'étude préliminaire réalisée sur disque aminci de 100 μm sera très vraisemblablement amplifié ici, sachant que les LMI sont percées pour les analyses MET et que le volume de matière sera variable d'une LMI à l'autre notamment dans le cas de la nuance MA957 préparée pour des analyses EFTEM. Comme on pouvait s'y attendre suite à l'étude préliminaire, les précipités de plus petites tailles (1-10 nm) ne sont pas mis en évidence. Seuls les précipités de tailles intermédiaires sont observés.

III.B.3.a. Analyse par DRX en Transmission au rayonnement synchrotron de la nuance DY irradiée aux neutrons

La figure 3.21 présente l'ajustement des données centrée sur l'analyse des deux phases principales de cette nuance : la matrice acier et la phase χ . La correction de texture de fibre $\langle 110 \rangle$ de la matrice (figure 3.21.a, 3.21.b) est présentée dans le tableau 3.17. La densité maximale de la fibre est de 4,6 mrd avec une acuité de texture plutôt faible étant donnée la largeur à mi-hauteur ajusté.

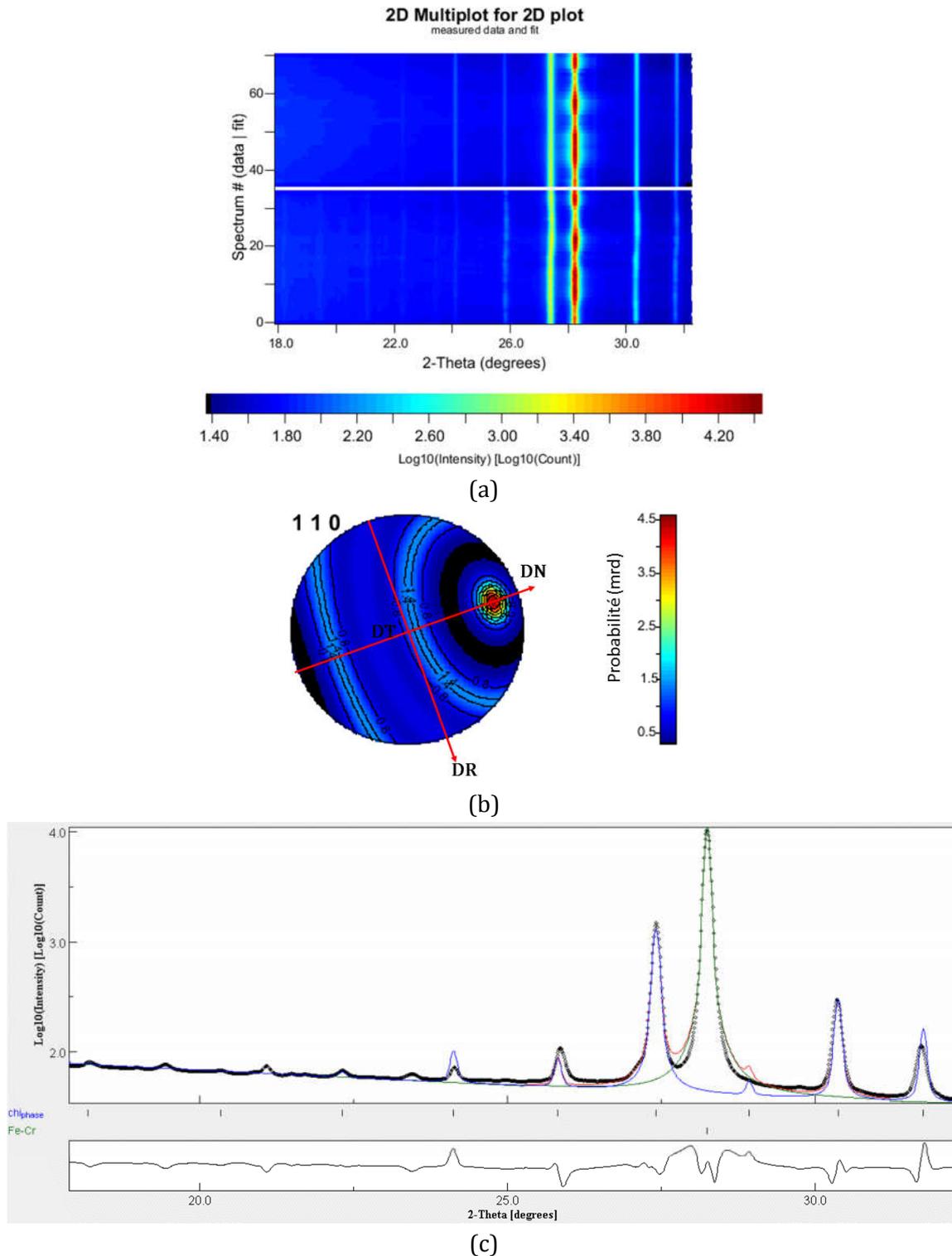


Figure 3.21 : Ajustement par la méthode de Rietveld des deux phases principales de la nuance DY : (a) vue de l'ajustement bidimensionnel correspondant à la correction de la texture fibre (110) de la matrice ; (b) représentation de la figure de pôles de la texture de fibre <110> ; (c) ajustement du diagramme de diffraction unidimensionnel. Facteurs de qualité de l'ajustement : $R_{wp} = 17,2$; $R_{wpnb} = 20,6$; $R_{exp} = 7,2$; $\chi^2 = 5,7$

Chapitre III – Apports et complémentarités des analyses DRX et SAX au rayonnement synchrotron pour caractériser les phases nanoprécipitées dans les matériaux ODS

Tableau 3.17 : paramètres d'ajustement de la composante de texture fibre avec le modèle de fonction standard.

Paramètres de la composante de texture fibre	Valeurs ajustées
θY (°)	65,93(6)
ϕY (°)	18,10(5)
θH (°)	41,0(3)
ϕH (°)	0,0 (fixe)
Largeur à mi-hauteur (°)	16,4(4)
Composante gaussienne	0,46 ± 0,02

Tableau 3.18 : Résultats des ajustements microstructuraux des phases secondaires précipitées dans la nuance J80 obtenus avec la méthode de Rietveld

$$(R_{wp} = 17,2 ; R_{wpm} = 20,6 ; R_{exp} = 7,2 ; \chi^2 = 5,7).$$

Phase	Paramètre(s) de maille (Å)	Taille moyenne des domaines cohérents de diffraction (nm)	Taux de microdistorsions (%)	Fraction massique (%)
Fe-Cr	2,8742(1)	404 ± 3	8,84 10 ⁻⁴ ± 2,0 10 ⁻⁶	86,9 ± 0,4
Phase χ	8,8792(1)	146 ± 3	8,1 10 ⁻⁴ ± 3,0 10 ⁻⁵	13,1 ± 0,4

On obtient ainsi pour la fraction massique de la matrice une valeur de 86,9 ± 0,4 %, et de 13,1 ± 0,4 % pour la phase χ . Cette dernière valeur correspond à une fraction volumique d'environ 12 % en bon accord avec les fractions volumiques évaluées par Zakine [205], [206] et Monnet [8]–[10], et ce malgré l'omission des phases oxydes précipités, qui restent minoritaires.

On va par la suite retirer des acquisitions la raie de diffraction de la matrice très intense afin de conserver la dynamique de comptage du détecteur pour la seule mesure des phases secondaires précipitées. La figure 3.22 récapitule les diagrammes de diffraction obtenus après intégration de l'image du détecteur bidimensionnel sur l'ensemble de sa symétrie de révolution.

Si la référence a été mesurée sur un disque non percé, les trois échantillons irradiés sont des LMI percées pour la MET. Le volume de matière observé n'est donc pas constant, et il n'est pas maîtrisé entre les différentes mesures ce qui explique notamment le fond de diffusion variable entre les échantillons à conditions de mesures équivalentes par ailleurs. Ainsi, l'évolution du fond ne peut pas être directement reliée à la fluence d'irradiation croissante.

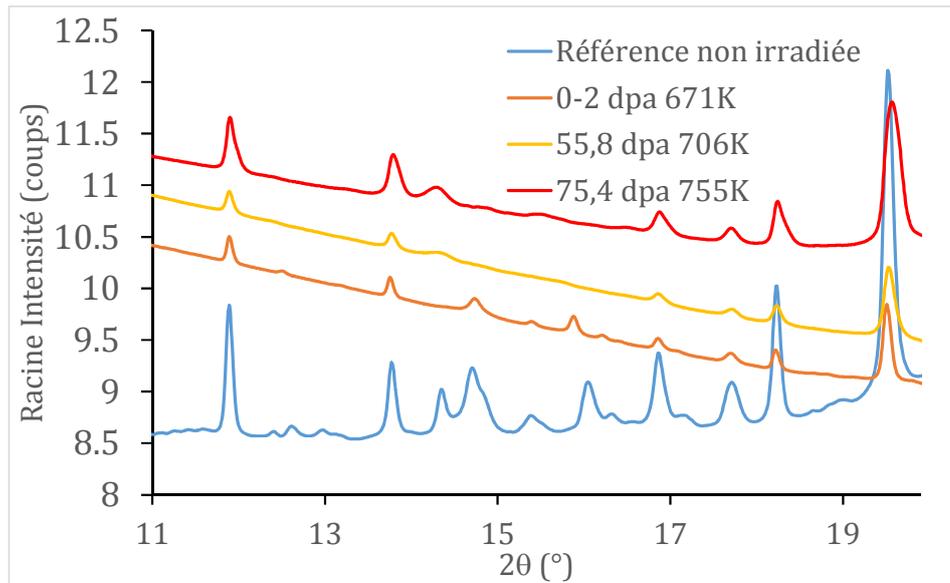
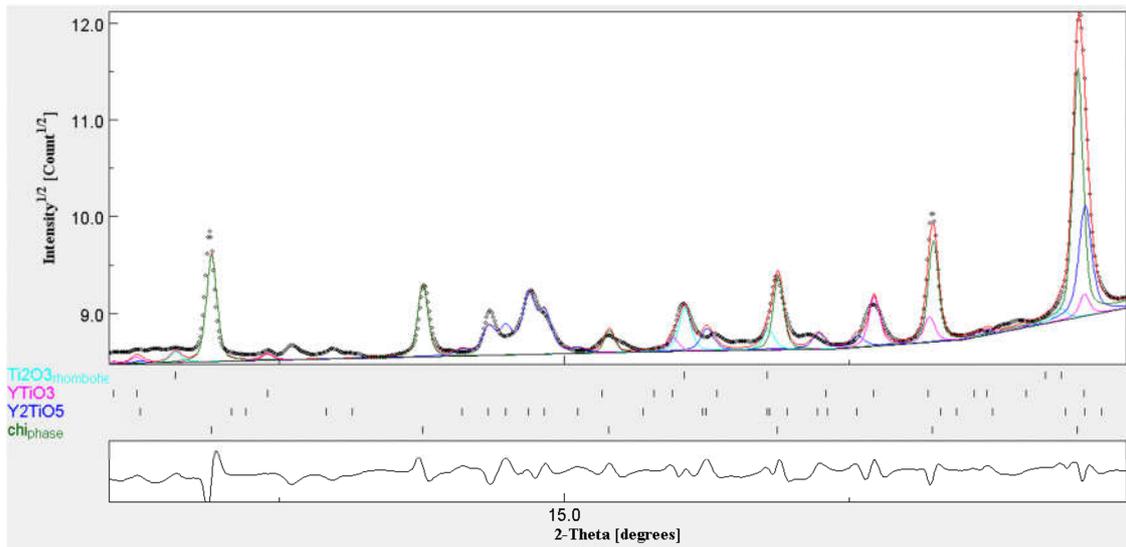


Figure 3.22 : Diffractogrammes mesurés sur la nuance ODS DY dans la géométrie LMI avant, et après irradiation aux neutrons dans le réacteur PHÉNIX.

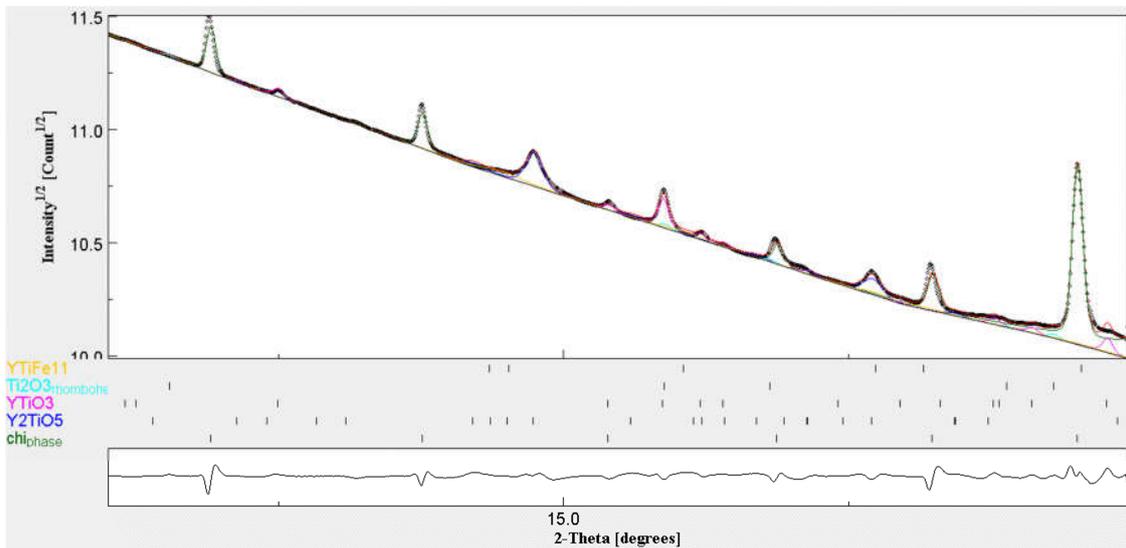
La figure 3.23 (page suivante) présente les ajustements réalisés à partir des hypothèses de groupe d'espace observés par diffraction électronique et des analyses chimiques réalisées par MET :

- Phase χ : groupe d'espace $I\bar{4}3m$, $a = 8,89 \text{ \AA}$;
- $YTiO_3$ perovskite orthorhombique : groupe d'espace $Pnma$, $a = 5,689 \text{ \AA}$; $b = 7,6094 \text{ \AA}$; $c = 5,335 \text{ \AA}$;
- Y_2TiO_5 orthorhombique : groupe d'espace $Pnam$ ($a-cb$), $a = 10,333 \text{ \AA}$; $b = 11,1819 \text{ \AA}$; $c = 3,6992 \text{ \AA}$;
- Ti_2O_3 rhomboédrique : groupe d'espace $R\bar{3}c$, $a = b = 5,1580 \text{ \AA}$; $c = 13,611 \text{ \AA}$;
- $YTiFe_{11}$ tétragonale : groupe d'espace $I4/mmm$, $a = b = 8,5093 \text{ \AA}$; $c = 4,7974 \text{ \AA}$.

La phase $YTiFe_{11}$ est prise en compte dans l'ajustement du témoin vieilli thermiquement situé dans le vase d'expansion de l'assemblage combustible. Cette zone est normalement hors flux de neutrons, cependant, les observations MET montre une microstructure d'acier irradié à faible fluence, évaluée comme étant inférieure ou égale à 2 dpa.

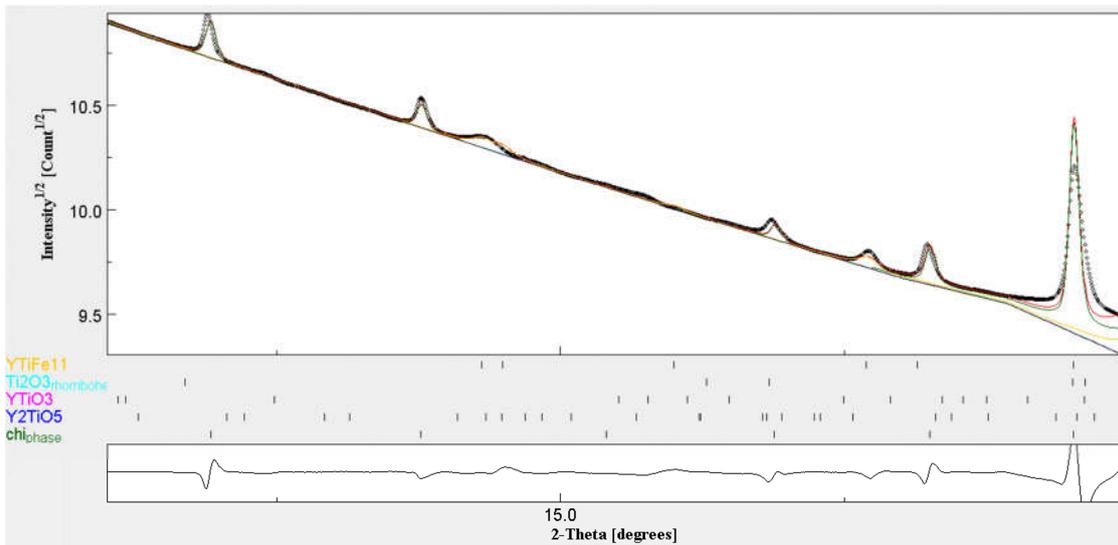


(a) Référence non irradiée : $R_{\text{wpnb}} = 14,6 \%$; $R_{\text{exp}} = 11,3 \%$

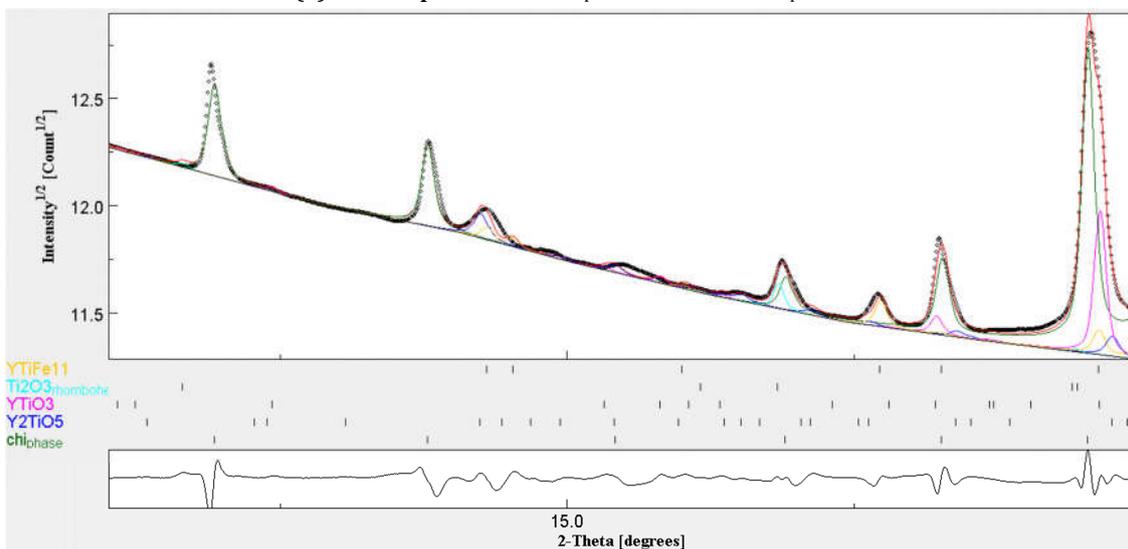


(b) 0-2 dpa 671 K : $R_{\text{wpnb}} = 13,0 \%$; $R_{\text{exp}} = 9,3 \%$

Figure 3.23 : Ajustements des diagrammes de diffraction avec un modèle microstructural isotrope de type DELFT : (a) Référence non irradiée ; (b) 0-2 dpa 671 K ;



(c) 55,8 dpa 706 K : $R_{w\text{pnb}} = 17,9 \%$; $R_{\text{exp}} = 9,8 \%$



(d) 75,4 dpa 755 K : $R_{w\text{pnb}} = 10,5 \%$; $R_{\text{exp}} = 8,4 \%$

Figure 3.23 : Ajustements des diagrammes de diffraction avec un modèle microstructural isotrope de type DELFT : (c) 55,8 dpa 706 K ; (d) 75,4 dpa 755 K.

Les tableaux 3.19 et 3.20 présentent d'une part, l'évolution des paramètres structuraux et d'autre part, les paramètres microstructuraux ajustés. L'ajustement des profils des raies de diffraction ne met pas en évidence de contribution significative des microdistorsions ($\leq 10^{-4} \%$).

Chapitre III – Apports et complémentarités des analyses DRX et SAX au rayonnement synchrotron pour caractériser les phases nanoprecipitées dans les matériaux ODS

Tableau 3.19 : Résultats des ajustements des paramètres de maille des phases retenues pour la nuance DY en fonction de la fluence et de la température d'irradiation croissante. Paramètres de mailles en Å. Déviations standards issues de l'affinement entre parenthèses sur le dernier digit.

Conditions d'irradiation	Phase χ	YTiO ₃ orthorhombique	Y ₂ TiO ₅ orthorhombique	Ti ₂ O ₃ rhomboédrique ($\gamma = 120^\circ$)	YTiFe ₁₁ tétraгонаle
Référence non irradiée	8,8722(3)	a = 5,644(2) b = 7,562(3) c = 5,4119(7)	a = 10,280(2) b = 11,445(3) c = 3,712(1)	a = b = 5,152(2) c = 13,487(6)	/
~0-2 dpa à 671 K	8,8734(1)	a = 5,612(2) b = 7,667(3) c = 5,334(2)	a = 10,356(3) b = 11,082(4) c = 3,753(5)	a = b = 5,141(4) c = 13,74(2)	a = b = 8,51(1) c = 4,76(1)
55,8 dpa à 706 K	8,8651(4)	a = 5,568(2) b = 7,770(6) c = 5,360(3)	a = 10,280(4) b = 11,445(3) c = 3,712(1)	a = b = 5,140(4) c = 13,26(2)	a = b = 8,537(3) c = 4,766(5)
75,4 dpa à 755 K	8,8583(3)	a = 5,634(3) b = 7,63(1) c = 5,397(4)	a = 10,37(1) b = 11,208(5) c = 3,669(6)	a = b = 5,1356(8) c = 13,42(2)	a = b = 8,526(3) c = 4,762(3)

Tableau 3.20 : Evolution des paramètres microstructuraux (taille moyenne des domaines cohérents de diffraction en nm) après ajustement avec le modèle DELFT isotrope.

Conditions d'irradiation	Phase χ	YTiO ₃ orthorhombique	Y ₂ TiO ₅ orthorhombique	Ti ₂ O ₃ rhomboédrique ($\gamma = 120^\circ$)	YTiFe ₁₁ tétraгонаle
Référence non irradiée	114 ± 3	86 ± 6	59 ± 2	77 ± 6	/
~0-2 dpa à 671 K	203 ± 11	94 ± 6	89 ± 13	100 ± 25	16 ± 2
55,8 dpa à 706 K	170 ± 6	40 ± 4	100 ± 20	60 ± 10	30 ± 3
75,4 dpa à 755 K	60 ± 1	70 ± 3	50 ± 4	100 ± 10	70 ± 3

De manière générale, les évolutions relatives des paramètres de maille et/ou des volumes des mailles ajustées en fonction de la fluence et de la température d'irradiation sont faibles : au maximum de l'ordre de 3 %, notamment pour la phase Ti₂O₃ dont la variation du paramètre de maille c semble être le plus affecté. Dès la première fluence d'irradiation, les oxydes de structures Ti₂O₃ sont plus difficilement ajustés. Les structures Y₂TiO₅ et YTiO₃ sont toujours mises en évidence avec la fluence d'irradiation croissante alors que leurs fractions massiques/volumiques semblent diminuer avec la fluence d'irradiation croissante. Mais encore une fois, cette tendance est difficile à confirmer étant donné d'une part, la variabilité des volumes de matériaux analysés entre les différentes LMI, et d'autre part, les variabilités des rapports d'intensité des raies de diffraction très probablement liées ici aux effets de texture cristallographique mais aussi à une statistique trop faible sur le nombre de cristallites mesurés.

Chapitre III – Apports et complémentarités des analyses DRX et SAX au rayonnement synchrotron pour caractériser les phases nanoprécipitées dans les matériaux ODS

Pour ces trois phases d'oxyde, les domaines cohérents de diffraction ne présentent pas d'évolution significative avec la fluence d'irradiation.

La phase χ intermétallique ne montre pas non plus d'évolution significative avec la fluence d'irradiation, la variation relative de son paramètre de maille étant d'environ 1 % pour la plus forte fluence. Ces analyses DRX mettent en évidence que la précipitation d'une nouvelle phase intragranulaire notamment observée par MET se produit dans le même groupe d'espace et avec un paramètre de maille similaire à celle formée lors de l'élaboration du matériau. Toutefois, initialement de taille micrométrique, l'analyse microstructurale de ces précipités met en évidence une taille moyenne des domaines cohérents de diffraction de quelques centaines de nanomètres certainement liée à la présence de nombreux défauts dans les séquences d'empilement des plans cristallins. La taille moyenne des domaines cohérents de diffraction diminue avec la fluence d'irradiation croissante avec d'une part, la densité de défauts augmentant dans les précipités intergranulaires initiaux et d'autre part, et de manière concomitante, la précipitation sous irradiation d'une nouvelle population de phase χ intragranulaire de plus petite taille. Enfin, la LMI irradiée à faible fluence ($\sim 0 - 2$ dpa) à 671 K ne met pas en évidence de phase χ .

Enfin, ces analyses DRX confirment la précipitation d'une phase YTiFe_{11} tétragonale et précisent son paramètre de maille. Cette phase a été mise en évidence par analyse chimique au MET dès la plus faible fluence d'irradiation. La fraction volumique de cette phase semble augmenter avec la fluence d'irradiation, sans évolution significative de ses paramètres de mailles. Toutefois, la taille moyenne des domaines cohérents de diffraction augmente avec la fluence d'irradiation : initialement de 16 ± 2 nm pour une fluence de 0 – 2 dpa, elle tend vers 70 ± 3 nm à 75,4 dpa, ceci pouvant s'expliquer probablement par un phénomène de recuit sous irradiation et/ou un phénomène de coalescence.

L'analyse SAX aux seuils $K\alpha$ du Ti et de Y va nous permettre de préciser qualitativement les évolutions structurales moyennes autour de ces deux absorbeurs, quelle que soit la taille des phases secondaires précipitées, prenant notamment en compte les plus petites qui ne sont pas ici mises en évidence par DRX.

III.B.3.b. Analyse par SAX au rayonnement synchrotron de la nuance DY irradiée aux neutrons

L'analyse qualitative du signal XANES enregistré au pré-seuil $K\alpha$ du Ti permet de suivre l'évolution de la coordinence du Ti en fonction de la fluence et de la température d'irradiation. La figure 3.24 présente les ajustements réalisés en appliquant la méthode proposée par Waychunas [207] aux quatre échantillons de DY en fonction de la fluence et de la température d'irradiation. Malheureusement, l'analyse semi-quantitative du signal n'est pas envisageable car nous ne disposons pas d'échantillons de référence des phases Y-Ti-Fe/O notamment identifiées par DRX.

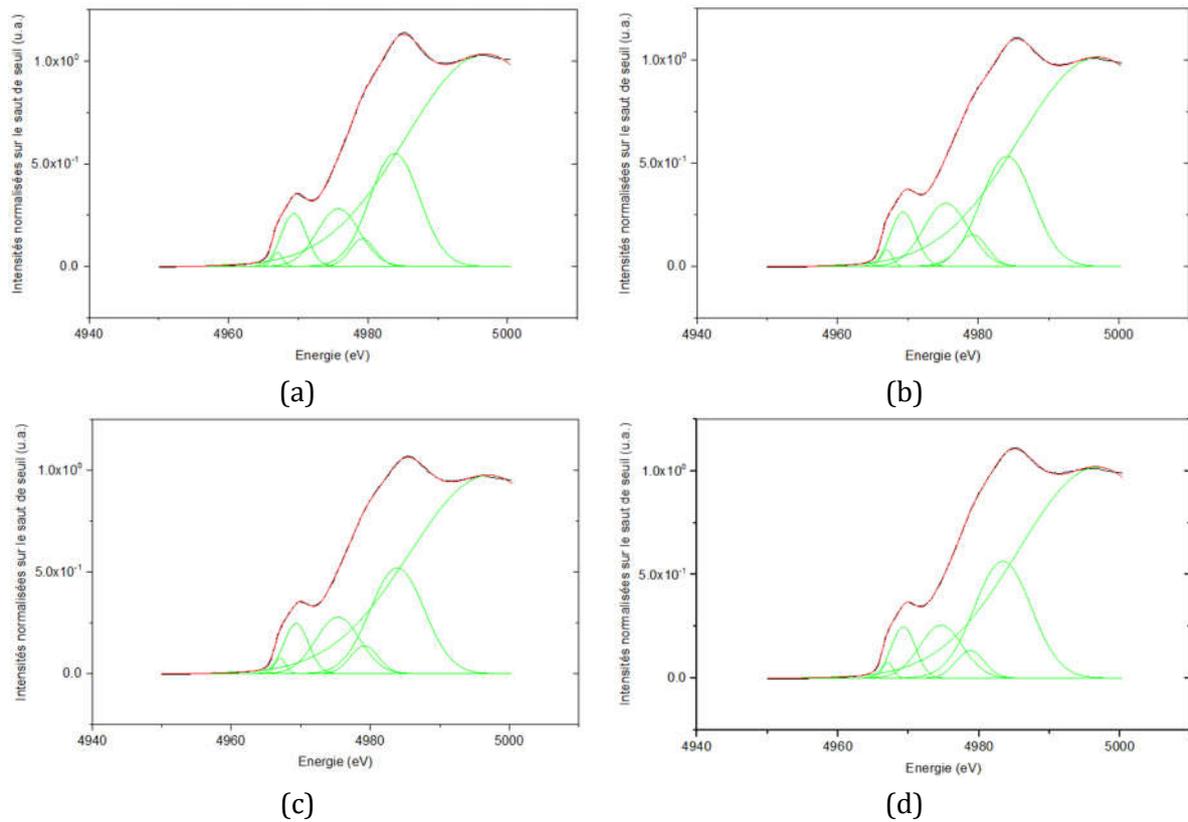


Figure 3.24 : Ajustement du signal XANES des seuils $K\alpha$ du Ti en appliquant la méthode de Waychunas aux LMI : (a) référence non irradiée ; (b) $\sim 0 - 2$ dpa à 671 K ; (c) 55,8 dpa à 706 K ; (d) 75,4 dpa à 755 K.

La position relative en énergie de la seconde raie du pré-seuil est déterminée à partir de la mesure obtenue pour la référence TiO_2 rutile. Ces valeurs sont reportées dans la figure 3.25 proposée par Farges [110], [111], [208].

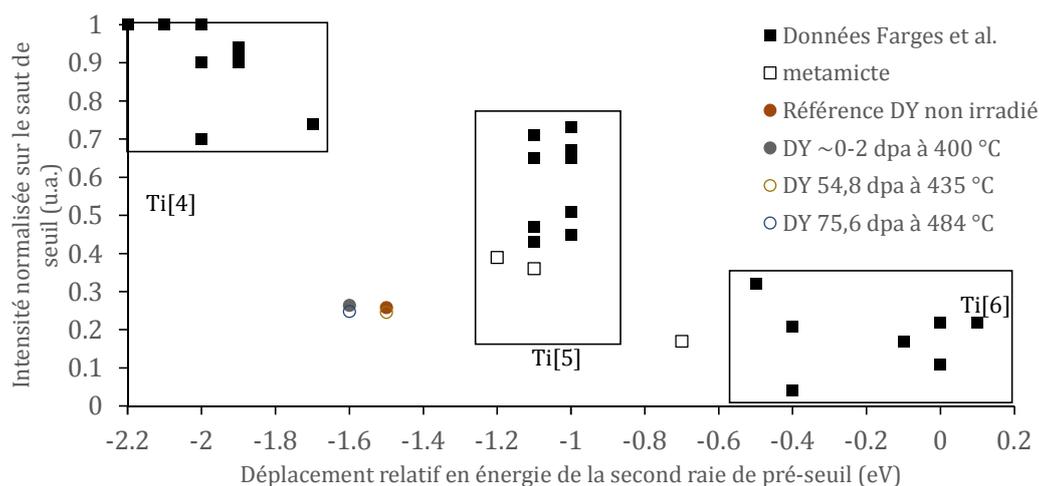


Figure 3.25 : Analyse du déplacement relatif en énergie de la seconde raie du pré-seuil du Ti $K\alpha$ d'après Farges [110], [111], [208].

Avec la fluence d'irradiation croissante, l'évolution en intensité et le déplacement en énergie de la seconde raie du pré-seuil ne mettent pas en évidence d'évolution particulière de la coordinence du Ti en fonction de la fluence et de la température d'irradiation croissante, malgré la précipitation d'une nouvelle phase $YTiFe_{11}$ tétragonale. Si l'intensité normalisée de la raie correspond à l'intensité de la signature du Ti en coordinence 5, la position en énergie des raies est intermédiaire entre les coordinences 5 et 4. De l'ensemble des structures précipitées indexé par DRX, il semblerait ainsi que l'oxyde majoritaire soit Y_2TiO_5 de coordinence 5, l'ensemble des autres structures d'oxyde étant de coordinence 6. Cependant, l'analyse détaillée des raies du pré-seuil $K\alpha$ du Ti ne permet pas d'obtenir une quantification absolue des proportions de coordinences du Ti. Les chemins d'évolution entre les domaines de prédominance des différentes coordinences ne sont pas monotones, et plus complexes [111]. Ainsi les positions en énergie et l'intensité normalisée des pré-seuils du Ti peuvent être également interprétées comme un mélange de coordinence 6 et 4 dans des proportions relatives de 80 % - 20 %.

La figure 3.26 présente les distributions radiales partielles obtenues après extraction et normalisation des signaux EXAFS enregistrés pour l'Y et le Ti.

Dès la première dose d'irradiation, la raie caractéristique des seconds voisins de l'Y se déplace vers de plus courtes distances inter-atomiques et diminue en amplitude (figure 3.26.a). Cette évolution est notamment liée à la perte du second voisin Ti ainsi que d'un certain nombre d'Y en coordinence. La diminution la plus importante du signal est observée pour la plus faible fluence d'irradiation, dès $\sim 0-2$ dpa, et à basse température (671 K). A plus haute température et aux plus fortes fluences d'irradiation, la variation d'amplitude de la seconde raie est moins marquée et la raie située à environ 3,7 Å se renforce. Cette seconde raie est notamment caractéristique des distances interatomiques Y-Ti de la maille orthorhombique Y_2TiO_5 . L'analyse de la distribution radiale partielle du Ti (figure 3.26.b) montre des évolutions moins significatives.

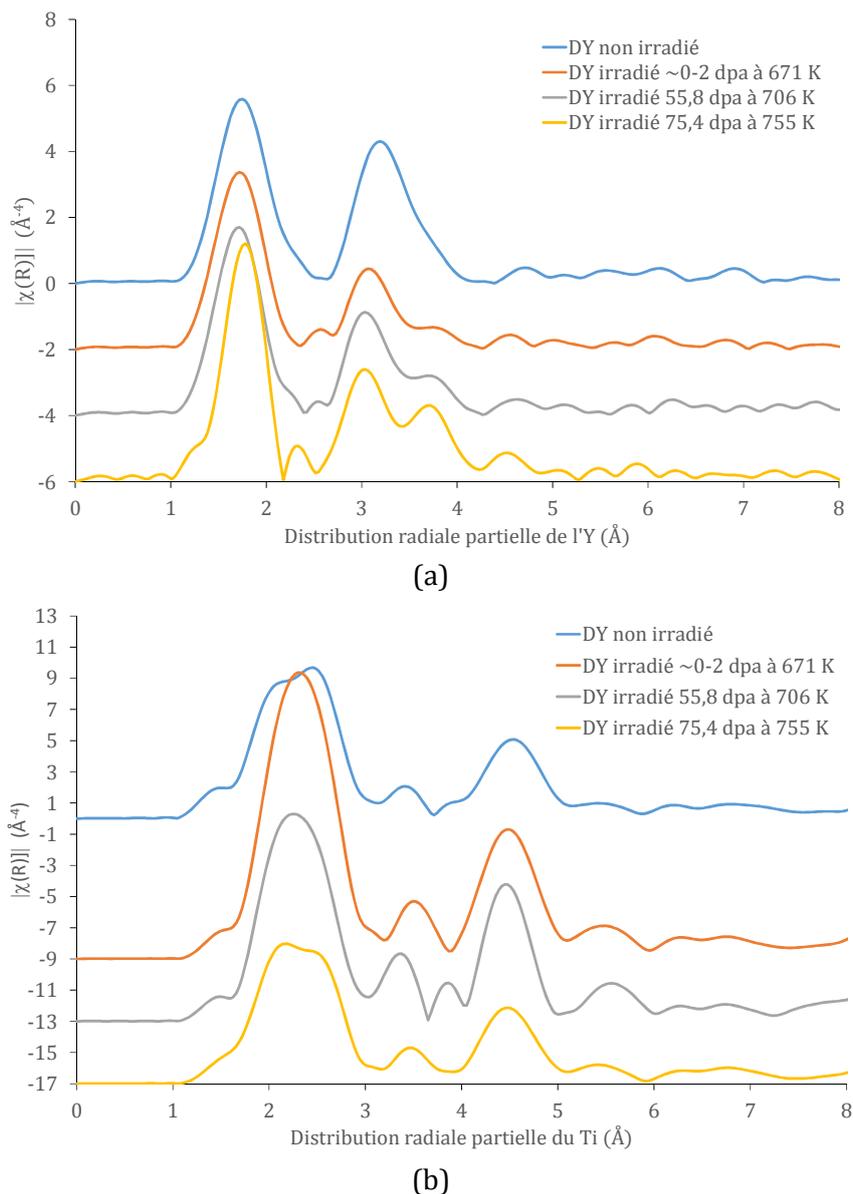


Figure 3.26 : Distributions radiales partielles obtenues à partir des signaux EXAFS aux seuils $K\alpha$ (a) de l'Y et (b) du Ti.

Cela pourrait être expliqué par une contribution du Ti dissout dans la matrice ferritique qui conduit à un ordre local à relative grande distance [60]. La première raie élargie caractéristique des premiers voisins oxygènes est en bon accord avec les quatre distances caractéristiques de la structure Y_2TiO_5 et n'évolue que très peu avec la fluence d'irradiation croissante. La seconde raie, caractéristique des premiers voisins Y, évolue moins qu'au seuil de l'Y. On note toutefois une diminution notable de son amplitude avec la fluence et la température d'irradiation. Ces évolutions des distributions radiales partielles obtenues pour les seuils de l'Y et du Ti seraient ainsi en bon accord avec une structure d'oxyde majoritaire où le Ti est en coordinance 5 et qui conserve cette coordinance sous irradiation. Le Ti accomode ainsi sa position au sein des structures d'oxydes pour conserver une coordinance 5 avec l'oxygène. L'oxyde majoritaire dans le DY serait ainsi de type Y_2TiO_5 .

L'analyse Rietveld de l'échantillon de référence met en évidence une texture de fibre (110) liée à la mise en forme thermomécanique du tube de gaine. Cette analyse permet également de préciser une fraction volumique pour la phase χ d'environ 12 %, en bon accord avec les analyses réalisées par ailleurs [8]–[10], [205], [206].

Cependant, comme l'étude préliminaire l'a précédemment montré, les précipités de très faibles tailles, comprises entre 1 et 20 nm, ne peuvent pas être mis en évidence. L'ajustement des diagrammes de DRX met par contre en évidence trois distributions d'oxydes de taille supérieure (50-300 nm) définies à partir des hypothèses formulées par les analyses chimiques MET, avec : Ti_2O_3 , YTiO_3 et Y_2TiO_5 . La DRX permet de préciser les paramètres de mailles et ne montre pas d'évolutions structurales et microstructurales significatives de ces phases en fonction des conditions d'irradiation, bien que les observations MET montrent des évolutions significatives des structures d'interfaces précipités/matrice. Concernant la phase précipitée intergranulaire χ , ces analyses confirment qu'elle n'est pas affectée ni par la fluence, ni par la température d'irradiation. La diminution de la taille moyenne des domaines cohérents de diffraction s'explique d'une part, par l'accumulation de défauts dans la précipitation initiale et d'autre part, par la précipitation sous irradiation d'une nouvelle distribution de phase intermétallique intragranulaire χ de même groupe d'espace et de paramètre de maille similaire mais de taille beaucoup plus petite. Enfin, la DRX permet de confirmer la précipitation d'une phase YTiFe_{11} tétragonale dès la plus faible fluence d'irradiation. La taille moyenne des domaines cohérents de diffraction augmente avec la fluence et la température d'irradiation.

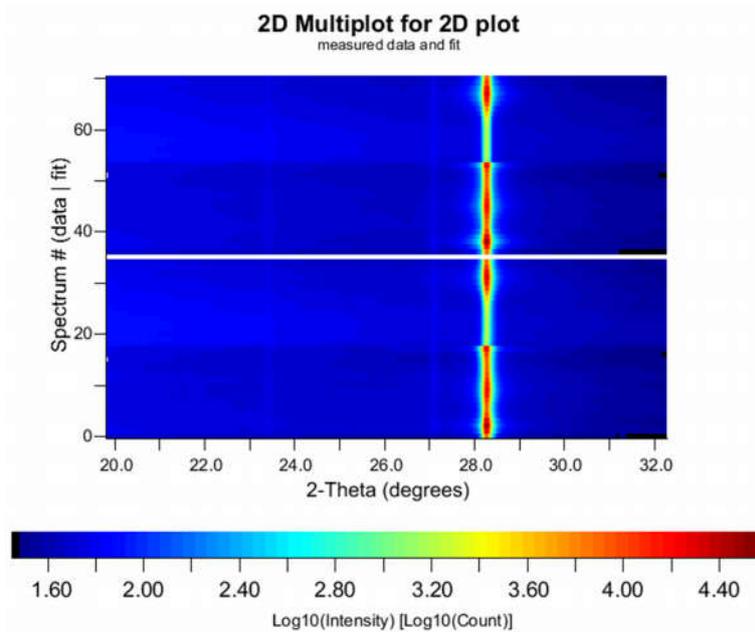
L'analyse qualitative du signal XANES enregistré au pré-seuil $K\alpha$ du Ti ne met pas en évidence d'évolution significative de la coordinance moyenne du Ti avec la fluence et la température d'irradiation. Comme nous ne disposons pas d'échantillons de référence des précipités Y-Ti-Fe/O mis en évidence par DRX, nous ne sommes pas en mesure de détailler l'analyse semi-quantitative du XANES. Les distributions radiales partielles obtenues après extraction et normalisation des signaux EXAFS enregistrés pour l'Y et le Ti seraient en bon accord avec une structure d'oxyde majoritaire où le Ti est en coordinance 5, et qui conserve cette coordinance sous irradiation. L'oxyde majoritaire le plus probable dans le DY serait de type Y_2TiO_5 orthorhombique.

