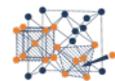


Synthèse de nano-oxydes par implantation ionique dans un alliage FeCr :

Comprendre la précipitation dans les aciers renforcés par dispersion d'oxydes (ODS)

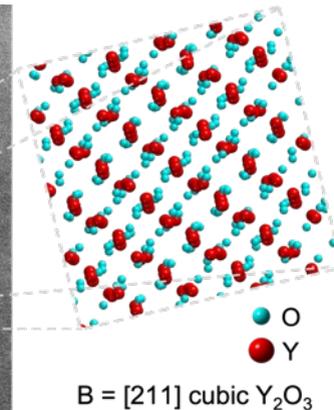
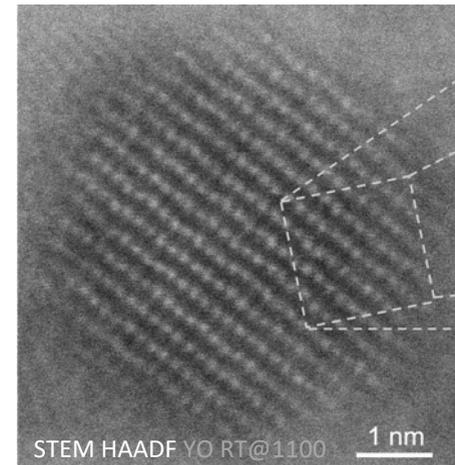
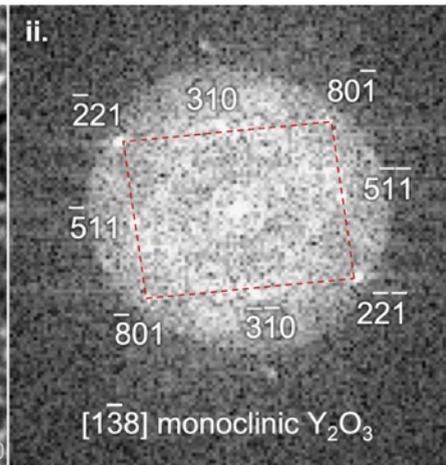
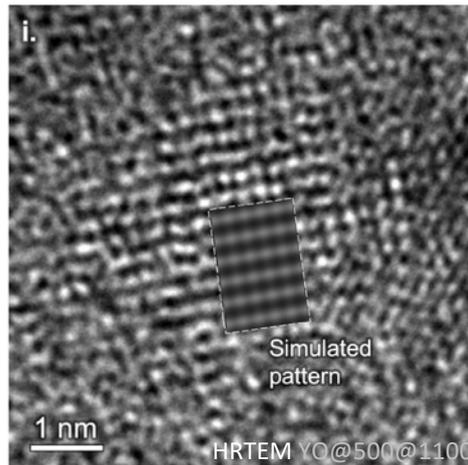
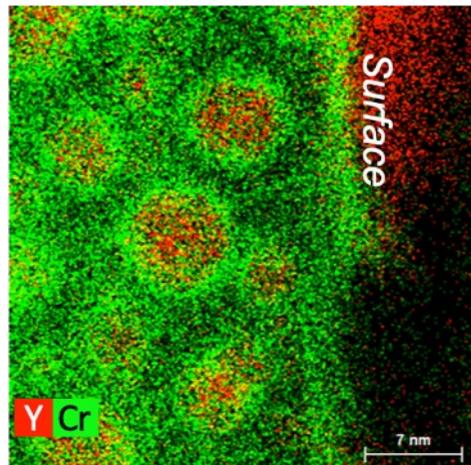
Stéphanie JUBLOT-LECLERC, Aurélie GENTILS



E&E Energie & Environnement

 Energy & Environment

mosaic

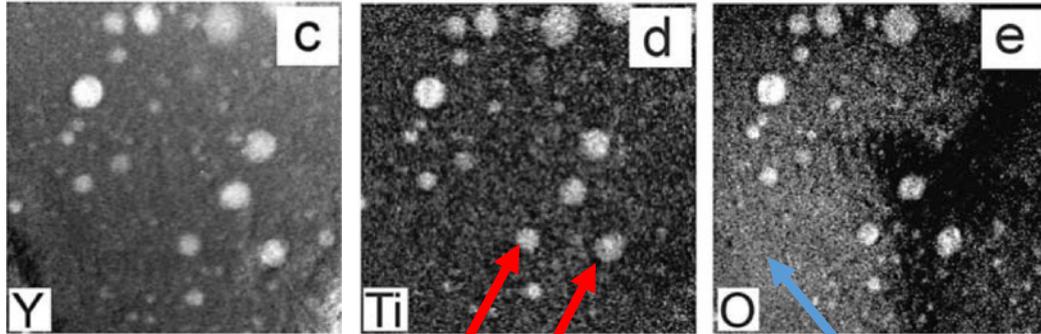




Aciers ODS (Oxide Dispersion Strengthened)