III.B.3.c. Analyse par DRX en Transmission au rayonnement synchrotron de la nuance MA957 irradiée aux neutrons

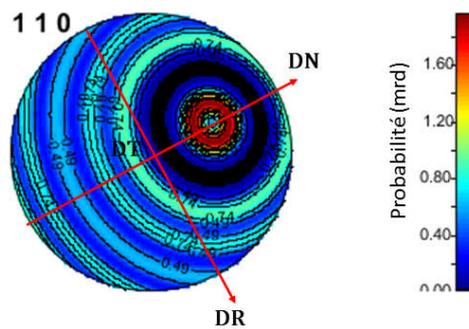
La figure 3.27 présente l'ajustement des données centrée sur l'analyse des deux phases principales de cette nuance : la matrice acier et la phase TiO « sel gemme » de l'échantillon de référence. Elle met en évidence la texture cristallographique de la matrice avec un anneau de diffraction correspondant à la raie (110) qui présente des renforts d'intensités localisés (figure 3.27.a) et la figure 3.27.b présente la figure de pôles de la fibre $\langle 110 \rangle$ affinée avec une fonction

Chapitre III – Apports et complémentarités des analyses DRX et SAX au rayonnement synchrotron pour caractériser les phases nanoprécipitées dans les matériaux ODS

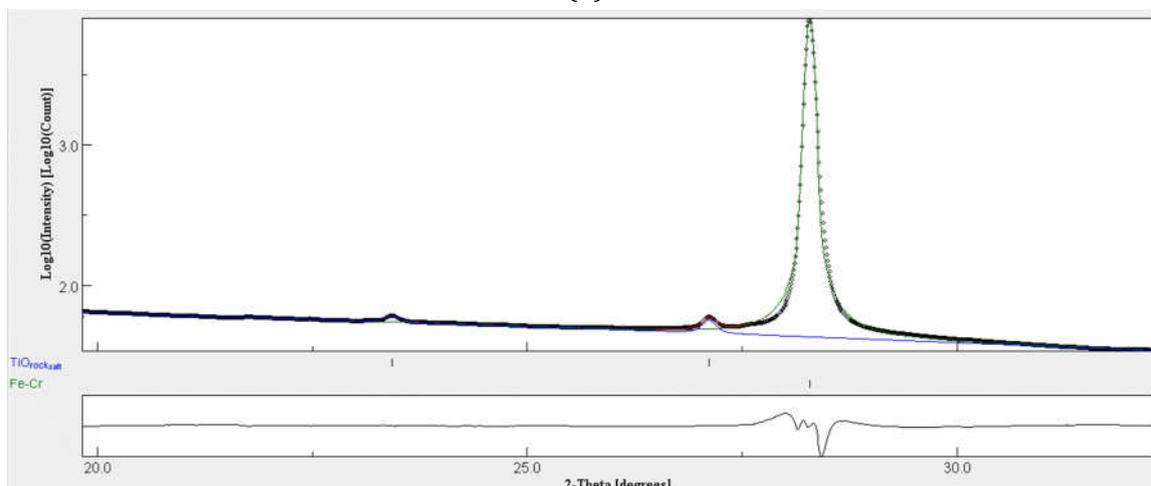
standard. La densité de la fibre (2,0 mrd) et son acuité (largeur à mi-hauteur 11,46(6)° tableau 3.21) sont faibles. L'absence de texture marquée pour la phase TiO « sel gemme » permet de réaliser un affinement Rietveld des fractions massiques des deux phases principales (figure 3.27.c). Cette analyse précise respectivement pour la matrice une valeur de $99,4 \pm 7,6 \%$, et de $0,6 \pm 0,1 \%$ pour la phase TiO.



(a)



(b)



(c)

Figure 3.27 : Ajustement Rietveld des deux phases principales de la nuance MA957 : (a) vue de l'ajustement bidimensionnel correspondant à la correction de la texture fibre <110> de la matrice ; (b) figure de pôles de la fibre <110> ; (c) ajustement du diagramme de diffraction unidimensionnel.

Facteurs de qualité de l'ajustement : $R_{wp} = 10,5$; $R_{wpnb} = 12,8$; $R_{exp} = 8,1$; $\chi^2 = 1,7$

Tableau3.21 : Paramètres d'ajustement de la composante de texture fibre avec le modèle de fonction standard.

Paramètres de la composante de texture fibre	Valeurs ajustées
θY (°)	39,51(3)
ϕY (°)	26,66(3)
θH (°)	42,81(6)
ϕH (°)	17,10 (3)
Largeur à mi-hauteur (°)	11,46(6)
Composante gaussienne	1,0 (fixe)

Tout comme pour la nuance DY, les analyses suivantes sont réalisées pour des acquisitions où la raie de la matrice n'est pas imagée sur le détecteur afin de conserver sa pleine dynamique de comptage pour la mesure des phases secondaires précipitées. La figure 3.28 récapitule les diagrammes de diffraction obtenus après intégration de l'image du détecteur bidimensionnel sur l'ensemble de sa symétrie de révolution.

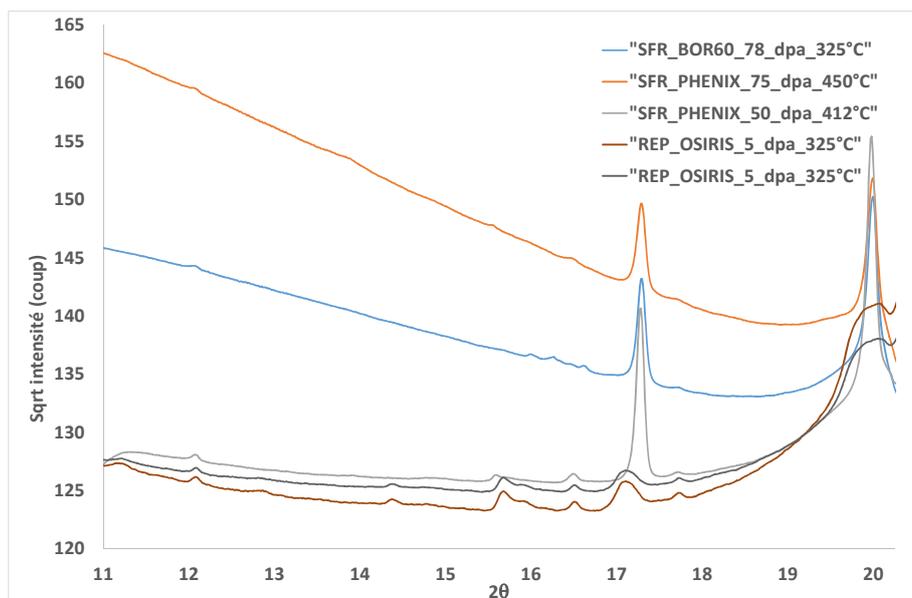


Figure 3.28 : Diffractogrammes mesurés sur la nuance ODS DY dans la géométrie LMI avant, et après irradiation aux neutrons dans le réacteur PHÉNIX.

Chapitre III – Apports et complémentarités des analyses DRX et SAX au rayonnement synchrotron pour caractériser les phases nanoprecipitées dans les matériaux ODS

Si la référence a été mesurée sur un disque non percé, les trois échantillons irradiés sont des LMI percées pour les mesures MET. Le volume de matière observé, comme pour la nuance DY, n'est donc pas constant, et il n'est pas maîtrisé entre les différentes mesures ce qui explique notamment le fond de diffusion variable entre les échantillons à conditions de mesures équivalentes par ailleurs. Ainsi, l'évolution du fond ne peut pas être directement reliée à la fluence d'irradiation croissante. D'autre part, ces LMI sont particulièrement adaptées pour des analyses EFTEM grâce à leurs extrêmes finesesses, défavorable à leurs analyses DRX et SAX. Un exemple du phénomène de diffusion observé est illustré par la figure 3.29 qui présente l'ensemble des diagrammes de diffraction intégrés selon la symétrie de révolution du détecteur bidimensionnel avec un pas η de 5° . On observe aux plus bas angles et de manière plus ou moins marquée selon l'orientation η , l'importance du signal diffusé sachant que le domaine angulaire mesuré coupe à 21° .

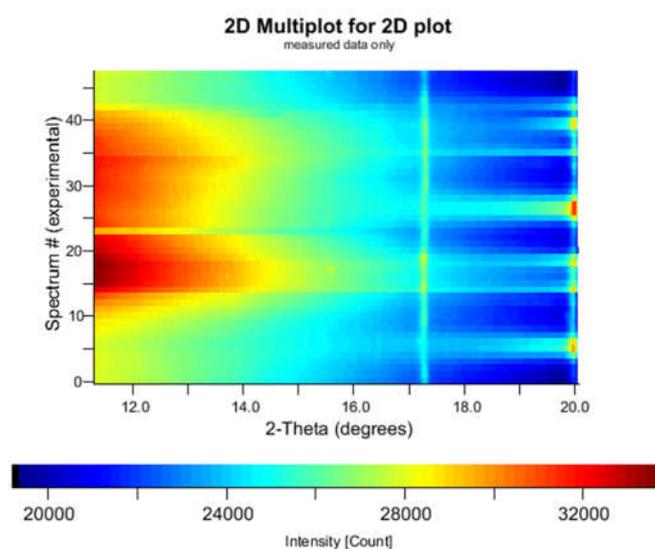
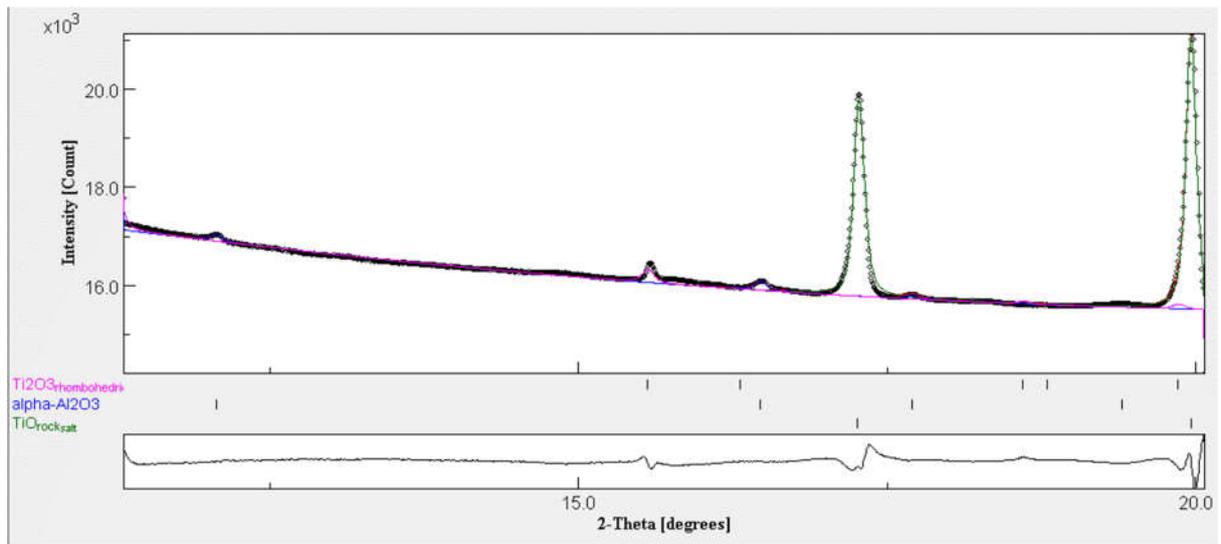


Figure 3.29 : Illustration du phénomène de diffusion observé pour les LMI les plus fines.

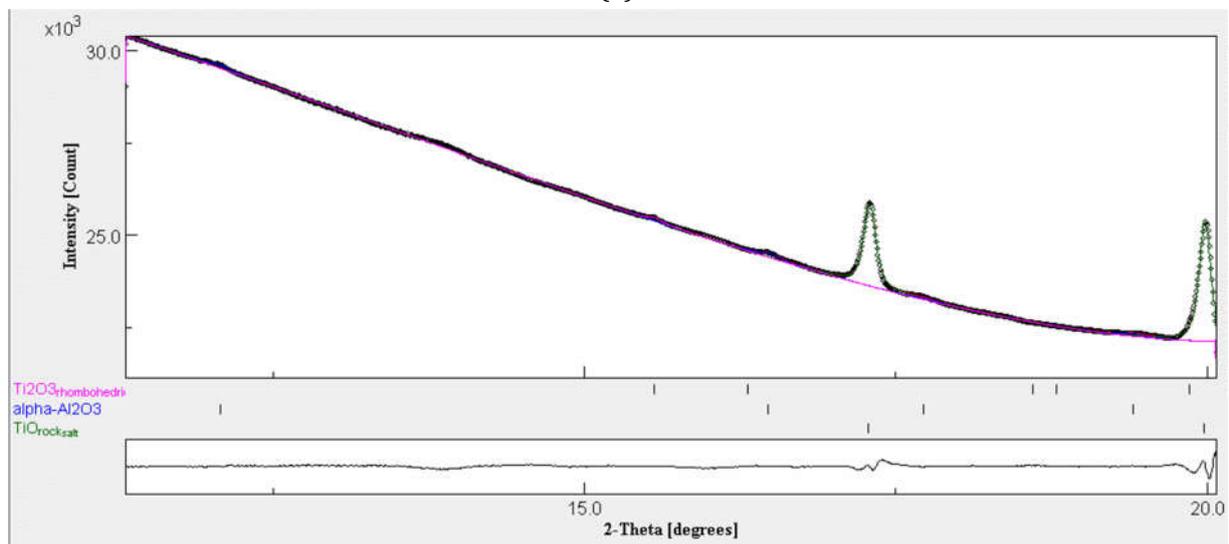
La figure 3.30 présente les ajustements réalisés à partir des hypothèses de groupes d'espace observés par diffraction électronique et des analyses chimiques réalisées par MET :

- TiO « sel gemme » : groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, $a = 4,2340 \text{ \AA}$;
- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ rhomboédrique : groupe d'espace $R\bar{3}c$, $a = b = 4,7358 \text{ \AA}$; $c = 12,9803 \text{ \AA}$;
- Ti_2O_3 rhomboédrique : groupe d'espace $R\bar{3}c$, $a = b = 5,1580 \text{ \AA}$; $c = 13,611 \text{ \AA}$;

Pour chacun des ajustements, sont représentés à gauche l'ajustement du diagramme, et à droite l'ajustement de l'image bidimensionnelle (les données expérimentales sont en partie basse ; les données ajustées en partie haute). Les tableaux 3.22 et 3.23 présentent d'une part, l'évolution des paramètres structuraux et d'autre part, les paramètres microstructuraux ajustés avec le modèle isotrope DELFT. Les paramètres de maille sont en \AA , et la déviation standard d'ajustement sur la dernière décimale est précisée entre parenthèses. L'ajustement des profils des raies de diffraction ne met pas en évidence de contribution des microdistorsions ($\leq 10^{-4} \%$).

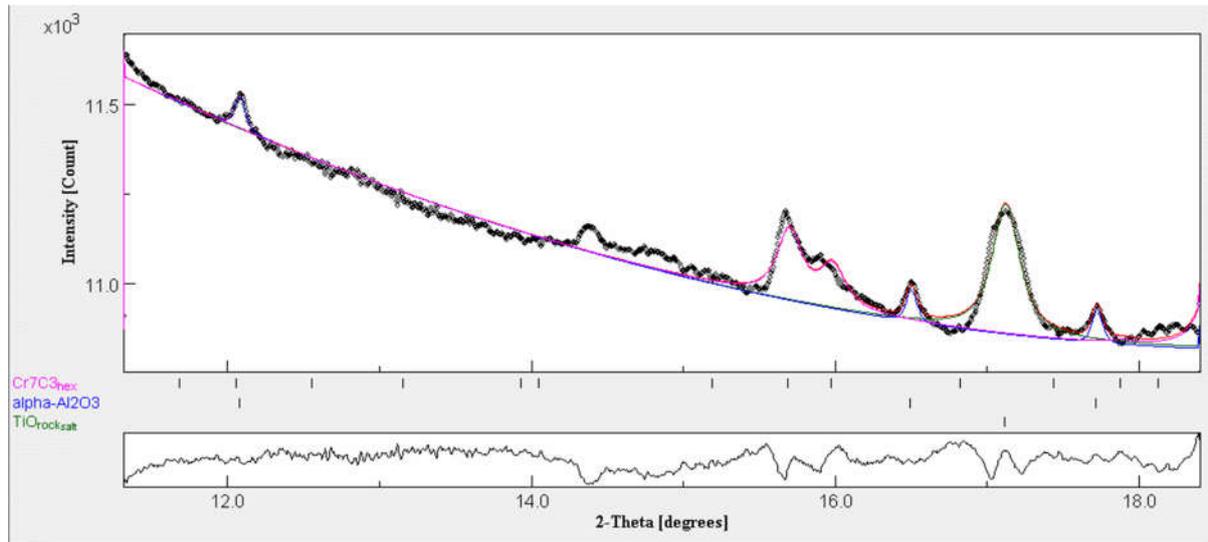


(a)

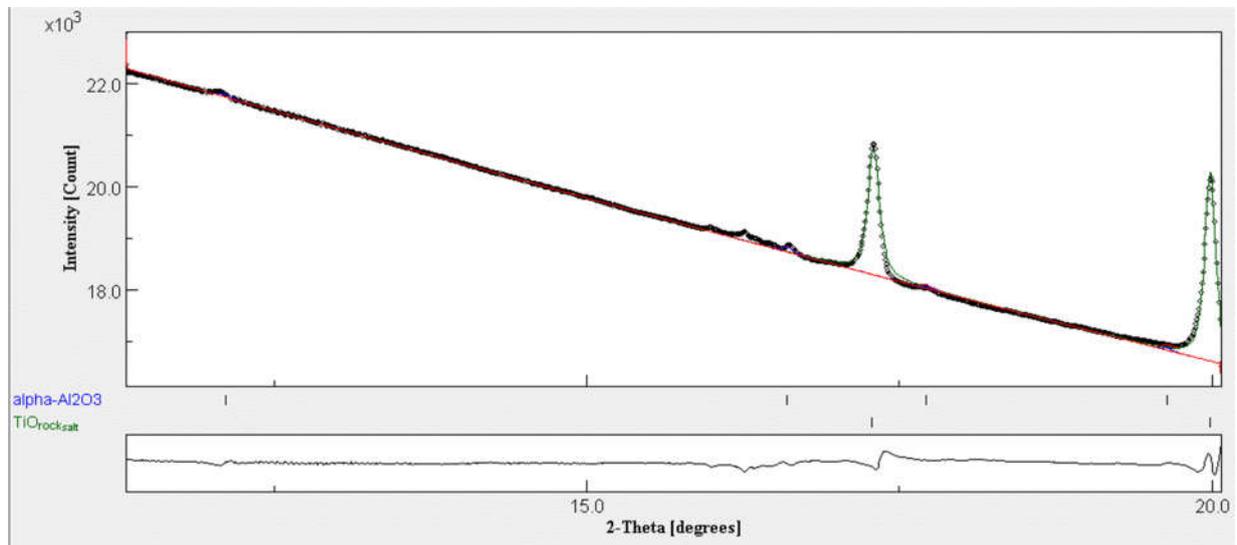


(b)

Figure 3.30 : Ajustements des diagrammes de diffraction par la méthode de Pawley avec un modèle microstructural isotrope DELFT : (a) PHÉNIX 50 dpa à 683 K ; (b) PHÉNIX 75,1 dpa à 721 K ;



(c)



(d)

Figure 3.30 : Ajustements des diagrammes de diffraction par la méthode de Pawley avec un modèle microstructural isotrope DELFT : (c) OSIRIS 5 dpa à 596 K ; (d) BOR-60 78,0 dpa à 596 K.

Chapitre III – Apports et complémentarités des analyses DRX et SAX au rayonnement synchrotron pour caractériser les phases nanoprecipitées dans les matériaux ODS

Tableau 3.22 : Résultats des ajustements des paramètres de mailles des phases retenues pour la nuance MA957 irradiée aux neutrons dans différentes conditions.

Conditions d'irradiation	TiO « sel gemme »	α -Al ₂ O ₃ rhomboédrique ($\gamma = 120^\circ$)	Ti ₂ O ₃ rhomboédrique ($\gamma = 120^\circ$)	Cr ₇ C ₃ hexagonale
Référence non irradiée	4,232(2)	/	/	/
PHÉNIX 50 dpa à 683 K	4,2311(1)	a = b = 4,765(3) c = 13,05(1)	a = b = 5,169(3) c = 13,611 fixe	/
PHÉNIX 75,1 dpa à 721 K	4,2276(1)	a = b = 4,760(3) c = 13,054(6)	a = b = 5,170(7) c = 13,611 fixe	/
OSIRIS 5 dpa à 596 K	4,2684(3)	a = b = 4,7625(8) c = 13,029(4)	/	a = b = 13,964(4) c = 4,485(3)
BOR-60 78,0 dpa à 596 K	4,2268(1)	a = b = 4,761(2) c = 12,897(4)	/	/

Tableau 3.23 : Evolution des paramètres microstructuraux (taille moyenne des domaines cohérents de diffraction en nm) affinés.

Conditions d'irradiation	TiO « sel gemme »	α -Al ₂ O ₃ rhomboédrique ($\gamma = 120^\circ$)	Ti ₂ O ₃ rhomboédrique ($\gamma = 120^\circ$)	Cr ₇ C ₃ hexagonale
Référence non irradiée	33 ± 6	/	/	/
PHÉNIX 50 dpa à 683 K	75 ± 1	61 ± 13	64 ± 9	/
PHÉNIX 75,1 dpa à 721 K	62 ± 1	28 ± 2	49 ± 12	/
OSIRIS 5 dpa à 596 K	25 ± 1	146 ± 33	/	28 ± 1
BOR-60 78,0 dpa à 596 K	64 ± 1	99 ± 24	/	/

Les diagrammes de diffraction acquis sur ces LMI particulièrement fines permettent de mettre en évidence les structures cristallographiques des précipités de taille intermédiaire du MA957. Comme pour la référence non irradiée, la structure TiO « sel gemme » est l'oxyde précipité dans la fraction volumique la plus importante dans ces échantillons irradiés. L'exclusion de la raie de la matrice permet de mettre en évidence la phase rhomboédrique α -Al₂O₃ qui est également révélée aux joints de grains par analyse chimique en microsonde électronique. Des oxydes Ti₂O₃ de structure rhomboédrique sont également observés mais uniquement dans les échantillons issus de l'irradiation Supernova qui s'est déroulée dans le réacteur expérimental PHÉNIX. Ces dernières observations sont en bon accord avec les observations MET de Ribis [11], [12]. Ils ne sont pas mis en évidence dans l'échantillon issu de l'irradiation ARBOR-2 du réacteur BOR-60.

Enfin, seul l'échantillon issu de l'irradiation Alexandre, qui s'est déroulé dans le réacteur OSIRIS, met en évidence des précipités Cr₇C₃ de maille hexagonale alors que les oxydes Ti₂O₃

Chapitre III – Apports et complémentarités des analyses DRX et SAX au rayonnement synchrotron pour caractériser les phases nanoprecipitées dans les matériaux ODS

rhomboédriques ne sont plus observés. D'autre part, le paramètre de maille des oxydes TiO augmente de 0,9 %

Du point de vue microstructural, en se concentrant sur les précipités TiO communs à tous les échantillons, on constate que la taille moyenne des domaines cohérents de diffraction diminue d'un facteur 2,7 dans l'échantillon irradié à une fluence de 5 dpa à 596 K dans le réacteur OSIRIS, contrairement aux deux autres conditions d'irradiation à plus forte fluence et/ou température plus élevée.

Ces analyses DRX mettent une nouvelle fois en évidence les phases précipitées de taille intermédiaire dans le matériau et l'impossibilité d'observer les précipités de tailles comprises entre 1 et 10 nm. Concernant l'oxyde TiO commun aux quatre échantillons irradiés, la comparaison des évolutions structurale et microstructurale met en évidence un gonflement important, de 0,9 %, de la maille cubique, et une diminution d'un facteur 2,7 de la taille moyenne des domaines cohérents de diffraction pour l'irradiation dans le réacteur OSIRIS à plus faible fluence et basse température (5 dpa à 596 K), contrairement aux irradiations réalisées jusqu'à de plus fortes fluences (BOR-60), et plus forte fluence à plus hautes températures (PHÉNIX) qui présentent des paramètres microstructuraux très similaires. La différence principale entre ces trois réacteurs expérimentaux est le spectre d'irradiation neutronique :

- De type REP pour OSIRIS avec un rapport des flux de neutrons thermiques/neutrons rapides de 2 ;
- De type RNR-Na pour PHÉNIX et BOR-60 avec un rapport des flux de neutrons thermiques/neutrons rapides de 0,3 ;

Ces différences de rapport de flux peuvent être à l'origine de modifications des mécanismes d'endommagement des matériaux avec des évolutions significatives des pouvoirs d'arrêts électroniques et balistiques en fonction du spectre en énergie des neutrons. Le gonflement de maille ainsi que la diminution de taille de cristallites semblent ainsi apparaître dès les doses d'irradiation faibles, de quelques dpa, pour s'annihiler aux doses et/ou températures plus élevées. Ainsi, par rapport à la référence, une irradiation jusqu'à de fortes fluences du type de celles issues du réacteur expérimental PHÉNIX maintient une taille de cristallite deux fois plus élevée. Cette taille est également deux fois plus élevée pour BOR-60 alors que la température est la même que pour OSIRIS qui montre une nette diminution de la taille moyenne des cristallites. On peut donc supposer un effet de « recuit » ici principalement dû à la fluence d'irradiation élevée dans ce matériau.

Le gonflement de maille n'est observé que pour OSIRIS, dont la phase TiO doit par conséquent assumer une forte déformation élasto-plastique : la partie plastique se voit sous la forme d'une forte diminution de la taille de cristallite ; la partie élastique est probablement stockée sous forme de contraintes résiduelles. Enfin, il est intéressant de noter que cet échantillon montre une taille de cristallite $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ la plus grande. Une

partie de l'énergie accumulée par TiO pourrait avoir été transmise à cette dernière phase, qui pour des fluences plus importantes, absorbe les déformations de manière plastique (i.e. taille de cristaux plus petite).

III.B.3.d. Analyse par SAX au rayonnement synchrotron de la nuance MA957 irradiée aux neutrons

Pour les mêmes raisons évoquées à propos de l'analyse des données SAX obtenues sur la nuance DY, une évolution de la coordinence du Ti en fonction de la fluence et de la température d'irradiation est également proposée pour la nuance MA957. La figure 3.31 (page suivante) présente les ajustements réalisés pour les quatre échantillons MA957 en fonction de la fluence et de la température d'irradiation, les valeurs obtenues de position en énergie (corrigées par rapport à la référence TiO₂ rutile) et d'intensité normalisée pour la seconde raie de pré-seuil sont reportées dans la figure 3.32 (page suivante).

La coordinence du Ti semble ainsi évoluer en fonction des conditions d'irradiations et plus particulièrement en fonction des rapports des flux de neutrons thermiques/rapides d'irradiation. En effet, concernant les deux échantillons irradiés dans le réacteur PHÉNIX, la coordinence du Ti est identique à la référence pour les plus fortes fluences et températures d'irradiation.

Dans ces conditions d'irradiation, la plus forte température d'irradiation semble retarder l'évolution des phases précipitées aux plus fortes fluences d'irradiation.

Les évolutions les plus importantes de la coordinence du Ti sont observées pour les échantillons irradiés dans les réacteurs BOR-60 (RNR-Na avec un spectre de neutrons thermiques important) et OSIRIS (spectre neutronique de type REP avec une forte proportion de neutrons thermiques) (Figure 3.32). A température d'irradiation constante, c'est l'échantillon qui a la plus faible fluence d'irradiation qui a la plus forte évolution pour la position de la raie de pré-seuil. En particulier, on remarque sur l'échantillon issu d'OSIRIS une augmentation plus prononcée que dans les autres échantillons de la seconde raie du pré-seuil $K\alpha$ du Ti, et du saut de seuil XANES autour de 4980 eV. Le caractère non stœchiométrique de TiO pourrait permettre d'envisager un changement de coordinence associé au gonflement de la maille et à l'établissement de contraintes internes dans le matériau, sachant que la structure TiO a ici une maille primitive NaCl qui présente notamment la capacité de pouvoir accommoder un très grand nombre d'atomes en position interstitielle dans un large domaine de composition massique [51], [52]. La détermination structurale précise de cette phase reste cependant inaccessible avec les données actuelles.

Chapitre III – Apports et complémentarités des analyses DRX et SAX au rayonnement synchrotron pour caractériser les phases nanoprécipitées dans les matériaux ODS

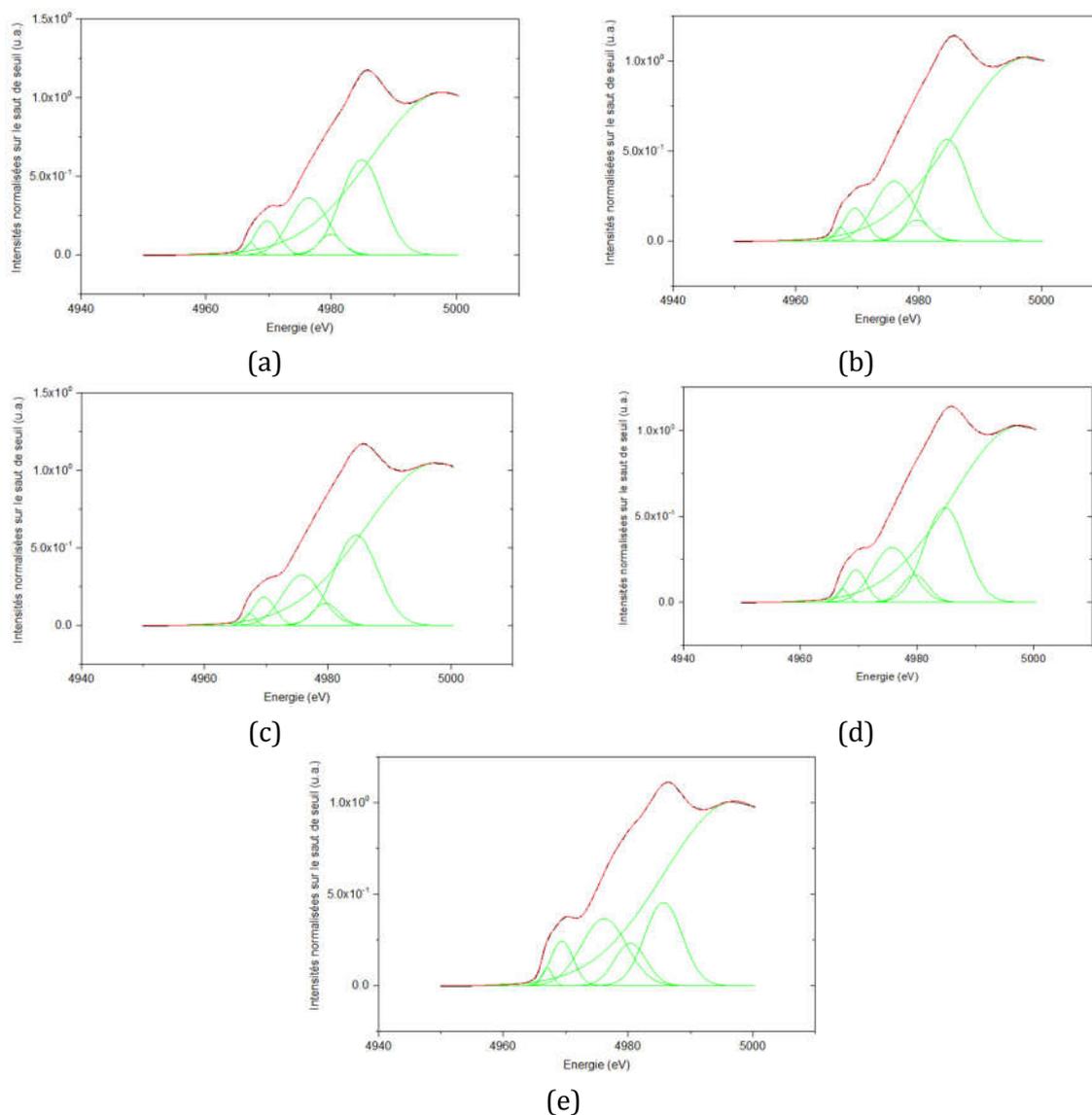


Figure 3.31 : Ajustement du signal XANES des seuils $K\alpha$ du Ti en appliquant la méthode de Waychunas aux LMI : (a) référence non irradiée ; (b) PHÉNIX 50 dpa à 683 K ; (c) PHÉNIX 75,1 dpa à 721 K ; (d) BOR-60 78 dpa à 596 K ; (e) OSIRIS 5 dpa à 596 K.

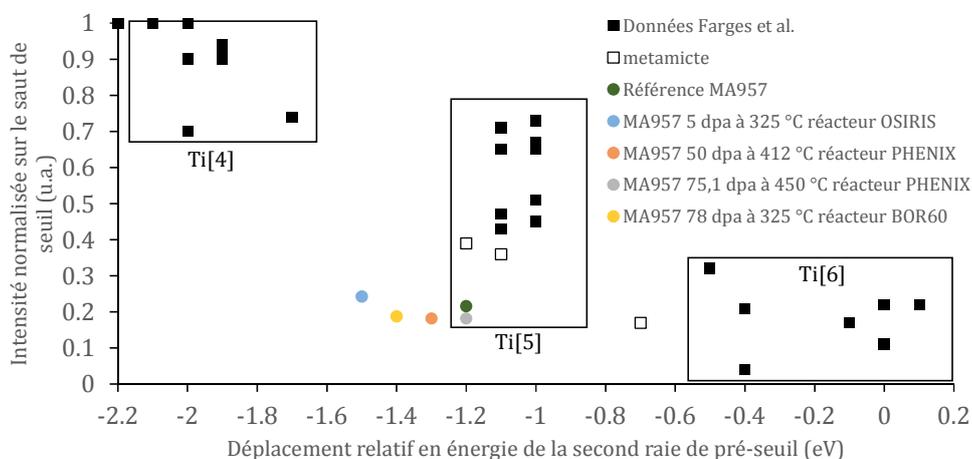
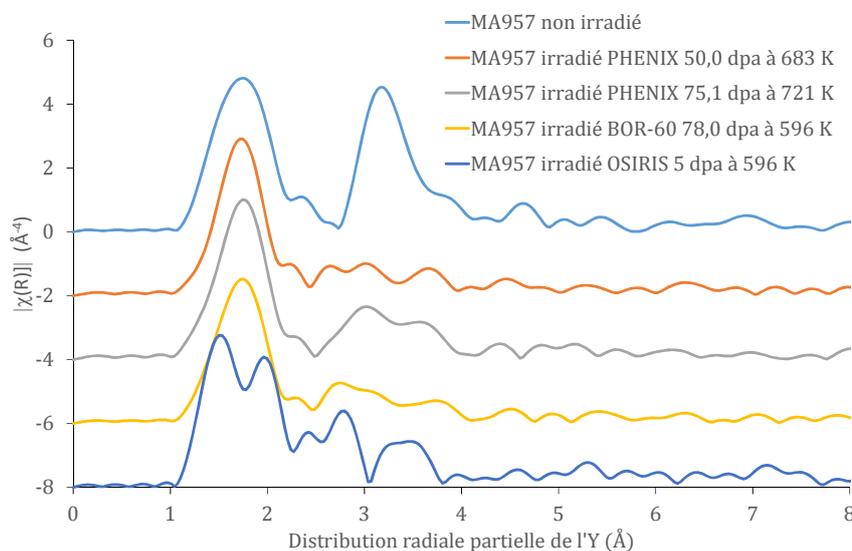


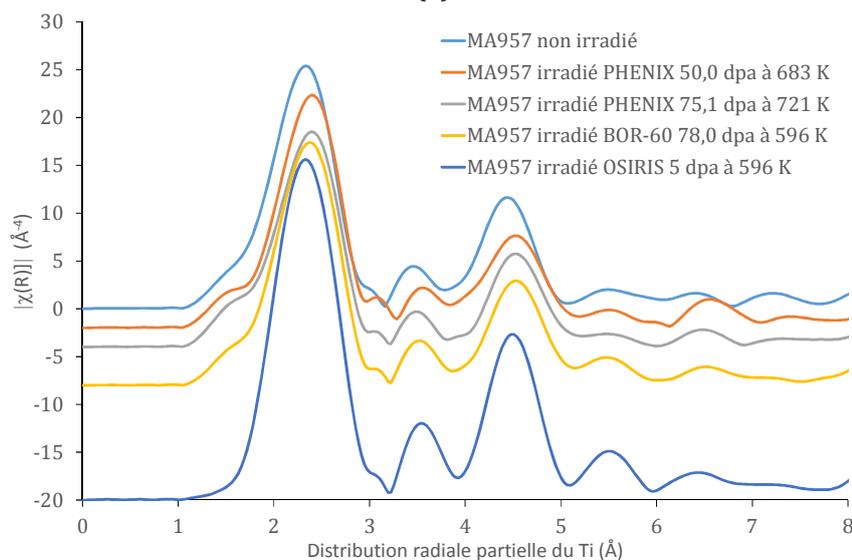
Figure 3.32 : Analyse du déplacement relatif en énergie de la seconde raie du pré-seuil du Ti $K\alpha$ d'après Farges [110], [111], pour les deux séries de mesure XANES.

Chapitre III – Apports et complémentarités des analyses DRX et SAX au rayonnement synchrotron pour caractériser les phases nanoprecipitées dans les matériaux ODS

Les figures 3.33.a et 3.33.b présentent respectivement pour l'Y et le Ti les distributions radiales partielles obtenues après traitement du signal EXAFS.



(a)



(b)

Figure 3.33 : Distributions radiales partielles obtenues à partir des signaux EXAFS aux seuils $K\alpha$ (a) de l'Y et (b) du Ti.

La distribution radiale partielle extraite pour le Ti ne montre pas d'évolution significative en fonction des conditions d'irradiation. L'ordre local est conservé jusqu'à des distances d'environ 4,5 Å, contrairement à celle de l'Y où la raie caractéristique des seconds voisins n'est plus observée quelle que soit la fluence et la température d'irradiation. Cette dernière évolution de la distribution radiale partielle de l'Y serait plus particulièrement caractéristique d'une diminution de taille de cluster (i.e. diminution de l'amplitude du signal) avec la fluence d'irradiation [60]. Une nouvelle fois, les conditions d'irradiations dans le réacteur OSIRIS

Chapitre III – Apports et complémentarités des analyses DRX et SAX au rayonnement synchrotron pour caractériser les phases nanoprecipitées dans les matériaux ODS

semblent conduire à l'évolution la plus significative. D'autre part, les analyses MET de ces échantillons ne mettent pas en évidence d'évolution des distributions en taille des précipités les plus fins, principalement composés d'Y [11]. L'évolution de la taille de cluster observée serait ainsi à relier à l'accumulation d'une certaine quantité de désordre au sein des particules d'oxyde précipitées.

Concernant le Ti, Liu [60] décompose la distribution radiale partielle par deux contributions distinctes :

- Une contribution due à la fraction de Ti dissoute dans la matrice ferritique ;
- Une contribution due aux oxydes précipités.

Le meilleur ajustement du signal acquis pour le MA957 est ainsi obtenu pour un rapport de 2,6 entre le Ti dissout dans la matrice ferritique et la contribution des oxydes. Cet ajustement est réalisé en prenant en compte :

- Deux contributions Ti-Fe à environ 2,5 Å et 2,9 Å ;
- Deux contributions Ti-O à environ 1,6 Å, 2,6 Å pour l'oxyde TiO « sel gemme » majoritaire ;
- Une troisième contribution à environ 2,0 Å qui est finalement ajustée avec un écart quadratique moyen important. Cet écart quadratique est à mettre en relation avec l'existence probable de différentes distances Ti-O proches les unes des autres dues à la déformation de la maille.

Ce ratio de 2,6 est en accord avec les analyses chimiques réalisées en SAT qui mettent en évidence une fraction atomique moyenne de $0,68 \pm 0,08$ % de Ti dans la matrice pour environ 0,33 % dans les oxydes [209]. La contribution importante du Ti dans la matrice ferritique permet d'expliquer l'ordre local conservé à relativement grande distance (i.e. 4,5 Å). Cette interprétation semble en accord avec les distributions radiales partielles des matériaux irradiés dans les réacteurs expérimentaux PHÉNIX et BOR-60 où la contribution Ti-O d'environ 1,6 Å est mise en évidence, contrairement à l'échantillon irradié dans le réacteur OSIRIS. La perte de cette contribution peut notamment être liée à la déformation de la maille TiO aboutissant à l'extinction de cette contribution.

Les analyses qualitatives des données DRX et SAX acquises au seuil $K\alpha$ du Ti montrent un bon accord avec notamment la mise en évidence de l'effet du spectre d'irradiation neutronique sur l'évolution des phases précipitées (réacteurs OSIRIS et BOR-60). D'autre part, dans des conditions d'irradiation identiques dans le réacteur PHÉNIX, la plus forte température d'irradiation semble retarder l'évolution des phases précipitées aux plus fortes fluences (réacteur PHÉNIX).

Si les techniques SAX apportent une sélectivité chimique dans l'analyse des phases en présence, celles-ci ne sont pas directement discriminantes lorsque l'élément sonde entre dans la composition chimique de différentes structures cristallographiques. Pour cela, il est nécessaire de réaliser des analyses en condition de diffraction anormale.

III.B.4. Analyse DRX en condition anormale au rayonnement synchrotron de la nuance DY non irradiée

Une première expérience de DRXA a été réalisée sur la ligne de lumière DiffAbs du synchrotron SOLEIL (responsable Dominique Thiaudière) afin de valider la démarche et les apports de cette technique sur les ODS. Cette expérience a été menée sur l'échantillon de référence non irradié de la nuance DY. L'échantillon est positionné au centre d'un goniomètre Kappa 6 cercles et les mesures sont réalisées en réflexion avec une double détection : une première diode SDD positionné sur le bras 2 θ du goniomètre assure, par une mesure SFX, le suivi de l'intensité des raies de diffraction en fonction de l'énergie du faisceau incident ; une seconde diode SDD permet de réaliser une mesure classique d'un spectre SAX par SFX. La figure 3.34 présente les diagrammes de DRX ainsi enregistrés pour des énergies avant seuil du Ti et de l'Y.

Bien que le volume de matière sondé avant seuil d'absorption soit le plus important (il diminue très fortement après le seuil d'absorption de l'atome sonde), on note que seule la phase χ est mise en évidence avec la matrice acier. Les phases précipités Y-Ti-O ne sont pas distinguables. En effet, la mesure des variations d'intensité d'une raie de diffraction en conditions anormales diminue très fortement le comptage sur cette raie, d'environ un facteur 10000.

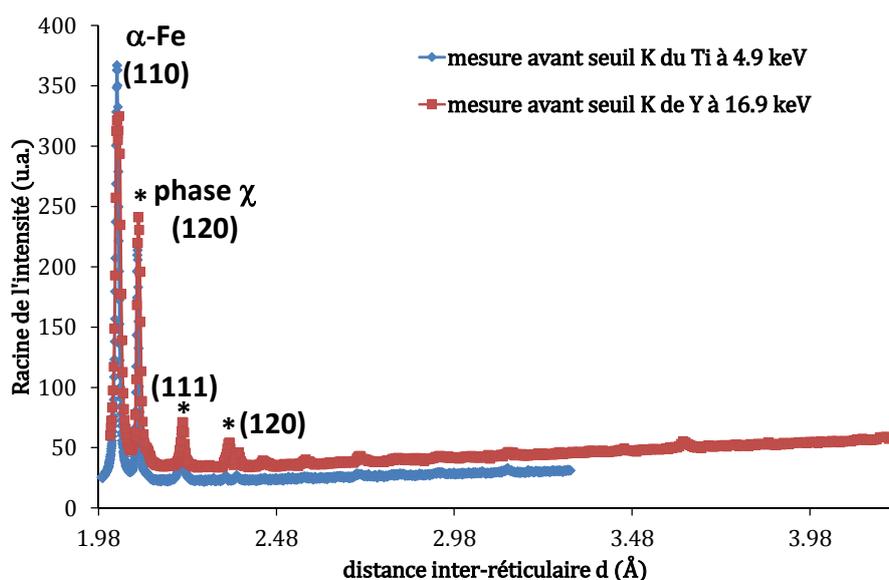


Figure 3.34 : Diagrammes de DRX obtenus pour des énergies avant seuil du Ti et de l'Y en réflexion.

Chapitre III – Apports et complémentarités des analyses DRX et SAX au rayonnement synchrotron pour caractériser les phases nanoprecipitées dans les matériaux ODS

Pour réaliser des mesures en condition de diffraction anormale, il est ainsi nécessaire d'identifier une raie de diffraction suffisamment intense (fraction massique d'au moins 10 %) pour assurer de manière convenable le déplacement de la raie de diffraction en fonction du balayage en énergie du faisceau de rayons X incident. On comprend bien que les phases précipitées de quelques pourcents ne soient pas observables. Des mesures DANES (Diffraction Anomalous Near Edge Spectroscopy) aux seuils $K\alpha$ du Ti et de l'Y ont ainsi malgré tout pu être menées et comparées aux spectres XANES équivalents pour la phase χ et la matrice (figure 3.35).

De manière qualitative et simple, sans correction des relations entre les parties réelles et imaginaires de la fonction de diffusion anormale, les sauts de seuils XANES et DANES vont présenter des structures en fonction de l'énergie très similaires, le signal DANES apparaissant comme le négatif du signal XANES avec un fond en forme « d'aile de mouette » et dont le minimum correspond à la position du seuil d'absorption. Ces analyses comparatives mettent ainsi en évidence que la phase χ , dont la fraction volumique précipitées est d'environ 12 %, comme nous l'avons précisé dans le paragraphe III.B.3.a., contient bien du Ti (Figure 3.37.a) mais pas, ou très peu, d'Y (Figure 3.37.b). En effet, la figure 3.37.a montre une mesure DRXA du seuil $K\alpha$ du Ti avec une structure marquée et similaire à celle observée pour la mesure XANES. La comparaison des mesures DANES et XANES de la figure 3.37.b, correspondant au seuil $K\alpha$ de l'Y, montre par contre de fortes différences entre les deux spectres. La mesure DANES montre une évolution du signal très similaire à celle du bruit de fond acquis en fonction de l'énergie croissante du balayage, qui est très différente de la mesure XANES. Ces mesures semblent ainsi confirmer la composition chimique estimée de la phase χ : $Fe_{36}Cr_{12}Mo_3Ti_7$ avec présence de Ti.