EFTEM

Klimiankov et al., JNM 2004



Nanoprécipités riches en (Y, Ti, O)

Matrice Fe, Cr
+ éléments mineurs

Propriétés des aciers ODS

- Résistance au fluage à haute température
- Résistance au gonflement sous irradiation

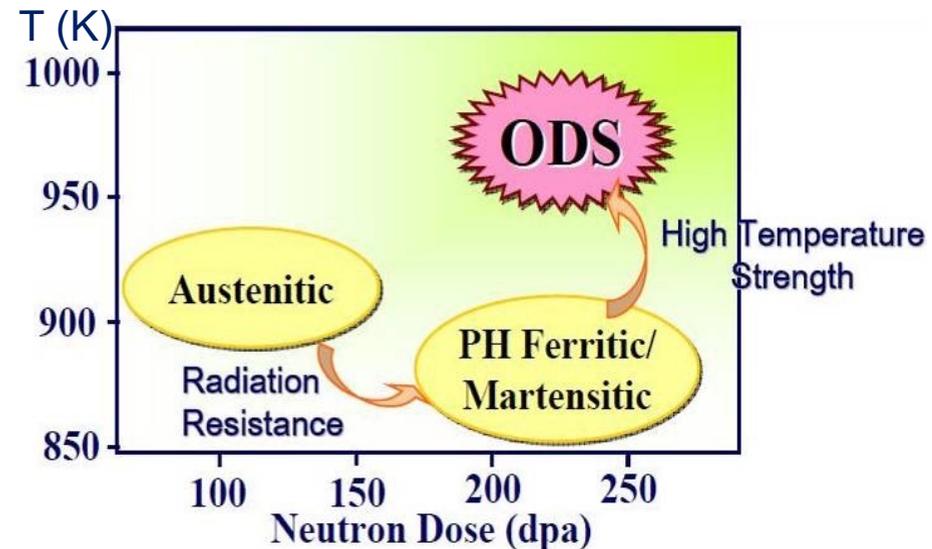
→ Matériau envisagé pour les réacteurs de GEN IV (gaine de combustible) et les réacteurs de fusion (1ère barrière)

Aciers ODS = aciers ferritiques-martensitiques renforcés par dispersion de nano-oxides d'Y-Ti

↓
Pièges pour les défauts d'irradiation,
frein au mouvement des dislocations ...

M. Inoue, JAEA,
MATGENIV, 2007

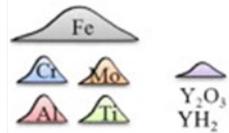
Materials to be used in sodium
cooled fast breeder reactors



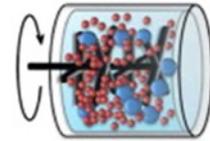


Fabrication conventionnelle des aciers ODS

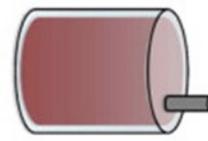
Broyage mécanique de poudres d'alliage et d'oxyde



1. Pre-mixing the powders

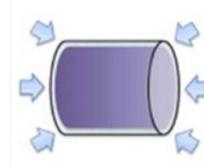


2. Mechanical alloying

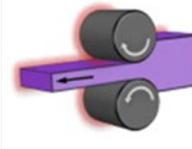


3. Charging and sealing

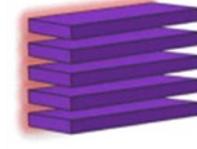
Traitements thermo-mécaniques haute T, haute P



4. Hot isostatic pressing



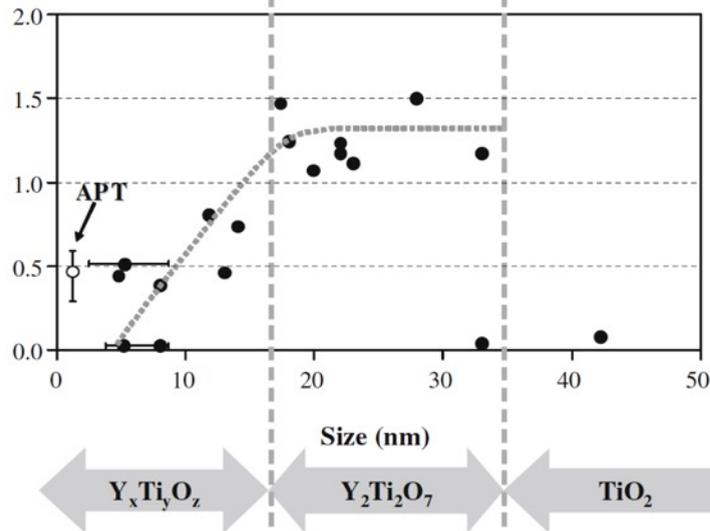
5. Hot rolling



6. Heat treatment

[Noh 2014]

Acier ODS commercial MA957



Sakasegawa et al., JNM, 2009

→ Microstructure complexe

→ Pas de réel contrôle de la nature et de la taille des nano-oxydes

Déterminent les propriétés mécaniques sous irradiation

L'optimisation des propriétés des ODS nécessite un **contrôle** fin de la distribution des particules et des procédés de synthèse

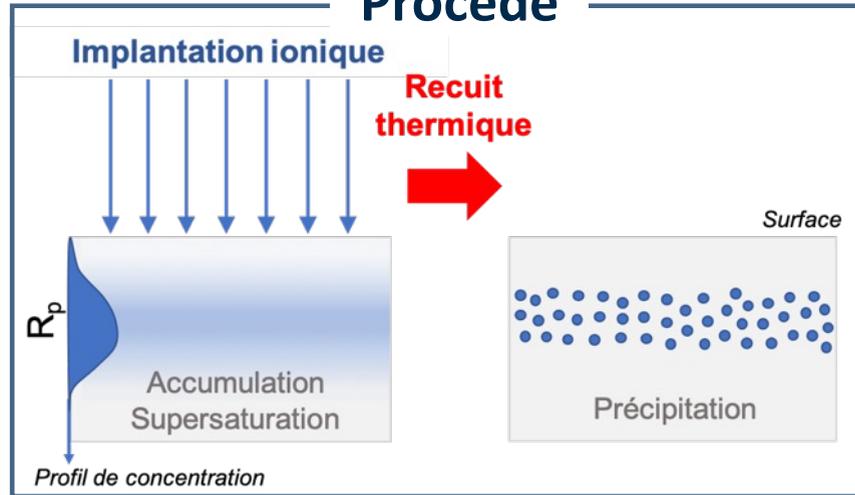
→ **Comprendre les mécanismes de formation des nano-oxydes à l'échelle atomique**

→ **Pas de consensus à l'heure actuelle** (études expérimentales et théoriques)

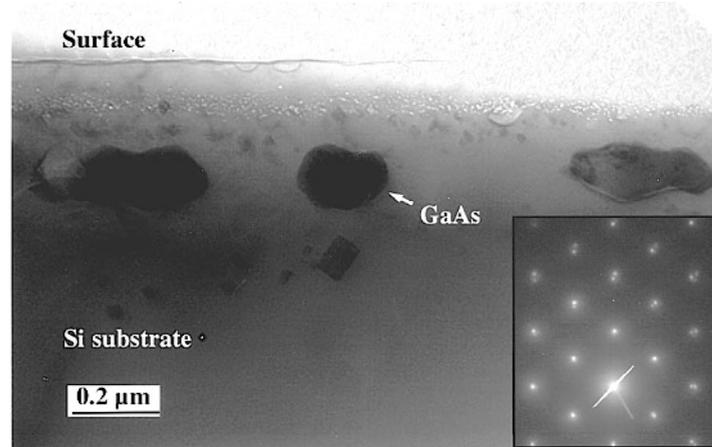


Synthèse par faisceaux d'ions (IBS)

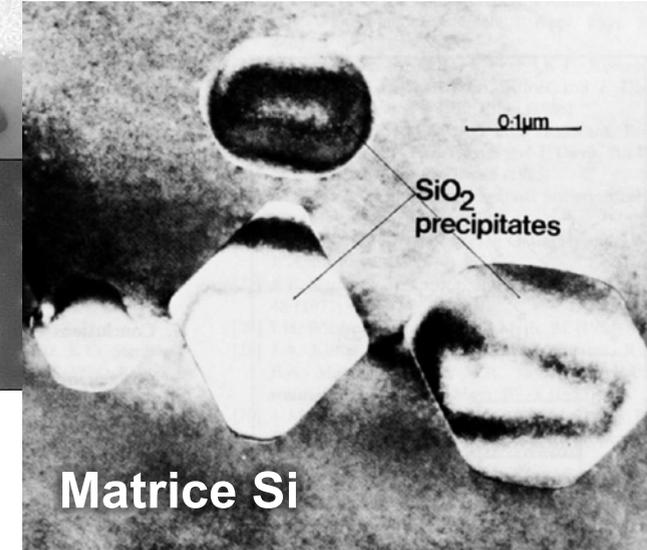
Procédé



C.W. White, APL 68 (1996) 2389



Synthèse par faisceaux d'ions dans le Silicium



K.J. Reeson, NIM B 19/20 (1987) 269

- **Contrôle précis des paramètres** de l'implantation tels que la nature de l'ion, son énergie (profondeur), T, concentration ...
- **Possibilité de caractériser la microstructure à différentes étapes**