D'autre part, ces mesures confirment que la matrice contient également une fraction de Ti dissoute en accord avec les analyses de Liu [60] et He [61]. La comparaison des signaux DANES acquis au seuil $K\alpha$ du Ti pour la phase χ et la matrice α -Fe (Figure 3.37.c.) montre des structures équivalentes, moins intenses pour la matrice α -Fe. L'Y est quant à lui entièrement précipité dans les différentes phases secondaires et totalement absent de la matrice.

En revanche, comme on l'a montré précédemment, il est impossible d'analyser par cette technique les phases oxydes précipités en très faible fraction volumique dans nos matériaux.

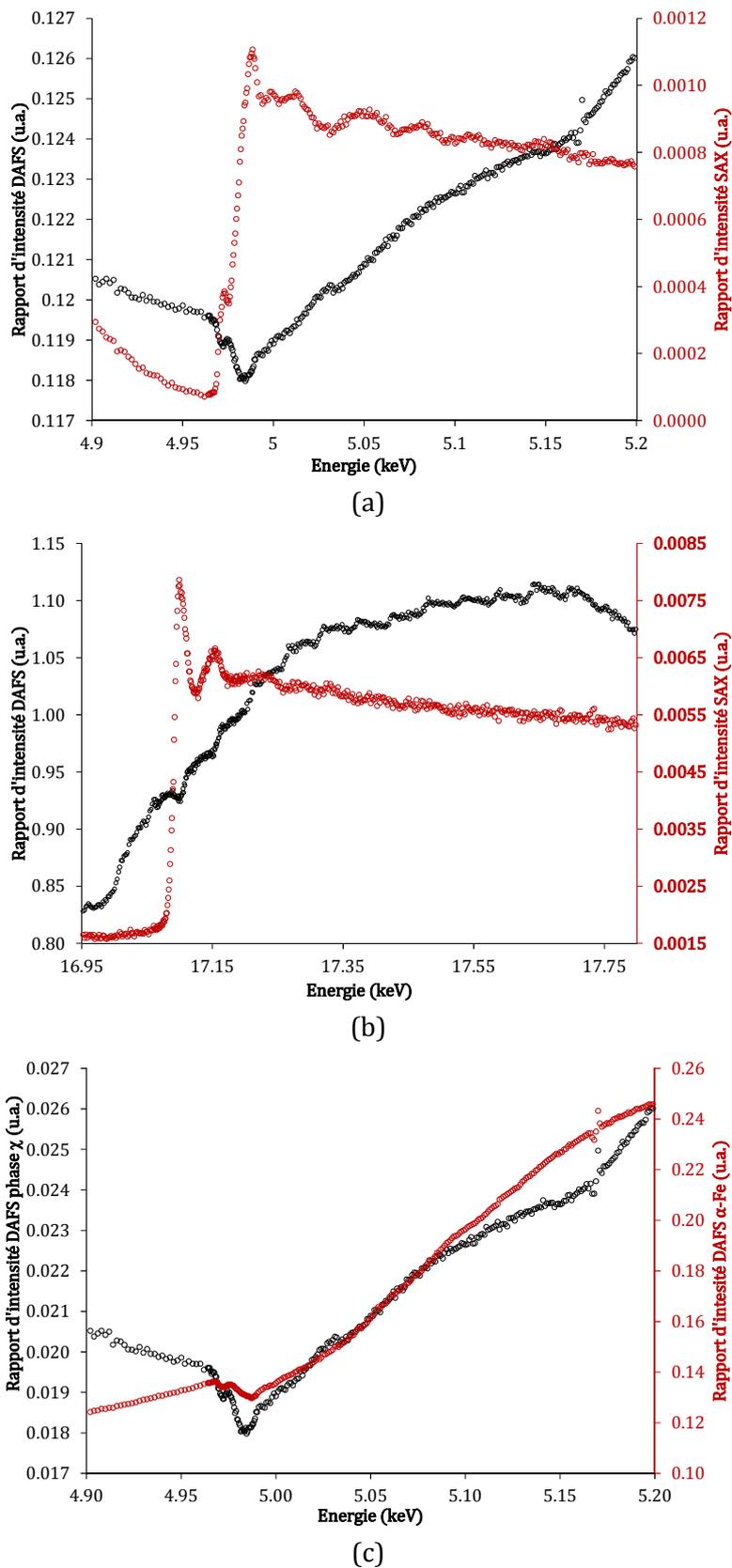


Figure 3.35 : signal DANES (noir) comparé au signal XANES (rouge) équivalent obtenus pour la phase χ : (a) au seuil K α du Ti ; (b) au seuil K α de l'Y ; (c) comparaison du signal DANES obtenu au seuil K α du Ti pour la phase χ et la matrice.

Conclusions du chapitre III

A partir des paramètres de correction de la géométrie d'expérience utilisée sur la ligne MARS, nous avons simulé l'évolution du diagramme de diffraction théorique de la sur-structure pyrochlore en fonction de la taille de domaines cohérents de diffraction afin d'identifier les causes de la non détection des oxydes précipités les plus fins. Nous avons ainsi mis en évidence qu'en dessous d'une taille de 25 nm, les raies de diffraction s'élargissent très fortement et seules les raies communes avec la structure fluorine lacunaire restent observables ; Dès 10 nm, seule la raie principale (222) est observable expérimentalement ; Et pour une taille de 5 nm, la raie de diffraction est quasiment dans le fond du diagramme de diffraction.

Toutefois, ces analyses de DRX en transmission réalisées sur différentes nuances d'acier ODS (non irradiés à variabilité chimique : étude préliminaire avant d'aborder les ODS irradiés en réacteur) permettent de préciser les natures cristallographiques (groupe d'espace, paramètres de maille) ainsi que les microstructures (taille des domaines cohérents de diffraction) des phases précipitées uniquement de taille intermédiaire (entre 50 et 300 nm) aujourd'hui rarement caractérisées. En effet, la DNPA et la MET se concentrent sur l'analyse des distributions en taille les plus fines comprises entre 1 et 20 nm. Ces analyses DRX sont ainsi en bon accord avec les observations réalisées sur ces mêmes nuances en MEB-TKD, et par analyses chimiques à la microsonde de Castaing. Ainsi, malgré des faibles fractions volumiques, ces analyses DRX complètes remarquablement bien la caractérisation microstructurale des aciers ODS en permettant une analyse statistique de ses précipités de tailles intermédiaires.

Concernant l'analyse des quatre nuances d'acier ODS à variabilité chimique, des précipités Ti_2O_3 , $\alpha-Al_2O_3$, Cr_7C_3 sont mis en évidence dans la nuance de référence. L'enrichissement de 1 % en Ti favorise une précipitation importante de TiO, alors qu'un enrichissement de 1 % en Y conduit à la précipitation d' Y_2O_3 bixbyite et Y-Ti-O fluorine lacunaire mais ici indexée avec un paramètre de maille très inférieur à la référence. L'augmentation de la pO_2 dans le matériau est plus complexe avec notamment une interprétation possible par la précipitation d'oxydes Fe_2O_3 de structures rhomboédrique et cubique centrée [85].

La prise en compte des orientations des grains dans les affinements Rietveld permettent une analyse quantitative des phases satisfaisante. Cependant, la correction de la texture cristallographique des phases précipitées est parfois plus difficile à réaliser, principalement en raison du manque de statistique de mesure dans la description des anneaux de diffraction. Les affinements Rietveld modifiés sans contrainte d'intensité permettent tout de même de réaliser un ajustement microstructural de ces phases précipitées en faible fraction volumique (paramètre de maille du groupe d'espace et tailles des domaines cohérents de diffraction/microdistorsions) et de bonne qualité, mais sans pouvoir faire d'analyse quantitative.

Concernant les nuances d'acier ODS industriels irradiés aux neutrons, les mêmes difficultés de détection des distributions d'oxydes précipités de taille nanométrique sont rencontrées. Cette limitation est d'autant plus forte que les analyses sont réalisées sur des échantillons préparés sous forme de LMI particulièrement fines et dont l'épaisseur sondée est variable d'un échantillon à un autre.

Pour la nuance DY, trois familles de précipités sont indexées en accord avec les analyses chimiques réalisées en MET : Ti_2O_3 , $YTiO_3$ et Y_2TiO_5 , ainsi que la phase intermétallique χ . Avec la fluence d'irradiation croissante, les paramètres de maille et caractéristiques microstructurales des précipités ne montrent pas d'évolution significative, bien que les observations MET montrent des évolutions au niveau des interfaces précipité/matrice. La précipitation d'une nouvelle distribution intragranulaire de phase χ se produirait avec une même structure cristalline, seuls les domaines cohérents de diffraction diminuant. Dès la plus faible fluence d'irradiation, la précipitation d'une phase $YTiFe_{11}$ est observée, dont les domaines cohérents de diffraction augmentent avec la fluence d'irradiation et la température. La SAX, quant à elle, ne met pas en évidence d'évolution significative de la coordinence du Ti, avant et après irradiation, qui reste d'environ 5.

Pour la nuance MA957, les oxydes Ti_2O_3 et $\alpha-Al_2O_3$ sont mis en évidence avec TiO qui est l'oxyde précipité dans la fraction massique la plus importante ($\sim 0,6 \pm 0,1$ %). A l'issue des irradiations dans différents réacteurs expérimentaux, la phase TiO présente une évolution microstructurale significative pour une fluence d'irradiation de 5 dpa à 596 K dans le réacteur expérimental OSIRIS. L'analyse SAX, notamment du pré-seuil XANES du Ti, est cohérente avec les données de DRX. La coordinence du Ti évolue peu dans le domaine de prédominance de la coordinence 5 dans les conditions d'irradiation de PHÉNIX, s'en écarte un peu plus dans les conditions du réacteur BOR-60, pour tendre vers des valeurs similaires à celles de la nuance DY dans les conditions d'OSIRIS. Cette évolution de la position du pré-seuil du Ti serait ainsi la signature caractéristique de l'accumulation de défauts d'irradiation et/ou la précipitation dans le matériau d'une nouvelle phase composée de Ti, conduisant à une légère évolution de la coordinence moyenne du Ti. La différence principale entre ces trois réacteurs expérimentaux porte sur la différence de spectre d'irradiation neutronique : de type REP pour OSIRIS avec un rapport de flux de neutrons thermiques/neutrons rapides de 2 ; De type RNR-Na pour PHÉNIX et BOR-60 avec un rapport de flux de neutrons thermiques/neutrons rapides de 0,3. Ces différences de rapport de flux peuvent être à l'origine de modifications des mécanismes d'endommagement des matériaux avec des évolutions significatives des pouvoirs d'arrêts électroniques et balistiques en fonction du spectre en énergie des neutrons.

Enfin, si les techniques SAX apportent une sélectivité chimique dans l'analyse des phases en présence, celles-ci ne sont pas directement discriminantes lorsque l'élément sonde entre dans la composition chimique de différentes structures cristallographiques. Pour cela, un premier test de diffraction en condition anormale sur DY non irradié a pu être réalisé sur la ligne DiffAbs du synchrotron SOLEIL. Il s'avère que cette technique très

Chapitre III – Apports et complémentarités des analyses DRX et SAX au rayonnement synchrotron pour caractériser les phases nanoprecipitées dans les matériaux ODS

séduisante n'est efficace que sur des phases précipitées en fraction volumique significatives, typiquement supérieure à 10 %.

IV. Apport de la simulation pour l'étude du comportement sous irradiation de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$

Le chapitre précédent a plus particulièrement mis en évidence les difficultés expérimentales de la DRX et de la SAX appliquée à l'analyse du comportement sous irradiation des phases précipitées et plus spécifiquement des oxydes Y-Ti-O de taille nanométrique. L'étude du comportement sous irradiation des oxydes dont les distributions en taille sont les plus fines est de première importance puisque ce sont elles qui confèrent aux matériaux ODS leurs excellentes propriétés mécaniques. Au-delà de l'effet de la taille des précipités sur l'intensité du signal diffracté, la faible fraction volumique de ces phases précipitées de taille nanométrique emprisonnées dans une matrice base fer limite fortement la détection des phases par DRX. La sélectivité chimique de la SAX est, quant à elle, en partie gommée par les natures diverses des phases précipitées qui sont de compositions chimiques proches : de type Y-O, Ti-O, Y-Ti-O. Ainsi, pour accéder à l'influence du dommage d'irradiation de plus ou moins grande étendue spatiale (de quelques Angströms jusqu'à la centaine d'Angströms), les simulations à l'échelle atomique et plus particulièrement en Dynamique Moléculaire (DM) sont des outils très précieux permettant non seulement d'enrichir les données expérimentales mais aussi de tester les mécanismes susceptibles d'intervenir sous irradiation.

Ces études ont été réalisées dans le cadre de différentes collaborations : les simulation de dynamique moléculaire et les calculs des diagrammes DRX et spectres expérimentaux XANES ont été menés par Aurélien SOULIE dans le cadre de son stage de fin d'étude d'ingénieur de l'Ecole Centrale Paris, co-encadré avec Jean-Paul CROCOMBETTE du SRMP et Alain CHARTIER du SCCME ; Les synthèses de phases de références polycristallines, et leurs irradiations aux ions lourds ont été réalisées dans le cadre de la thèse de Neila SELLAMI [210] (ICMMO, Université Paris Sud Orsay) sous la direction de Gaël SATTONNAY (CSNSM, Université Paris Sud Orsay) ; Les irradiations aux ions lourds ont été réalisées sur la ligne IRRSUD du GANIL (Caen, France) par Isabelle MONNET (DSM/IRAMIS/CIRIL), qui a également réalisé les observations MET ; les analyses SAX ont été réalisées avec Sebastiano CAMELLI alors en contrat de post-doctorat sur la ligne MARS.

Pour apporter des données plus facilement accessibles (forte fraction volumique de précipités de sur-structure pyrochlore), des échantillons massifs polycristallins de sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$, ont été synthétisés puis irradiés aux ions lourds de haute énergie. Des observations MET, et des analyses DRX et SAX en incidence faible aux seuils $K\alpha$ de Ti et de Y ont été réalisées pour ne sonder que la zone irradiée. Une étude par simulation en dynamique moléculaire de l'accumulation de défauts ponctuels par l'insertion de paires de Frenkel a été menée parallèlement. La force des calculs à l'échelle atomique, à savoir la connaissance exacte des positions de tous les atomes, permet de calculer les diagrammes DRX et les spectres XANES et EXAFS théoriques en fonction de la fluence d'irradiation croissante. Ces spectres théoriques sont comparés à différentes observations expérimentales que nous détaillerons et permettent d'affiner les modèles de structure des oxydes irradiées à l'échelle atomique.

Chapitre IV – Apport de la simulation pour l'étude du comportement sous irradiation de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$

Après un bref rappel des principes de la simulation en DM, nous présenterons la validation des potentiels empiriques utilisés pour simuler le comportement de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$, ainsi que la méthodologie utilisée pour analyser les données issues des simulations. Ces simulations sont comparées avec des données expérimentales venant de la littérature [211], et d'irradiation aux ions de haute énergie menés dans la cadre de la thèse de N. SELLAMI [210].

IV.A. Principe de la simulation en dynamique moléculaire (DM)

La DM est basée sur la résolution des équations de la mécanique newtonienne discrétisées dans le temps. Les propriétés d'un ensemble d'atomes sont déterminées en étudiant la trajectoire de chacun des atomes i au cours du temps (4.1) :

$$\bar{f}_i = m_i \bar{a}_i \quad (4.1)$$

Avec : \bar{f}_i , la somme des forces s'exerçant sur l'atome i ; m_i , sa masse ; \bar{a}_i , son accélération. Les forces d'interactions peuvent être obtenues à partir des premiers principes de la mécanique quantique mais, le plus souvent, et pour des raisons de taille de système à simuler, elles dérivent d'un potentiel fixé empiriquement. L'intégration des équations de mouvement se fait en choisissant un pas de temps δt fini et en approximant les équations différentielles par des équations aux différences finies. On prédit alors les nouvelles positions, vitesses et forces de tous les atomes à l'instant $t + \delta t$, et on remonte ainsi au comportement du matériau au travers du mouvement et du réarrangement des atomes/défauts. Les échelles spatiale et temporelle accessibles sont de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, et de quelques nanosecondes. Les informations obtenues sont soit utilisables telles quelles (i.e. arrangement des défauts créés par irradiation), soit utilisables comme données d'entrée par exemple pour simuler des données expérimentales (i.e. diagramme DRX, spectres XANES en SAX).

IV.A.1. Ensemble thermodynamique avec les contraintes imposées par le milieu extérieur

Par définition, la simulation par DM est réalisée dans l'ensemble microcanonique NVE où le Nombre d'atomes (N), le Volume étudié (V) et l'Energie du système (E) sont fixes. Pour d'autres ensembles apportant des contraintes thermodynamiques, les équations de Newton doivent être modifiées. Dans cette étude, les simulations sont réalisées dans un ensemble isotherme-isobare NPT (N, nombre d'atomes ; P, pression ; T, température). Dans ce cas, le thermostat de Nosé-Hoover [212] est utilisé. Il s'agit d'introduire un terme de frottement ζ dans l'équation de mouvement, dont l'évolution temporelle est liée à la différence entre l'énergie cinétique (E_c) estimée et une énergie cinétique de consigne régulée par un facteur de réponse propre Q_T du thermostat (4.3) :

$$m_i \bar{a}_i = \bar{f}_i \quad m_i \zeta \cdot \bar{v}_i$$

$$\frac{d\zeta}{dT} = \frac{(E_c - E_c^{consigne})}{Q_T} \quad (4.3)$$

A ce modèle est ajouté un ajustement du volume de la boîte de simulation qui devient également une seconde variable dynamique de la simulation, fonction de la pression P et d'un facteur de réponse propre Q_P du barostat (4.4) :

$$\frac{dV}{dP} = \frac{(P - P^{consigne})}{Q_P} \quad (4.4)$$

Si l'on souhaite réaliser une simulation sur un matériau avec un état de contraintes donné, la méthode de Parrinello-Rahman [213] est généralement utilisée. Il s'agit cette fois-ci d'introduire les neuf degrés de liberté qui correspondent aux trois vecteurs définissant la boîte de simulation. Chaque degré de liberté est alors une variable dynamique qui évolue en fonction de l'état de contraintes souhaité.

IV.A.2. Conditions initiales et conditions aux limites

Les conditions initiales sont les positions et les vitesses des atomes correspondantes à la température à laquelle la simulation est réalisée. Les propriétés simulées ne devant pas dépendre des conditions initiales, il s'agit de prendre le système dans un état proche de celui que l'on souhaite simuler en partant d'un état relaxé, bien équilibré. Ici, une mise à l'équilibre de la structure à la température de la simulation est réalisée pendant 25 ps (pas de calcul de 0,1 fs) en appliquant un thermostat de Berendsen [214].

La boîte contient 4 x 4 x 4 mailles conventionnelles de $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore (88 atomes par maille), ce qui représente une boîte d'environ 40 x 40 x 40 Å³ contenant 5632 atomes (1024 atomes d'yttrium, 1024 atomes de titane et 3584 atomes d'oxygène). Les dimensions de la boîte définissent un volume orthorhombique dont les trois dimensions sont libres et les trois angles fixés à 90°. Les conditions périodiques aux bords de la boîte sont appliquées pour s'approcher des conditions de simulation pseudo-infinies. Les conditions aux limites périodiques conservent la quantité de mouvement totale du système, et chaque fois qu'un atome quitte la boîte par une face, il est remis dans la boîte par la face opposée avec la même vitesse. Cette condition de périodicité est indispensable afin de maintenir constant le rapport du nombre d'atomes en surface/nombre d'atomes dans le volume. Ainsi, la force exercée sur chaque atome par ses voisins est calculée en utilisant les atomes présents dans la boîte ou, si nécessaire, les atomes appartenant aux images périodiques de la boîte. Cette condition aux limites périodiques présente néanmoins un inconvénient : tout défaut sera répété à l'infini avec la périodicité de la boîte.

IV.A.3. Les potentiels interatomiques

Chapitre IV – Apport de la simulation pour l'étude du comportement sous irradiation de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$

Il s'agit de l'élément clé des simulations puisqu'il s'agit de décrire les forces d'interactions entre les atomes, et donc de connaître la dépendance de l'énergie totale du système en fonction de la position des atomes. De la justesse du modèle d'interaction entre les atomes dépend la qualité du résultat, et de sa complexité le temps de calcul. Les potentiels d'interaction peuvent être établis grâce à des méthodes *ab initio* portant sur des calculs de structure électronique basé sur la mécanique quantique. Cependant, pour simuler des systèmes contenant un très grand nombre d'atomes, on utilise des solutions approchées de potentiels empiriques ou semi-empiriques ajustées sur des propriétés physiques du matériau étudié.

Le potentiel d'interaction interatomique est une fonction $V(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \bar{r}_3, \dots)$ des positions relatives des atomes entre eux représentant l'énergie potentielle du système. Cette dernière est invariante vis-à-vis des translations et des rotations de l'ensemble. Les forces sur les atomes sont obtenues par calcul du gradient de potentiel. La définition de ces potentiels se fait en deux étapes : i) on choisit la forme analytique de la fonction (dépendante du type de liaisons) à paramétrer ; ii) on ajuste la fonction suivant un certain nombre de propriétés physiques (constante d'élasticité, constante d'incompressibilité, énergie de formation de lacunes, relation température-volume,...) en fonction de l'application. Ces potentiels d'interactions sont faciles à mettre en œuvre et peu coûteux en ressource de calcul, mais nécessitent de travailler avec des densités atomiques uniformes dans la boîte. D'autre part, la formulation des potentiels de paires ne tient pas compte de l'intensité des liaisons entre deux atomes qui est dépendante de la coordinence (i.e. nombre d'atomes voisins), ni de son caractère angulaire dans le cas de matériaux iono-covalents. Ainsi, l'un des problèmes récurrents de ces potentiels est la question de leur transférabilité, c'est-à-dire leur aptitude à modéliser correctement deux matériaux comprenant les mêmes paires d'atomes, mais avec des conditions et/ou des structures cristallographiques éloignées de celles prises en compte lors de l'ajustement de la forme analytique.

Les forces appliquées à un atome sont donc calculées à partir des potentiels interatomiques qui dépendent des coordonnées des atomes. C'est la partie la plus coûteuse du calcul de DM. Ainsi, si l'on s'arrête aux interactions entre premiers voisins N , il est nécessaire d'évaluer $N(N-1)/2$ forces entre paires, le temps de calcul évoluant comme N^2 . Pour gagner du

temps dans la recherche des atomes voisins, une table de voisins est utilisée de sorte que le calcul des forces ne s'effectue que sur les voisins situés dans un certain rayon de coupure, r_c . La table des voisins peut être établie par un maillage de cellules parallélépipédiques de taille supérieure à r_c . Chaque atome appartient à une cellule et interagit uniquement avec les atomes de l'une des cellules voisines. Le nombre d'atomes voisins en interaction avec un atome donné est alors indépendant de la taille du système, et dépend uniquement de sa densité atomique et du rayon de coupure du potentiel.

Les potentiels interatomiques utilisés ici sont similaires à ceux utilisés par Chartier pour l'étude de la structure $La_2Zr_2O_7$ pyrochlore [107], [215]. Ils ont une forme analytique classique pour les matériaux iono-covalents avec une combinaison de deux potentiels de paires : i) un premier de Coulomb (4.5) ; ii) un second de Buckingham pour décrire les interactions ioniques à

Chapitre IV – Apport de la simulation pour l'étude du comportement sous irradiation de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$

courtes distances (4.6). Le second terme du potentiel de Buckingham décrit les interactions de Van Der Walls ajustées par le paramètre C :

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_i q_j}{r} \quad (4.5)$$

$$E = A e^{-r/\rho} - \frac{C}{r^6}, r < r_c \quad (4.6)$$

Avec : q_i et q_j , les charges formelles des atomes i et j ; ϵ_0 , la permittivité du vide ($\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$) ; A , l'amplitude d'interaction du potentiel de Buckingham ; ρ , le domaine de distance d'interaction du potentiel de Buckingham ; r_c , le rayon de coupure fixé à 12 Å.

Trois potentiels de paires sont définis pour Y-O, Ti-O et O-O. Les interactions cationiques, au-delà du phénomène de répulsion coulombienne, sont négligées. Les charges formelles des atomes sont : Y^{3+} , Ti^{4+} et O^{2-} . Les variables ajustées du potentiel de Buckingham sont présentées dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Valeurs des coefficients A , ρ et C ajustés pour les trois potentiels de paires de Buckingham pris en compte pour les calculs de DM.

Paires	A (eV)	ρ (Å)	C (eV.Å ⁶)
Y-O	1766,40	0,33849	19,43
Ti-O	2131,04	0.30380	0,00
O-O	9547,96	0,21920	32,00

L'ensemble des simulations a été réalisé avec le logiciel LAMMPS [216] en utilisant des méthodes de minimisation de gradient conjugué, ou encore la méthode Hessian Free Truncated Newton [217]. La validité des potentiels de paires empiriques, extrapolés sur la structure $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore, est vérifiée tout d'abord par le calcul de son module d'incompressibilité (B en GPa) à 0 K, puis de son coefficient d'expansion thermique à 300 K (en K^{-1}).

IV.A.3.a. Minimisation d'énergie de la maille à volume constant

Pour valider la transférabilité des potentiels de paires vers la structure $Y_2Ti_2O_7$, il s'agit en premier lieu de vérifier la minimisation en énergie obtenue pour la boîte de simulation à volume constant (i.e. paramètre de maille connu et fixe) en l'absence de pression extérieure, et à 0 K. De manière pratique, il s'agit d'exciter le système puis de le laisser se relaxer jusqu'à converger vers son minimum d'énergie en fonction du volume défini pour la maille. On est ainsi en mesure de déterminer le paramètre de maille et le module d'incompressibilité B de la structure à 0 K. Ce dernier paramètre est obtenu par ajustement de l'équation d'état de Birch-Murnaghan [218] (4.7) :

$$B = V \frac{\partial P}{\partial V} = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (4.7)$$

$$B = B_0 + P B'_0$$

Avec : E_0 , l'énergie ; V_0 , le volume du système relaxé à l'équilibre ; B'_0 , la dérivée du module d'incompressibilité ; P , la pression ; $B_0 \approx B$, le module d'incompressibilité. Cette fonction n'est pas une fonction symétrique, et elle représente bien le caractère inélastique (i.e. anharmonique) des interactions atomiques en fonction du module d'incompressibilité. Le tableau 4.2 présente le paramètre de maille à 0 K et le module d'incompressibilité comparés aux données bibliographiques (simulations *ab initio* et mesures).

Tableau 4.2 : Paramètre de maille et module d'incompressibilité obtenus par les simulations DM comparés aux valeurs de la littérature (* détermination à 0 K sauf pour les mesures expérimentales à 300 K).

	Paramètre de maille à 0 K (Å)	Module d'incompressibilité B à 0 K* (GPa)
Simulations DM	10,056	292,053 ($B'_0=3,83$)
Valeurs de référence	10,100* [103]	262* [221]
	10,163* [219]	
	9,974 [220]	229 [220]

Le paramètre de maille déterminé à 0 K est en accord avec les différentes données de la littérature. Le module d'incompressibilité est supérieur aux valeurs de la littérature. S'il est légèrement plus important que la mesure expérimentale [221], il est très supérieur à la valeur déterminée en *ab initio* [220]. En effet, une mise à l'échelle en fonction de la température doit être réalisée entre les valeurs déterminées à 0 K et à 300 K, mais il faut garder à l'esprit que l'erreur associée à ce calcul de DM pour ce paramètre peut être importante.

IV.A.3.b. Minimisation de l'énergie à température constante

Il s'agit cette fois-ci de laisser se relaxer le système à température constante et pression nulle. Un temps de relaxation de 50 ps avec un pas de calcul de 0,1 fs est utilisé. On obtient alors l'évolution du paramètre de la maille $Y_2Ti_2O_7$ en fonction de la température de simulation : 0 K, 30 K, 100 K, 300 K, 600 K, 1000 K. Le coefficient d'expansion thermique de la structure est obtenu par régression linéaire. Un coefficient de $4,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ est ainsi obtenu, inférieur d'un facteur 2 à la valeur donnée par Farmer [219] ($10,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Ceci va dans le sens de simulations DM comportant des potentiels d'interaction trop rigides pour nos matériaux.

Les différences observées dans les paramètres physiques déterminés avec ces simulations par DM sont certainement dues à la rigidité des potentiels empiriques utilisés. En effet, l'ensemble des charges fixes des atomes est pris en compte. Néanmoins, un potentiel empirique rigide n'est pas limitant dans le cadre de nos simulations d'accumulation de défauts ponctuels par DM puisqu'on va analyser la réponse collective dans le volume de la boîte de simulation. Ainsi, nous conserverons les valeurs paramétriques ayant conduit aux tableaux 4.1 et 4.2.

IV. B. Simulation de l'irradiation en dynamique moléculaire de l'accumulation de défauts ponctuels par l'insertion de paires de Frenkel

Cette méthode de simulation consiste à insérer une paire de Frenkel (couple lacune/interstitiel) par tirage aléatoire (méthode Monte-Carlo), le vecteur vitesse de ce dernier étant conservé. Ce tirage est répété avec une fréquence choisie. Ici, nous avons déplacé simultanément deux cations, un atome d'yttrium et un atome de titane, avec une d'insertion de 1 ps (avec un pas de calcul pour la DM de 1 fs) pour permettre au système de relaxer la variation d'énergie introduite par la création des couples de paires de Frenkel. Un rayon d'insertion minimum entre les couples de paires de 1,7 Å est également imposé pour éviter que deux atomes voisins ne soient trop proches l'un de l'autre. L'énergie moyenne introduite dans le système par deux paires de Frenkel est de 36 eV, s'accompagne d'une augmentation de la température de la boîte de simulation d'environ 150 K. On notera que l'énergie apportée au système simulé est très similaire à l'énergie seuil de déplacement couramment utilisée pour exprimer les dpa lors d'irradiation aux ions. Les paires de cations introduites sont ainsi juste sous le seuil d'énergie nécessaire pour former deux Premier Atomes Choqués (PAC). Les PAC sont, pour rappel, à l'origine de cascades de déplacements. La fluence d'irradiation est alors exprimée en nombre de déplacements par cation (i.e. nombre de déplacements réalisés / nombre de cations du système), et le débit de fluence des simulations réalisées est de 0,5 dpc.ns⁻¹ (i.e. = 5 x 10⁸ dpc.s⁻¹). Cette méthode de simulation est phénoménologiquement plus proche d'une irradiation dans le domaine balistique. La figure 4.1 présente l'évolution du système pour le sous réseau cationique de l'oxyde $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore à 300 K.

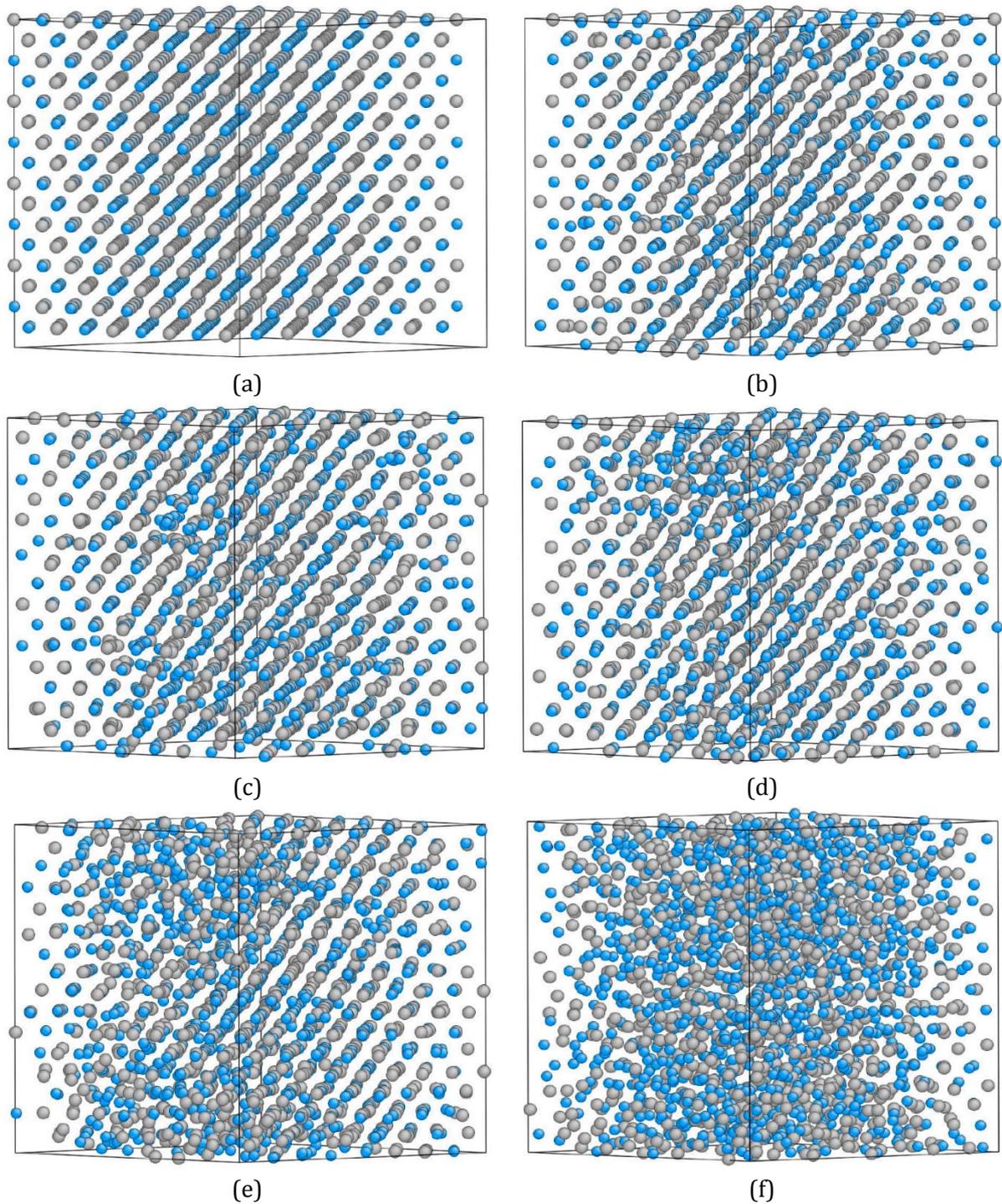


Figure 4.1 : Configuration du sous réseau cationique de la maille $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore orientée selon le plan (110) (les atomes d'yttrium sont représentés en bleu, les atomes de titane en gris), à 300 K pour les fluences : (a) initial (matériau vierge) ; (b) 0,12 dpc ; (c) 0,23 dpc ; (d) 0,59 dpc ; (e) 1,17 dpa ; (f) 2,33 dpa.

Chapitre IV – Apport de la simulation pour l'étude du comportement sous irradiation de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$

Des simulations sont réalisées pour les températures : 30 K, 50K, 70 K, 100 K, 200 K, 300 K, 400 K, 600 K, 800 K, 1000 K, 1300 K, 1500 K, 1700 K, 1800 K, 1900 K, 2500 K. Le temps total d'accumulation de paires de Frenkel est ajusté avec la température croissante pour chercher à atteindre l'amorphisation du système. Le tableau 4.3 précise le temps total des simulations en fonction des domaines de température pour la simulation de DM. Nous verrons que ces températures de simulation doivent être remises à l'échelle pour obtenir une correspondance avec des températures expérimentales.

Tableau 4.3 : temps total des accumulations de paires de Frenkel en fonction des domaines de température pour atteindre l'amorphisation du système.

Température (K)	de 30 à 400	de 600 à 1000	de 1300 à 1500	1700	de 1800 à 1900	2500
Temps total d'accumulation de paires de Frenkel (ns)	5	10	20	25	40	60

Avec la température de simulation croissante, l'amorphisation de la boîte est retardée notamment par les phénomènes de recombinaison activés thermiquement qui permettent la restauration de la structure cristalline. Pour une température supérieure à 2000 K, l'amorphisation de la boîte n'est jamais atteinte, et la sur-structure pyrochlore évolue vers la structure fluorine lacunaire (paragraphe IV.B.2.). Les temps longs de calcul permettent d'atteindre des fluences d'irradiation supérieure à 15 dpc.

IV.B.1. Méthodologie d'analyse des données obtenues par simulation en DM

L'évolution du système est caractérisée par l'analyse de l'évolution des sphères de coordination du sous réseau cationique, et des paires Y-O et Ti-O. Pour cela, une analyse des Fonctions de Distribution Radiale (FDR) partielles sont représentées et analysées. Ainsi, pour une paire d'atome Y-Ti, le nombre n de voisins Ti d'un atome de Y est (4.8) :

$$n(Ti[Y]) = \int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 \frac{\rho_{Ti}^{numerique}}{f_{Y-Ti}} FDR_{Y-Ti}(r) dr \quad (4.8)$$

$$\text{avec } \rho_{Ti}^{numerique} = \frac{n_{Ti}}{V}, \text{ et } f_{Y-Ti} = \frac{n_Y(n_{Ti} \delta_{Y,Ti}^{Kronecker})(2 \delta_{Y,Ti}^{Kronecker})}{n_{tot}(n_{tot} - 1)}$$

Avec : f_{Y-Ti} , la fraction du nombre de paires Y-Ti ; n_Y et n_{Ti} , le nombre d'atome de Y et de Ti dans le système ; n_{tot} , le nombre total d'atomes dans le système (i.e. 5632 atomes) ; $\rho_{Ti}^{numerique}$, la densité numérique d'atomes de Ti dans le système ; V , le volume du système ; $\delta^{Kronecker}$, la fonction delta de Kronecker (sans dimension). L'intégration de la FDR est réalisée pour chaque pic caractéristique du nième voisin, ici Ti autour d'un atome d'Y.

Dans la sur-structure pyrochlore de référence, un cation a 12 voisins en première sphère de coordination (6 atomes d'yttrium et 6 atomes de titane), et 6 voisins en seconde sphère de

Chapitre IV – Apport de la simulation pour l'étude du comportement sous irradiation de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$

coordination (de même nature mais différente de l'atome central). Un cation en position d'antisite a donc 6 voisins de même nature en seconde sphère de coordination. Ainsi, on déduit de manière assez directe le nombre de cations (Ti ou Y) en position d'antisite à partir de l'analyse du nombre d'atomes identiques dénombrés dans la seconde sphère de coordination. Lorsqu'une valeur de 6 est obtenue, la moitié des cations est en position d'antisite, avec une fraction d'antisite (4.9) :

$$f_{antisites} = \frac{n(Ti[Ti])}{12} = \frac{n(Y[Y])}{12} \quad (4.9)$$

L'intégration de la FDR est réalisée dans un domaine de distribution de distance radiale comprise entre 4,5 Å et 5,5 Å.

Les atomes de Ti en position interstitielle (site 32e) sont identifiés comme formant une paire Ti-Ti dite « dumbbell », de coordinence 5 (1 atome de Ti et 4 atomes d'oxygène), deux atomes de Ti partageant le même site cristallographique. Les lacunes de Ti sont évaluées comme étant identiques au nombre de paires de « dumbbell » dénombrées.

De même, l'analyse du sous réseau oxygène (taux d'occupation des sites O_{48f} , O_{8b} , et lacunaire O_{8a}) est obtenue à partir du calcul des coordinences moyennes des atomes de Y et de Ti. Connaissant la nature et le nombre de voisins de chaque site, on peut exprimer les taux d'occupation des sites oxygène (4.10) :

$$6O_{48f} + O_{8a} + O_{8b} = 7 \quad (4.10)$$

On aboutit alors au système d'équations de dénombrement des voisins Y et Ti de l'oxygène (4.11) :

$$\begin{cases} n(Y[O]) = \frac{6 \cdot 2O_{48f} + 4O_{8b}}{7} \\ n(Ti[O]) = \frac{6 \cdot 2O_{48f} + 4O_{8a}}{7} \end{cases} \quad (4.11)$$

Cependant, les relations (4.10) et (4.11) sont interdépendantes et ne permettent pas de résoudre le système d'équations. Si l'on considère que les taux d'occupation des sites O_{48f} et O_{8b} évoluent simultanément de manière identique, on aboutit au système d'équations (4.12) :

$$\begin{aligned} O_{48f} = O_{8b} &= \frac{7n(Y[O])}{16} \\ O_{8a} &= \frac{7}{4} \left(n(Ti[O]) - \frac{3}{4}n(Y[O]) \right) \end{aligned} \quad (4.12)$$

La FDR partielle pour les paires Y-O est intégrée dans un domaine de distribution de distance radiale compris entre 0 et 3,1 Å, et 2,5 Å pour les paires Ti-O. Ce site lacunaire O_{8a} est occupé par l'oxygène en position d'antisite.

IV.B.2. Détermination de la fluence limite d'amorphisation en fonction de la température

Chapitre IV – Apport de la simulation pour l'étude du comportement sous irradiation de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$

L'amorphisation de la phase en fonction de la fluence est définie à partir du critère d'Ordre en Champ Moyen (OCM) qui est obtenu à partir de la valeur absolue de la différence entre l'intégrale de la FDR et 1 dans le domaine de distribution de distances radiales compris entre 4,0 Å et 8,0 Å. Quand, l'OCM tend vers zéro, ici nous prendrons un critère d'OCM $\leq 5,0 \times 10^{-4}$, le système devient amorphe.

La fluence à laquelle l'amorphisation survient dépend de la température. La relation (4.13) permet d'ajuster l'évolution de cette fluence d'amorphisation en fonction de la température :

$$\ln\left(1 - \frac{D_0}{D}\right) = c \frac{E_{act}}{k_B T_C} \text{ avec } T_C = \frac{E_{act}}{k_B C} \quad (4.13)$$

Avec : D_0 , la fluence limite d'amorphisation à 0 K; E_{act} , l'énergie d'activation du phénomène de recristallisation du système; C , une constante liée à T_C ; T_C , la température au-dessus de laquelle l'amorphisation du système est impossible.

Cependant, la température critique d'amorphisation T_c est fonction du taux de dommage d'irradiation, qui est beaucoup plus important dans les simulations de dynamique moléculaire que dans une expérience d'irradiation aux ions. La température critique T_c doit donc être corrigée pour être en accord avec les observations expérimentales. Cette température corrigée T_c^r est déterminée selon [222], [223] :

$$T_c^r = T_c \frac{C}{C_{exp}} = T_c \frac{\ln(C_{matériau})}{\ln(C_{matériau} \exp)} \quad (4.14)$$

Avec : $C_{matériau}$, le logarithme du rapport entre la fréquence de saut thermique des atomes du système et la section efficace du dommage expérimental; exp , le taux de dommage expérimental, ici d'environ 10^{-3} dpa.s⁻¹ [103], [118]. D'autre part, $C_{matériau}$ est assumée comme constante en fonction de la température et du flux d'irradiation [222], [223].

A l'issue des différentes simulations réalisées en fonction de la température, la figure 4.2 présente l'ajustement de l'équation (4.13) finalement obtenue.

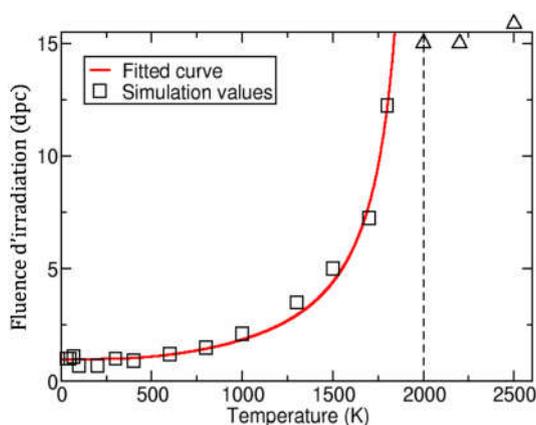


Figure 4.2 : Ajustement de l'équation (4.13) représentant l'évolution de la fluence d'irradiation nécessaire pour atteindre l'amorphisation de $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore en fonction de la température. La température critique d'amorphisation $T_c = 2000$ K déduite de l'ajustement

Chapitre IV – Apport de la simulation pour l'étude du comportement sous irradiation de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$

est symbolisée par la verticale pointillée. Pour une fluence de 15 dpc, l'amorphisation n'est pas atteinte pour les températures supérieures à 2000 K (triangle), et la structure se stabilise en fluorine lacunaire (c.f. figure 4.7 (a)).

La valeur de T_c obtenue est remise à l'échelle avec pour référence la valeur expérimentale obtenue par Lian [103] et Wang [118] suite à une irradiation aux ions. Le tableau 4.4 récapitule l'ensemble des paramètres nécessaires à la résolution de l'équation (4.14). La valeur de T_c^r alors obtenue est de 700 K, en bon accord avec la valeur de 780 K déterminée expérimentalement.

Tableau 4.4 : Paramètres nécessaires à la résolution de l'équation (4.14) et correction de la température d'amorphisation T_c^r déterminée par simulation.

Nature de l'étude	D_0	E_{act} (eV)	T_c (K)	T_c^r (K)
Simulation DM avec APF	1,05 dpc	0,1	2000	700
Expérimentale [103], [118]	0,42 dpa	0,4	780	/

Le taux de dommage d'irradiation aux ions, nécessaire pour corriger la température critique d'amorphisation T_c^r , est déterminé en utilisant le code de calcul TRIM (Transport of Ions in Matter) [224]. Il permet de simuler les interactions entre une particule énergétique incidente et une cible solide constituée d'atomes au repos. Ce calcul utilise une approche statistique de type Monte-Carlo utilisant l'approximation de Kinchin-Pease (logiciel SRIM 2012 [224]). Nous avons pu estimer, dans les conditions d'irradiation aux ions utilisés (Kr de 1 MeV), les pouvoirs d'arrêts nucléaires ($S_n = 0,77 \text{ keV.nm}^{-1}$) et électroniques ($S_e = 0,96 \text{ keV.nm}^{-1}$), ainsi que la profondeur d'implantation ($R_p = 450 \text{ nm}$), pour une énergie seuil de déplacement de E_d de 40 eV (figure 4.3).

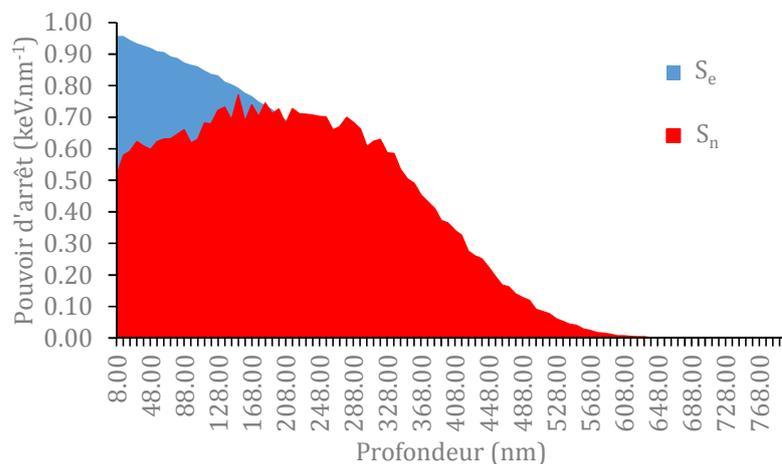


Figure 4.3 : Pertes d'énergies par choc élastique (rouge) et inélastique (bleu) calculées par le code SRIM pour une irradiation avec des ions Kr 1 MeV dans $Y_2Ti_2O_7$.

La simulation par DM de l'accumulation de défauts ponctuels par l'insertion de paires de Frenkel (ici, deux paires de Frenkel Y et Ti simultanées) reproduit avec un bon accord la température critique d'amorphisation T_c déterminée expérimentalement sous

irradiation aux ions Kr de 1 MeV. Cette validation expérience / simulation confirme les paramètres de simulation utilisés pour analyser finement l'évolution structurale de la maille $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore en fonction de la fluence d'irradiation et de la température.

IV.B.3. Analyse structurale des simulations de DM à température ambiante (i.e. 300 K)

La figure 4.4 présente les FDR obtenues à 300 K pour le système complet en fonction des fluences d'irradiation croissantes jusqu'à 2 dpc. Le domaine de distribution des distances radiales correspondant au calcul du critère d'OCM, compris entre 4,0 Å et 8,0 Å, est représenté. On constate qu'effectivement, les principales évolutions de FDR se situent dans le domaine de distances radiales de l'Ordre en Champ Moyen (OCM).

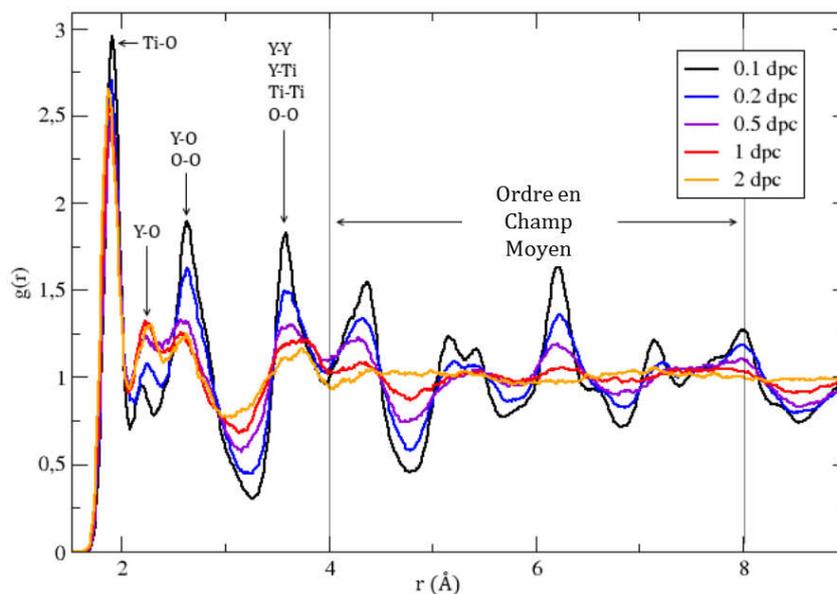


Figure 4.4 : FDR de la structure $Y_2Ti_2O_7$ obtenue pour une fluence d'irradiation croissante à 300 K.

Au-delà de 8 Å, aucune information pertinente pour le calcul du critère d'OCM n'est apportée par la FDR. En dessous de 4 Å, on note que la structure conserve un ordre local marqué pour les deux premières distances des polyèdres de coordination Ti-O et Y-O, jusqu'aux plus fortes fluences. A partir de 2,5 Å, l'amplitude de la FDR diminue de manière très rapide jusqu'à la fluence de 0,5 dpc, puis s'amortit de manière plus lente jusqu'à la dose d'amorphisation D_0 (i.e. $D_0 = 1,05$ dpc). Il s'agit plus particulièrement des raies de FDR caractéristiques du sous réseau anionique, et des voisins cation-cation, dont les dumbbells Ti-Ti distribués autour de 3,1 Å. La figure 4.5 présente les FDR partielles caractéristiques des voisins (a) cation-cation, (b) cation-oxygène.

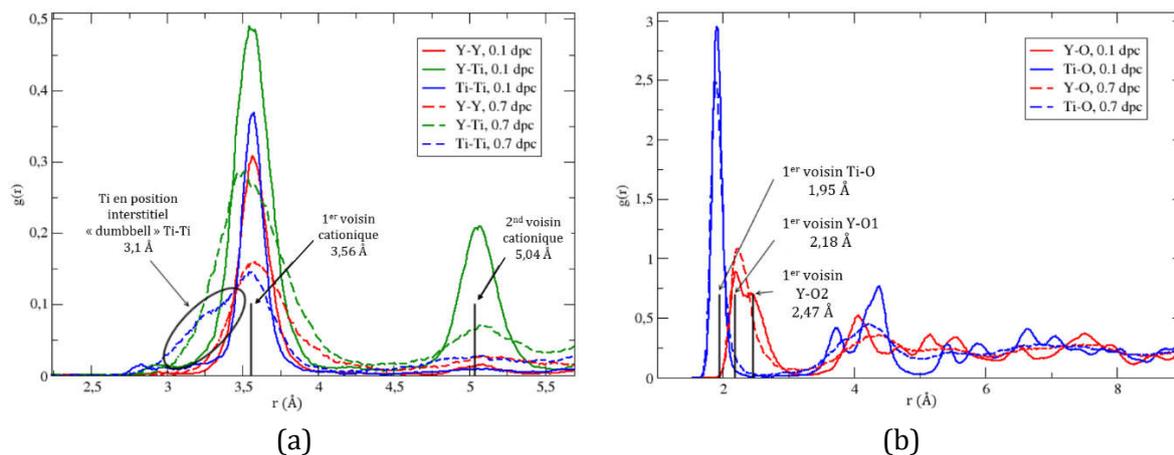


Figure 4.5 : FDR partielles caractéristiques des voisins (a) métal-métal, (b) métal-oxygène.

La figure 4.6 présente (a) l'évolution de la fraction d'antisites pour les sous réseaux cationique et anionique ; (b) l'évolution de la coordinnence moyenne des cations. La fraction d'antisites cationiques augmente beaucoup plus rapidement pour tendre vers 0,45 à la fluence d'amorphisation.

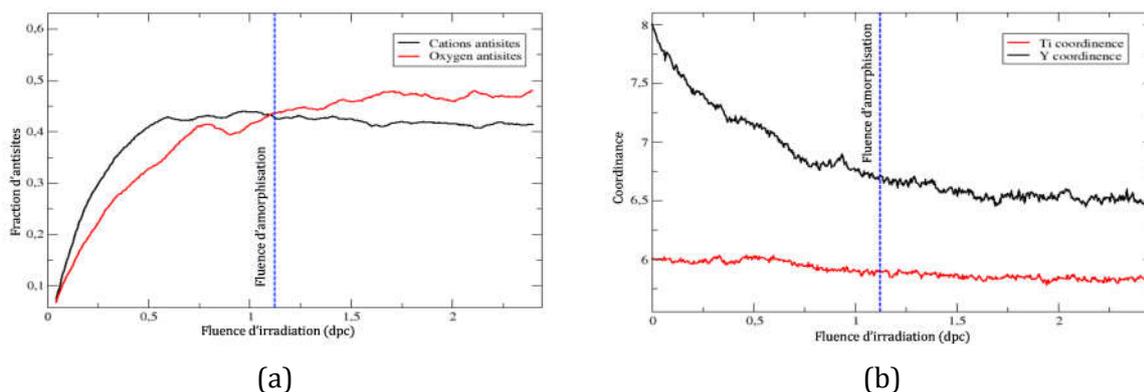


Figure 4.6 : Evolution de la fraction d'antisites pour les sous réseaux cationique (a) et anionique ; Evolution de la coordinnence moyenne des cations (b).

Les coordinnences moyennes des atomes d'yttrium et de titane diminuent : de manière importante en passant de 8,0 à 6,75 pour Y ; de manière plus limitée en passant de 6,0 à 5,85 pour Ti. Ces évolutions s'expliquent assez bien lorsque l'on représente la fraction d'atomes pour les deux cations en fonction de la coordinnence (Figure 4.7). On constate que la fraction d'atomes Y en coordinnence 8 chute de manière très importante pour tendre vers une coordinnence comprise entre 6 et 7. L'évolution de la coordinnence du Ti est moins marquée : à forte fluence, 80 % des atomes sont en coordinnence 6, 15 % en coordinnence 7, et 5 % en coordinnence 5. On notera que, pour les fluences comprises entre 0,25 dpc et 0,7 dpc, la coordinnence 7 est prédominante, de même pour Y. Au-delà de 0,7 dpc, c'est la coordinnence 5 qui prédomine pour Ti, et la coordinnence 6 pour Y. La représentation proposée pour le sous réseau anionique correspond à l'occupation du site cristallographique O_{8a} initialement lacunaire de la structure pyrochlore. On observe ainsi l'homogénéisation des taux d'occupation des trois sites oxygène de la sur-structure pyrochlore jusqu'à environ 0,35 (i.e. 0,375 pour les trois sites cristallographique de la fluorine

lacunaire), où un changement du profil d'évolution se produit pour finalement tendre vers 0,45 à la fluence d'amorphisation.

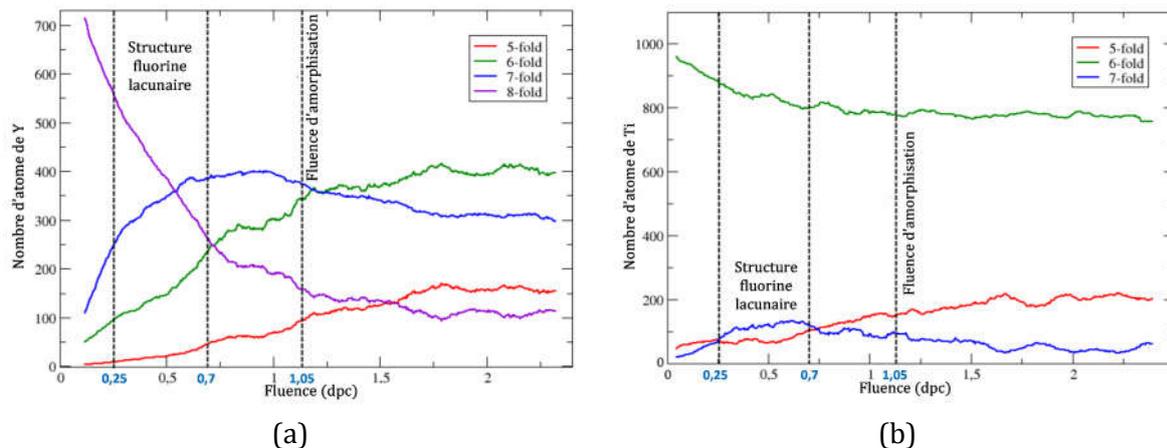


Figure 4.7 : Evolution du nombre d'atomes par type de coordination des atomes (a) Y, et (b) Ti en fonction de la fluence d'irradiation.

La FDR du système global évolue de manière très rapide jusqu'à une fluence d'irradiation de 0,7 dpc. Au-delà, l'évolution de la FDR en dessous de 4,0 Å est moins marquée alors que le critère d'OCM tend vers l'amorphisation. L'analyse des FDR partielles cation-cation et cation-oxygène met en évidence que les paires cation-oxygène évoluent de manière importante au-delà d'environ 2,2 Å, distance correspondante aux premiers voisins oxygène de l'Y et du Ti. Les pics caractéristiques de la FDR situés au-delà s'élargissent très sensiblement dès 0,7 dpc, synonyme de perte d'ordre cristallographique pour ces FDR partielles. Le sous réseau cationique semble plus stable avec uniquement une perte significative de l'ordre cristallographique au-delà de 4,0 Å, distance correspondante au critère de calcul de l'OCM. La première raie centrée sur 3,56 Å s'élargit avec la fluence d'irradiation croissante. Cette stabilité relative du sous réseau cationique, à la limite du domaine de distance du critère d'OCM, peut s'expliquer par la fraction d'antisites qui tend vers 0,45 à l'amorphisation. On notera plus particulièrement l'apparition d'un épaulement pour la FDR partielle Ti-Ti, correspondant à l'apparition des paires dites « dumbbell » en position interstitielle dans la structure avec une distance d'environ 3,1 Å [108]. D'autre part, l'évolution du taux d'occupation de la lacune d'oxygène met en évidence une homogénéisation de l'occupation des trois sites cristallographiques de l'oxygène, concomitante avec l'augmentation du nombre d'atomes de Ti en coordination 7 dans le domaine des fluences comprises entre 0,25 dpc et 0,7 dpc. De même pour Y, la coordination principale tend également vers 7. Ces différentes observations sont caractéristiques d'une évolution du système vers une structure fluorine lacunaire pour finalement aboutir à l'amorphisation du système. La fraction de phase fluorine lacunaire obtenue est estimée à partir du nombre d'atomes de Ti en coordination 7. Elle est d'environ 15 %.

La connaissance de l'ensemble des coordonnées atomiques des boîtes de simulation permet de calculer le diagramme DRX correspondant en appliquant la relation fondamentale de Debye. Les évolutions des rapports d'intensités des raies de diffraction sont ainsi confrontées aux données expérimentales de Li [211] obtenues après irradiation aux ions de basse énergie.

IV.C. Simulation des diagrammes de diffraction des rayons X à partir des données de dynamique moléculaire et comparaison avec une irradiation expérimentale Ne 400 keV [211].

Des diagrammes de DRX sont simulés à partir des configurations atomiques des systèmes obtenus à différents temps. C'est la relation fondamentale de Debye [225] qui est utilisée ici et qui est mise en œuvre grâce au logiciel Debyer [226]. Elle est exacte dans l'approximation du modèle atomique de Born et de la théorie de la diffusion cinématique. Elle permet de simuler des diagrammes de diffraction sans prendre en compte les règles de symétrie cristalline, mais en considérant les distributions de paires atomiques en fonction du vecteur de diffusion \bar{Q} mesuré. Un modèle de structure élaboré dans l'espace direct peut ainsi être immédiatement comparé à un diagramme de diffraction mesuré expérimentalement. L'intensité d'un diagramme de diffraction « poudre » est de la forme (4.15) :

$$I(\theta) = \sum_n f_n^2(\theta) + 2 \sum_{i,j} f_{i,j}(\theta) \frac{\sin\left(\frac{4\pi r_{i,j} \sin \theta}{\lambda}\right)}{\left(\frac{4\pi r_{i,j} \sin \theta}{\lambda}\right)}, \text{ avec } \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} = \bar{Q} \quad (4.15)$$

Avec : $f_n(\theta)$, le facteur de diffusion atomique du nième atome du système simulé ; λ , la longueur d'onde des rayons X incidents ; $r_{i,j}$, la distance entre les deux atomes i et j formant une paire ; \bar{Q} , le vecteur de diffusion fonction de l'angle θ , et de la longueur d'onde des rayons X incidents.

Cependant, le système simulé est de dimensions finies. Ainsi, le résultat de la formule de Debye est sommé jusqu'à un rayon de coupure (r_c) pour compenser la partie située à l'extérieur de la sphère de sommation par un *continuum*. Ce dernier est expérimentalement défini comme la moitié de la dimension de la boîte de simulation. L'équation (4.15) devient :

$$I(\bar{Q}) = f^2 \int_0^\infty n(r) \frac{\sin(\bar{Q} \bar{r}_{i,j})}{\bar{Q} \bar{r}_{i,j}} dr, \text{ avec } n(r) = \begin{cases} \sum_{i,j} \delta(r - r_{i,j}) \text{ pour } r \leq r_c \\ N4\pi r^2 \rho \text{ pour } r \geq r_c \end{cases} \quad (4.16)$$

Avec : N , le nombre d'atomes du système ; ρ , la densité électronique de la boîte ; $n(r)$, la densité numérique d'atomes du calcul.

Chapitre IV – Apport de la simulation pour l'étude du comportement sous irradiation de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$

Cependant, la taille finie au rayon de coupure r_c du système simulé entraîne un effet de troncature important sur le signal généré par transformée de Fourier. Cela se traduit par d'importantes oscillations du fond de période $2\pi/r_c$, et un élargissement important des raies de diffraction simulées. Pour compenser ces deux phénomènes, le système simulé en DM est répliqué dans les trois dimensions 5 x 5 x 5 fois pour aboutir à un volume totale de 20 x 20 x 20 mailles unitaire de sur-structure pyrochlore (soit un système environ 200 x 200 x 200 Å³, et 708000 atomes). Le rayon de coupure r_c est fixé à 100 Å. Une fonction $W(r)$ d'amortissement du signal est utilisée pour améliorer le rapport signal sur bruit de fond du diagramme de diffraction. Cette fonction $W(r)$ a la forme d'un sinus cardinal qui est multiplié à (4.16) :

$$W(r) = \frac{\sin\left(\pi \frac{r}{r_c}\right)}{\pi \frac{r}{r_c}} \quad (4.17)$$

Dans ces conditions, l'effet du volume fini du système sommé par l'équation de Debye est estimé comme étant très petit devant les évolutions microstructurales observées par DM (ie. évolution des rapports d'intensités et des largeurs des raies de diffraction). Les diagrammes de diffraction sont calculés avec la longueur d'onde du Cu K α ($\lambda = 1,5405$ Å) pour la DRX (Figure 4.7).

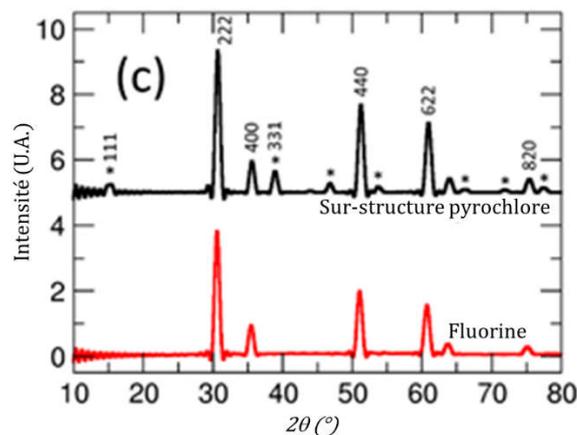


Figure 4.7 : Diagrammes de DRX calculés pour la sur-structure pyrochlore et la fluorine parfaite relaxée à 0 K.

Les astérisques marquent les raies caractéristiques de la sur-structure pyrochlore. L'évolution de la structure en fonction de la fluence d'irradiation croissante à température ambiante (i.e. 300 K) est analysée dans un domaine angulaire compris entre 15° et 80° 2θ . La figure 4.8 présente l'évolution des diagrammes de DRX en fonction de la fluence d'irradiation à 300 K.

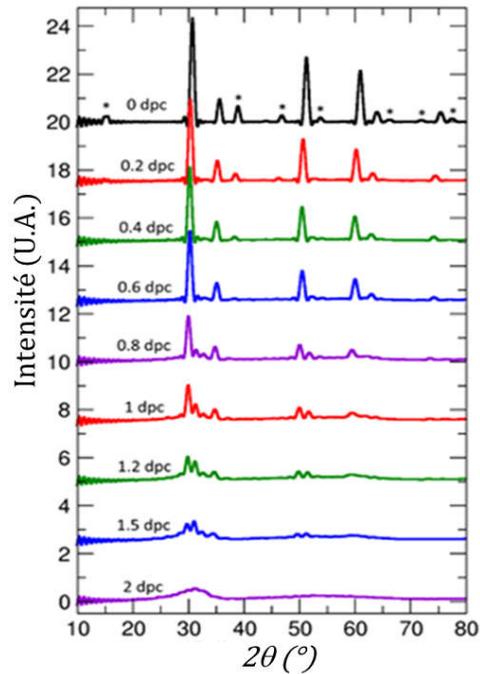


Figure 4.8 : Evolution des diagrammes de DRX en fonction de la fluence d'irradiation (dpc) obtenus à partir des calculs de DM à 300 K.

La figure 4.9 présente l'évolution structurale obtenue à partir des calculs de DM réalisés à 2500 K jusqu'à la fluence d'irradiation 14 dpc. Les raies de la sur-structure pyrochlore disparaissent à partir d'une fluence de 0,7 dpc, et seules les raies de la structure fluorine lacunaire subsistent jusqu'à la fluence la plus importante, sans évolution significative des largeurs des raies de diffraction.

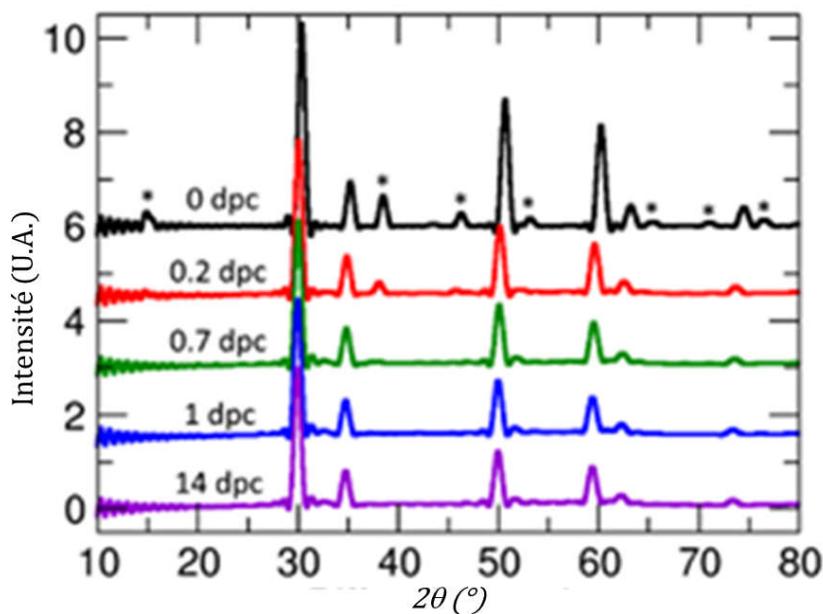


Figure 4.9 : Evolution structurale des diagrammes de DRX en fonction de la fluence d'irradiation (dpc) obtenus à partir des calculs de DM à 2500 K.

Chapitre IV – Apport de la simulation pour l'étude du comportement sous irradiation de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$

Ces diagrammes DRX sont comparés aux diagrammes acquis en incidence faible par Li [211] à l'issu d'irradiations aux ions Ne 400 keV. Dans ces conditions d'irradiation, les pouvoirs d'arrêts nucléaires ($S_n = 0,08 \text{ keV.nm}^{-1}$) et électroniques ($S_e = 0,8 \text{ keV.nm}^{-1}$), ainsi que la profondeur d'implantation des ions ($R_p = 450 \text{ nm}$) sont estimés avec le logiciel SRIM 2012 [224], pour une énergie seuil de déplacement de E_d de 40 eV (figure 4.10).

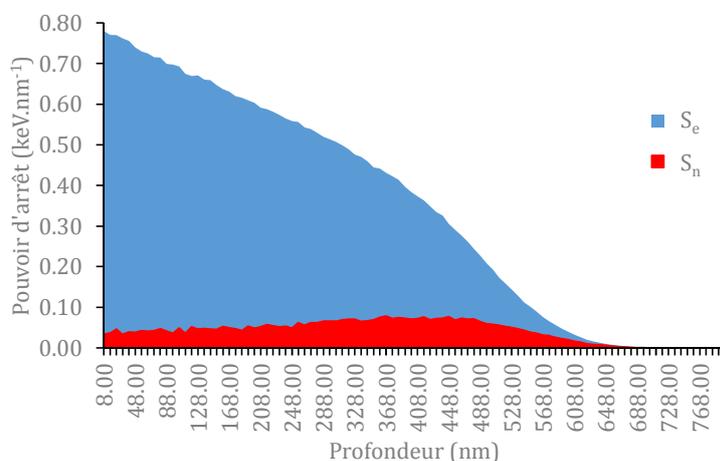


Figure 4.10 : Pertes d'énergies par chocs élastiques (rouge) et inélastiques (bleu) calculées par le code SRIM pour une irradiation avec des ions Ne 400 keV dans $Y_2Ti_2O_7$.

Ces diagrammes de diffraction sont extraits par numérisation des figures de l'article de Li [211] puis exploités en suivant la méthodologie proposée par Rios [227], [228]. Les rapports d'intensité normalisée par l'intensité mesurée dans le matériau vierge sont comparés pour les plans (400) caractéristiques de la structure fluorine lacunaire, et pour les plans (331) caractéristiques de la sur-structure pyrochlore (figure 4.11).

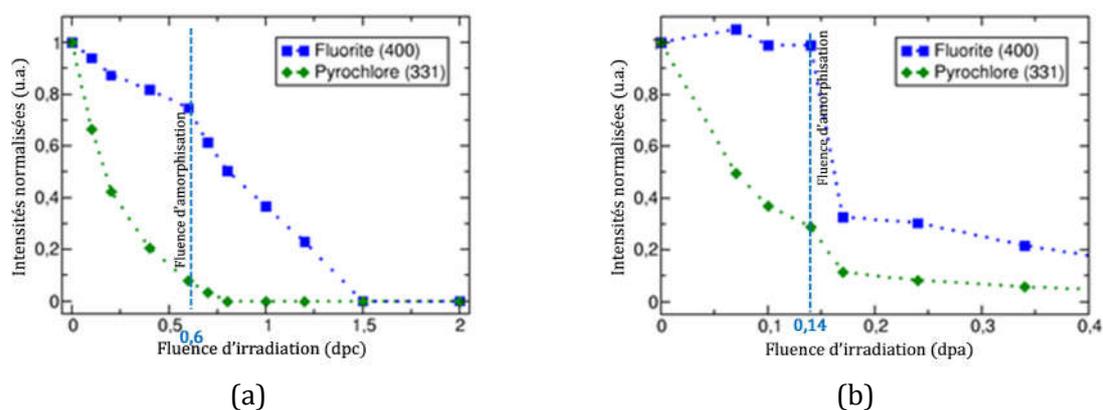


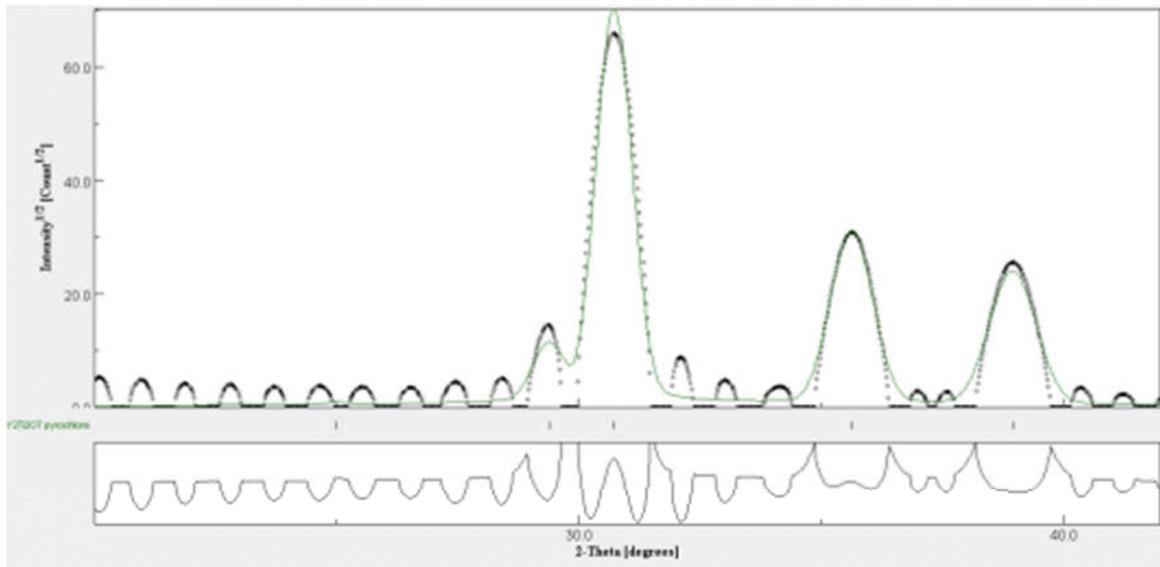
Figure 4.11 : Comparaison des évolutions relatives des plans (400) caractéristiques de la structure fluorine lacunaire, et des plans (331) caractéristiques de la sur-structure pyrochlore obtenus par (a) simulation DM et (b) expérimentalement par Li [211].

Pour ces deux analyses, l'intensité normalisée de la raie caractéristique de la sur-structure pyrochlore diminue de manière très importante dès les premières fluences d'irradiation, alors que la signature caractéristique de la phase amorphe augmente

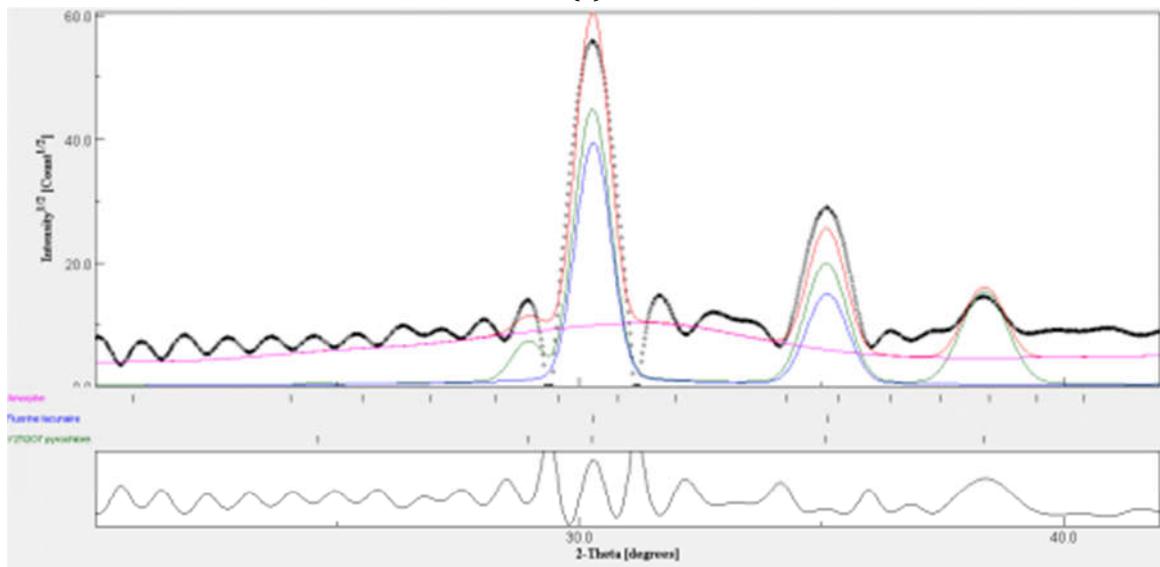
Chapitre IV – Apport de la simulation pour l'étude du comportement sous irradiation de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$

significativement. L'évaluation des raies caractéristiques de la fluorine lacunaire font apparaitre un taux de dommage seuil avant de décroître jusqu'à l'amorphisation atteinte pour les plus fortes fluences. La fluence seuil obtenue par simulation est située autour de 0,6 dpc, tandis qu'elle est de 0,14 dpa pour l'irradiation expérimentale aux ions Ne 400 keV.

Un ajustement Rietveld des diagrammes de DRX simulés est réalisé. La figure 4.12 (pages suivantes) présente les ajustements obtenus pour la matériau vierge, et les fluences de 0,4 ; 0,6 ; 0,7 dpc.

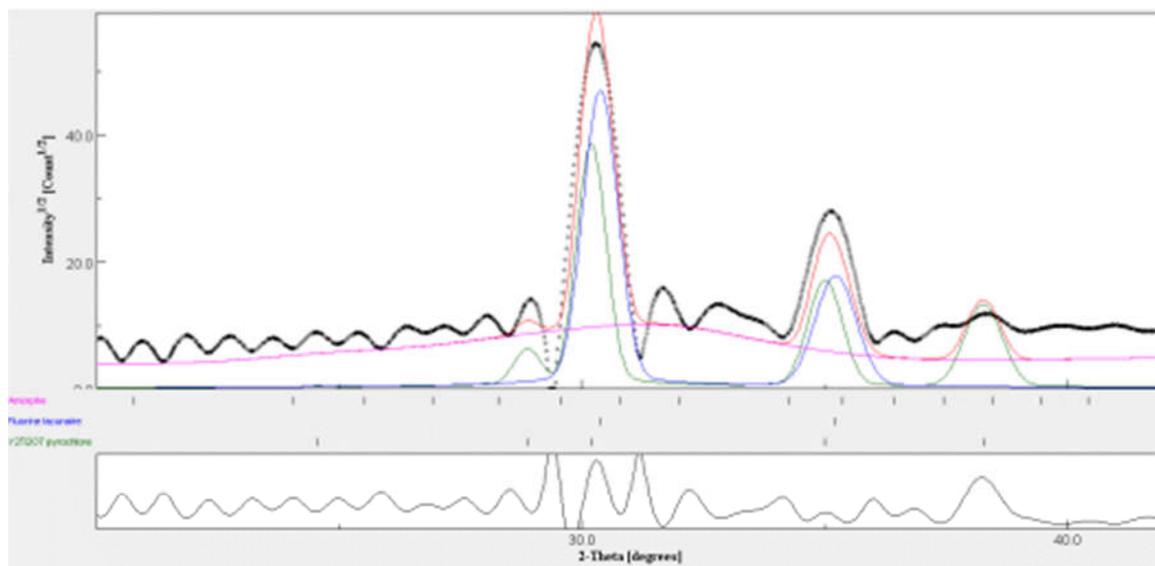


(a)

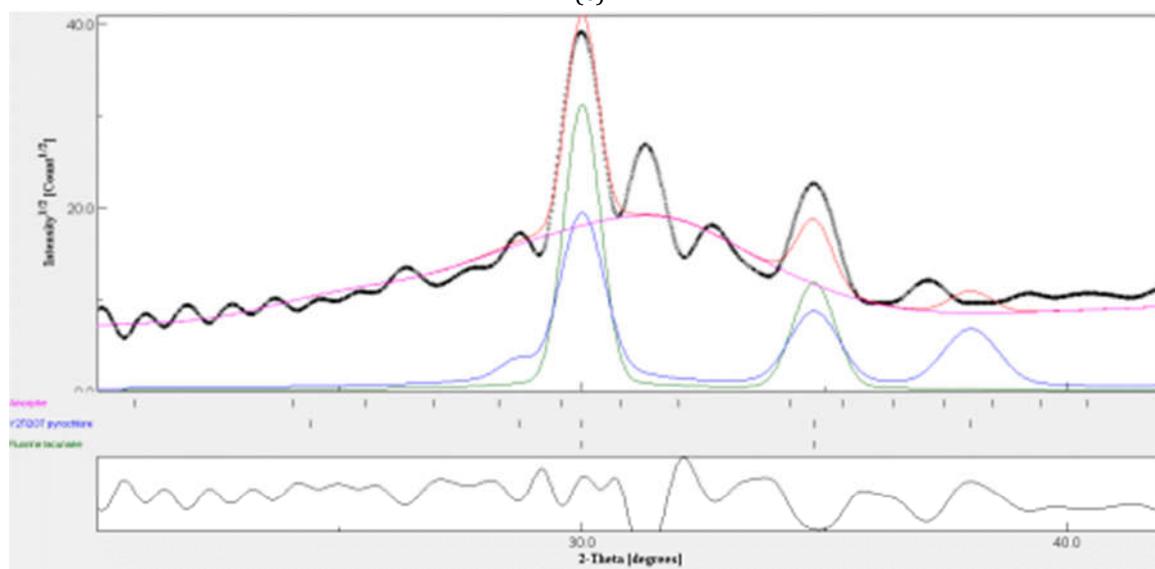


(b)

Figure 4.12 : Ajustement Rietveld des diagrammes de DRX obtenus à partir des boîtes de simulation avec le logiciel Debyer : (a) matériau vierge ; (b) 0,4 dpa ;
(Rose : Amorphe ; Bleu : $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore ; Vert : fluorine lacunaire)



(c)



(d)

Figure 4.12 : Ajustement Rietveld des diagrammes de DRX obtenus à partir des boîtes de simulation avec le logiciel Debyer : (c) 0,6 dpc ; (d) 1,0 dpc.

(Rose : Amorphe ; Bleu : $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore ; Vert : fluorine lacunaire)

Chapitre IV – Apport de la simulation pour l'étude du comportement sous irradiation de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$

Le tableau 4.5 présente l'évolution des fractions massiques des phases, et la figure 4.13 en est la représentation graphique.

Tableau 4.5 : Evolution des fractions massiques des phases $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore, fluorine lacunaire et amorphe obtenues par ajustement PONCKS des diagrammes de DRX simulés en fonction de la fluence croissante.

Fluence d'irradiation (dpc)	Pyrochlore (%)	Fluorine lacunaire (%)	Amorphe (%)	$R_{w\text{pnb}}$ (%)	$R_{w\text{p}}$ (%)	R_{exp} (%)	χ^2
Reference non irradiée	100,0 ± 0,7	/	/	24,6	24,6	6,7	13,5
0,1	84,8 ± 3,2	10,5 ± 3,7	4,8 ± 0,7	34,9	34,9	6,8	26,3
0,2	60,9 ± 2,4	21,9 ± 2,8	17,1 ± 0,8	30,5	30,5	6,8	20,1
0,4	44,5	33,5	22,0	39,5	39,5	6,8	33,7
0,6	28,1	49,4	22,5	45,8	45,8	6,8	45,4
0,7	19,6 ± 1,8	36,5 ± 2,0	43,9 ± 1,1	29,2	29,2	6,8	18,4
0,8	14,5 ± 1,5	24,5 ± 1,7	61,0 ± 1,0	22,4	22,4	6,8	10,8
1,0	9,8 ± 1,3	19,6 ± 1,7	70,5 ± 1,0	23,0	23,0	6,8	11,4
1,2	/	15,3	84,6	22,9	22,9	6,8	11,3
1,5	/	8,0	92,0	19,9	19,9	6,8	8,6
2,0	/	/	100,0 ± 0,2	7,3	7,3	6,8	1,1

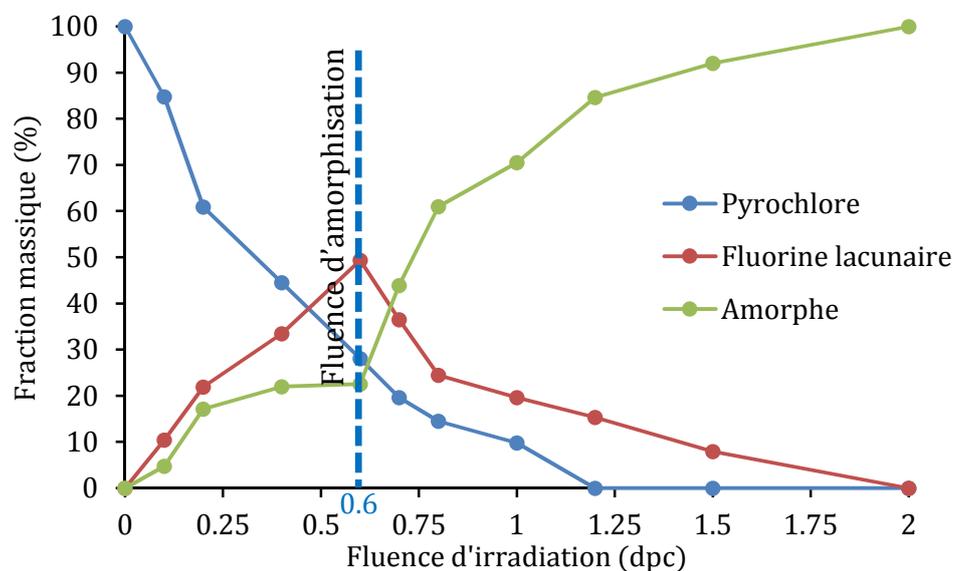


Figure 4.13 : Evolution des fractions massiques obtenues par ajustement PONCKS des diagrammes de DRX simulés en fonction de la fluence croissante.

Le tableau 4.5 et la figure 4.13 mettent en évidence les difficultés d'ajustement rencontrées pour les fluences intermédiaires de 0,4 et 0,6 dpc où les fractions massiques des

Chapitre IV – Apport de la simulation pour l'étude du comportement sous irradiation de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$

trois phases sont sensiblement équivalentes, et pour lesquelles les effets de troncature de la transformée de Fourier, même après filtrage, produisent des oscillations du signal avec une amplitude équivalente au signal des phases pyrochlore et fluorine lacunaire. La même limitation est également rencontrée pour les plus fortes fluences : dès 1,0 dpc avec une fraction massique certainement légèrement sur-estimée pour la phase pyrochlore ; de 1,2 à 1,5 dpc où la fluorine lacunaire est la dernière phase cristalline ajustée.

L'allure générale de la figure 4.13 met en évidence que la fraction massique de fluorine lacunaire tendrait ainsi vers un maximum d'environ 40 % pour une fluence de 0,6 dpc. Dès les premières fluences, et jusqu'à 0,2 dpc, les évolutions des fractions massiques des phases fluorine lacunaire et amorphe sont similaires. Enfin, les fractions massiques des phases pyrochlore et amorphe évoluent continûment en suivant une loi exponentielle croissante dans le cas de l'amorphe, décroissante dans le cas de la phase pyrochlore. La fraction massique maximale obtenue pour la phase fluorine lacunaire est très supérieure à la valeur estimée à partir de l'analyse des évolutions de coordinence du Ti (environ 15%). Bien que toutes les précautions nécessaires aient été prises pour les calculs des diagrammes de DRX avec le logiciel Debyer, cet écart peut être la conséquence d'effets de troncature résiduels de la transformée de Fourier.

L'analyse des diagrammes de DRX simulés à partir de la DM confirme l'existence de la structure fluorine lacunaire pour des fluences comprises entre 0,2 et 0,7 dpc, comme le laissait penser l'analyse des FDR ou l'évolution de la coordinence du Ti. La fraction massique de la phase fluorine lacunaire calculée par ajustement PONCKS des données de simulation est de l'ordre de 40 %, très supérieure aux 15 % estimés à partir de l'analyse de l'évolution de coordinence du Ti.

L'évolution des rapports d'intensités des raies caractéristiques de la fluorine lacunaire et de la phase pyrochlore sont similaires et mettent en évidence l'existence d'une fluence seuil au-delà de laquelle la structure cristalline s'amorphise complètement. Cette fluence seuil est de 0,6 dpc pour la simulation en DM, et de 0,14 dpa pour les irradiations expérimentales aux ions de faible énergie (Ne 400 keV) de Li [211]. Dans les deux cas, l'amorphisation de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$ n'est pas le résultat d'un phénomène d'impact direct comme pourrait le laisser penser l'observation qualitative des diagrammes de DRX expérimentaux de Li [211], mais plus certainement un phénomène de double impact avec une transition de phase de type pyrochlore-> pyrochlore + fluorine lacunaire -> amorphe.

IV.D. Etude analytique du comportement de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$ soumise à une irradiation aux ions lourds de haute énergie

Les simulations DM par accumulation de paires de Frenkel montrent un très bon accord avec les évolutions structurales de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$ observées expérimentalement après irradiation aux ions de basses énergies : Ne 400 keV [211] et Kr 1 MeV

[103], [118]. Nous allons maintenant comparer cette étude théorique avec les analyses microstructurales obtenues par DRX et SAX (aux seuils $K\alpha$ de Ti et de Y) en incidence faible sur des échantillons irradiés avec des ions lourds de haute énergie.

IV.D.1. Analyse des données expérimentales acquises sur les échantillons irradiés aux ions lourds de haute énergie par DRX en incidence faible

Des échantillons massifs polycristallins de $Y_2Ti_2O_7$ ont été irradiés aux ions Xe 93 MeV sur la ligne IRRSUD du GANIL (Caen, France) à température ambiante, jusqu'à atteindre une fluence maximale d'irradiation de $1 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$. Le flux d'ion est toujours inférieur à $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ pour limiter l'échauffement de l'échantillon sous faisceau (inférieur à $50 \text{ }^\circ\text{C}$). Dans ces conditions d'irradiation, à partir du calcul SRIM, le pouvoir d'arrêt nucléaire S_n est de $1,2 \text{ keV} \cdot \text{nm}^{-1}$, et le pouvoir d'arrêt électronique est de $S_e = 20,9 \text{ keV} \cdot \text{nm}^{-1}$. La profondeur d'implantation R_p est de $7,9 \text{ } \mu\text{m}$, avec une interaction électronique majoritaire dans les quatre premiers micromètres (E_d de 40 eV) (figure 4.14).

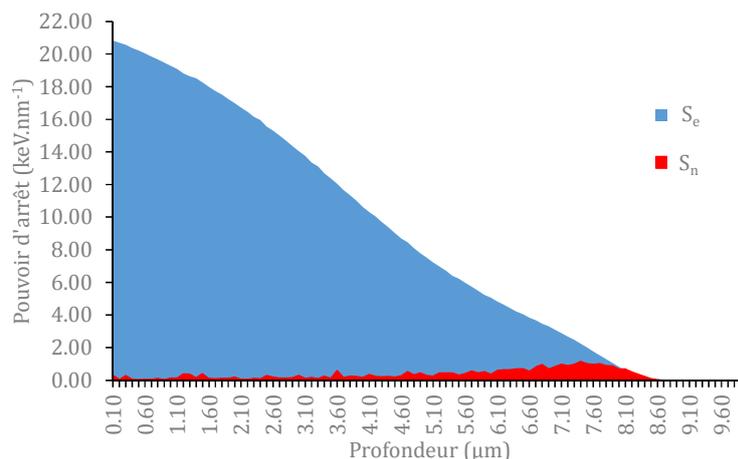


Figure 4.14 : Pertes d'énergies par chocs élastiques (rouge) et inélastiques (bleu) calculées par le code SRIM pour une irradiation avec des ions Xe 93 MeV dans $Y_2Ti_2O_7$.

Les analyses DRX réalisées au CEA par Dominique GOSSET (SRMA) avec le diffractomètre D8 Advance (Bruker) sont réalisées en incidence faible (2° d'incidence) et fixe, pour ne sonder que les quatre premiers microns. Le faisceau de rayons X est collimaté en faisceau parallèle par un miroir de Göbel, équipé d'un couteau pour couper la contribution résiduelle $K\beta$ de la source Cu. La divergence axiale du faisceau de rayons X est limitée à $1,5^\circ$ par des fentes de Sollers longues. Les raies de diffraction sont collectées avec un détecteur linéaire Vantec sans discrimination en énergie. La résolution angulaire maximale de l'instrument ($0,006^\circ 2\theta$) est fixée par son rayon (250 mm), et la largeur des canaux du détecteur. Les échantillons sont montés sur une tête goniométrique et des rocking-curves sont réalisées pour aligner l'échantillon dans le plan du faisceau incident. En raison des tailles de grains importantes (quelques centaines de microns), ces échantillons polycristallins sont mis en rotation, et l'effet

Chapitre IV – Apport de la simulation pour l'étude du comportement sous irradiation de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$

de précession corrigé au moment de l'ajustement des données. Les diagrammes de DRX sont acquis dans le domaine angulaire 2θ $10^\circ - 140^\circ$, avec un pas d'analyse de $0,028^\circ$.

L'analyse du matériau vierge me permet de réaliser un ajustement Rietveld des paramètres structuraux de la sur-structure pyrochlore en utilisant la méthodologie proposée par Heremens [93]. La figure 4.15 présente l'ajustement des données et le tableau 4.6 rappelle les paramètres structuraux ajustés, plus particulièrement le paramètre de maille, et la position x du site O1 positionné en 48f nécessaire pour définir la sur-structure pyrochlore. Cet ajustement structural est réalisé avec un facteur de Debye-Waller isotrope et commun pour tous les atomes.

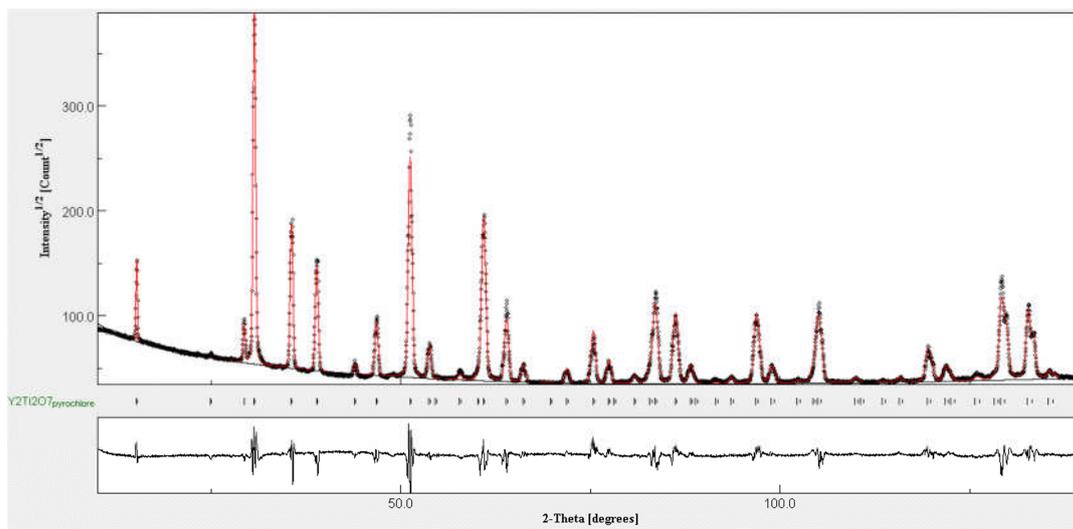


Figure 4.15 : Ajustement Rietveld de l'échantillon $Y_2Ti_2O_7$ vierge avec : les points expérimentaux (cercles noirs) ; le profil ajusté (profil rouge) ; le fond ajusté (courbe noire) ; courbe différence entre les points expérimentaux et le profil ajusté (courbe inférieure).

Cependant, la taille de grain importante des échantillons a pour conséquence de diminuer la statistique de mesure des diffractogrammes. Les profils des raies de diffraction présentent alors des distorsions et ce, malgré la mise en rotation des échantillons. Cet effet de mosaïcité se reflète notamment dans les facteurs de qualité de l'ajustement qui conservent des valeurs importantes vis-à-vis de la valeur de convergence minimale exprimée par R_{exp} , l'occupation partielle du site O3 lacunaire, et de l'identification de Ti en position interstitielle 32e alors que l'existence de cations en position d'antisite n'est pas mise en évidence. D'autre part, le facteur de Debye-Waller isotrope commun à toutes les positions atomiques présente également une valeur importante, nécessaire pour corriger les variations d'intensités aux plus grands angles.

Cet ajustement structural est par la suite pris comme référence pour l'ajustement des fractions massiques des phases en fonction de la fluence d'irradiation croissante. La structure fluorine lacunaire est modélisée tel que défini dans le paragraphe I.D.3.a. La figure 4.16 présente un diagramme de diffraction ajusté avec la méthode Rietveld. Le tableau 4.7 présente les résultats des ajustements. Et la figure 4.17 présente les évolutions des fractions massiques des phases.

Chapitre IV – Apport de la simulation pour l'étude du comportement sous irradiation de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$

Tableau 4.6 : Ajustement Rietveld de la sur-structure pyrochlore. Entre parenthèses sont indiquées les déviations standards d'ajustement sur le dernier chiffre significatif. B_{iso} : Facteur de Debye-Waller isotrope; $R_{w_{pnb}}$: facteur d'ajustement pondéré sans le fond; R_{wp} : facteur d'ajustement pondéré; R_{exp} : facteur d'ajustement minimal ; et le critère de χ^2 de l'ajustement (R_{wp}^2/R_{exp}^2)

Paramètre de maille = 10,0829(4) Å										
Atome	Position de Wyckoff	X	Y	Z	Taux d'occupation	B_{iso} (Å ²)	$R_{w_{pnb}}$ (%)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ^2
Y	16c	0,0	0,0	0,0	1,000(4)	0,23(1)	17,9	11,08	1,6	47,95
Ti	16d	0,5	0,5	0,5	0,957(2)					
O1	48f	0,4228(5)	0,125	0,125	0,983(9)					
O2	8a	0,125	0,125	0,125	0,99(3)					
O3	8b	0,375	0,375	0,375	0,098(9)					
Ti <i>interstitiel</i>	32e	0,25	0,25	0,25	0,042(2)					

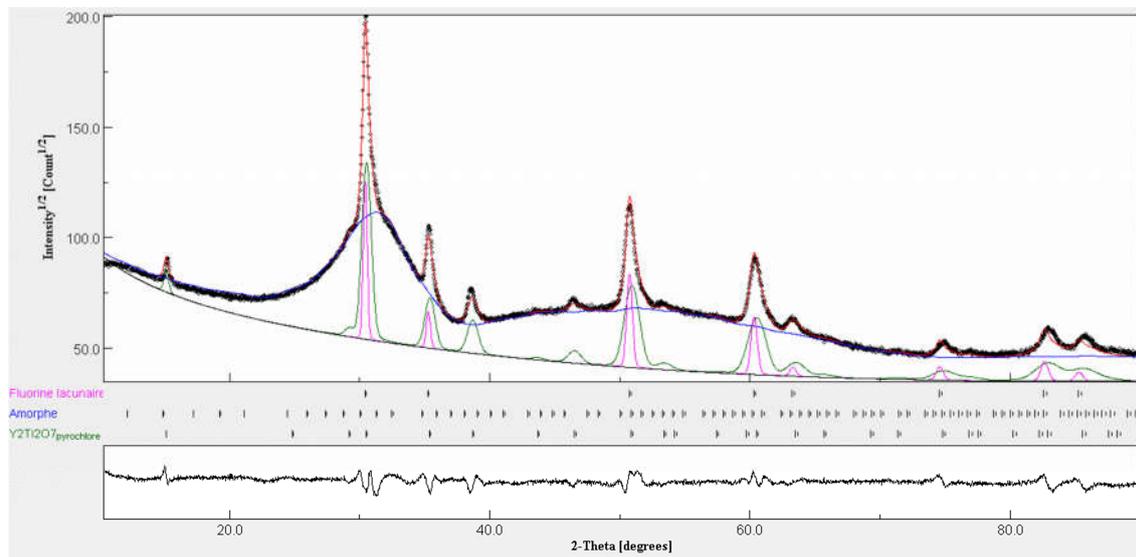


Figure 4.16 : Ajustement Rietveld des fractions massiques des phases avec : pyrochlore (vert) ; fluorine lacunaire (rose) ; amorphe (bleu) ; le fond ajusté (courbe noire) ; courbe différence entre les points expérimentaux et les profils ajustés (courbe inférieure).

Chapitre IV – Apport de la simulation pour l'étude du comportement sous irradiation de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$

Tableau 4.7 : Ajustement des fractions massiques des phases en fonction de la fluence d'irradiation.

Fluence d'irradiation (cm ⁻²)	Pyrochlore (%)	Fluorine lacunaire (%)	Amorphe (%)	R _{wpnb} (%)	R _{wp} (%)	R _{exp} (%)	χ^2
Reference non irradiée	100,0 ± 0,7	/	/	18,8	12,3	1,5	67,2
2 x 10 ¹¹	89,6 ± 0,5	4,2 ± 0,8	6,2 ± 0,5	14,7	9,5	1,5	40,1
5 x 10 ¹¹	74,5 ± 0,7	8,9 ± 0,7	16,6 ± 0,2	12,5	8,0	1,4	32,6
1 x 10 ¹²	45,5 ± 0,7	12,1 ± 0,6	42,4 ± 0,2	10,8	6,7	1,4	22,9
3 x 10 ¹²	18,6 ± 0,7	10,7 ± 0,4	72,5 ± 0,4	12,7	7,5	1,4	28,7
1 x 10 ¹³	/	/	100,0 ± 0,3	3,9	2,3	1,4	2,7

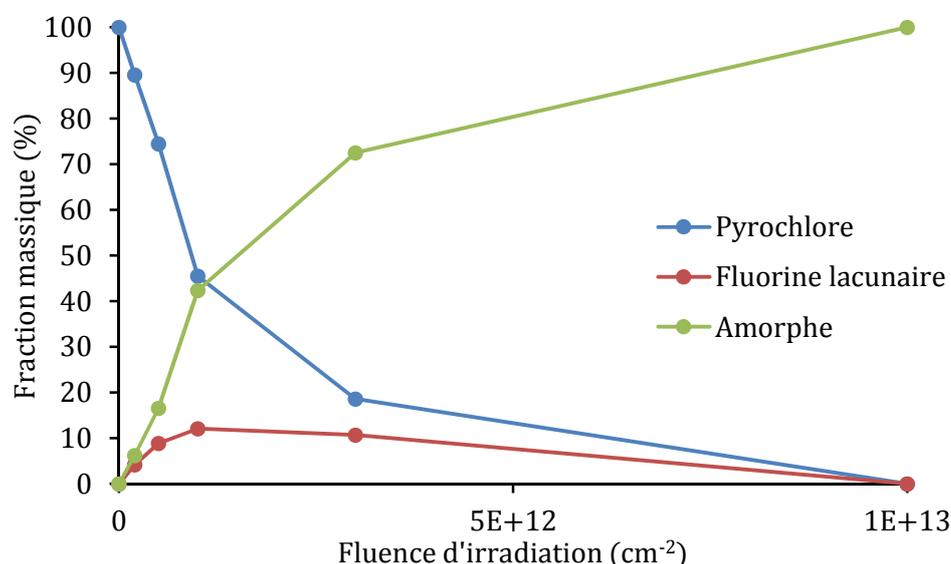


Figure 4.17 : Évolution des fractions massiques des phases obtenues par ajustement des diagrammes de diffraction expérimentaux acquis après irradiation aux ions lourds de haute énergie.

On note que l'allure générale de l'évolution des fractions massiques des phases est similaire à celle obtenue pour les simulations en DM (figure 4.13), avec toutefois une fraction massique de fluorine lacunaire maximale d'environ 13 % obtenue à la fluence d'irradiation de $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Cette dernière valeur est équivalente à celle déduite de l'analyse des évolutions de coordinence du Ti.

L'ajustement Rietveld des données de DRX permet l'identification de la nature des phases et la quantification des évolutions de leurs fractions massiques en fonction de la fluence d'irradiation croissante. L'ajustement par un modèle adapté de l'évolution des fractions massiques permet de déterminer les sections efficaces d'interaction des ions

dans la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$. Pour ce faire, nous avons utilisé le modèle HTOM qui permet une analyse des données en prenant en compte un phénomène d'interaction aussi bien par double-impact que par impact direct.

IV.D.2. Modélisation des évolutions des fractions massiques avec le modèle Heterogeneous Track Overlap Model (HTOM)

Ce modèle proposé par Sattonnay [229] est plus particulièrement adapté pour étudier l'évolution des phases lors de l'irradiation aux ions lourds de haute énergie. Il suppose que chaque ion incident crée une trace amorphe le long de sa trajectoire par impact direct, entourée d'une zone recristallisée de structure différente du matériau vierge environnant. L'amorphisation complète du matériau est la conséquence des recouvrements des trajectoires des ions incidents pour les plus fortes fluences. Les équations d'évolution des fractions de phases sont :

$$\frac{df_P}{d} = \sigma_T f_P \quad (4.18)$$

$$\frac{df_{FL}}{d} = (\sigma_T - \sigma_C) f_P - \sigma_{FLA} f_{FL} \quad (4.19)$$

$$\frac{df_A}{d} = \sigma_C f_P + \sigma_{FLA} f_{FL} \quad (4.20)$$

Avec, f_P : la fraction massique de la phase pyrochlore ; f_{FL} : la fraction massique de la phase fluorine lacunaire ; f_A : la fraction massique de la phase amorphe ; d : la fluence d'irradiation ; σ_T : la section efficace de la trace complète de l'impact (zone amorphe + zone recristallisée différente de la structure de référence) ; σ_{FLA} : la section efficace de transformation de la fluorine lacunaire en amorphe ; σ_C : la section efficace d'amorphisation du matériau vierge par impact direct. Dans le modèle HTOM, $\sigma_C < \sigma_T$, sinon le modèle est homogène avec le modèle d'impact direct proposé par Gibbons [230].

Les données DRX sont ajustées le plus fidèlement possible en utilisant un modèle d'impact direct auquel est ajouté un phénomène de recouvrement simple des trajectoires des ions lourds, tel que $\sigma_{FLA} = \sigma_T$. Les fractions massiques des phases sont exprimées par le système d'équation :

$$\begin{cases} f_P = e^{-\sigma_T} & (4.21) \\ f_{FL} = (\sigma_T - \sigma_C) e^{-\sigma_T} & (4.22) \\ f_A = 1 - (1 + (\sigma_T - \sigma_C)) e^{-\sigma_T} & (4.23) \end{cases}$$

Le tableau 4.8 rappelle les valeurs des sections efficaces σ_C et σ_T ajustées et la figure 4.18 l'ajustement des fractions massiques expérimentales.

Chapitre IV – Apport de la simulation pour l'étude du comportement sous irradiation de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$

Tableau 4.8 : Valeurs des sections efficaces ajustées avec le modèle HTOM.

σ_T (nm ²)	d_T (nm)	σ_C (nm ²)	d_C (nm)
68,3	9,3	44,9	7,5

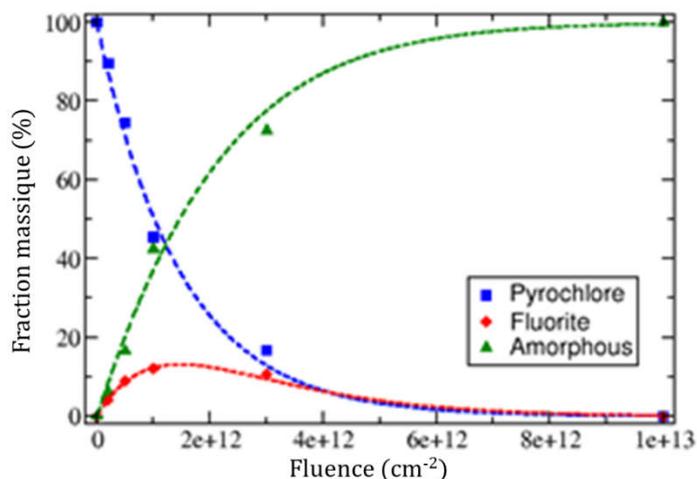


Figure 4.18 : Ajustement des fractions massiques en fonction de la fluence d'irradiation croissante avec le modèle HTOM.

La section efficace de trace amorphe, conséquence de l'impact direct de l'ion dans le matériau vierge, est similaire à celle déterminée avec un modèle d'impact direct par SELLAMI [210]. Cependant, le modèle HTOM permet de mettre en évidence le diamètre complet de la trajectoire de l'ion lourd, dont les 2/3 sont formés par la trace amorphe issue de l'impact direct et le tiers restant constitué de fluorine lacunaire. L'image HRTEM (figure 4.19) et les observations de Zhang [112] montreraient que la phase fluorine lacunaire se situe bien à la périphérie de la trace amorphe. Le recouvrement simple des trajectoires des ions aux plus fortes fluences aboutit à l'amorphisation de la fluorine lacunaire et, par conséquent, à l'amorphisation complète de l'échantillon.

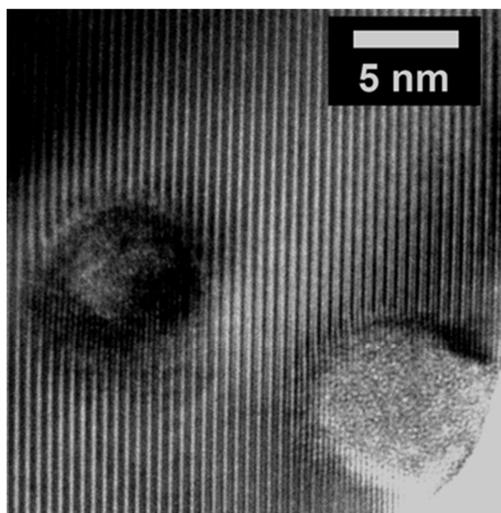


Figure 4.19 : Image HRTEM de la trajectoire de deux ions Xe 93 MeV dans $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore.

Les analyses Rietveld des diagrammes de DRX expérimentaux obtenus après irradiation aux ions lourds de haute énergie mettent en évidence une fraction massique de fluorine lacunaire similaire à la fraction estimée par l'analyse des coordinences du Ti obtenues par DM. De même l'évaluation de la section efficace d'amorphisation obtenue avec le modèle HTOM est comparable à la valeur déterminée avec un modèle d'impact direct. Cependant, seule une analyse Rietveld prenant en compte les trois phases : pyrochlore, fluorine lacunaire et amorphe, permettent ces analyses fines. Le modèle HTOM met également en évidence l'existence d'une couronne de fluorine désordonnée représentant 1/3 de la section efficace de la trajectoire de l'ion. Cette couronne de fluorine désordonnée serait alors amorphisée par impact direct lors du recouvrement des trajectoires des ions aux plus fortes fluences. Une modélisation des données expérimentales par double impact n'améliore pas significativement les valeurs de section efficace.

Enfin, l'ajustement structural obtenu par DRX de la référence non irradiée, sous réserve de l'effet de la mosaïcité de l'échantillon, met en évidence du Ti en position interstitielle 32e favorable à la stabilisation de paires Ti-Ti observées par DM [66], [108]. Les mesures SAX aux seuils $K\alpha$ de Ti et de Y vont ainsi nous permettre de préciser ces ajustements structuraux en se concentrant plus particulièrement sur l'analyse de l'ordre atomique local autour de l'atome absorbeur (EXAFS). D'autre part, l'analyse qualitative du pré-seuil XANES du Ti nous précisera la coordinence du site cristallographique dans lequel il se trouve.

IV.D.3. Analyses SAX aux seuils $K\alpha$ du Ti et de Y des échantillons $Y_2Ti_2O_7$ polycristallins irradiés aux ions lourds de haute énergie

Nous avons enfin analysés ces mêmes échantillons par SAX au rayonnement synchrotron en utilisant la géométrie d'expérience décrite au paragraphe II.D.2.b., plus particulièrement pour l'analyse au seuil $K\alpha$ de Y. Pour les analyses au seuil $K\alpha$ de Ti, une géométrie d'expérience classique avec un angle d'incidence du faisceau de rayons X de 45° peut être utilisée. Les mesures XANES obtenues, ainsi que le signal EXAFS extrait accompagné de sa transformée de Fourier sont présentés pour les différentes fluences étudiées.

IV.D.3.a. Analyse du signal XANES au seuil $K\alpha$ du Ti en fonction de la fluence d'irradiation croissante

Le signal XANES du seuil $K\alpha$ du Ti présente une structure de pré-seuil particulière et caractéristique de la symétrie du site cristallographique dans lequel il se trouve. Trois raies caractéristiques sont ainsi observables dont les positions en énergie et les rapports d'intensités sont caractéristiques de la coordinence du Ti, qui évolue entre 6, 5 et 4 à pression et température ambiante [110], [111], [207], [208], [231]–[235].

Chapitre IV – Apport de la simulation pour l'étude du comportement sous irradiation de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$

La figure 4.20 présente les spectres XANES acquis au rayonnement synchrotron lors de la campagne de mesure d'avril 2013 en fonction des fluences croissantes ajustés selon la méthodologie proposée par Waychunas [207] dans un domaine en énergie compris entre 4949,9 et 4994,9 eV.

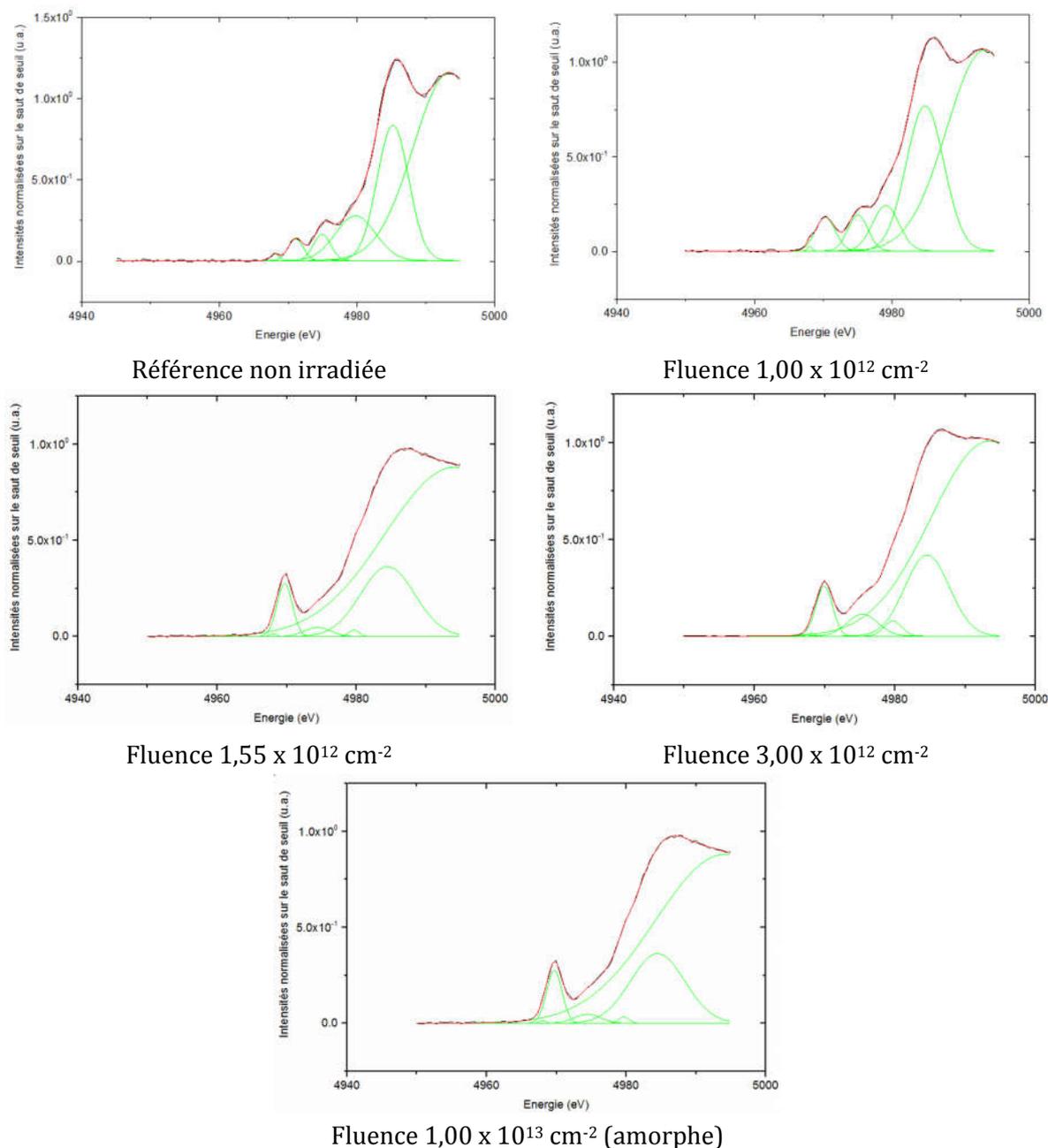


Figure 4.20 : Ajustement des raies du pré seuil du XANES du Ti K α selon la méthodologie proposée dans [207] en fonction de la fluence d'irradiation croissante.

La position relative en énergie de la seconde raie du pré-seuil est déterminée à partir de la mesure obtenue pour la référence TiO_2 rutile. Avec la fluence d'irradiation croissante, l'évolution en intensité et le déplacement en énergie de la seconde raie du pré-seuil mettent en évidence un changement de coordinence du Ti en suivant un chemin d'évolution d'une coordinence 6 vers une coordinence 5 (figure 4.21). L'intensité caractéristique du domaine de

Chapitre IV – Apport de la simulation pour l'étude du comportement sous irradiation de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$

prédominance d'une coordinence 5 n'est néanmoins pas atteinte. Cette dernière a été mise en évidence par une étude expérimentale systématique de différents oxydes minéraux comparés avec des minéraux métamictes dont les structures ont accumulé des défauts structuraux notamment par auto-irradiation α [110]. Le point relatif aux structures métamictes avec le plus faible déplacement relatif en énergie correspond à une structure recuite ayant entraîné une restauration de la structure cristalline et la prédominance d'une coordinence 6 du Ti.

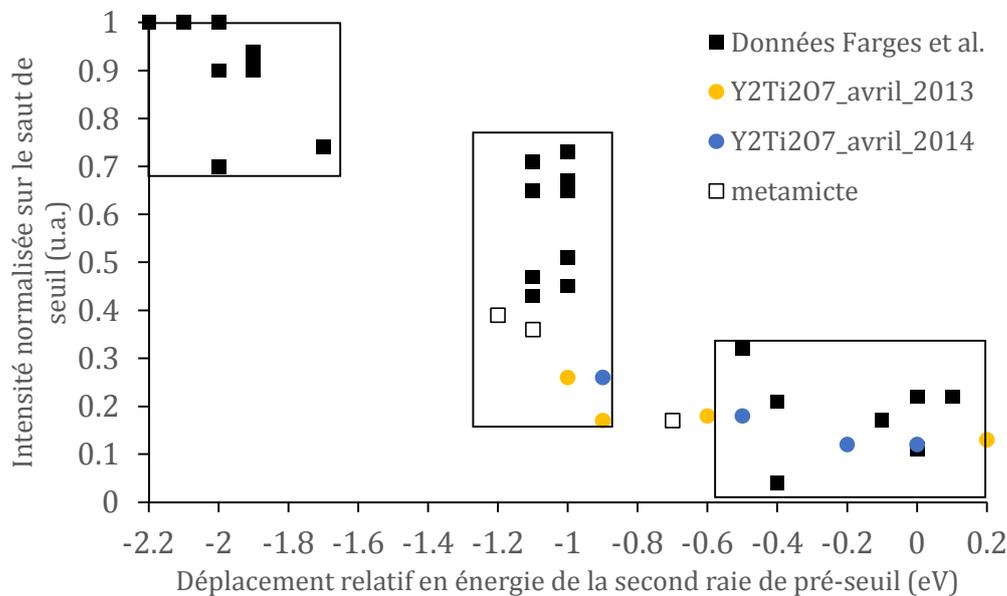


Figure 4.21 : Analyse du déplacement relatif en énergie de la seconde raie du pré-seuil du Ti $K\alpha$ d'après Farges [110], [111], pour les deux série de mesure XANES.

Les décalages des intensités normalisées dépendent de l'ajustement du fond sur le signal brut mesuré au niveau du saut de seuil. Cet ajustement peut être très dépendant de l'opérateur lors du traitement du signal. D'autre part, l'analyse détaillée des raies du pré-seuil $K\alpha$ du Ti ne permet pas d'obtenir une quantification absolue des proportions de coordinences du Ti, les chemins d'évolutions entre les domaines de prédominance des différentes coordinences n'étant pas monotones, mais plus complexes [111]. En effet, si la DM met en évidence un domaine de prédominance de la coordinence 7 du Ti pour les fluences intermédiaires, celle-ci n'est pas observée de manière évidente expérimentalement alors que sa fraction atomique ne dépasse pas 15 %. A l'amorphisation de $Y_2Ti_2O_7$, la fraction atomique de Ti[6] est d'environ 80 % pour 20 % de Ti[5] (c.f. figure 4.7 (b)).

L'évolution des raies du pré-seuil est observée dès la fluence de $1,0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ correspondant à une fraction massique d'amorphe déterminée par DRX d'environ 42 %. L'ajustement par combinaison linéaire des spectres XANES de la référence non irradiée et de l'amorphe indique une proportion d'amorphe d'environ $33 \pm 2 \%$. Pour une fluence de $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, la fraction massique d'amorphe obtenue par DRX est d'environ 70 %, et de l'ordre de $65 \pm 2 \%$ pour l'analyse des spectres XANES (tableau 4.9). La position en énergie du seuil d'absorption indique que le degré d'oxydation du Ti^{4+} est inchangé.

Chapitre IV – Apport de la simulation pour l'étude du comportement sous irradiation de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$

Tableau 4.9 : Comparaison des fractions massiques de $Y_2Ti_2O_7$ cristalline et amorphe obtenues par DRX et combinaisons linéaires XANES en fonction de la fluence d'irradiation croissante.

Fluence (cm^{-2})	Fraction massique de phase cristalline (%)		Fraction massique de phase amorphe (%)	
	DRX	Combinaison linéaire XANES	DRX	Combinaison linéaire XANES
Référence non irradiée	$98,2 \pm 0,3$	100	/	/
1×10^{12}	$57,6 \pm 0,7$	$67,0 \pm 2,0$	$42,4 \pm 0,2$	$33,0 \pm 2,0$
$1,55 \times 10^{12}$	/	$47,0 \pm 2,0$	/	$53,0 \pm 2,0$
$3,1 \times 10^{12}$	$29,3 \pm 0,7$	$36,0 \pm 2,0$	$72,5 \pm 0,5$	$64,0 \pm 2,0$
1×10^{13}	/	/	$100,0 \pm 0,3$	100

Si les analyses des évolutions des fractions massiques obtenues par DRX et combinaison linéaires des spectres XANES sont en bon accord concernant le matériau vierge et l'amorphe, l'absence d'un oxyde de référence pour le Ti[7] ne permet pas de mettre en évidence le domaine d'existence de la fluorine lacunaire, ni de préciser l'ajustement de la structure de raie du pré-seuil. Toutefois, l'évolution observée figure 4.21 est en bon accord avec les fractions atomiques des coordinences du Ti obtenues par DM qui soulignent une transformation incomplète du Ti[6] en Ti[5].

IV.D.3.b. Analyse structurale EXAFS de l'échantillon de référence.

Pour rappel du tableau 1.2, le tableau 4.10 ci-dessous précise les distributions des distances et des nombres d'atomes en coordinence en fonction de l'atome absorbeur (i.e. Ti ou Y). Les données sont déterminées avec le logiciel ATOMS de la suite de logiciel DEMETER pour un cluster d'atomes de 6 Å de rayon.

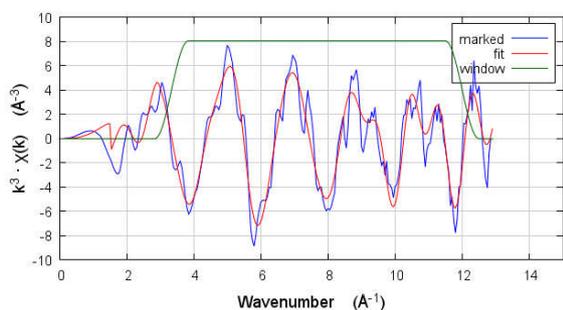
La première sphère de coordination du Ti est composée de 6 atomes de O positionnés à environ 1,950 Å. Celle de l'Y compte 8 atomes de O distribués sur deux distances, avec 2 atomes à 2,186 Å et 6 atomes à 2,493 Å. La seconde sphère de coordination, aussi bien pour le Ti que l'Y, est formée de 6 atomes de Ti et 6 atomes de Y à 3,565 Å. L'analyse de la première sphère de coordination est ainsi suffisante pour mettre en évidence la présence de défauts d'antisites dans le sous réseau cationique de la maille pyrochlore avec, pour référence commune à l'analyse des deux seuils $K\alpha$ du Ti et de l'Y, la distance caractéristique de la seconde sphère de coordination Y-Ti.

Chapitre IV – Apport de la simulation pour l'étude du comportement sous irradiation de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$

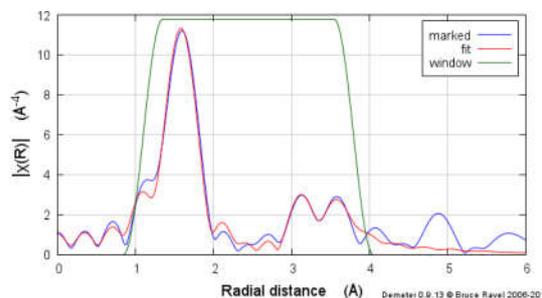
Tableau 4.10 : Distances et nombre d'atomes en coordinence des paires atomiques de la structure $Y_2Ti_2O_7$.

Paire atomique	Distance (Å)	Nombre d'atome en coordinence	Paire atomique	Distance (Å)	Nombre d'atome en coordinence
Y-O2	2,183	2	Y-Ti _{int}	4,366	8
Y-O1	2,492	6	Y-O1	4,621	6
Y-Ti _{int}	2,520	6	Y-Ti1	5,041	6
Y-Ti	3,565	6	Y-O1	5,174	12
Y-Y	3,565	6	Y-O2	5,494	6
Y-O1	4,061	12	Y-O1	5,624	6
Y-O3	4,180	6	Y-Ti _{int}	5,636	24
Ti-O1	1,945	6	Ti-O1	4,350	12
Ti-O3	2,183	2	Ti-Ti _{int}	4,366	8
Ti-Ti _{int}	2,521	6	Ti-Y	5,041	6
Ti-Ti	3,565	6	Ti-O1	5,404	6
Ti-Y	3,565	6	Ti-O3	5,494	6
Ti-O1	3,750	6	Ti-Ti _{int}	5,636	24
Ti-O2	4,180	6	Ti-O1	5,836	11

Les figures 4.22 et 4.23 présentent (a) les signaux EXAFS extraits et (b) la distribution radiale partielle centrée sur le Ti et l'Y obtenue par la transformée de Fourier des signaux EXAFS bruts et ajustés.



(a)



(b)

Figure 4.22 : Signal EXAFS au seuil $K\alpha$ du Ti extrait pondéré en k^3 (bleu), en rouge le signal ajusté et en vert le filtre passe-haut de Hanning ($3,34 < k < 12 \text{ \AA}^{-1}$; $dk = 1$) utilisé pour en faire la transformée de Fourier (a) ; transformée de Fourier obtenue pour la structure $Y_2Ti_2O_7$ (bleu), en rouge le signal ajusté dans un domaine des k obtenu par transformée de Fourier inverse avec un filtre passe-haut (vert) de Hanning ($1,1 < R < 3,8 \text{ \AA}$; $dR = 0,5$) (b).

Chapitre IV – Apport de la simulation pour l'étude du comportement sous irradiation de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$

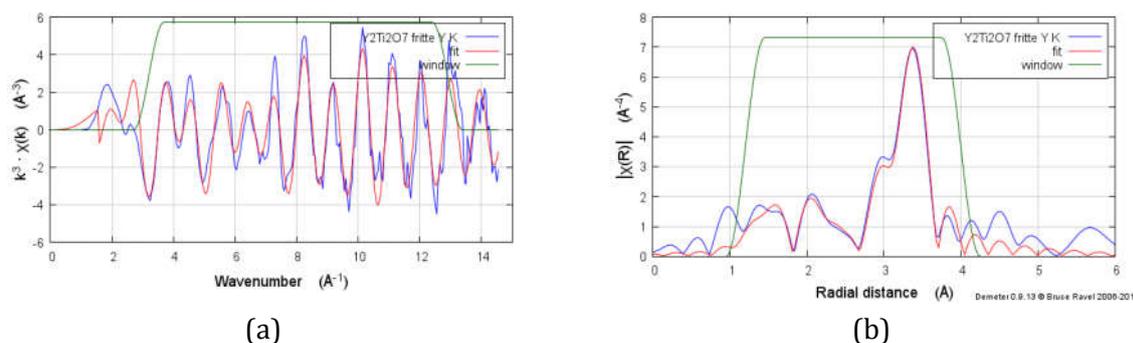


Figure 4.23 : Signal EXAFS au seuil $K\alpha$ de l'Y extrait pondéré en k^3 (bleu), en rouge le signal ajusté et en vert le filtre passe-haut de Hanning ($3,2 < k < 12,9 \text{ \AA}^{-1}$; $dk = 1$) utilisé pour en faire la transformée de Fourier (a); transformée de Fourier obtenue pour la structure $Y_2Ti_2O_7$ (bleu), en rouge le signal ajusté dans un domaine des k obtenu par transformée de Fourier inverse avec un filtre passe-haut (vert) de Hanning ($1,1 < R < 3,8 \text{ \AA}$; $dR = 0,5$) (b).

L'analyse directe du signal EXAFS effectuée à partir de la structure cristallographique parfaite de la maille pyrochlore montre un écart significatif avec le signal extrait (tableau 4.11). L'analyse de la structure est ainsi réalisée en croisant les données obtenues pour les seuils $K\alpha$ du Ti et de l'Y en fixant la distance Y-Ti caractéristique de la sur-structure pyrochlore à $3,61 \text{ \AA}$.

Tableau 4.11 : Résultats des ajustements du signal EXAFS de la référence non irradiée obtenus au seuil $K\alpha$ du Ti et de l'Y; la distance est obtenue à $\pm 0,02 \text{ \AA}$; le facteur de Debye Waller à $\pm 0,002 \text{ \AA}^2$. Les deux ajustements sont réalisés en fixant les distances Ti-Y et Y-Ti caractéristiques du sous réseau cationique de la structure pyrochlore.

Paires d'atomes	Distance (\AA)	Debye Waller (\AA^2)	Nombre d'atomes en coordinence	
Ti-O1	1,95	0,003	6	Fraction d'antisites = $0,37 \pm 0,05$ $\chi^2 = 41$ Facteur d'ajustement = 0,008
Ti _{antisite} -O1	2,45	0,012	6	
Ti-Y	3,61 (fixe)	0,012	6	
Ti-Ti	3,62	0,005	6	
Y-O2	1,88	0,017	2	Fraction d'antisites = $0,32 \pm 0,05$ $\chi^2 = 21$ Facteur d'ajustement = 0,01
Y _{antisite} -O1+O3	2,09	0,013	8	
Y-O1	2,51	0,011	6	
Y-Y	3,59	0,004	6	
Y-Ti	3,61 (fixe)	0,012	6	

Chapitre IV – Apport de la simulation pour l'étude du comportement sous irradiation de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$

Ces ajustements mettent en évidence une fraction d'antisite cationique d'environ 30 %. Cependant, quand on souhaite placer un atome de Ti en position d'antisite (du site 16d vers le site 16c) en :

- utilisant directement les deux distances et nombres d'atomes en coordinence caractéristique de Y ;
- ajoutant 2 atomes de O à 2,183 Å notamment caractéristique du site O3 lacunaire ;
- ajoutant 0,25 atome de Ti en position interstitielle ;

L'ajustement du signal n'est pas amélioré et met en évidence que le Ti n'accommode pas une coordinence supérieure à 6 atomes de O, y compris lorsqu'elle est distribuée sur deux distances avec 6+2 atomes. Finalement, l'ajustement du signal expérimental est réalisé en conservant une coordinence de 6 à 2,492 Å autour du Ti en position d'antisite. Il met ainsi en évidence une fraction atomique de Ti en position d'antisite de 37 ± 5 %. L'analyse identique du signal extrait au seuil $K\alpha$ de Y aboutit à une fraction atomique de Y en position d'antisite de 32 ± 5 %, avec la mise en évidence de 8 atomes de O à une distance moyenne $2,09 \pm 0,02$ Å. On obtient alors une distance Y-O autour du site cationique 16d intermédiaire entre les 6 atomes d'O 48f à 1,950 Å et 2 atomes d'O en position lacunaire 8b à de 2,183 Å, pour ainsi conserver une coordinence de 8, y compris en position d'antisite.

Comme pouvait le laisser supposer l'analyse Rietveld de la structure de l'échantillon de référence (Ti en position d'antisite 32e, occupation partielle de la lacune anionique 8b), l'analyse des signaux EXAFS acquis aux seuils $K\alpha$ de Ti et Y est complexe et confirme un écart significatif au modèle cristallographique de référence de la sur-structure pyrochlore. Les analyses croisées des seuils $K\alpha$ du Ti et de l'Y sont néanmoins cohérentes et mettent en évidence une fraction atomique d'antisites dans le sous réseau cationique du matériau vierge d'environ 35 %. L'analyse du signal EXAFS montre que le Ti n'accommodant pas la coordinence 8 du site 16c, les Ti en positions d'antisites forcent une réorganisation du sous réseau oxygène avec l'occupation partielle du site lacunaire 8b notamment observée par DRX. D'autre part, pour les deux seuils $K\alpha$, la réorganisation du sous réseau anionique s'accompagne d'une augmentation significative des facteurs de Debye-Waller de 0,003 Å² pour la première sphère Ti-O 48f, à 0,012 Å² pour $Ti_{\text{antisite}}\text{-O}$ 48f ; et de 0,011 à 0,017 Å² pour Y-O 8c et $Y_{\text{antisite}}\text{-O}$ 8a et 8b.

IV.D.3.c. Analyse structurale EXAFS en fonction de la fluence d'irradiation croissante.

L'analyse de la fluence de 1×10^{12} cm⁻² ne met pas en évidence de différence majeure dans l'ordre à courte distance autour du Ti (i.e. distance et nombre d'atomes en coordinence) (Figure 4.24 et Tableau 4.12). La fraction d'antisites cationiques est sensiblement identique, et il en est de même pour le facteur de Debye-Waller. A partir de 5×10^{12} cm⁻², les liaisons Ti-O 48f et $Ti_{\text{antisite}}\text{-O}$ 48f en premières sphères de coordination ne présentent pas d'évolution importante ni en distance, ni en nombre de voisins oxygène. A l'inverse, l'analyse du signal XANES met en évidence une distorsion du site cristallographique dans lequel se trouve le Ti. Seuls les facteurs de Debye-Waller augmentent significativement. A plus grande distance, la seconde sphère de

Chapitre IV – Apport de la simulation pour l'étude du comportement sous irradiation de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$

coordination montre des évolutions importantes avec une diminution d'un facteur 6 du nombre de voisins Ti-Y et d'un facteur 2 du nombre de voisins Ti-Ti. La diminution du nombre d'atomes en coordinence dans la seconde sphère de coordination est un indicateur significatif de la perte de l'ordre cristallographique de la structure pyrochlore, alors que l'analyse DRX met en évidence une fraction massique cristalline de l'ordre de 20% pour 70 % d'amorphe.

Enfin, une nouvelle contribution correspondante à un doublet Ti-Ti est mise en évidence avec une distance caractéristique de 3,08 Å. A l'amorphisation, le signal de la seconde sphère de coordination n'est quasiment plus observable avec les coordinences de Ti-Y (distance = 3,64 Å) et Ti-Ti (distance = 3,37 Å) qui diminuent de 6 à 1. La première sphère de coordination présente des distorsions importantes alors que la fraction d'antisites cationiques augmente pour atteindre 41 ± 5 %. La liaison Ti-O 48f diminue de manière significative (1,95 Å -> 1,88 Å) et le nombre d'oxygène en coordinence diminue de 6 à 5. Deux distances Ti-O sont ajustées pour le Ti en position d'antisite.

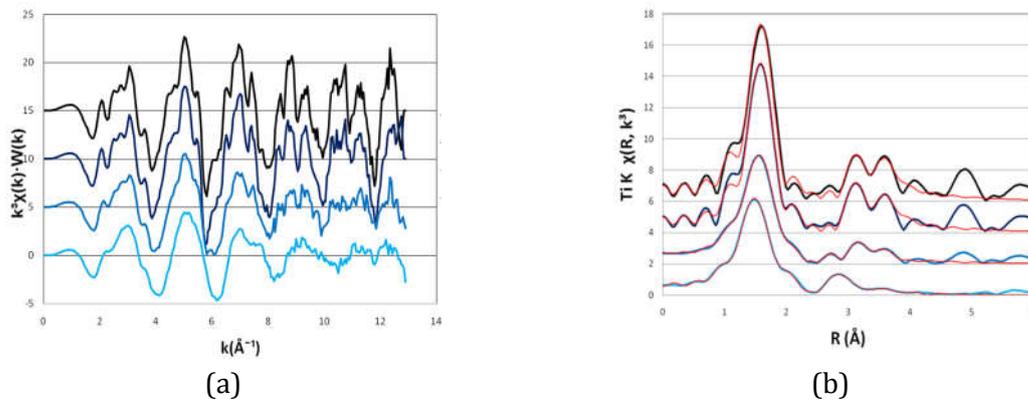


Figure 4.24 : Signal EXAFS extrait pondéré en k^3 (a) et transformée de Fourier obtenue pour la structure $Y_2Ti_2O_7$ avec un filtre passe-haut de Hanning ($3,34 < k < 12 \text{\AA}^{-1}$; $dk = 1$) (b). Les données ajustées (rouge) sont obtenues par l'ajustement dans le domaine des k de la transformée de Fourier inverse avec un filtre passe-haut de Hanning ($1,1 < R < 3,8 \text{\AA}$; $dR = 0,5$) ; Les fluences croissantes d'irradiation sont représentées du haut (référence non irradiée) vers le bas (amorphe).

Chapitre IV – Apport de la simulation pour l'étude du comportement sous irradiation de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$

Tableau 4.12 : Résultats des ajustements au seuil $K\alpha$ du Ti du signal EXAFS de structure $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore en fonction de la fluence d'irradiation croissante obtenus; la distance est obtenue à $\pm 0,02 \text{ \AA}$; le facteur de Debye Waller à $\pm 0,002 \text{ \AA}^2$.

Paires d'atomes	Distance (\AA)	Debye Waller (\AA^2)	Nombre d'atomes en coordinence	
Fluence $1,0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$				
Ti-O1	1,95	0,003	6	Fraction d'antisites = $0,35 \pm 0,05$ $\chi^2 = 23$ Facteur d'ajustement = 0,005
Tiantisite-O1	2,46	0,011	6	
Ti-Y	3,60	0,015	6	
Ti-Ti	3,63	0,005	6	
Fluence $5,0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$				
Ti-O1	1,94	0,008	6	Fraction d'antisites = $0,32 \pm 0,05$ $\chi^2 = 3$ Facteur d'ajustement = 0,001
Tiantisite-O1	2,41	0,016	6	
Ti-Ti dumbbell	3,08	0,012	0,5	
Ti-Y	3,72	0,004	2	
Ti-Ti	3,74	0,005	3	
Fluence $2,0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$				
Ti-O1	1,88	0,005	5	Fraction d'antisites = $0,41 \pm 0,05$ $\chi^2 = 4$ Facteur d'ajustement = 0,001
Tiantisite-O2	2,05	0,004	2	
Tiantisite-O1	2,39	0,016	3	
Ti-Ti dumbbell	3,09	0,016	2	
Ti-Y	3,37	0,012	1	
Ti-Ti	3,64	0,008	1	

La première distance $Ti_{\text{antisite}}-O$ 48f diminue de $0,06 \text{ \AA}$ ($2,45 \text{ \AA} \rightarrow 2,39 \text{ \AA}$) et le nombre d'atomes d'oxygène en coordinence diminue de moitié ($6 \rightarrow 3$). La seconde distance $Ti_{\text{antisite}}-O$ 8a, 8b est également significativement raccourcie pour passer de $2,183 \text{ \AA}$ à $2,05 \text{ \AA}$ avec un nombre d'atomes en coordinence de 2, coordinence maximum pour ces deux sites d'oxygène (8a et 8b) présents autour du Ti. De manière globale, la coordinence du Ti diminue de 6 à 5 dans l'état amorphe. La contribution du doublet Ti-Ti mise en évidence avec une distance caractéristique de $3,09 \text{ \AA}$ voit sa coordinence augmentée à 2 alors que le facteur de Debye-Waller associé reste important ($0,016 \text{ \AA}^2$).

Ces analyses structurales à courte distance EXAFS sont en bon accord avec les FDR partielles cation-cation et cation-O déterminées par DM (c.f. figure 4.5). D'autre part, ces mesures confirment l'apparition d'un doublet Ti-Ti préalable à l'amorphisation du système. Ce même phénomène a également été mis en évidence par Petkov [66] lors de l'amorphisation de TiO_2 brookite par analyse du signal de diffraction des rayons X par la méthode des fonctions de distribution de paires. Des simulations DM réalisées par Chartier [108] sur les systèmes $Gd_2Ti_2O_7 - Gd_2Zr_2O_7$ mettent en évidence que la stabilisation du doublet Ti-Ti nécessite un désordre initial dans la structure cristallographique : Ti en position d'antisite, et interstitiel sur le site 32e. Les Ti en position interstitielle se recombinent préférentiellement avec les lacunes du sous réseau cationique induites sous irradiation, et l'augmentation de la fraction d'antisites cationiques dans la structure pyrochlore aboutit à la formation de fluorine lacunaire. Aux plus fortes fluences, la stabilité énergétique des doublets Ti-Ti force l'accumulation de lacunes aboutissant à l'amorphisation du système [236], [237]. D'autre part, la formation de doublet Ti-

Ti entraîne une diminution de la coordinence du Ti vers 5, plus favorable, qui peut être décrite sous la forme d'un assemblage de courtes chaînes de tailles inférieures à 4 Å. Ce schéma est en effet suggéré par les FDR obtenues par DM et la mesure du signal diffusé de la phase amorphe par DRX. Il s'agirait d'octaèdres TiO_5 déformés du fait des distances plus courtes Ti-O 48f (1,88 Å) [66], [96]. La première distance Ti-Ti la plus courte (3,09 Å) est ainsi attribuée aux doublets formés par les Ti dont les octaèdres partagent les arrêtes, alors que la distance la plus grande (3,37 Å) correspondrait aux Ti dont les octaèdres partagent un sommet commun.

Les analyses SAX aux seuils $K\alpha$ du Ti (l'analyse du seuil $K\alpha$ de Y n'est utilisé que pour l'analyse de la référence non irradiée) permettent une analyse fine de l'évolution de l'ordre local du système $Y_2Ti_2O_7$, jusqu'à l'amorphisation obtenue pour les plus fortes fluences d'irradiation.

L'analyse comparative de la structure de pré-seuil du XANES enregistré pour le Ti met en évidence l'évolution de sa coordinence de 6 vers 5, alors que le degré d'oxydation reste constant en Ti(IV). Comme le suggère l'analyse de la coordinence du Ti obtenue par DM, cette évolution semble incomplète lorsque l'on place les mesures expérimentales dans le diagramme obtenu par Farges [110], [111]. Ce diagramme est très complémentaire des analyses des FDR partielles obtenues par les simulations de DM et met en évidence la diminution de la coordinence de Ti[6] vers Ti[5] lors de l'amorphisation du système $Y_2Ti_2O_7$.

L'analyse du signal EXAFS met en évidence une fraction d'antisites dans le sous réseau cationique du matériau vierge de l'ordre de 37 ± 5 %. D'autre part, le Ti n'accommodant pas la coordinence 8 du site 16c, la présence de Ti en antisite entraîne une réorganisation du sous réseau anionique qui se manifeste notamment par l'occupation partielle du site O 8b initialement lacunaire également identifiée par DRX. L'analyse du signal EXAFS acquis pour les plus fortes fluences d'irradiation met en évidence que l'ordre cristallographique local (inférieur à 4 Å) est affecté à partir d'une fluence de $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, correspondante à une fraction massique d'amorphe d'environ 70 %. A cette fluence, si la fraction d'antisites cationiques ne montre pas d'évolution significative, une nouvelle contribution correspondante à un doublet Ti-Ti avec une distance caractéristique de 3,08 Å est mise en évidence. Cette nouvelle contribution est en accord avec l'identification par DRX de Ti initialement en position interstitielle, qui favorise aux faibles fluences la formation d'antisites cationiques, puis la formation de doublet pour les fluences les plus fortes. Ces doublets Ti-Ti sont alors énergétiquement très stables ce qui a pour conséquence l'accumulation de défauts ponctuels dans la structure jusqu'à aboutir à son amorphisation. A l'amorphisation, la coordinence du Ti diminue à 5 et la distance caractéristique Ti-O 48f diminue à une valeur de 1,88 Å. De même, les contributions $Ti_{\text{antisite}}-O$ sont ajustées par deux distances proches des sites O 8a et O 8b. La coordinence globale de cette contribution $Ti_{\text{antisite}}-O$ est également de 5, coordinence la plus favorable pour le Ti. La distance caractéristique du doublet Ti-Ti n'évolue pas et sa coordinence augmente jusqu'à une valeur de 2, alors que la distance caractéristique Ti-Ti de la structure initiale diminue pour atteindre 3,37 Å (initialement

3,67 Å). La structure pourrait alors être décrite sous la forme de courtes chaînes, de tailles inférieures à 4 Å, d'octaèdres TiO_5 déformés.

Ces analyses SAX de l'ordre local à courte distance complètent les analyses DRX moyennes réalisées sur ces mêmes échantillons. Ces observations sont en très bon accord avec les simulations en DM qui offrent un support remarquable dans l'interprétation des données expérimentales. En effet, les simulations de DM mettent en évidence la formation : d'anti-site cationique ; de doublets Ti-Ti ; et enfin la diminution de la coordinence du Ti pour tendre vers la coordinence 5 plus favorable.

Par ailleurs, les affinements de structures obtenus ici par DRX pour l'ordre à moyenne distance, et SAX pour l'ordre à courte distance peuvent être discutés avec les analyses PDF réalisées par Shamblin [238] à partir de diffractogrammes réalisés en diffraction des neutrons. On soulignera que l'analyse PDF est confrontée aux mêmes difficultés de correction du fond et d'effet de troncature du signal lors du calcul de la transformée de Fourier nécessaires pour aboutir à la FDR analysée. Cette étude porte sur l'évolution structurale des structures isométriques pyrochlore/fluorine lacunaire. Elle met en évidence que l'accumulation de défauts dans la sur-structure pyrochlore a pour conséquence un réagencement local en une structure orthorhombique répétée selon une pseudo-symétrie de translation aperiodique (évaluée comme étant limitée à deux mailles) au sein de la maille cubique. L'analyse en champ moyen de cette modulation aperiodique est similaire à la structure isométrique fluorine lacunaire, notamment pour ce qui concerne le sous réseau anionique. Ainsi les structures orthorhombique et cubique coexistent à courte et moyenne distance. La maille orthorhombique proposée est de type weberite (groupe d'espace $Ccmm$). Le sous réseau cationique occupe les sites $4a$, $4b$ et $8g$ de coordinence respective 6 (site octaédrique), 8 (cubique distordu), et 7 (octaèdre distordu). Le sous réseau anionique occupe les sites $16h$, trois sites $4c$, et une lacune ordonnée sur un quatrième site $4c$. La structure weberite est formée à partir de la sur-structure pyrochlore par distorsion d'une couche atomique sur deux, où les cations accommodent une coordinence de 7 en partageant l'occupation du site $8g$. La multiplicité totale de la maille désordonnée est alors diminuée de 96 (sur-structure pyrochlore) à 48 (à comparer à 12 pour la fluorine lacunaire) faisant de la weberite une structure désordonnée lacunaire de la sur-structure pyrochlore.

Conclusions du chapitre IV

Ce chapitre portant sur un matériau modèle, sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$ massive, et s'appuyant sur la modélisation mais aussi la confrontation avec des données expérimentales apporte des éléments de compréhension. En effet, l'analyse conjointe des données obtenues avec les techniques de DRX et de SAX permet de réaliser une analyse fine de l'évolution structurale de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$ soumise à différentes conditions d'irradiation aux ions. Plus particulièrement, seule l'analyse Rietveld permet de mettre en évidence que la fluorine lacunaire est une phase intermédiaire de la transition cristal-amorphe de la sur-structure pyrochlore $A_2B_2O_7$, et ce, quelles que soient les conditions d'irradiations avec respectivement des rapports S_e/S_n de 1,2 ; 10,0 ; 17,4.

D'autre part, ce résultat est obtenu pour une sur-structure de titanate d'yttrium qui est certainement la composition chimique la plus susceptible de transiter vers l'état amorphe, quel que soit le critère de classification utilisé : rapport des rayons cationique [101], position x du site $O\ 48f$ [239], énergie de formation d'antisites cationiques [215], énergie de diffusion du sous réseau anionique [240]. Ainsi, le fait que la fluorine lacunaire soit identifiée pour cette composition pendant l'amorphisation de la structure permet d'avancer l'hypothèse que le chemin de transition : pyrochlore \rightarrow pyrochlore+fluorine lacunaire \rightarrow amorphe, est transposable pour l'ensemble des compositions chimiques de sur-structure pyrochlore susceptible de s'amorphiser.

Ce comportement est également mis en évidence par l'analyse à partir de la simulation en DM avec l'insertion de paires de Frenkel. Cette méthode de calcul est plus particulièrement adaptée pour simuler le comportement d'un matériau soumis à une irradiation balistique et également lorsque le transfert d'énergie linéique du régime d'excitation électronique est faible, de l'ordre de quelques keV. En effet, dans ces conditions d'irradiation, la trajectoire du projectile ne produit pas de trace latente dans le matériau et induit des défauts ponctuels. Dans ce cas de figure où l'amorphisation par impact direct n'est pas produit, la simulation en DM par accumulation de paires de Frenkel est moins coûteuse que des simulations de cascade de déplacement ou de pointe thermique. D'autre part, cette méthode de calcul permet d'analyser le résultat final de l'irradiation en lien avec la fluence d'irradiation. Ceci explique notamment le bon accord entre la simulation et les expériences d'irradiations réalisées avec du Kr 1 MeV et Ne 400 keV. L'analyse de l'évolution entre l'état initial et l'état final du volume simulé ici est similaire à ce qui est observé par l'irradiation expérimentale. D'autre part, elle reproduit parfaitement les évolutions des fluences et températures critiques d'amorphisation de la sur-structure pyrochlore pour différentes compositions chimiques [107], [108], [223]. Dans le cas où le transfert d'énergie linéique du régime d'excitation électronique est important, les outils de simulation par pointe thermique et/ou d'explosion coulombienne [241] sont nécessaires mais beaucoup plus lourds à mettre en œuvre une fois l'étape de validation des potentiels dans des domaines hors-équilibre réalisée. En effet, le phénomène de création de défauts par excitation électronique est plus complexe.

L'énergie requise pour la création de défauts provient alors de la perturbation du système électronique de la structure avec pour conséquence la déstabilisation locale de la structure atomique. Cependant, dans les conditions d'irradiation aux ions lourds de haute énergie analysés ici, il se trouve que l'évolution d'ensemble du volume simulé rend également compte de manière assez fidèle du comportement du matériau observé expérimentalement en DRX, SAX et TEM.

Les données obtenues pas SAX, confirmées par ces calculs de DM, mettent en évidence que l'amorphisation de la sur-structure pyrochlore est notamment liée à la formation de paires Ti-Ti sous la forme de « dumbbell » à partir du site interstitiel 32e. Ces paires sont énergétiquement très stables ce qui a pour conséquence l'accumulation de défauts ponctuels dans la structure jusqu'à aboutir à son amorphisation. Conjointement, le sous réseau anionique se réorganise et on observe notamment la diminution du nombre d'atome d'oxygène en coordinence avec le Ti pour tendre vers 5, plus favorable. Le degré d'oxydation du Ti ne change pas et reste Ti^{4+} . Cette coordinence moyenne de 5 est également mise en évidence par l'analyse du signal acquis au pré-seuil du Ti pour les deux nuances d'acier ODS irradiés aux neutrons.

Cependant, ces évolutions structurales mises en évidence sur des phases massives sont, d'une manière générale, difficilement transposables aux analyses de DRX et SAX réalisées sur les matériaux « industriels » ODS avant et après irradiations. En effet, les oxydes sont alors précipités sous la forme de petits oxydes nanométriques isolés dans la matrice Fe-Cr. La nature de l'interface métal/oxydes joue alors un rôle important dans l'évolution structurale de l'oxyde en fonction : de l'énergie d'interface ; de la cohérence ou non de l'interface [56], [83], [84]. L'analyse des évolutions structurales sera d'autant plus complexe par DRX si elle aboutit à l'amorphisation des structures. Le développement de calculs de DM utilisant notamment des potentiels empiriques de type Reactive Force Field, dit Reax, permettrait d'envisager de simuler de manière explicite le comportement des oxydes nanoprecipités « emprisonnés » dans la matrice acier. Les potentiels interatomiques Reax, au-delà de la définition d'un potentiel empirique classique, utilisent des paramètres complémentaires autorisant la création et/ou la rupture de liaisons interatomiques en fonction de l'évolution de l'environnement chimique. Toutes les liaisons interatomiques sont ainsi, à chaque pas de simulation, définies de manière explicite. Il serait ainsi notamment possible d'étudier l'importance des structures d'interfaces des nanorenforts qui, selon les degrés de cohérence, induisent des différences de comportement en termes : d'interaction avec les dislocations ; de stabilité thermique ; de résistance à l'irradiation, notamment pour conserver un effet significatif comme puits de recombinaison des défauts ponctuels.

Conclusions et perspectives

Ce travail de thèse avait pour objectif principal de mettre en œuvre des techniques d'analyses de DRX et de SAX au rayonnement synchrotron, plus particulièrement sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL, afin d'évaluer l'apport de ces techniques d'analyses pour l'étude des évolutions microstructurales des phases oxydes présentes dans les aciers ODS sous irradiation. Pour cela, deux nuances d'aciers ODS d'ancienne génération (DY et MA957) irradiées aux neutrons jusqu'à de fortes fluences (~75 dpa) dans différents réacteurs expérimentaux : PHÉNIX (RNR-Na [France]), SUPERPHÉNIX (RNR-Na [France]), BOR-60 (RNR-Na [Russie]), et Osiris (REP [France]), avaient été identifiées parmi les matériaux dont le laboratoire dispose. Ces échantillons, préparés sous forme de LMI ont été caractérisés en MET et DNPA lors de différentes études antérieures.

Ces premières expériences sur échantillons fortement radioactifs, dont les activités sont supérieures aux seuils d'exemption, ont nécessité le développement d'un porte-échantillon spécifique équipé d'une protection biologique mobile (PBM) permettant leur transport sur la voie publique, et leur manipulation sur la ligne MARS. Ce système de porte-échantillon unique, développé avec l'aide au CEA du BCCR et du SP2S, et de la ligne MARS de SOLEIL, a permis de réaliser des analyses DRX et SAX dans les deux géométries : transmission ; réflexion/fluorescence X, tout en assurant un confinement statique de l'échantillon. En développant cette PBM adaptée aux deux postes d'analyse DRX et SAX de la ligne MARS, facilement transportable et qui garantit le transport des échantillons les plus fortement irradiants du SRMA, une étape majeure a été franchie en intégrant la ligne MARS aux outils d'Examen Post Irradiations (PIE en anglais) au même titre que les instruments nucléarisés du CEA. Ces expériences ont permis de valider les démarches expérimentales ainsi que les protocoles de manipulations d'échantillons irradiants sur la ligne MARS.

L'originalité de ce travail a consisté en l'utilisation conjointe des techniques de DRX et de SAX permettant d'obtenir des informations microstructurales à différentes échelles : locale pour la SAX ; à plus longue distance pour les structures cristallographiques ordonnées par DRX. Cependant, ces analyses comparées ne sont souvent possibles que dans le cas d'un échantillon « modèle » monophasé ou polyphasé dont chacune des phases sont parfaitement connues. Nous avons pu montrer ici que pour les ODS massifs consolidés (texture morphologique et cristallographique) ayant subi différents traitements thermomécaniques (phases précipitées méconnues), puis soumis à une irradiation aux neutrons, seule une analyse semi-quantitative et comparative des données n'est souvent possible.

Les analyses de DRX réalisées sur différentes nuances d'acier ODS non irradiées (étude préliminaire) ont permis de préciser les natures cristallographiques (groupe d'espace, paramètres de maille) ainsi que les microstructures (taille des domaines cohérents de diffraction) des phases précipitées de taille intermédiaire aujourd'hui rarement caractérisées (de taille supérieure à 50 nm jusqu'au tailles micrométriques). En effet, la DNPA, la SAT et la

MET se concentrent sur l'analyse des distributions de tailles plus fines, principalement comprises entre 1 et 10 nm. A partir de l'étalonnage de la géométrie d'expérience en transmission centrée sur l'axe du faisceau de rayons X, nous avons simulé l'évolution du diagramme de diffraction théorique de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$ en fonction de la taille des domaines cohérents de diffraction. Nous avons ainsi expliqué pourquoi les phases oxydes nanopréciptées ne sont pas observables même au rayonnement synchrotron : en dessous d'une taille de 25 nm, les raies de diffraction s'élargissent de manière importante et l'intensité des raies de diffraction diminuent très fortement. Dès 10 nm, seule la raie principale (222) est encore distinguable, et pour une taille de 5 nm cette raie de diffraction est quasiment confondue dans le fond du diagramme de diffraction.

Toutefois, la MET pourrait avoir accès à ces précipités de taille intermédiaire mais il est alors nécessaire de réaliser de très nombreuses analyses sur différentes lames minces pour en réaliser une étude statistique. Quoiqu'il en soit, malgré de faibles fractions volumiques, ces analyses DRX complètent la caractérisation microstructurale en MET des aciers ODS en permettant une analyse statistique de ses précipités de taille intermédiaire.

Ainsi, nous avons pu mettre en évidence dans les nuances d'acier Fe-14% Cr élaborées avec une variabilité chimique des éléments d'ajout Y, Ti et O :

- La précipitation d'oxydes TiO, $\alpha-Al_2O_3$ et Ti_2O_3 rhomboédrique, et Cr_7C_3 orthorhombique dans la nuance de référence ;
- L'augmentation de la pO_2 semble favoriser la précipitation de Ti_2O_3 ;
- L'augmentation de 1 % de la teneur en Y favorise la précipitation d'oxydes Y_2O_3 de structure bixbyite alors que la signature de la fluorine lacunaire Y-Ti-O cubique face centrée est mise en évidence mais avec un paramètre de maille très modifié ;
- L'ajout de 1 % de Ti favorise la précipitation de TiO jusqu'à une fraction massique d'environ 1,8 %.

Dans l'ensemble de ces nuances Fe-14 % Cr, les oxydes TiO présente la fraction massique la plus importante. Les ajustements des données de DRX sont ici rendus complexes car les rapports d'intensités des phases précipitées ne sont pas toujours respectés. Ainsi, hormis quelques cas, les quantifications des fractions volumiques des phases ne sont pas raisonnablement envisageables principalement en raison du faible nombre de grain mesuré et/ou des effets de texture cristallographique. L'ajustement des données intégrées sur le détecteur bidimensionnel permet tout de même l'ajustement microstructural (paramètre de maille, tailles des domaines cohérents de diffraction/microdistorsions).

Concernant les nuances d'acier ODS industriels irradiés aux neutrons, la DRX met en évidence, comme pour l'étude préliminaire, les précipités de taille intermédiaire. En effet, pour les mêmes raisons évoquées lors de l'étude préliminaire, les précipités de plus petites tailles comprises entre 1 et 20 nm ne sont pas observés.

Pour la nuance DY, on observe la précipitation d'oxydes Ti_2O_3 rhomboédrique, $YTiO_3$ pérovskite, Y_2TiO_5 orthorhombique cohérente avec les analyses chimiques réalisées en MET. La

phase intermétallique χ est également mise en évidence. Avec la fluence d'irradiation croissante, les paramètres de mailles et les caractéristiques microstructurales des phases oxydes ne montrent pas d'évolution significative, alors que la précipitation d'une nouvelle distribution intragranulaire de phase χ se produirait sans changement de groupe d'espace ni de paramètres de maille, seuls les domaines cohérents de diffraction diminuant. Dès la plus faible fluence d'irradiation, la précipitation d'une phase $YTiFe_{11}$ est confirmée, dont les domaines cohérents de diffraction augmentent avec la fluence d'irradiation, et la température. Avec la fluence d'irradiation croissante, les fractions massiques des oxydes précipités semble diminuer. Quant à elle, la SAX ne met pas en évidence d'évolution de la coordinence moyenne du Ti qui n'évolue pas et reste d'environ 5 quelques soient les fluences et températures d'irradiation.

Pour la nuance MA957, les phases oxydes Ti_2O_3 et $\alpha-Al_2O_3$ sont mises en évidence, l'oxyde TiO étant la phase oxyde précipitée en plus forte fraction massique ($\sim 0,6 \pm 0,1$ %). A l'issue d'irradiations dans différents réacteurs expérimentaux, la phase TiO présente une évolution microstructurale significative (augmentation du paramètre de maille ; diminution de la taille des domaines cohérents de diffraction) pour une fluence d'irradiation de 5 dpa à 596 K dans le cas du réacteur expérimental OSIRIS de type REP. Cette évolution microstructurale s'accompagne d'une évolution de la coordinence moyenne du Ti mesurée par SAX en s'éloignant du domaine de prédominance de la coordinence 5, la plus stable pour le Ti. Les différences de rapport de flux neutrons thermiques/neutrons rapides (de 2 pour OSIRIS ; de 0,3 pour les RNR-Na PHÉNIX et BOR-60) peuvent être à l'origine de modifications des mécanismes d'endommagement des matériaux avec des évolutions significatives des pouvoirs d'arrêts électronique et balistique en fonction du spectre en énergie des neutrons.

On soulignera que pour ces deux nuances d'acier ODS irradié aux neutrons, les analyses au rayonnement synchrotron sont réalisées sur des échantillons préparés sous formes de LMI percées pour la MET, particulièrement minces, qui sont plutôt défavorables pour nos analyses DRX et SAX en raison d'une épaisseur de matériau sondé variable entre les différents échantillons et d'un rayonnement diffus augmenté sur le détecteur bidimensionnel. D'autre part, afin d'assurer une meilleure détection de phases secondaires précipitées sur le détecteur bidimensionnel MAR345, nous avons dû retirer la raie de la matrice du domaine angulaire étudiée pour éviter toute saturation du détecteur. Le bilan global montre par l'analyse structurale et microstructurale des phases précipitées de tailles intermédiaires dans ces ODS irradiés aux neutrons, notamment par DRX avec des raies de diffraction clairement mises en évidence, mais aussi par SAX, n'évoluent pas ou peu sous irradiation dans un spectre d'irradiation de type RNR-Na.

Ainsi, pour de futures expériences, il serait intéressant de développer un montage où le détecteur bidimensionnel est positionné en dehors de l'axe du faisceau de rayons X. Cette géométrie permettrait à la fois de limiter le phénomène de diffusion vu autour de l'axe du faisceau de rayons X, et d'augmenter le domaine angulaire couvert de manière simultanée. L'extension du domaine angulaire mesuré peut aussi être encore améliorée en mettant en place plusieurs détecteurs bidimensionnels en arc de cercle autour de l'échantillon, ou en scannant un seul détecteur bidimensionnel sur un bras motorisé 2théta. Cette extension du domaine angulaire permettra notamment d'être plus précis dans l'analyse de la texture de la matrice acier cubique face centrée. Enfin, l'utilisation de détecteur bidimensionnel à pixel hybride de dernière

génération permettrait d'augmenter encore la dynamique de comptage des acquisitions de DRX en retardant le phénomène de saturation notamment observé sur le détecteur MAR345 pour les raies de la matrice.

Enfin, si les techniques SAX apportent une sélectivité chimique dans l'analyse des phases en présence, celles-ci ne sont pas directement discriminantes lorsque l'élément sonde entre dans la composition chimique de différentes phases précipitées dans le matériau, et ce d'autant plus lorsque leurs distributions radiales autour de l'atome absorbeur sont très similaires. Ainsi, le signal EXAFS est plus difficilement exploitable lorsque les différentes structures précipitées présentent des distances, natures et nombres de premiers voisins proches. L'analyse structurale de nos matériaux se limite donc à une détermination de l'arrangement moyen des premières couches d'atomes autour de chaque atome absorbeur, dans notre cas Y et Ti. D'autre part, le signal XANES permet une analyse qualitative des proportions de phases à la condition de posséder une bibliothèque exhaustive de spectres de référence des phases d'intérêts. Néanmoins, malgré ces différentes réserves, nous avons pu apporter quelques éléments originaux dans l'analyse des échantillons irradiés aux neutrons par cette technique, notamment en montrant pour le DY et le MA957 la stabilité de la coordinence 5 du Ti quelle que soit les conditions d'irradiation.

Notre étude expérimentale n'a pas permis de mettre en évidence les distributions de tailles nanométriques notamment précipitées dans la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$. Une alternative peut être la simulation numérique du comportement sous irradiation des phases d'oxydes d'intérêts, confrontée à des observations expérimentales sur échantillons massif irradié aux ions. En effet, l'étude structurale de matériaux désordonnés, comme les structures accumulant des défauts ponctuels ou étendus lors d'une irradiation aux neutrons, nécessite de connaître la position de tous les atomes présents pour définir complètement la structure des matériaux désordonnés (jusqu'à l'amorphisation). Ces informations structurales sont aujourd'hui accessibles avec les outils de simulation numérique telle que la Dynamique Moléculaire (DM). Une étude par simulation en DM de l'accumulation de défauts ponctuels par l'insertion de paires de Frenkel a été menée sur la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$. La force des calculs à l'échelle atomique, à savoir la connaissance exacte des positions de tous les atomes, permet notamment de calculer les diagrammes DRX théoriques en fonction de la fluence d'irradiation croissante. Ces diagrammes ont pu être comparés aux observations et permettent d'affiner le lien entre les spectres observés expérimentalement et les modèles d'oxydes à l'échelle atomique.

Cette étude a mis en évidence que la fluorine lacunaire est une phase intermédiaire de la transition cristal-amorphe de la sur-structure pyrochlore $A_2B_2O_7$ et ce, quelles que soient les conditions d'irradiations. De plus, les données expérimentales DRX et SAX, confirmées par des calculs de DM, mettent en évidence que l'amorphisation de la sur-structure pyrochlore est notamment liée à la formation de paires Ti-Ti sous la forme de « dumbbell » à partir du site interstitiel $32e$. Ces paires sont énergétiquement très stables ce qui a pour conséquence l'accumulation de défauts ponctuels dans la structure jusqu'à aboutir à son amorphisation. Conjointement, le sous réseau anionique se réorganise et on observe notamment la diminution

du nombre d'atomes d'oxygène en coordinence avec le Ti pour tendre vers 5, plus favorable. Le degré d'oxydation du Ti ne change pas et restant Ti^{4+} .

Une perspective intéressante, mais pas dans le cas des matériaux ODS, pour associer sélectivité chimique et sélectivité cristallographique est de réaliser des analyses en condition de diffraction anormale. Cependant, ces dernières expériences ne sont possibles que sur des phases précipitées en forte fraction volumique (supérieure à 10 %). Ainsi, dans la nuance DY, les phases précipitées de plus petites tailles et faible fraction massique n'ont pas été observées, cependant, des analyses aux seuils $K\alpha$ du Ti et de l'Y ont été réalisées sur la phase intermétallique χ ainsi que sur la matrice. Ces analyses confirment d'une part, la composition estimée de la phase intermétallique $Fe_{36}Cr_{12}Mo_3Ti_7$, et d'autre part, la présence d'une fraction de Ti subsistant en solution solide dans la matrice. L'yttrium semble, quant à lui, totalement absent de la matrice, donc uniquement dans les précipités.

En complément des analyses de DNPA qui permettent d'accéder aux distributions en tailles de précipités les plus fins, des expériences de DXPA et de DXGA en condition anormale, notamment aux seuils du Ti et de l'Y, seraient à développer. Ces expériences permettraient notamment d'affiner les hypothèses de composition chimique des phases nanoprecipitées par classe de distributions en tailles. Ces expériences pourraient également être réalisées *in situ*, en pression et température, afin de mettre en évidence de la manière la plus précise possible les phénomènes de germination/croissance des nanoprecipités. La comparaison des phases identifiées avec des simulations thermodynamiques des séquences de précipitation jusqu'aux distributions en taille intermédiaire seraient intéressantes, dans la mesure où les bases de données thermodynamiques adaptées du Ti et de l'Y sont disponibles.

REFERENCES

- [1] B. Sitaud, S. Leqien, "Avant-projet de la ligne MARS, synthèse des actions menées d'avril à novembre 2003," CEA/DIF/ED DO 325, 2004.
- [2] B. Sitaud, P. L. Solari, S. Schlutig, I. Llorens, and H. Hermange, "Characterization of radioactive materials using the MARS beamline at the synchrotron SOLEIL," *J. Nucl. Mater.*, vol. 425, no. 1–3, pp. 238–243, 2012.
- [3] I. Llorens, P. L. Solari, B. Sitaud, R. Bes, S. Cammelli, H. Hermange, G. Othmane, S. Safi, P. Moisy, S. Wahu, C. Bresson, M. L. Schlegel, D. Menut, J.-L. Bechade, P. Martin, J.-L. Hazemann, O. Proux, and C. Den Auwer, "X-ray absorption spectroscopy investigations on radioactive matter using MARS beamline at SOLEIL synchrotron," *Radiochim. Acta*, vol. 0, no. 0, pp. 957–972, 2014.
- [4] D. Menut, "Mise en place des premières analyses en Diffraction des Rayons X d'alliages de zirconium sur la ligne MARS du rayonnement synchrotron SOLEIL". Mémoire d'ingénieur CNAM, centre de Paris, 2011.
- [5] J. L. Béchade, "Matériaux de gainage pour les réacteurs nucléaires actuels et du futur, apport des techniques de diffraction". Mémoire d'Habilitation à Diriger des Recherches, Université de Poitiers, 2014.
- [6] "Les réacteurs nucléaires à caloporteur sodium", monographie de la Direction à l'Energie Nucléaire, CEA Saclay et les Editions du moniteur, 2014, ISBN 978-2-281-11675-5.
- [7] J.-L. Boutard, V. Badjeck, L. Barguet, C. Barouh, a. Bhattacharya, Y. Colignon, C. Hatzoglou, M. Loyer-Prost, a. L. Rouffié, N. Sallez, H. Salmon-Legagneur, and T. Schuler, "Oxide dispersion strengthened ferritic steels: a basic research joint program in France," *J. Nucl. Mater.*, vol. 455, no. 1–3, pp. 605–611, 2014.
- [8] I. Monnet, "Stabilité sous irradiation de particules d'oxydes finement dispersées dans des alliages ferritiques," thèse de l'Ecole Centrale Paris, 1999.
- [9] I. Monnet, P. Dubuisson, Y. Serruys, M. O. Ruault, O. Kaitasov, and B. Jouffrey, "Microstructural investigation of the stability under irradiation of oxide dispersion strengthened ferritic steels," *J. Nucl. Mater.*, vol. 335, no. 3, pp. 311–321, 2004.
- [10] J. L. Dubuisson, P., Schill, R., Hugon, M.P., Grislin, I., Seran, "Behavior of an oxide dispersion strengthened ferritic steel irradiated in Phenix," *ASTM STP 1325*, pp. 882 – 898, 1999.
- [11] J. Ribis and S. Lozano-Perez, "Nano-cluster stability following neutron irradiation in MA957 oxide dispersion strengthened material," *J. Nucl. Mater.*, vol. 444, no. 1–3, pp. 314–322, 2014.
- [12] J. Ribis, "Structural and chemical matrix evolution following neutron irradiation in a MA957 oxide dispersion strengthened material," *J. Nucl. Mater.*, vol. 434, no. 1–3, pp. 178–188, 2013.
- [13] S. Y. Zhong, J. Ribis, T. Baudin, N. Lochet, Y. De Carlan, V. Klosek, and M. H. Mathon, "The effect of Ti/Y ratio on the recrystallisation behaviour of Fe-14%Cr oxide dispersion-strengthened alloys," *J. Nucl. Mater.*, vol. 452, no. 1–3, pp. 359–363, 2014.

- [14] L. Yang, Y. Jiang, G. Robert Odette, T. Yamamoto, Z. Liu, and Y. Liu, "Trapping helium in $Y_2Ti_2O_7$ compared to in matrix iron: A first principles study," *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 14, p. 143508, 2014.
- [15] Y. Jin, Y. Jiang, L. Yang, G. Lan, G. Robert Odette, T. Yamamoto, J. Shang, and Y. Dang, "First principles assessment of helium trapping in Y_2TiO_5 in nano-featured ferritic alloys," *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 14, p. 143501, 2014.
- [16] Y. Jiang, J. R. Smith, and G. Robert Odette, "Prediction of structural, electronic and elastic properties of $Y_2Ti_2O_7$ and Y_2TiO_5 ," *Acta Mater.*, vol. 58, no. 5, pp. 1536–1543, 2010.
- [17] Zhong, S. Y., "Etude 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 l'Université Paris-Sud 11, 2012.
- [18] J.-L. Seran, Note technique CEA confidentielle, 2014.
- [19] Y. De Carlan, "Les matériaux au coeur du processus d'innovation," *clefs CEA*, vol. 59, pp. 31–34, 2010.
- [20] A. De Bremaecker, "Past research and fabrication conducted at SCK-CEN on ferritic ODS alloys used as cladding for FBR's fuel pins," *J. Nucl. Mater.*, vol. 428, no. 1–3, pp. 13–30, 2012.
- [21] S. Ukai, "Oxide dispersion strengthened steels", in *Comprehensive Nuclear Materials*, vol. 4., pp. 241-271, Elsevier Inc., 2012.
- [22] P. Dubuisson, Y. De Carlan, V. Garat, and M. Blat, "ODS Ferritic/martensitic alloys for Sodium Fast Reactor fuel pin cladding," *J. Nucl. Mater.*, vol. 428, no. 1–3, pp. 6–12, 2012.
- [23] Z. Oksiuta, P. Olier, Y. de Carlan, and N. Baluc, "Development and characterisation of a new ODS ferritic steel for fusion reactor application," *J. Nucl. Mater.*, vol. 393, no. 1, pp. 114–119, 2009.
- [24] A. A. F. Tavassoli, E. Diegele, R. Lindau, N. Luzginova, and H. Tanigawa, "Current status and recent research achievements in ferritic/martensitic steels," *J. Nucl. Mater.*, vol. 455, no. 1–3, pp. 269–276, 2014.
- [25] G. R. Odette, D. T. Hoelzer, "Irradiation-tolerant nanostructured ferritic alloys: transforming helium from a liability to an asset", *JOM*, vol. 62, pp. 84-92, 2010.
- [26] J.-L. Martin, *Dislocation et plasticité des cristaux*, Presses polytechniques romande. 2000.
- [27] C. Esnouf, *Caractérisation microstructurale des matériaux. Analyse par les rayonnements X et électronique*, Presses polytechniques romande. 2011.
- [28] M. Ratti, "Développement de nouvelles nuances d'aciers ferritiques/martensitiques pour le gainage d'éléments combustibles des réacteurs à neutrons rapides au sodium," thèse de l'Institut polytechnique de Grenoble, 2009.
- [29] M. Couvrat, "Fabrication d'aciers ODS à haute performance : relation procédé - microstructure - propriétés mécaniques," thèse de l'Université de Rennes 1, 2011.
- [30] M. Praud, "Plasticité d'alliages renforcé par nano-précipitation," thèse de l'Université de Toulouse 3 Paul Sabatier, 2012.
- [31] L. Toualbi, "Optimisation de la gamme de fabrication de tubes en aciers renforcés par une dispersion nanométrique d'oxydes (ODS) : compréhension des relations

- microstructure/propriétés mécaniques”, thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2012.
- [32] J. S. Benjamin, “Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying,” *Metall. Trans.*, vol. 1, no. 10, pp. 2943–2951, 1970.
- [33] L. Toualbi, M. Ratti, G. André, F. Onimus, and Y. De Carlan, “Use of neutron and X-ray diffraction to study the precipitation mechanisms of oxides in ODS materials,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 417, no. 1–3, pp. 225–228, 2011.
- [34] M. Ratti, D. Leuvrey, M. H. Mathon, and Y. de Carlan, “Influence of titanium on nano-cluster (Y, Ti, O) stability in ODS ferritic materials,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 386–388, no. C, pp. 540–543, 2009.
- [35] J. L. Béchade, D. Menut, M. L. Lescoat, B. Sitaud, S. Schlutig, P. L. Solari, I. Llorens, H. Hermange, Y. De Carlan, J. Ribis, and L. Toualbi, “Application of synchrotron radiation to analyze the precipitation in ODS materials before irradiation in Fe-9%Cr single grain of powder and consolidated Fe-18%Cr,” in *Journal of Nuclear Materials*, 2012, vol. 428, no. 1–3, pp. 183–191.
- [36] M. Brocq, “Synthèse et caractérisation d’un acier ODS préparé par un procédé inspiré du broyage réactif: étude de l’influence des conditions de broyage et de recuit,” thèse de l’Université de Rennes 1, 2010.
- [37] M. Brocq, B. Radiguet, S. Poissonnet, F. Cuvilly, P. Pareige, and F. Legendre, “Nanoscale characterization and formation mechanism of nanoclusters in an ODS steel elaborated by reactive-inspired ball-milling and annealing,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 409, no. 2, pp. 80–85, 2011.
- [38] A. Alamo, V. Lambard, X. Averty, and M. H. Mathon, “Assessment of ODS-14%Cr ferritic alloy for high temperature applications,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 329–333, no. 1–3 PART A, pp. 333–337, 2004.
- [39] D. A. McClintock, M. A. Sokolov, D. T. Hoelzer, and R. K. Nanstad, “Mechanical properties of irradiated ODS-EUROFER and nanocluster strengthened 14YWT,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 392, no. 2, pp. 353–359, 2009.
- [40] R. L. Klueh, J. P. Shingledecker, R. W. Swindeman, and D. T. Hoelzer, “Oxide dispersion-strengthened steels: A comparison of some commercial and experimental alloys,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 341, no. 2–3, pp. 103–114, 2005.
- [41] S. Ukai, T. Okuda, M. Fujiwara, T. Kobayashi, S. Mizuta, and H. Nakashima, “Characterization of High Temperature Creep Properties in Recrystallized 12Cr-ODS Ferritic Steel Claddings,” *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 8, pp. 872–879, 2002.
- [42] L. Toualbi, C. Cayron, P. Olier, J. Malaplate, M. Praud, M. H. Mathon, D. Bossu, E. Rouesne, a. Montani, R. Logé, and Y. De Carlan, “Assessment of a new fabrication route for Fe-9Cr-1W ODS cladding tubes,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 428, no. 1–3, pp. 47–53, 2012.
- [43] L. Toualbi, C. Cayron, P. Olier, R. Logé, and Y. De Carlan, “Relationships between mechanical behavior and microstructural evolutions in Fe 9Cr-ODS during the fabrication route of SFR cladding tubes,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 442, no. 1–3, pp. 410–416, 2013.
- [44] H. Sakasegawa, L. Chaffron, F. Legendre, L. Boulanger, T. Cozzika, M. Brocq, and Y. de Carlan, “Correlation between chemical composition and size of very small oxide particles in the MA957 ODS ferritic alloy,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 384, no. 2, pp. 115–118, 2009.

- [45] M. K. Miller, K. F. Russell, and D. T. Hoelzer, "Characterization of precipitates in MA/ODS ferritic alloys," *J. Nucl. Mater.*, vol. 351, no. 1–3, pp. 261–268, 2006.
- [46] E. A. Marquis, "Core/shell structures of oxygen-rich nanofeatures in oxide-dispersion strengthened Fe-Cr alloys," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 18, pp. 3–5, 2008.
- [47] S. V. Rogozhkin, A. A. Aleev, A. G. Zaluzhnyi, A. A. Nikitin, N. A. Iskandarov, P. Vladimirov, R. Lindau, and A. Möslang, "Atom probe characterization of nano-scaled features in irradiated ODS Eurofer steel," *J. Nucl. Mater.*, vol. 409, no. 2, pp. 94–99, 2011.
- [48] M. C. Brandes, L. Kovarik, M. K. Miller, and M. J. Mills, "Morphology, structure, and chemistry of nanoclusters in a mechanically alloyed nanostructured ferritic steel," *J. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 8, pp. 3913–3923, 2012.
- [49] WU, "Microstructure and Property Evolution in Advanced Cladding and Duct Materials under Long-term Irradiation at Elevated Temperature: Critical Experiments," no. 10, pp. 1–10.
- [50] M. J. Alinger, S. C. Glade, B. D. Wirth, G. R. Odette, T. Toyama, Y. Nagai, and M. Hasegawa, "Positron annihilation characterization of nanostructured ferritic alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 518, no. 1–2, pp. 150–157, 2009.
- [51] A. Hirata, T. Fujita, C. T. Liu, and M. W. Chen, "Characterization of oxide nanoprecipitates in an oxide dispersion strengthened 14YWT steel using aberration-corrected STEM," *Acta Mater.*, vol. 60, no. 16, pp. 5686–5696, 2012.
- [52] A. Hirata, T. Fujita, Y. R. Wen, J. H. Schneibel, C. T. Liu, and M. W. Chen, "Atomic structure of nanoclusters in oxide-dispersion-strengthened steels," *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 12, pp. 922–926, 2011.
- [53] Y. F. Shepelev and M. A. Petrova, "Crystal structures of Ln₂TiO₅ (Ln = Gd, Dy) polymorphs," *Inorg. Mater.*, vol. 44, no. 12, pp. 1354–1361, 2008.
- [54] D. T. Hoelzer, J. Bentley, M. A. Sokolov, M. K. Miller, G. R. Odette, and M. J. Alinger, "Influence of particle dispersions on the high-temperature strength of ferritic alloys," *J. Nucl. Mater.*, vol. 367–370 A, no. SPEC. ISS., pp. 166–172, 2007.
- [55] Y. Wu, E. M. Haney, N. J. Cunningham, and G. R. Odette, "Transmission electron microscopy characterization of the nanofeatures in nanostructured ferritic alloy MA957," *Acta Mater.*, vol. 60, no. 8, pp. 3456–3468, 2012.
- [56] J. Ribis and Y. De Carlan, "Interfacial strained structure and orientation relationships of the nanosized oxide particles deduced from elasticity-driven morphology in oxide dispersion strengthened materials," *Acta Mater.*, vol. 60, no. 1, pp. 238–252, 2012.
- [57] S.-Y. Zhong, J. Ribis, N. Lochet, Y. de Carlan, V. Klosek, V. Ji, and M.-H. Mathon, "The Effect of Y/Ti Ratio on Oxide Precipitate Evolution in ODS Fe-14 Wt Pct Cr Alloys," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 46, no. 3, pp. 1413–1418, 2014.
- [58] M. H. Mathon, M. Perrut, S. Y. Zhong, and Y. de Carlan, "Small angle neutron scattering study of martensitic/ferritic ODS alloys," *J. Nucl. Mater.*, vol. 428, no. 1–3, pp. 147–153, 2012.
- [59] V. Badjeck, M. G. Walls, L. Chaffron, J. Malaplate, and K. March, "New insights into the chemical structure of Y₂Ti₂O₇ δ nanoparticles in oxide dispersion-strengthened steels designed for sodium fast reactors by electron energy-loss spectroscopy," *J. Nucl. Mater.*, vol. 456, pp. 292–301, 2015.

- [60] S. Liu, G. R. Odette, and C. U. Segre, "Evidence for core-shell nanoclusters in oxygen dispersion strengthened steels measured using X-Ray absorption spectroscopy," *J. Nucl. Mater.*, vol. 445, no. 1–3, pp. 50–56, 2014.
- [61] P. He, T. Liu, A. Möslang, R. Lindau, R. Ziegler, J. Hoffmann, P. Kurinskiy, L. Commin, P. Vladimirov, S. Nikitenko, and M. Silveir, "XAFS and TEM studies of the structural evolution of yttrium-enriched oxides in nanostructured ferritic alloys fabricated by a powder metallurgy process," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 136, no. 2–3, pp. 990–998, 2012.
- [62] M. Ohnuma, J. Suzuki, S. Ohtsuka, S. W. Kim, T. Kaito, M. Inoue, and H. Kitazawa, "A new method for the quantitative analysis of the scale and composition of nanosized oxide in 9Cr-ODS steel," *Acta Mater.*, vol. 57, no. 18, pp. 5571–5581, 2009.
- [63] C. Degueldre, S. Conradson, and W. Höffelner, "Characterisation of oxide dispersion-strengthened steel by extended X-ray absorption spectroscopy for its use under irradiation," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 33, no. 1–3, pp. 3–12, 2005.
- [64] S. Hémon, V. Chailley, E. Dooryhée, C. Dufour, F. Gourbilleau, F. Levesque, and E. Paumier, "Phase transformation of polycrystalline Y₂O₃ under irradiation with swift heavy ions," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 122, no. 3, pp. 563–565, 1997.
- [65] D. Watanabé, J. R. Castles, A. Jostons, and A. S. Malin, "The ordered structure of TiO," *Acta Crystallogr.*, vol. 23, no. 2, pp. 307–313, 1967.
- [66] V. Petkov and B. Himmel, "Atomic-scale structure of amorphous TiO₂ by electron, X-ray diffraction and reverse Monte Carlo simulations," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 231, pp. 17–30, 1998.
- [67] M. A. Auger, V. de Castro, T. Leguey, M. A. Monge, A. Muñoz, and R. Pareja, "Microstructure and tensile properties of oxide dispersion strengthened Fe–14Cr–0.3Y₂O₃ and Fe–14Cr–2W–0.3Ti–0.3Y₂O₃," *J. Nucl. Mater.*, vol. 442, no. 1–3, pp. S142–S147, 2013.
- [68] K. Goddard, Julianne, "Characterization of two ODS alloys: 18Cr ODS and 9Cr ODS," Master thesis, University of South Carolina, 2013.
- [69] H. Sakasegawa, F. Legendre, L. Boulanger, M. Brocq, L. Chaffron, T. Cozzika, J. Malaplate, J. Henry, and Y. De Carlan, "Stability of non-stoichiometric clusters in the MA957 ODS ferritic alloy," *J. Nucl. Mater.*, vol. 417, no. 1–3, pp. 229–232, 2011.
- [70] P. Dou, A. Kimura, R. Kasada, T. Okuda, M. Inoue, S. Ukai, S. Ohnuki, T. Fujisawa, and F. Abe, "Effects of titanium concentration and tungsten addition on the nano-mesoscopic structure of high-Cr oxide dispersion strengthened (ODS) ferritic steels," *J. Nucl. Mater.*, vol. 442, no. 1–3 SUPPL.1, pp. S95–S100, 2013.
- [71] C. Cayron, A. Montani, D. Venet, and Y. d. Carlan, "Identification of new phases in annealed Fe-18CrWTi ODS powders," *J. Nucl. Mater.*, vol. 399, no. 2–3, pp. 219–224, 2010.
- [72] P. Dou, A. Kimura, R. Kasada, T. Okuda, M. Inoue, S. Ukai, S. Ohnuki, T. Fujisawa, and F. Abe, "TEM and HRTEM study of oxide particles in an Al-alloyed high-Cr oxide dispersion strengthened steel with Zr addition," *J. Nucl. Mater.*, vol. 444, no. 1–3, pp. 441–453, 2014.
- [73] K. E. Sickafus, R. W. Grimes, J. A. Valdez, A. Cleave, M. Tang, M. Ishimaru, S. M. Corish, C. R. Stanek, and B. P. Uberuaga, "Radiation-induced amorphization resistance and radiation tolerance in structurally related oxides," *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 3, pp. 217–223, 2007.
- [74] P. Dou, A. Kimura, T. Okuda, M. Inoue, S. Ukai, S. Ohnuki, T. Fujisawa, and F. Abe,

- “Polymorphic and coherency transition of Y-Al complex oxide particles with extrusion temperature in an Al-alloyed high-Cr oxide dispersion strengthened ferritic steel,” *Acta Mater.*, vol. 59, no. 3, pp. 992–1002, 2011.
- [75] L. Hsiung, M. Fluss, S. Tumey, J. Kuntz, B. El-Dasher, M. Wall, B. Choi, A. Kimura, F. Willaime, and Y. Serruys, “HRTEM study of oxide nanoparticles in K3-ODS ferritic steel developed for radiation tolerance,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 409, no. 2, pp. 72–79, 2011.
- [76] P. Unifantowicz, T. Płociński, C. A. Williams, R. Schäublin, and N. Baluc, “Structure of complex oxide nanoparticles in a Fe–14Cr–2W–0.3Ti–0.3Y₂O₃ ODS RAF steel,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 442, no. 1–3, pp. S158–S163, 2013.
- [77] P. He, M. Klimenkov, R. Lindau, and A. Möslang, “Characterization of precipitates in nano structured 14% Cr ODS alloys for fusion application,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 428, no. 1–3, pp. 131–138, 2012.
- [78] J. Ribis and S. Lozano-Perez, “Orientation relationships and interface structure of α' -Cr nanoclusters embedded in α -Fe matrix after α - α' Demixing in neutron irradiated Oxide Dispersion Strengthened material,” *Mater. Lett.*, vol. 74, pp. 143–146, 2012.
- [79] J. Xu, C. T. Liu, M. K. Miller, and H. Chen, “Nanocluster-associated vacancies in nanocluster-strengthened ferritic steel as seen via positron-lifetime spectroscopy,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 79, no. 2, pp. 1–4, 2009.
- [80] C. L. Fu, M. Krčmar, G. S. Painter, and X. Q. Chen, “Vacancy mechanism of high oxygen solubility and nucleation of stable oxygen-enriched clusters in Fe,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, no. 22, pp. 1–4, 2007.
- [81] C. Barouh, T. Schuler, C.-C. Fu, and M. Nastar, “Interaction between vacancies and interstitial solutes (C, N, and O) in α -Fe : From electronic structure to thermodynamics,” *Phys. Rev. B*, vol. 90, no. 5, p. 054112, 2014.
- [82] Y. Jiang, J. R. Smith, and G. R. Odette, “Formation of Y-Ti-O nanoclusters in nanostructured ferritic alloys: A first-principles study,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 79, no. 6, pp. 1–7, 2009.
- [83] D. Murali, B. K. Panigrahi, M. C. Valsakumar, S. Chandra, C. S. Sundar, and B. Raj, “The role of minor alloying elements on the stability and dispersion of yttria nanoclusters in nanostructured ferritic alloys: An ab initio study,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 403, no. 1–3, pp. 113–116, 2010.
- [84] L. Barnard, G. R. Odette, I. Szlufarska, and D. Morgan, “An ab initio study of Ti-Y-O nanocluster energetics in nanostructured ferritic alloys,” *Acta Mater.*, vol. 60, no. 3, pp. 935–947, 2012.
- [85] L. Barnard, N. Cunningham, G. R. Odette, I. Szlufarska, and D. Morgan, “Thermodynamic and kinetic modeling of oxide precipitation in nanostructured ferritic alloys,” *Acta Mater.*, vol. 91, pp. 340–354, 2015.
- [86] X. Boulnat, M. Perez, D. Fabregue, S. Cazottes, and Y. De Carlan, “Characterization and modeling of oxides precipitation in ferritic steels during fast non-isothermal consolidation,” vol. 107, pp. 390–403, 2016.
- [87] X. Boulnat, “Fast high-temperature consolidation of Oxide-Dispersion Strengthened (ODS) steels : process, microstructure, precipitation, properties,” Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2014.

- [88] M. J. Alinger, B. D. Wirth, H. J. Lee, and G. R. Odette, "Lattice Monte Carlo simulations of nanocluster formation in nanostructured ferritic alloys," *J. Nucl. Mater.*, vol. 367–370 A, no. SPEC. ISS., pp. 153–159, 2007.
- [89] J. R. Rieken, I. E. Anderson, FAPMI, M. J. Kramer, "Microstructure evolution of gas-atomiser iron-base ODS alloys", *I. Journal. Powder. Metal.*, vol. 46, no. 6, pp. 17-31, 2010.
- [90] W. Gong, D. Li, Z. Chen, F. Zheng, Y. Liu, Y. Du, and B. Huang, "Phase equilibria of the system," *Calphad*, vol. 33, no. 3, pp. 624–627, 2009.
- [91] N. Mizutani, Y. Tajima, M. Kato, "Phase relation in the system Y_2O_3 - TiO_2 ", *J. Am. Ceram. Soc.* vol.59, pp. 168, 1976.
- [92] K. Villars, P., Cenzual, "Pearson's Crystal Data - Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (on DVD)." ASM International, Materials Park, Ohio, USA.
- [93] C. Heremans, B. J. Wuensch, J. K. Stalick, and E. Prince, "Fast-Ion Conducting $Y_2(Zr_yTi_{1-y})_2O_7$ Pyrochlores: Neutron Rietveld Analysis of Disorder Induced by Zr Substitution," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 117, no. 1. pp. 108–121, 1995.
- [94] B. J. Wuensch and K. W. Eberman, "Order-Disorder Phenomena in $A_2B_2O_7$ Pyrochlore Oxides," vol. 2, pp. 19–21.
- [95] R. D. Aughterson, G. R. Lumpkin, G. J. Thorogood, Z. Zhang, B. Gault, and J. M. Cairney, "Crystal chemistry of the orthorhombic Ln_2TiO_5 compounds with $Ln=La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb$ and Dy ," *J. Solid State Chem.*, vol. 227, pp. 60–67, 2015.
- [96] C. L. Tracy, M. Lang, J. Zhang, F. Zhang, Z. Wang, and R. C. Ewing, "Structural response of A_2TiO_5 ($A=La, Nd, Sm, Gd$) to swift heavy ion irradiation," *Acta Mater.*, vol. 60, no. 11, pp. 4477–4486, 2012.
- [97] W. G. Mumme, A. D. Wadsley, "The structure of orthorhombic Y_2TiO_5 , an example of mixed seven- and fivefold coordination" *Acta Cryst.*, vol. B24, pp. 1327-1333, 1967.
- [98] J. Zhang, F. Zhang, M. Lang, F. Lu, J. Lian, and R. C. Ewing, "Ion-irradiation-induced structural transitions in orthorhombic Ln_2TiO_5 ," *Acta Mater.*, vol. 61, no. 11, pp. 4191–4199, 2013.
- [99] M. A. Subramanian, G. Aravamudan, and G. V. Subba Rao, "Oxide pyrochlores — A review," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 15, no. 2, pp. 55–143, 1983.
- [100] G. Sattonnay, S. Moll, L. Thomé, C. Decorse, C. Legros, P. Simon, J. Jagielski, I. Jozwik, and I. Monnet, "Phase transformations induced by high electronic excitation in ion-irradiated $Gd_2(Zr_xTi_{1-x})_2O_7$ pyrochlores," *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 10, p. 103512, 2010.
- [101] K. E. Sickafus, "Radiation Tolerance of Complex Oxides," *Science*, vol. 289, no. 5480, pp. 748–751, 2000.
- [102] N. J. Hess, B. D. Begg, S. D. Conradson, D. E. McCreedy, P. L. Gassman, and W. J. Weber, "Spectroscopic Investigations of the Structural Phase Transition in $Gd_2(Ti_{1-y}Zr_y)_2O_7$ Pyrochlores," *Society*, vol. 2, pp. 4663–4677, 2002.
- [103] J. Lian, J. Chen, L. Wang, R. Ewing, J. Farmer, L. Boatner, and K. Helean, "Radiation-induced amorphization of rare-earth titanate pyrochlores," *Phys. Rev. B*, vol. 68, no. 13, pp. 1–9, 2003.
- [104] B. J. Wuensch, K. W. Eberman, C. Heremans, E. M. Ku, P. Onnerud, E. M. E. Yeo, S. M. Haile, J.

- K. Stalick, and J. D. Jorgensen, "Connection between oxygen-ion conductivity of pyrochlore fuel-cell materials and structural change with composition and temperature," *Solid State Ionics*, vol. 129, no. 1, pp. 111–133, 2000.
- [105] Y. H. Li, B. P. Uberuaga, C. Jiang, S. Choudhury, J. A. Valdez, M. K. Patel, J. Won, Y. Q. Wang, M. Tang, D. J. Safarik, D. D. Byler, K. J. McClellan, I. O. Usov, T. Hartmann, G. Baldinozzi, and K. E. Sickafus, "Role of antisite disorder on preamorphization swelling in titanate pyrochlores," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, no. 19, pp. 1–5, 2012.
- [106] Z. L. Zhang, H. Y. Xiao, X. T. Zu, F. Gao, and W. J. Weber, "First-principles calculation of structural and energetic properties for $A_2Ti_2O_7$ ($A = Lu, Er, Y, Gd, Sm, Nd, La$)," *J. Mater. Res.*, vol. 24, no. 04, pp. 1335–1341, 2009.
- [107] A. Chartier, C. Meis, J. P. Crocombette, W. J. Weber, and L. R. Corrales, "Molecular dynamic simulation of disorder induced amorphization in pyrochlore," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, no. 2, pp. 1–4, 2005.
- [108] A. Chartier, G. Catillon, and J. P. Crocombette, "Key role of the cation interstitial structure in the radiation resistance of pyrochlores," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no. 15, pp. 5–8, 2009.
- [109] A. Chartier, C. Meis, J.-P. Crocombette, L. Corrales, and W. Weber, "Atomistic modeling of displacement cascades in $La_2Zr_2O_7$ pyrochlore," *Phys. Rev. B*, vol. 67, no. 17, pp. 1–13, 2003.
- [110] F. Farges, "Fivefold-coordinated Ti^{4+} in metamict zirconolite and titanite: A new occurrence shown by Ti K-edge XANES spectroscopy," *Am. Mineral.*, vol. 82, no. 1–2, pp. 44–50, 1997.
- [111] F. Farges, G. Brown, and J. Rehr, "Ti K-edge XANES studies of Ti coordination and disorder in oxide compounds: Comparison between theory and experiment," *Phys. Rev. B*, vol. 56, no. 4, pp. 1809–1819, 1997.
- [112] J. Zhang, M. Lang, R. C. Ewing, R. Devanathan, W. J. Weber, and M. Toulemonde, "Nanoscale phase transitions under extreme conditions within an ion track," *J. Mater. Res.*, vol. 25, no. 07, pp. 1344–1351, 2010.
- [113] F. X. Zhang, M. Lang, U. Becker, R. C. Ewing, and J. Lian, "High pressure phase transitions and compressibilities of $Er_2Zr_2O_7$ and $Ho_2Zr_2O_7$," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 1, p. 011909, 2008.
- [114] G. Catillon and A. Chartier, "Pressure and temperature phase diagram of $Gd_2Ti_2O_7$ under irradiation," *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 19, p. 193502, 2014.
- [115] H. Y. Xiao, F. Gao, and W. J. Weber, "Ab initio investigation of phase stability of $Y_2Ti_2O_7$ and $Y_2Zr_2O_7$ under high pressure," *Phys. Rev. B*, vol. 80, no. 21, pp. 1–4, 2009.
- [116] S. Leger, J.M., Haines, J., Atouf, A., Schulte, O., Hull, "High-pressure x-ray-and neutron-diffraction studies of BaF_2 : an exemple of a coordination number of 11 in AX_2 compounds", *Phys. Rev. B*, vol. 52, no. 18, pp. 247–256, 1995.
- [117] M. Lang, F. Zhang, J. Zhang, J. Wang, B. Schuster, C. Trautmann, R. Neumann, U. Becker, and R. C. Ewing, "Nanoscale manipulation of the properties of solids at high pressure with relativistic heavy ions.," *Nat. Mater.*, vol. 8, no. 10, pp. 793–797, 2009.
- [118] S. X. Wang, L. M. Wang, R. C. Ewing, and K. V. Govindan Kutty, "Ion irradiation of rare-earth- and yttrium-titanate-pyrochlores," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 169, no. 1–4, pp. 135–140, 2000.

- [119] K. R. Whittle, M. G. Blackford, R. D. Aughterson, G. R. Lumpkin, and N. J. Zaluzec, "Ion irradiation of novel yttrium/ytterbium-based pyrochlores: The effect of disorder," *Acta Mater.*, vol. 59, no. 20, pp. 7530–7537, 2011.
- [120] D. P. Fagg, A. J. Feighery, and J. T. S. Irvine, "Modulated Fluorite-Type Structure of Materials from the $(1-x)Y_{0.5}Zr_{0.5}O_{1.75-x}Y_{0.75}Nb_{0.25}O_{1.75}$ ($0 \leq x \leq 1$) System," *Chem. Mater.*, vol. 75, no. 11, pp. 1729–1737, 2000.
- [121] M. Sanjuán, C. Guglieri, S. Díaz-Moreno, G. Aquilanti, A. Fuentes, L. Olivi, and J. Chaboy, "Raman and x-ray absorption spectroscopy study of the phase evolution induced by mechanical milling and thermal treatments in $R_2Ti_2O_7$ pyrochlores," *Phys. Rev. B*, vol. 84, no. 10, pp. 1–18, 2011.
- [122] F. X. Zhang, J. W. Wang, M. Lang, J. M. Zhang, and R. C. Ewing, "Pressure-induced structural transformations in lanthanide titanates: La_2TiO_5 and Nd_2TiO_5 ," *J. Solid State Chem.*, vol. 183, no. 11, pp. 2636–2643, 2010.
- [123] G. S. Was, R. S. Averback, "Radiation damage using ion beams", in *Comprehensive Nuclear Materials*. Elsevier Inc., pp. 195-222, 2012.
- [124] L. Beck, Y. Serruys, S. Miro, P. Trocellier, E. Bordas, F. Leprêtre, D. Brimbal, T. Loussouarn, H. Martin, S. Vaubaillon, S. Pellegrino, and D. Bachiller-Perea, "Ion irradiation and radiation effect characterization at the JANNUS-Saclay triple beam facility," *J. Mater. Res.*, no. May, pp. 1–12, 2015.
- [125] A. Yutani, K. Kasada, R. Kishimoto, H. Kimura, "Irradiation hardening and microstructure evolution of ion-irradiation ODS ferritic steels," *J. ASTM Int.*, vol. 4, no. 7, pp. 323–328, 2007.
- [126] A. Kimura, H.-S. Cho, N. Toda, R. Kasada, K. Yutani, H. Kishimoto, N. Iwata, S. Ukai, and M. Fujiwara, "High Burnup Fuel Cladding Materials R&D for Advanced Nuclear Systems," *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 44, no. 3, pp. 323–328, 2007.
- [127] C. Liu, C. Yu, N. Hashimoto, S. Ohnuki, M. Ando, K. Shiba, and S. Jitsukawa, "Micro-structure and micro-hardness of ODS steels after ion irradiation," *J. Nucl. Mater.*, vol. 417, no. 1–3, pp. 270–273, 2011.
- [128] E. A. Little, D. J. Mazey, and W. Hanks, "Effects of ion irradiation on the microstructure of an oxide-dispersion-strengthened ferritic steel," *Scr. Metall. Mater.*, vol. 25, no. 5, pp. 1115–1118, 1991.
- [129] E. A. Little, "Influence of thermomechanical treatment on irradiation microstructures in an ODS ferritic steel", in *Effects of radiation on materials: 17th international symposium*, vol. STP 1270, p. 739, 1996.
- [130] I. Monnet, C. Grygiel, M. L. Lescoat, and J. Ribis, "Amorphization of oxides in ODS steels materials by electronic stopping power," *J. Nucl. Mater.*, vol. 424, no. 1–3, pp. 12–16, 2012.
- [131] M. L. Lescoat, I. Monnet, J. Ribis, P. Dubuisson, Y. De Carlan, J. M. Costantini, and J. Malaplate, "Amorphization of oxides in ODS materials under low and high energy ion irradiations," *J. Nucl. Mater.*, vol. 417, no. 1–3, pp. 266–269, 2011.
- [132] I. Monnet, T. Van Den Berghe, and P. Dubuisson, "A comparison between different oxide dispersion strengthened ferritic steel ongoing in situ oxide dissolution in High Voltage Electron Microscope," *J. Nucl. Mater.*, vol. 424, no. 1–3, pp. 204–209, 2012.
- [133] J. Saito, T. Suda, S. Yamashita, S. Ohnuki, H. Takahashi, N. Akasaka, M. Nishida, and S. Ukai,

- “Void formation and microstructural development in oxide dispersion strengthened ferritic steels during electron-irradiation,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 258–263, pp. 1264–1268, 1998.
- [134] H. Kinoshita, N. Akasaka, H. Takahashi, I. Shibahara, and S. Onose, “Microstructural change on electron irradiated oxide dispersion strengthened ferritic steels,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 191–194, pp. 874–878, 1992.
- [135] T. Kishimoto, H. Kasada, R. Kimura, A. Inoue, M. Okuda, T. Abe, F. Ohnuki, S. Fujisawa, “Ion irradiation effects at elevated temperatures,” *Proc. ICAPP’09, Tokyo, Japan*, p. 2227, 2009.
- [136] H. Kishimoto, R. Kasada, O. Hashitomi, and a. Kimura, “Stability of Y-Ti complex oxides in Fe-16Cr-0.1Ti ODS ferritic steel before and after heavy-ion irradiation,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 386–388, no. C, pp. 533–536, 2009.
- [137] C. Robertson, B. K. Panigrahi, S. Balaji, S. Kataria, Y. Serruys, M. H. Mathon, and C. S. Sundar, “Particle stability in model ODS steel irradiated up to 100 dpa at 600°C: TEM and nano-indentation investigation,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 426, no. 1–3, pp. 240–246, 2012.
- [138] H. Kishimoto, K. Yutani, R. Kasada, O. Hashitomi, and a. Kimura, “Heavy-ion irradiation effects on the morphology of complex oxide particles in oxide dispersion strengthened ferritic steels,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 367–370 A, no. SPEC. ISS., pp. 179–184, 2007.
- [139] A. Certain, S. Kuchibhatla, V. Shutthanandan, D. T. Hoelzer, and T. R. Allen, “Radiation stability of nanoclusters in nano-structured oxide dispersion strengthened (ODS) steels,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 434, no. 1–3, pp. 311–321, 2013.
- [140] P. Pareige, M. K. Miller, R. E. Stoller, D. T. Hoelzer, E. Cadel, and B. Radiguet, “Stability of nanometer-sized oxide clusters in mechanically-alloyed steel under ion-induced displacement cascade damage conditions,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 360, no. 2, pp. 136–142, 2007.
- [141] S. Hide, K. Sekimura, N. Fukuya, K. Kusanagi, H. Taguchi, M. Satake, T. Arai, Y. Imuna, M. Takaku, H. Ishino, “Effects of radiation on materials: 14th international symposium,” in *Microstructural change in ferritic steels under heavy ion irradiation*, 1990, p. 61.
- [142] K. Asano, Y. Kohno, a. Kohyama, T. Suzuki, and H. Kusanagi, “Microstructural evolution of an oxide dispersion strengthened steel under charged particle irradiation,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 155–157, pp. 928–934, 1988.
- [143] T. R. Allen, J. Gan, J. I. Cole, and S. Ukai, “The stability of 9 Cr-ODS oxide particles under heavy-ion irradiation,” *Nucl. Sci. Eng.*, vol. 151, pp. 305–312, 2005.
- [144] T. R. Allen, J. Gan, J. I. Cole, M. K. Miller, J. T. Busby, S. Shutthanandan, and S. Thevuthasan, “Radiation response of a 9 chromium oxide dispersion strengthened steel to heavy ion irradiation,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 375, no. 1, pp. 26–37, 2008.
- [145] J. He, F. Wan, K. Sridharan, T. R. Allen, A. Certain, and Y. Q. Wu, “Response of 9Cr-ODS steel to proton irradiation at 400 °c,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 452, no. 1–3, pp. 87–94, 2014.
- [146] A. G. Certain, K. G. Field, T. R. Allen, M. K. Miller, J. Bentley, and J. T. Busby, “Response of nanoclusters in a 9Cr ODS steel to 1 dpa, 525 °C proton irradiation,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 407, no. 1, pp. 2–9, 2010.
- [147] M. L. Lescoat, J. Ribis, Y. Chen, E. A. Marquis, E. Bordas, P. Trocellier, Y. Serruys, a. Gentils, O. Kaitasov, Y. De Carlan, and A. Legris, “Radiation-induced Ostwald ripening in oxide

- dispersion strengthened ferritic steels irradiated at high ion dose," *Acta Mater.*, vol. 78, pp. 328–340, 2014.
- [148] N. Akasaka, S. Yamashita, T. Yoshitake, S. Ukai, and A. Kimura, "Microstructural changes of neutron irradiated ODS ferritic and martensitic steels," *J. Nucl. Mater.*, vol. 329–333, no. 1–3 PART B, pp. 1053–1056, 2004.
- [149] S. Yamashita, N. Akasaka, and S. Ohnuki, "Nano-oxide particle stability of 9-12Cr grain morphology modified ODS steels under neutron irradiation," *J. Nucl. Mater.*, vol. 329–333, no. 1–3 PART A, pp. 377–381, 2004.
- [150] D. S. Gelles, "Microstructural examination of commercial ferritic alloys at 200 dpa," *J. Nucl. Mater.*, vol. 233–237, no. PART 1, pp. 293–298, 1996.
- [151] S. Yamashita, N. Akasaka, S. Ukai, and S. Ohnuki, "Microstructural development of a heavily neutron-irradiated ODS ferritic steel (MA957) at elevated temperature," *J. Nucl. Mater.*, vol. 367–370 A, no. SPEC. ISS., pp. 202–207, 2007.
- [152] J. Henry, M. H. Mathon, B. Verhaeghe, P. Gavaille, "Small Angle Neutron Scattering investigations of 14%Cr MA957 ODS ferritic alloy irradiated at 325 °C in BOR-60 fast reactor. WP12-MAT-01-ODSFS-03-01", Note techniques du CEA Saclay DEN/DANS/DMN/SRMA/LA2M/2013-3337-A DO 39, 2013.
- [153] J. Henry, B. Verhaeghe, X. Averty, P. Gavaille, "Microstructure of 14%Cr MA957 ODS ferritic alloy irradiated to 78 dpa at 325 °C " in International Conference on Fusion Reactor Materials, 2011.
- [154] M.H. Mathon, Y. de Carlan, X. Averty, A. Alamo, C. de Novion, "Small angle neutron scattering study of irradiated martensitic steels: relation between microstructural evolution and hardening," *J. ASTM Int.*, vol. 2, no. 9, 2005.
- [155] M. K. Miller and D. T. Hoelzer, "Effect of neutron irradiation on nanoclusters in MA957 ferritic alloys," *J. Nucl. Mater.*, vol. 418, no. 1–3, pp. 307–310, 2011.
- [156] S. Yamashita, K. Oka, S. Ohnuki, N. Akasaka, and S. Ukai, "Phase stability of oxide dispersion-strengthened ferritic steels in neutron irradiation," *J. Nucl. Mater.*, vol. 307–311, no. 1 SUPPL., pp. 283–288, 2002.
- [157] H. J. Frost and K. C. Russell, "Recoil resolution and particle stability under irradiation," *J. Nucl. Mater.*, vol. 104, pp. 1427–1432, 1981.
- [158] R. S. Nelson, J. A. Hudson, and D. J. Mazey, "The stability of precipitates in an irradiation environment," *J. Nucl. Mater.*, vol. 44, no. 3, pp. 318–330, 1972.
- [159] K. H. Heinig, T. Müller, B. Schmidt, M. Strobel, and W. Möller, "Interfaces under ion irradiation: Growth and taming of nanostructures," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 77, no. 1, pp. 17–25, 2003.
- [160] M. L. Lescoat, "Etude du comportement des nano-renforts des matériaux ODS (Oxide Dispersion Strengthened) sous irradiation : Approche analytique par des irradiations aux ions," thèse de l'Université de Lille 1, 2012.
- [161] P. Willmott, *An introduction to synchrotron radiation. Techniques and Applications*, John Wiley, 2011.
- [162] "Synchrotron SOLEIL." accessible à : <http://www.synchrotron-soleil.fr/>.

- [163] J. P. Itié, F. Baudelet, V. Briois, E. Elkaïm, A. Nadji, and D. Thiaudière, *Rayons X et matière-RX 2009*, Hermes - Lavoisier. 2011.
- [164] P. Kirkpatrick and A V Baez, "Formation of optical images by X-rays," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 38, no. 1895, pp. 766–774, 1948.
- [165] Directive 96/29/EURATOM du conseil de l'Union Européenne du 13 mai 1996, pp. 1-30.
- [166] J. L. G. Hodeau, J. Vac, P. Wolfers, Y. Garreau, A Fontaine, M. Hagelstein, E. Elkdim, J. P. Lauriat, A Collomb, and J. Muller, "Site selectivity of DAFS analysis on hexaferrite at Fe K edge by using both monochromatic optics and energy dispersive optics," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, vol. 97, pp. 115–118, 1995.
- [167] R. E. Dinnebier and S. J. L. Billinge, *Powder Diffraction. Theory and Practice*, RSC Publis. 2008.
- [168] L. Lutterotti, R. Vasin, and H.-R. Wenk, "Rietveld texture analysis from synchrotron diffraction images. I. Calibration and basic analysis," *Powder Diffr.*, vol. 29, no. 01, pp. 76–84, 2014.
- [169] *Erice International School of Crystallography. 44th Course: The Power of Powder Diffraction*. 2011.
- [170] D. Menut, J.-L. Béchade, S. Cammelli, S. Schlutig, B. Sitaud, and P. L. Solari, "Synchrotron radiation investigations of microstructural evolutions of ODS steels and Zr-based alloys irradiated in nuclear reactors," *J. Mater. Res.*, vol. 30, no. 09, pp. 1392–1402, 2015.
- [171] M. A. Pouchon, A. J. Kropf, A. Froideval, C. Degueldre, and W. Hoffelner, "An X-ray absorption spectroscopy study of an oxide dispersion strengthened steel," *J. Nucl. Mater.*, vol. 362, no. 2–3, pp. 253–258, 2007.
- [172] C. Hesse, J. Neubauer, M. Braeu, and P. Gaeberlein, "New correction procedure for x-ray spectroscopic fluorescence data : simulations and experiment", *Advances in x-ray analysis* vol. 48, no. 1, pp. 266–273, 2009.
- [173] C. H. Booth and F. Bridges, "Improved SelfAbsorption Correction for Fluorescence Measurements of Extended XRay Absorption FineStructure," *Phys. Scr.*, vol. 2005, no. T115, p. 202, 2005.
- [174] L. Katz, A. S. Penfold, "Range-energy relations for electrons and the determination of beta-ray end-point energies by absorption", *Reviews of Modern Physics*, vol. 24, no. 1, pp. 28-44, 1952.
- [175] J.-J. Rousseau and A. Gibaud, *Cristallographie géométrique et radiocristallographie. 3ème édition*, Science Sup. 2007.
- [176] D. Chateigner, *Combined Analysis*, ISTE - John Wiley. 2010.
- [177] A. Guinier, *Théorie et technique de la radiocristallographie*, Troisième édition. DUNOD, 1956.
- [178] R. Guinebretière, *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins. Instrumentation et étude de la microstructure. Seconde édition revue et augmentée*, Hermes - Lavoisier. 2006.
- [179] A. L. Patterson, "A fourier series method for the determination of the components of interatomic distances in crystals," *Phys. Rev.*, vol. 46, no. 5, pp. 372–376, 1934.

- [180] S. Van Smaalen, L. Palatinus, and M. Schneider, "The maximum-entropy method in superspace," *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.*, vol. 59, no. 5, pp. 459–469, 2003.
- [181] G. S. Pawley, "Unit-cell refinement from powder diffraction scans," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 14, no. 6, pp. 357–361, 1981.
- [182] A. Le Bail, "Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection," *Powder Diffr.*, vol. 20, no. 04, pp. 316–326, 2005.
- [183] L. Lutterotti, M. Bortolotti, G. Ischia, I. Lonardelli, and H. R. Wenk, "Rietveld texture analysis from diffraction images," *Zeitschrift fur Krist. Suppl.*, vol. 1, no. 26, pp. 125–130, 2007.
- [184] L. Lutterotti, D. Chateigner, S. Ferrari, and J. Ricote, "Texture, residual stress and structural analysis of thin films using a combined X-ray analysis," *Thin Solid Films*, vol. 450, no. 1, pp. 34–41, 2004.
- [185] L. Lutterotti, "Total pattern fitting for the combined size-strain-stress-texture determination in thin film diffraction," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 268, no. 3–4, pp. 334–340, 2010.
- [186] L. Lutterotti, "MAUD Materials Analysis Using Diffraction." Accessible à : <http://maud.radiographema.com/>.
- [187] G. Caglioti, A. Paoletti, and F. P. Ricci, "Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction," *Nucl. Instruments*, vol. 3, no. 4, pp. 223–228, 1958.
- [188] J. Langford, *Accuracy of crystallite size and strain determined from the integral breadth of powder diffraction line*, Spec. publ. Natl. Bur. Stand., 1979.
- [189] Th. H. de Keijser, "Use of the Voigt Function in a Single-Line Method for the Analysis of X-ray Diffraction Line Broadening," pp. 308–314, 1982.
- [190] H. M. Rietveld, "Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement," *Acta Crystallogr.*, vol. 22, no. 1, pp. 151–152, 1967.
- [191] N. V. Y. Scarlett and I. C. Madsen, "Quantification of phases with partial or no known crystal structures," *Powder Diffr.*, vol. 21, no. 4, pp. 278–284, 2006.
- [192] G. BUNKER, *Introduction to XAFS. A practical guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy*, Cambridge University Press, 2010.
- [193] J. J. Rehr, J. J. Kas, F. D. Vila, M. P. Prange, and K. Jorissen, "Parameter-free calculations of X-ray spectra with FEFF9," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, no. 21, p. 5503, 2010.
- [194] J. J. Rehr, J. J. Kas, M. P. Prange, A. P. Sorini, Y. Takimoto, and F. Vila, "Ab initio theory and calculations of X-ray spectra," *Comptes Rendus Phys.*, vol. 10, no. 6, pp. 548–559, 2009.
- [195] B. Ravel and M. Newville, "ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT," *J. Synchrotron Rad.*, vol. 12, pp. 537–541, 2005.
- [196] L. B. Sorensen, J. O. Cross, M. Newville, B. Ravel, J. J. Rehr, H. Stragier L. E. Bouldin and J. C. Woicik, "Diffraction anomalous fine structure : unifying X-ray diffraction and X-ray absorption with DAFS", accessible à <http://cars9.uchicago.edu>.
- [197] H. Renevier, S. Grenier, S. Arnaud, J. F. Berar, B. Caillot, J. L. Hodeau, a. Letoublon, M. G. Proietti, and B. Ravel, "Diffraction anomalous fine-structure spectroscopy at beamline BM2 at the European Synchrotron Radiation Facility," *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 10, pp.

- 435–444, 2003.
- [198] H. Palancher, S. Bos, J. F. Bézar, I. Margiolaki, and J. L. Hodeau, “X-ray resonant powder diffraction,” *Eur. Phys. J. Spec. Top.*, vol. 208, no. 1, pp. 275–289, 2012.
- [199] O. Bunău and Y. Joly, “Self-consistent aspects of x-ray absorption calculations,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, no. 34, p. 345501, 2009.
- [200] T. Egami and S. J. L. Billinge, *Underneath the Bragg peaks. Structural analysis of complex materials*, Pergamon M. 2003.
- [201] J. Timoshenko, A. Kuzmin, and J. Purans, “An efficient implementation of the reverse Monte Carlo method for EXAFS analysis in crystalline materials,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 430, p. 012012, 2013.
- [202] J. Timoshenko, A. Kuzmin, and J. Purans, “Reverse Monte Carlo modeling of thermal disorder in crystalline materials from EXAFS spectra,” *Comput. Phys. Commun.*, vol. 183, no. 6, pp. 1237–1245, 2012.
- [203] L. Tan and Y. Yang, “In situ phase transformation of Laves phase from Chi-phase in Mo-containing Fe–Cr–Ni alloys,” *Mater. Lett.*, vol. 158, pp. 233–236, 2015.
- [204] M. K. Miller, D. T. Hoelzer, E. a. Kenik, and K. F. Russell, “Nanometer scale precipitation in ferritic MA/ODS alloy MA957,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 329–333, no. 1–3 PART A, pp. 338–341, 2004.
- [205] C. Zakine, C. Prioul, and D. Francois, “Influence of the χ -phase on the tensile properties of ODS steels,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 230, no. 1, pp. 78–83, 1996.
- [206] C. Zakine, C. Prioul, and D. François, “Creep behaviour of ODS steels,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 219, no. 1–2, pp. 102–108, 1996.
- [207] G. A. Waychunas, “Synchrotron Radiation XANES Spectroscopy of Ti in Minerals: Effects of Ti Bonding Distances, Ti Valence, and Site Geometry on Absorption Edge Structure,” *Am. Mineral.*, vol. 72, pp. 89–101, 1987.
- [208] F. Farges, G. E. Brown, and J. J. Rehr, “Coordination chemistry of Ti(IV) in silicate glasses and melts: I. XAFS study of titanium coordination in oxide model compounds,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 60, no. 16, pp. 3023–3038, 1996.
- [209] M. J. Alinger, G. R. Odette, and D. T. Hoelzer, “On the role of alloy composition and processing parameters in nanocluster formation and dispersion strengthening in nanostructured ferritic alloys,” *Acta Mater.*, vol. 57, no. 2, pp. 392–406, 2009.
- [210] N. Sellami, G. Sattonnay, C. Grygiel, I. Monnet, A. Debelle, C. Legros, D. Menut, S. Miro, P. Simon, J. L. Bechade, and L. Thomé, “Modifications of structural and physical properties induced by swift heavy ions in $Gd_2Ti_2O_7$ and $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlores,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 365, pp. 371–375, 2015.
- [211] Y. H. Li, Y. Q. Wang, J. A. Valdez, M. Tang, and K. E. Sickafus, “Swelling effects in $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore irradiated with 400keV Ne^{2+} ions,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 274, pp. 182–187, 2012.
- [212] W. G. Hoover, “Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions,” *Phys. Rev. A*, vol. 31, no. 3, pp. 1695–1697, 1985.
- [213] M. Parrinello and A Rahman, “Strain fluctuations and elastic constants,” *J. Chem. Phys.*, vol.

- 76, no. 1982, p. 2662, 1982.
- [214] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A DiNola, and J. R. Haak, "Molecular dynamics with coupling to an external bath," *J. Chem. Phys.*, vol. 81, no. 8, pp. 3684–3690, 1984.
- [215] L. Minervini, R. W. Grimes, and K. E. Sickafus, "Disorder in Pyrochlore Oxides," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, no. 8, pp. 1873–1878, 2000.
- [216] S. Plimpton, "Fast Parallel Algorithms for Short – Range Molecular Dynamics," *J. Comput. Phys.*, vol. 117, no. June 1994, pp. 1–19, 1995.
- [217] S. G. Nash, "A survey of truncated-Newton methods," *J. Comput. Appl. Math.*, vol. 124, no. 1–2, pp. 45–59, 2000.
- [218] F. Birch, "Finite elastic strain of cubic crystals," *Phys. Rev.*, vol. 71, no. 11, pp. 809–824, 1947.
- [219] J. M. Farmer, L. A. Boatner, B. C. Chakoumakos, M. H. Du, M. J. Lance, C. J. Rawn, and J. C. Bryan, "Structural and crystal chemical properties of rare-earth titanate pyrochlores," *J. Alloys Compd.*, vol. 605, pp. 63–70, 2014.
- [220] J. M. Pruneda and E. Artacho, "First-principles study of structural, elastic, and bonding properties of pyrochlores," pp. 1–8, 2005.
- [221] L. F. He, J. Shirahata, T. Nakayama, T. Suzuki, H. Suematsu, I. Ihara, Y. W. Bao, T. Komatsu, and K. Niihara, "Mechanical properties of Y₂Ti₂O₇," *Scr. Mater.*, vol. 64, no. 6, pp. 548–551, 2011.
- [222] W. J. Weber, "Models and mechanisms of irradiation-induced amorphization in ceramics," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 166, pp. 98–106, 2000.
- [223] J. P. Crocombette, A. Chartier, and W. J. Weber, "Atomistic simulation of amorphization thermokinetics in lanthanum pyrochlores," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 5, pp. 1–3, 2006.
- [224] U. Ziegler, J.F.; Biersak, J.P.; Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon Press, New-York, 1985.
- [225] P. Debye, "Zerstreuung von Röntgenstrahlen," *Ann. Phys.*, vol. 351, no. 6, pp. 809–823, 1915.
- [226] M. Wojdyr, S. Khalil, Y. Liu, and I. Szlufarska, "Energetics and structure of 0 0 1 tilt grain boundaries in SiC," *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 18, no. 7, p. 075009, 2010.
- [227] S. Ríos, E. K. H. Salje, M. Zhang, and R. C. Ewing, "Amorphization in zircon: evidence for direct impact damage," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 12, no. 11, pp. 2401–2412, 2000.
- [228] S. Ríos and T. Boffa-Ballaran, "Microstructure of radiation-damaged zircon under pressure," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 36, no. 4, pp. 1006–1012, 2003.
- [229] G. Sattonnay, C. Grygiel, I. Monnet, C. Legros, M. Herbst-Ghysel, and L. Thomé, "Phenomenological model for the formation of heterogeneous tracks in pyrochlores irradiated with swift heavy ions," *Acta Mater.*, vol. 60, no. 1, pp. 22–34, 2012.
- [230] J. F. Gibbons, "Ion Implantation in Semiconductors - Part II: Damage Production and Annealing," *Proc. IEEE*, vol. 60, no. 9, pp. 1062–1096, 1972.

- [231] F. Farges, G. E. Brown, A. Navrotsky, H. Gan, and J. J. Rehr, "Coordination chemistry of Ti(IV) in silicate glasses and melts: II. Glasses at ambient temperature and pressure," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 60, no. 16, pp. 3039–3053, 1996.
- [232] F. Farges, G. E. Brown, A. Navrotsky, H. Gan, and J. R. Rehr, "Coordination chemistry of Ti(IV) in silicate glasses and melts: III. Glasses and melts from ambient to high temperatures," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 60, no. 16, pp. 3055–3065, 1996.
- [233] M. C. Stennett, D. P. Reid, N. Peng, E. R. Maddrell, B. Ravel, and N. C. Hyatt, "Probing radiation damage in ceramic wastefoms using X-ray absorption spectroscopy," vol. 3, pp. 3–6, 2010.
- [234] D. P. Reid, M. C. Stennett, B. Ravel, J. C. Woicik, N. Peng, E. R. Maddrell, and N. C. Hyatt, "The structure of ion beam amorphised zirconolite studied by grazing angle X-ray absorption spectroscopy," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 268, no. 11–12, pp. 1847–1852, 2010.
- [235] H. Yoshitake, T. Sugihara, and T. Tatsumi, "XAFS study on the local structure of Ti in amorphous mesoporous titania," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 5, no. 4, pp. 767–772, 2003.
- [236] A. Guglielmetti, A. Chartier, L. van Brutzel, J. P. Crocombette, K. Yasuda, C. Meis, and S. Matsumura, "Atomistic simulation of point defects behavior in ceria," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 266, no. 24, pp. 5120–5125, 2008.
- [237] L. Van Brutzel, A. Chartier, and J. P. Crocombette, "Basic mechanisms of Frenkel pair recombinations in UO₂ fluorite structure calculated by molecular dynamics simulations," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 78, no. 2, pp. 1–7, 2008.
- [238] J. Shamblin, M. Feygenson, J. Neufeind, C. L. Tracy, F. Zhang, S. Finkeldei, D. Bosbach, H. Zhou, R. C. Ewing, and M. Lang, "Probing disorder in isometric pyrochlore and related complex oxides," *Nat. Mater.*, no. February, pp. 1–6, 2016.
- [239] L. Minervini, R. W. Grimes, Y. Tabira, R. L. Withers, and K. E. Sickafus, "The oxygen positional parameter in pyrochlores and its dependence on disorder," *Philos. Mag. A*, vol. 82, no. 1, pp. 123–135, 2002.
- [240] M. Pirzada, R. W. Grimes, L. Minervini, J. F. Maguire, and K. E. Sickafus, "Oxygen migration in A₂B₂O₇ pyrochlores," *Solid State Ionics*, vol. 140, no. 3–4, pp. 201–208, 2001.
- [241] E. M. Bringa and R. E. Johnson, "Coulomb Explosion and Thermal Spikes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, no. 16, p. 165501, 2002.

Table des figures

Figure 1.1.a : Géométrie d'assemblage combustible constitué de tubes hexagonaux utilisés pour obtenir une compacité de cœur maximale [6].....8

Figure 1.1.b : Vue d'ensemble du cœur du réacteur indien Prototype Fast Breeder Reactor (500 MWe) en cours de construction à Kalpakkam [6].....8

Figure 1.2.a : Schéma de l'assemblage combustible du projet ASTRID [6].....9

Figure 1.2.b : Schéma de remplissage des aiguilles combustibles du projet ASTRID [6].....9

Figure 1.3.a : Évolution dimensionnelle en fonction de la dose observée sur les structures métalliques de gainage d'assemblage combustible utilisées dans le cœur du RNR-Na PHÉNIX [6].
..... 11

Figure 1.3.b : Comparaison des courbes de fluage thermique (contrainte imposée de 180 MPa à 650 °C) d'un alliage Fe- 18 % Cr classique et d'un alliage Fe- 18 % Cr ODS [19]..... 11

Figure 1.4 : Défauts ponctuels dans un cristal : lacune (1) ; auto-interstitiel (2) ; interstitiel étranger (3) ; substitutionnel étranger (4), (5)..... 12

Figure 1.5 : les défauts planaires présents dans un plan d'habitat cristallin..... 13

Figure 1.6 : Illustration d'un procédé industriel typique d'élaboration d'un acier ODS pour aboutir à un produit fini de type gaine de combustible [20]..... 16

Figure 1.7 : diagramme de phase binaire Fe-Cr obtenu avec Calphad avec : α pour la ferrite (phase cubique centrée), γ pour l'austénite (phase cubique face centrée), σ pour la phase sigma (phase tétragonale de groupe d'espace $P4_2/mnm$)..... 17

Figure 1.8 : Micrographie MET en champ clair (direction axiale (a) et transverse) d'un acier ODS ferritique consolidé par filage à chaud vue dans la direction axiale de filage (a), dans la direction transverse (b), illustration de précipitation des nano-oxydes (c) et de leur distribution en taille obtenue par DNPA (d) [22]..... 18

Figure 1.9.a : Apport de la dispersion d'oxydes nanométriques (MA957) sur le comportement en fluage, vis-à-vis d'un acier ferritique conventionnel EM12, et de l'acier austénitique avancé 15/15Ti [38].
..... 18

Figure 1.9.b : Influence de la dispersion d'oxydes nanométriques sur l'allongement total de nuances Fe-9 % Cr (Eurofer 97) et Fe-14 % Cr (14WT). Les symboles pleins correspondent aux deux nuances renforcées [39]..... 18

Figure 1.10 : Illustration de la résistance à la déformation en fluage pour deux acier ODS (12YWT et 12Y1) dont les distributions en taille et en densité des nano-précipités différent, comparés à un acier martensitique de faible activation neutronique (représentation en fonction des paramètres de Larson-Miller) [40]..... 19

Figure 1.11 : Evolution du rapport Y/Ti en fonction de la taille des précipités obtenus par des analyses MET-EDS et DRX sur des répliques extractives [44].
..... 21

Figure 1.12 : imagerie MET Haute Résolution d'une particule cubique observée dans la nuance MA957 (a), dont la transformée de Fourier est indexée sur la structure cristalline $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore selon son axe de zone [110] [56].
..... 23

Figure 1.13 : Analyse quantitative des profils EELS réalisés au seuil du Ti, O, Cr et Fe à l'interface oxyde/matrice (a), illustrée par l'image HAADF correspondante d'une particule imagée selon

son axe de zone [110]. (c), image composite de l'analyse en composantes indépendantes (ICA) des spectres ELNES (rouge = Cr, vert = Ti^{4+} et bleu = Ti^{3+}). (d) et (e) sont les images conventionnelles avant traitement ICA (rouge = Cr, vert = Ti, bleu = O et rouge = Y, vert = Ti bleu = O, respectivement pour d et e). (f) représentation de la maille pyrochlore orientée selon l'axe de zone [110] (rouge = Y, vert = Ti). Le sous réseau anionique n'est pas représenté [59]..... 24

Figure 1.14 : (a) Analyse en composantes indépendantes (ICA) des spectres ELNES acquis à l'interface d'une particule d'oxyde avec la matrice, (b) et (c) image HAADF correspondante de la particule et image composite obtenues à l'issue de l'analyse ICA (rouge = Cr, vert = Ti^{4+} et bleu Ti^{3+}), (d) image haute résolution en champ clair de la particule [59]..... 24

Figure 1.15 : Diagramme déterminé pour une matrice $Fe-14Cr-x_Y-x_{Ti}$ avec $(x_Y+x_{Ti})= 1$ % atomique en fonction de la pression partielle d'oxygène pO_2 (atm), consolidé à une température de 1273 K [85]..... 28

Figure 1.16 : Evolution de la fraction volumique des différentes nanoparticules précipitées dans le MA957 après un vieillissement thermique de 3h à 1338 K en fonction de la pO_2 dans le matériau [85]..... 29

Figure 1.17 : Prédiction des évolutions des tailles moyennes des nano-précipités et de leurs compositions en fonction de la quantité d'ajout dans un matériau modèle $Fe-14Cr-0,14Y-x_{Ti}$ recuit pendant 3h à 1338 K ; la ligne verticale pointillée indique le rapport $Y/Ti = 1$ [85]..... 30

Figure 1.18 : Simulations Monte-Carlo des structures des nano-précipités en fonction de leur paramètre de maille en référence à la maille de la matrice (a), obtenues pour une composition de référence $Fe-0,47$ % at $Ti-0,12$ % at $Y-0,19$ %at O à 273 K. Avec, r_{ppt} le rayon estimé du précipité, M/N (ou A) le rapport de contraste nucléaire caractéristique pour une analyse en DNPA [88]... 31

Figure 1.19 : Diagramme de phases $Y_2O_3-TiO_2$ extrait de [90]. $\alpha = \alpha-Y_2TiO_5$; $\beta = \beta-Y_2TiO_5$; $P = Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore ; $F =$ Fluorine $Y_2Ti_2O_7$ ou Y_2TiO_5 ; $Y_2O_3_C = Y_2O_3$ cubique centrée ; TiO_2 rutile. 32

Figure 1.20 : Représentation de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$, ainsi que des polyèdres de coordination des atomes Y et Ti..... 34

Figure 1.21 : Schéma d'évolution des structures cristallographiques des oxydes de type $A_2B_2O_7$ en fonction du rapport des rayons ioniques des cations R_A et R_B 35

Figure 1.22 : Diagramme de phases des polymorphes A_2TiO_5 issu de [53] avec : O, orthorhombique ; C, cubique ; H, hexagonale ; L, liquide et 1 : fusion ; 2, transformation de phase polymorphique..... 37

Figure 1.23 : représentation de la structure orthorhombique Y_2TiO_5 , ainsi que des polyèdres de coordinence des atomes Y et Ti..... 38

Figure 1.24 : Illustration des deux types de dégâts d'irradiation neutronique induits dans le matériau..... 42

Figure 1.25 : Variation relative de l'énergie potentielle de formation des différentes structures de $Gd_2Zr_2O_7$ en fonction de la taille des particules d'après [117]..... 46

Figure 1.26 : Evolution de la température critique d'amorphisation en fonction du rayon ionique et de la structure cristallographique de la terre rare issue de [98]. 47

Figure 1.27 : Observation MET de l'évolution de la précipitation d'oxydes avant et après irradiation aux neutrons dans le réacteur PHÉNIX jusqu'à une fluence de 78,8 dpa à 532 °C [9]. 54

Figure 2.1 : Vue d'ensemble de l'architecture d'un synchrotron reproduite d'après [162]. 61

Figure 2.2 : Critères de dimensionnement de l'optique d'une ligne de lumière en fonction des contraintes liées aux techniques d'analyses exploitées, reproduite d'après [163].	63
Figure 2.3 : Vue d'ensemble de l'architecture de la ligne de lumière MARS.	67
Figure 2.4 : Vue d'ensemble de la cabane expérimentale de la ligne MARS avec les deux postes d'analyses CX2 et CX3 positionnés l'un derrière l'autre sur l'axe optique monochromatique.	67
Figure 2.5 : Vue d'ensemble du dispositif expérimental de DRX en transmission mis en place sur le poste CX3 de la ligne MARS.	69
Figure 2.6 : Vue d'ensemble de l'implantation des éléments mécaniques et détecteur sur le poste d'analyse CX3 de la ligne MARS mis en œuvre pour l'analyse mixte DRX en transmission et SAX en fluorescence.	71
Figure 2.7 : Définition de la géométrie d'expérience de SAX avec une détection par SFX.	73
Figure 2.8 : Vue de la Protection Biologique Mobile développée pour encapsuler le PE pendant les opérations de transports et de manipulation sur la ligne MARS.	77
Figure 2.9 : Vue de détail en coupe du PE développé pour l'analyse de LMI par DRX et SAX en transmission et/ou réflexion/fluorescence X.	79
Figure 10 : Construction d'Ewald précisant les conditions de diffraction entre les espaces réel et réciproque, avec un relâchement des conditions de Bragg lié aux microdistorsions des cristaux analysés. Le relâchement est notamment visible sur l'évolution du profil d'intensité de la raie de diffraction.	84
Figure 2.11 : Informations structurales et microstructurales obtenues par l'analyse d'un diagramme de diffraction X ou neutrons, reproduite d'après [167].	86
Figure 2.12 : Illustration des boucles imbriquées utilisées par le logiciel MAUD pour l'analyse combinée des données de diffraction, reproduite d'après [176].	88
Figure 2.14 : Spectre SAX complet, normalisé en $\mu(E)$, acquis au seuil K du Ti avec la définition des différents domaines d'énergies et types de signaux extraits.	96
Figure 2.15 : Définition de la géométrie d'expérience DRXA avec une détection par SFX.	103
Figure 3.1 : Observations MET des microstructures des nuances J56, J80 et J82 [17].	111
Figure 3.2 : Images HRTEM des nanoprecipités dans la nuance J82 : (a) image des précipités sphériques et polygonaux ; (b) indexation d'un précipités avec une sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$ [17]	112
Figure 3.3 : Intensités diffusées (a), et distributions en tailles des particules nanoprecipités mesurées par DNPA sur les échantillons « A réception » (b) [13].	113
Figure 3.4 : Représentation de la couverture angulaire de la figure de pôle directe obtenue à partir de l'analyse d'une seule image bidimensionnelle avec un pas η de 5° , sans rotation supplémentaire de l'échantillon, avec : DN, la direction normale ; DR, direction radiale ; DT, la direction transverse, du repère conventionnel utilisé en métallurgie.	117
Figure 3.5 : Analyse du cliché de diffraction bidimensionnel obtenu pour la nuance J56 : (a) diffractogramme unidimensionnel obtenu par intégration circonférentielle avec un pas η de 5° de l'image ; (b) représentation bidimensionnelle de l'ajustement des données avec les intensités expérimentales mesurées (bas) et les intensités ajustées par calculs (haut).	119
Figure 3.6 : Représentation de la figure de pôles d'un échantillon prélevé dans le sens longitudinal de la nuance J56 ajusté avec le modèle de fonction standard. Facteurs de qualité de l'ajustement : $R_{wp} = 46,9$; $R_{wpnb} = 54,8$; $R_{exp} = 7,7$; $\chi^2 = 37,1$.	119
Figure 3.7 : Ajustement des phases secondaires précipités dans la nuance de référence J56 : zoom sur les phases secondaires précipitées.	120

Figure 3.8 : Représentation bidimensionnelle de l’ajustement des données avec les intensités expérimentales mesurées (bas) et les intensités ajustées par calculs (haut) avec une correction des orientations cristallographiques de la matrice avec la méthode E-WIMV.....	121
$R_{wp} = 15,3$; $R_{exp} = 17,9$; $R_{exp} = 7,7$; $\chi^2 = 3,9$	121
Figure 3.9 : Evolutions des paramètres d’ajustement du profil de la raie principale (222) de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$	123
Figure 3.10 : (a) Diagramme DRX simulé dans les mêmes conditions d’analyses de la nuance J56, en imposant une fraction volumique de précipités nanométriques identique à la fraction volumique totale déterminée par DNPA, pour différentes tailles de domaine cohérent de diffraction de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$; (b) zoom sur les raies de la sur-structure pyrochlore. Les raies * sont caractéristiques de la sur-structure pyrochlore à la différence des autres raies qui sont communes à la structure fluorine lacunaire.....	125
Figure 3.11 : Analyse du cliché de diffraction bidimensionnel obtenu pour la nuance J79 : représentation bidimensionnelle de l’ajustement des données avec les intensités expérimentales mesurées (bas) et les intensités ajustées par calculs (haut).....	126
Figure 3.12 : Ajustement des phases secondaires précipitées dans la nuance J79 enrichi de 1% en Fe_2O_3	127
Figure 3.13 : Second ajustement des phases secondaires précipitées dans la nuance J79 enrichi de 1% en Fe_2O_3 en prenant en compte la sur-saturation de la pO_2 lors du co-broyage.	128
Figure 3.14 : Analyse du cliché de diffraction bidimensionnel obtenu pour la nuance J82 : représentation bidimensionnelle de l’ajustement des données avec les intensités expérimentales mesurées (bas) et les intensités ajustées par calculs (haut).....	129
Figure 3.15 : Ajustement des phases secondaires précipitées dans la nuance J80 enrichi de 1% en TiH_2	130
Figure 3.16 : Analyse du cliché de diffraction bidimensionnel obtenu pour la nuance J82 : représentation bidimensionnelle de l’ajustement des données avec les intensités expérimentales mesurées (bas) et les intensités ajustées par calculs (haut).....	131
Figure 3.17 : Ajustement des phases secondaires précipitées dans la nuance J82 enrichie de 1% en Y : (a) vue d’ensemble ; (b) zoom sur les phases secondaires précipitées.	132
Figure 3.18 : Imagerie MET en fond clair de la précipitation de la phase χ intergranulaire, entre deux grains recristallisés (droite) et écrouis (gauche) (a), et de la distribution des oxydes précipités dans un grain recristallisé [9].	136
Figure 3.19 : Imagerie MET en champ clair de la microstructure, avant irradiation, de la nuance MA957 [78]......	139
Figure 3.20 : Imagerie MET en champ clair de la microstructure du MA957 après irradiation aux neutrons dans le réacteur PHÉNIX jusqu’à une fluence de 50 dpa à 412 °C (a), et 75 dpa à 430 °C (b) [78].	140
Figure 3.21 : Ajustement par la méthode de Rietveld des deux phases principales de la nuance DY : (a) vue de l’ajustement bidimensionnel correspondant à la correction de la texture fibre (110) de la matrice ; (b) représentation de la figure de pôles de la texture de fibre $\langle 110 \rangle$; (c) ajustement du diagramme de diffraction unidimensionnel. Facteurs de qualité de l’ajustement : $R_{wp} = 17,2$; $R_{wpnb} = 20,6$; $R_{exp} = 7,2$; $\chi^2 = 5,7$	144
Figure 3.22 : Diffractogrammes mesurés sur la nuance ODS DY dans la géométrie LMI avant, et après irradiation aux neutrons dans le réacteur PHÉNIX.....	146

Figure 3.23 : Ajustements des diagrammes de diffraction avec un modèle microstructural isotrope de type DELFT : (a) Référence non irradiée ; (b) 0-2 dpa 671 K ;	147
Figure 3.23 : Ajustements des diagrammes de diffraction avec un modèle microstructural isotrope de type DELFT : (c) 55,8 dpa 706 K ; (d) 75,4 dpa 755 K.....	148
Figure 3.24 : Ajustement du signal XANES des seuils $K\alpha$ du Ti en appliquant la méthode de Waychunas aux LMI : (a) référence non irradiée ; (b) $\sim 0 - 2$ dpa à 671 K ; (c) 55,8 dpa à 706 K ; (d) 75,4 dpa à 755 K.....	151
Figure 3.25 : Analyse du déplacement relatif en énergie de la seconde raie du pré-seuil du Ti $K\alpha$ d'après Farges [110], [111], [208].....	152
Figure 3.26 : Distributions radiales partielles obtenues à partir des signaux EXAFS aux seuils $K\alpha$ (a) de l'Y et (b) du Ti.....	153
Figure 3.27 : Ajustement Rietveld des deux phases principales de la nuance MA957 : (a) vue de l'ajustement bidimensionnel correspondant à la correction de la texture fibre $\langle 110 \rangle$ de la matrice ; (b) figure de pôles de la fibre $\langle 110 \rangle$; (c) ajustement du diagramme de diffraction unidimensionnel.....	156
Facteurs de qualité de l'ajustement : $R_{wp} = 10,5$; $R_{wpnb} = 12,8$; $R_{exp} = 8,1$; $\chi^2 = 1,7$	156
Figure 3.28 : Diffractogrammes mesurés sur la nuance ODS DY dans la géométrie LMI avant, et après irradiation aux neutrons dans le réacteur PHÉNIX.....	156
Figure 3.30 : Ajustements des diagrammes de diffraction par la méthode de Pawley avec un modèle microstructural isotrope DELFT : (a) PHÉNIX 50 dpa à 683 K ; (b) PHÉNIX 75,1 dpa à 721 K ;	158
Figure 3.30 : Ajustements des diagrammes de diffraction par la méthode de Pawley avec un modèle microstructural isotrope DELFT : (c) OSIRIS 5 dpa à 596 K ; (d) BOR-60 78,0 dpa à 596 K.	159
Figure 3.31 : Ajustement du signal XANES des seuils $K\alpha$ du Ti en appliquant la méthode de Waychunas aux LMI : (a) référence non irradiée ; (b) PHÉNIX 50 dpa à 683 K ; (c) PHÉNIX 75,1 dpa à 721 K ; (d) BOR-60 78 dpa à 596 K ; (e) OSIRIS 5 dpa à 596 K.....	163
Figure 3.32 : Analyse du déplacement relatif en énergie de la seconde raie du pré-seuil du Ti $K\alpha$ d'après Farges [110], [111], pour les deux séries de mesure XANES.....	163
Figure 3.33 : Distributions radiales partielles obtenues à partir des signaux EXAFS aux seuils $K\alpha$ (a) de l'Y et (b) du Ti.....	164
Figure 3.34 : Diagrammes de DRX obtenus pour des énergies avant seuil du Ti et de l'Y en réflexion.....	166
Figure 3.35 : signal DANES (noir) comparé au signal XANES (rouge) équivalent obtenus pour la phase χ : (a) au seuil $K\alpha$ du Ti ; (b) au seuil $K\alpha$ de l'Y ; (c) comparaison du signal DANES obtenu au seuil $K\alpha$ du Ti pour la phase χ et la matrice.....	168
Figure 4.1 : Configuration du sous réseau cationique de la maille $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore orientée selon le plan (110) (les atomes d'yttrium sont représentés en bleu, les atomes de titane en gris), à 300 K pour les fluences : (a) initial (matériau vierge) ; (b) 0,12 dpc ; (c) 0,23 dpc ; (d) 0,59 dpc ; (e) 1,17 dpa ; (f) 2,33 dpa	179
Figure 4.2 : Ajustement de l'équation (4.13) représentant l'évolution de la fluence d'irradiation nécessaire pour atteindre l'amorphisation de $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore en fonction de la température.	182
Figure 4.3 : Pertes d'énergies par choc élastique (rouge) et inélastique (bleu) calculées par le code SRIM pour une irradiation avec des ions Kr 1 MeV dans $Y_2Ti_2O_7$	183

Figure 4.4 : FDR de la structure $Y_2Ti_2O_7$ obtenue pour une fluence d'irradiation croissante à 300 K.	184
Figure 4.5 : FDR partielles caractéristiques des voisins (a) métal-métal, (b) métal-oxygène.	185
Figure 4.6 : Evolution de la fraction d'antisites pour les sous réseaux cationique (a) et anionique ; Evolution de la coordinence moyenne des cations (b).....	185
Figure 4.7 : Evolution du nombre d'atomes par type de coordinence des atomes (a) Y, et (b) Ti en fonction de la fluence d'irradiation.	186
Figure 4.7 : Diagrammes de DRX calculés pour la sur-structure pyrochlore et la fluorine parfaite relaxée à 0 K.	188
Figure 4.8 : Evolution des diagrammes de DRX en fonction de la fluence d'irradiation (dpc) obtenus à partir des calculs de DM à 300 K.	189
Figure 4.9 : Evolution structurale des diagrammes de DRX en fonction de la fluence d'irradiation (dpc) obtenus à partir des calculs de DM à 2500 K.	189
Figure 4.10 : Pertes d'énergies par chocs élastiques (rouge) et inélastiques (bleu) calculées par le code SRIM pour une irradiation avec des ions Ne 400 keV dans $Y_2Ti_2O_7$	190
Figure 4.11 : Comparaison des évolutions relatives des plans (400) caractéristiques de la structure fluorine lacunaire, et des plans (331) caractéristiques de la sur-structure pyrochlore obtenus par (a) simulation DM et (b) expérimentalement par Li [211].	190
Figure 4.12 : Ajustement Rietveld des diagrammes de DRX obtenus à partir des boites de simulation avec le logiciel Debyer : (a) matériau vierge ; (b) 0,4 dpa ;.....	192
Figure 4.12 : Ajustement Rietveld des diagrammes de DRX obtenus à partir des boites de simulation avec le logiciel Debyer : (c) 0,6 dpc ; (d) 1,0 dpc.....	193
Figure 4.13 : Evolution des fractions massiques obtenues par ajustement PONCKS des diagrammes de DRX simulés en fonction de la fluence croissante.....	194
Figure 4.14 : Pertes d'énergies par chocs élastiques (rouge) et inélastiques (bleu) calculées par le code SRIM pour une irradiation avec des ions Xe 93 MeV dans $Y_2Ti_2O_7$	196
Figure 4.15 : Ajustement Rietveld de l'échantillon $Y_2Ti_2O_7$ vierge avec : les points expérimentaux (cercles noirs) ; le profil ajusté (profil rouge) ; le fond ajusté (courbe noire) ; courbe différence entre les points expérimentaux et le profil ajusté (courbe inférieure).	197
Figure 4.16 : Ajustement Rietveld des fractions massiques des phases	198
Figure 4.17 : Évolution des fractions massiques des phases obtenues par ajustement des diagrammes de diffraction expérimentaux acquis après irradiation aux ions lourds de haute énergie.	199
Figure 4.18 : Ajustement des fractions massiques en fonction de la fluence d'irradiation croissante avec le modèle HTOM.....	201
Figure 4.19 : Image HRTEM de la trajectoire de deux ions Xe 93 MeV dans $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore.	201
Figure 4.20 : Ajustement des raies du pré seuil du XANES du Ti $K\alpha$ selon la méthodologie proposée dans [207] en fonction de la fluence d'irradiation croissante.	203
Figure 4.21 : Analyse du déplacement relatif en énergie de la seconde raie du pré-seuil du Ti $K\alpha$ d'après Farges [110], [111], pour les deux série de mesure XANES.....	204
Figure 4.22 : Signal EXAFS au seuil $K\alpha$ du Ti extrait pondéré en k^3 (bleu), en rouge le signal ajusté et en vert le filtre passe-haut de Hanning ($3,34 < k < 12 \text{ \AA}^{-1}$; $dk = 1$) utilisé pour en faire la transformée de Fourier (a) ; transformée de Fourier obtenue pour la structure $Y_2Ti_2O_7$ (bleu), en	

rouge le signal ajusté dans un domaine des k obtenu par transformée de Fourier inverse avec un filtre passe-haut (vert) de Hanning ($1,1 < R < 3,8 \text{ \AA}$; $dR = 0,5$) (b). 206

Figure 4.23 : Signal EXAFS au seuil $K\alpha$ de l'Y extrait pondéré en k^3 207

Figure 4.24 : Signal EXAFS extrait pondéré en k^3 (a) et transformée de Fourier obtenue pour la structure $Y_2Ti_2O_7$ avec un filtre passe-haut de Hanning ($3,34 < k < 12 \text{ \AA}^{-1}$; $dk = 1$) (b). Les données ajustées (rouge) sont obtenues par l'ajustement dans le domaine des k de la transformée de Fourier inverse avec un filtre passe-haut de Hanning ($1,1 < R < 3,8 \text{ \AA}$; $dR = 0,5$) ; Les fluences croissantes d'irradiation sont représentées du haut (référence non irradiée) vers le bas (amorphe)..... 209

Table des tableaux

Tableau 1.1 : Liste des structures cristallographiques pour les oxydes Y-Ti-O connues dans la base de données ICDD de diffraction [92].	32
Tableau 1.2 : Coordinences et distances interatomiques entre les différents atomes de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$.	34
Tableau 1.3 : Coordonnées atomiques du motif de la maille Y_2TiO_5 orthorhombique ($a = 10,35(1)$ Å ; $b = 3,70(1)$ Å ; $c = 11,25(1)$ Å) [97].	37
Tableau 1.4 : Coordinences et distances interatomiques entre les différents atomes de la structure Y_2TiO_5 orthorhombique.	38
Tableau 1.5 : Comparaison des constantes élastique des oxydes $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore et Y_2TiO_5 orthorhombique avec la matrice Fe-Cr cubique centrée [16].	40
Tableau 1.6 : Composition chimiques des nuances d'aciers ODS irradiés aux neutrons en réacteurs expérimentaux.	50
Tableau 1.7 : Bilan de la littérature sur la stabilité des nano-oxydes soumis à une irradiation aux ions (simple, double et triple faisceaux).	51
Tableau 1.8 : Bilan de la littérature à propos de la stabilité des nano-oxydes soumis à une irradiation aux neutrons.	53
Tableau 1.9 : Comparaison des ordres de grandeurs de la diffraction avec les trois types de particules : électrons, rayons X, et neutrons.	56
Tableau 2.1 : Bilan des lignes dites « chaudes » aujourd'hui répertoriées sur les synchrotrons dans le monde. Les trois dernières lignes sont aujourd'hui en construction et/ou à l'état de projet.	65
Tableau 2.2a : Paramètres des balayages en énergies utilisés pour les mesures des seuils d'absorption $K\alpha$ de Y.	75
Tableau 2.2b : Paramètres des balayages en énergies utilisés pour les mesures des seuils d'absorption $K\alpha$ de Ti.	75
Tableau 2.3 : comparaison et complémentarité des techniques SAX et DRX.	106
Tableau 3.1 : Evolution de la composition chimique de l'alliage de référence élaboré pour le CEA	110
Tableau 3.2 : Evolution de la composition chimique de l'alliage de référence élaboré pour le CEA	110
Tableau 3.3 : Taille de grains déterminée par analyse d'images des observations MET.	111
Tableau 3.4 : Paramètres des deux distributions gaussiennes de précipités obtenus par ajustement des données expérimentales de DNPA.	113
Tableau 3.5 : Facteur de contraste nucléaire moyen obtenu pour les quatre nuances étudiées.	114
Tableau 3.6 : Figures de pôles obtenues par DN à partir des mesures des familles de plans {110}, {200} et {211} [17].	115
Tableau 3.7 : Résultats des analyses de textures cristallographiques obtenus par diffraction DN.	116
Tableau 3.8 : paramètres d'ajustement de la composante de texture fibre avec le modèle de fonction standard.	120

Tableau 3.9 : Résultats de l'ajustement Rietveld des fractions massiques de la matrice et de TiO dans la nuance J56 obtenus la méthode E-WIMV.....	121
Tableau 3.10 : Résultats des ajustements microstructuraux des phases secondaires précipitées dans la nuance J56 obtenus par la méthode de Pawley.....	122
Tableau 3.11 : Paramètres d'ajustement de la raie principale (222) de la sur-structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$ avec une solution analytique Pseudo-Voigt en fonction de la taille de domaine cohérent de diffraction (nm).....	123
Tableau 3.12 : Résultats des ajustements microstructuraux des phases secondaires précipitées dans la nuance J79.....	127
Tableau 3.13 : Résultats des ajustements microstructuraux des phases secondaires précipitées dans la nuance J79 en prenant en compte la sur-saturation de la pO_2 lors du co-broyage (méthode de Pawley).	128
Tableau 3.14 : Résultats des ajustements microstructuraux des phases secondaires précipités dans la nuance J80 obtenus avec la méthode de Rietveld.....	130
($R_{wp} = 14,7$; $R_{wpnb} = 22,5$; $R_{exp} = 4,5$; $\chi^2 = 10,7$).	130
Tableau 3.15 : Résultats des ajustements microstructuraux des phases secondaires précipitées dans la nuance J82.....	132
Tableau 3.16 : Historique d'irradiation des LMI analysées.....	135
Tableau 3.17 : paramètres d'ajustement de la composante de texture fibre avec le modèle de fonction standard.....	145
Tableau 3.18 : Résultats des ajustements microstructuraux des phases secondaires précipitées dans la nuance J80 obtenus avec la méthode de Rietveld.....	145
($R_{wp} = 17,2$; $R_{wpnb} = 20,6$; $R_{exp} = 7,2$; $\chi^2 = 5,7$).	145
Tableau 3.19 : Résultats des ajustements des paramètres de maille des phases retenues pour la nuance DY en fonction de la fluence et de la température d'irradiation croissante. Paramètres de mailles en Å. Déviations standards issues de l'affinement entre parenthèses sur le dernier digit.	149
Tableau 3.20 : Evolution des paramètres microstructuraux (taille moyenne des domaines cohérents de diffraction en nm) après ajustement avec le modèle DELFT isotrope.....	149
Tableau 3.21 : Paramètres d'ajustement de la composante de texture fibre avec le modèle de fonction standard.....	156
Figure 3.29 : Illustration du phénomène de diffusion observé pour les LMI les plus fines.....	157
Tableau 3.22 : Résultats des ajustements des paramètres de mailles des phases retenues pour la nuance MA957 irradiée aux neutrons dans différentes conditions.....	160
Tableau 3.23 : Evolution des paramètres microstructuraux (taille moyenne des domaines cohérents de diffraction en nm) affinés.....	160
Tableau 4.1 : Valeurs des coefficients A, ρ et C ajustés pour les trois potentiels de paires de Buckingham pris en compte pour les calculs de DM.....	176
Tableau 4.2 : Paramètre de maille et module d'incompressibilité obtenus par les simulations DM comparés aux valeurs de la littérature (* détermination à 0 K sauf pour les mesures expérimentales à 300 K).	177
Tableau 4.3 : temps total des accumulations de paires de Frenkel en fonction des domaines de température pour atteindre l'amorphisation du système.	180
Tableau 4.4 : Paramètres nécessaires à la résolution de l'équation (4.14) et correction de la température d'amorphisation TCr déterminée par simulation.....	183

Table des tableaux

Tableau 4.5 : Evolution des fractions massiques des phases $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore, fluorine lacunaire et amorphe obtenues par ajustement PONCKS des diagrammes de DRX simulés en fonction de la fluence croissante.	194
Tableau 4.6 : Ajustement Rietveld de la sur-structure pyrochlore.	198
Tableau 4.7 : Ajustement des fractions massiques des phases en fonction de la fluence d'irradiation.	199
Tableau 4.8 : Valeurs des sections efficaces ajustées avec le modèle HTOM.	201
Tableau 4.9 : Comparaison des fractions massiques de $Y_2Ti_2O_7$ cristalline et amorphe obtenues par DRX et combinaisons linéaires XANES en fonction de la fluence d'irradiation croissante. ...	205
Tableau 4.10 : Distances et nombre d'atomes en coordinence des paires atomiques de la structure $Y_2Ti_2O_7$	206
Tableau 4.11 : Résultats des ajustements du signal EXAFS de la référence non irradiée obtenus au seuil $K\alpha$ du Ti et de l'Y ; la distance est obtenue à $\pm 0,02 \text{ \AA}$; le facteur de Debye Waller à $\pm 0,002 \text{ \AA}^2$. Les deux ajustements sont réalisés en fixant les distances Ti-Y et Y-Ti caractéristiques du sous réseau cationique de la structure pyrochlore.	207
Tableau 4.12 : Résultats des ajustements au seuil $K\alpha$ du Ti du signal EXAFS de structure $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore en fonction de la fluence d'irradiation croissante obtenus; la distance est obtenue à $\pm 0,02 \text{ \AA}$; le facteur de Debye Waller à $\pm 0,002 \text{ \AA}^2$	210

Résumé de la thèse en français

La Diffraction des Rayons X couplée à la Spectroscopie d’Absorption des rayons X sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL sont mises en œuvre pour l’étude des évolutions microstructurales des phases oxydes présentes dans les aciers ODS irradiés en réacteur. Deux nuances d’acier ODS d’ancienne génération (DY et MA957) irradiées jusqu’à de fortes fluences (~75 dpa) aux neutrons ont pu être étudiées. Ces expériences ont nécessité un développement spécifique de la ligne MARS, notamment d’un porte-échantillon, permettant de franchir une étape majeure du point de vue des outils de caractérisation nucléarisés au CEA. Ainsi, la DRX apporte des résultats originaux sur la nature cristallographique et les microstructures des phases précipitées de taille intermédiaire (autour de 100 nm), les phases nanoprécipitées (entre 1 et 10 nm) ne pouvant être observables dans ces conditions d’analyse (matériaux et configuration expérimentale). Par ailleurs, la SAX ne peut être discriminante lorsque l’élément sonde entre dans la composition de différentes phases précipitées. Néanmoins, la stabilité de la coordinance 5 du Ti est démontrée, quelles que soient les conditions d’irradiation. L’étude expérimentale n’accédant pas aux précipités nanométriques, l’alternative est la simulation numérique du comportement sous irradiation des oxydes d’intérêts, confrontée à des observation d’oxydes massifs irradiés aux ions : dans ces conditions, la structure fluorine lacunaire est une phase intermédiaire de la transition cristal-amorphe de la structure pyrochlore quelles que soient les conditions d’irradiation et le rapport des rayons cationiques, la coordinance du Ti tendant vers 5 dans l’état amorphe.

Résumé de la thèse en anglais

X-Ray Diffraction coupled with X-ray Absorption Fine Structure analyses at the MARS beamline of the synchrotron SOLEIL facility were used to study the microstructural evolution of oxides phases found in ODS steels irradiated in Material Testing Reactors. Two hold generations of ODS steel grades (DY and MA957) irradiated up to high fluencies (~75 dpa) were studied. These experiments have required specific developments, in particular a dedicated sample holder. An important milestone was overcome integrating the MARS beamline to the nuclearized facilities accessible for CEA. First, XRD analysis provide new results concerning intermediate sizes of precipitates (around 100 nm) essentially from crystallographic point of view, the nano-sized oxides (from 1 to 10 nm) being not detected, due to the material itself, sample preparation as thin foil and experimental set-up calibration. Secondly, XAFS analysis is not a discriminating technique as soon as the absorber atom is involved in the chemical composition of various precipitates found in ODS. Nevertheless, the stability of the Ti with a coordination number of 5 is evidenced whatever the irradiation conditions. As our experimental study was not able to detect the nano-sized oxides, an alternative way is to perform modeling approach of the behavior of massive oxides under irradiation, compared to experimental analyses under ion irradiations. We have shown that the defect-fluorite is an intermediate phase of the crystal-to-amorphous phase transition of the pyrochlore oxide structure, whatever the irradiation conditions and the ratio of the cationic radii, the Ti coordination number remaining around 5 in the amorphous state.

Indexation RAMEAU : Rayons X – Diffraction ; Spectroscopie des rayons X ; Rayonnement synchrotron

Indexation libre : Acier ODS