Possibilité de décorréler l'influence des différents paramètres

Comprendre les premiers stades de formation des nano-oxides (Y, Ti) dans du FeCr ?



Matériau et paramètres expérimentaux

Matrice : **Alliage FeCr de haute pureté** (Ecole des Mines de Saint-Etienne)

Approx. **9.8wt%Cr**, impuretés C, N, O, S, ≤ 0.001 wt%

Implantation ionique à haute fluence sur IRMA

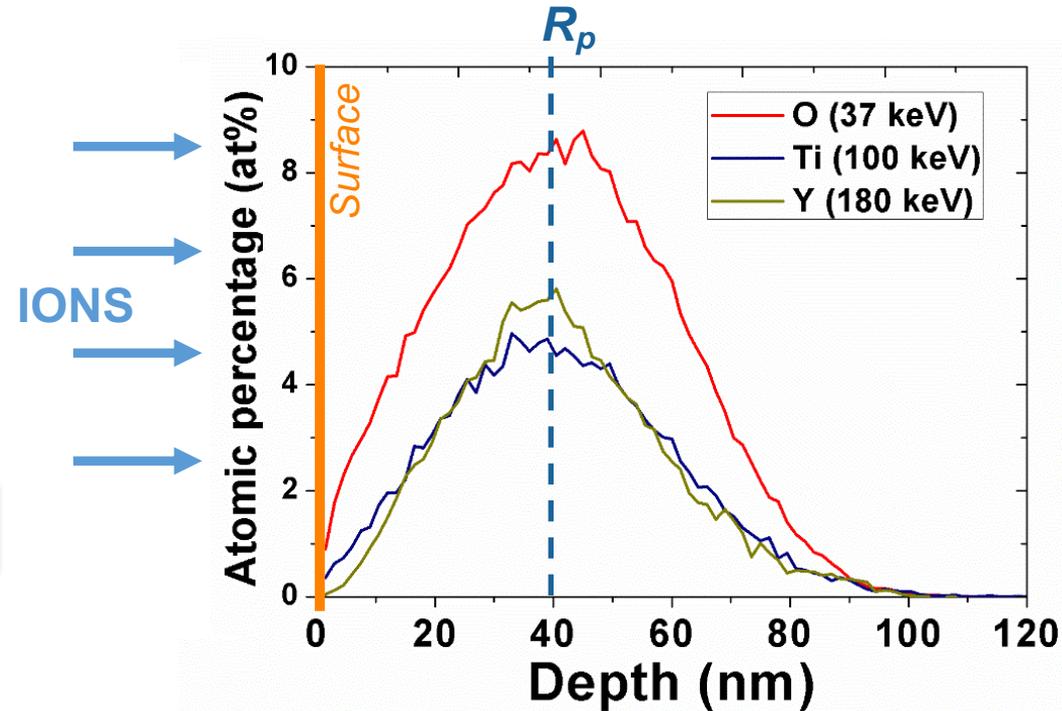
Élément	Energie	Fluence (cm ⁻²)	Max conc. (at%)	Max dpa
Oxygène	37 keV	4x10 ¹⁶	≈ 9	32
Titane	100 keV	2x10 ¹⁶	≈ 5	63
Yttrium	180 keV	2x10 ¹⁶	≈ 6	115

Implantations successives doubles et triples à 300 K

Recuit thermique

Chambre IRMA

2h sous vide (10⁻⁷ mbar),
(600), 800, 1000, **1100°C**



Lames minces prélevées par FIB (Focused Ion Beam) en coupe transverse pour observation en MET (David Trodec, IEMN, Lille)



Synthèse et premières caractérisations à IJCLab

Plateforme MOSAIC - Hall expérimental JANNuS-Orsay

ARAMIS

2MV Tandem - VdG
0.5 – 11 MeV *
> 40 éléments



Analyse par faisceaux d'ions

Implantation / irradiation
LN2 → 900°C

**Caractérisation
Microstructurale
MET conventionnelle
+ EFTEM**

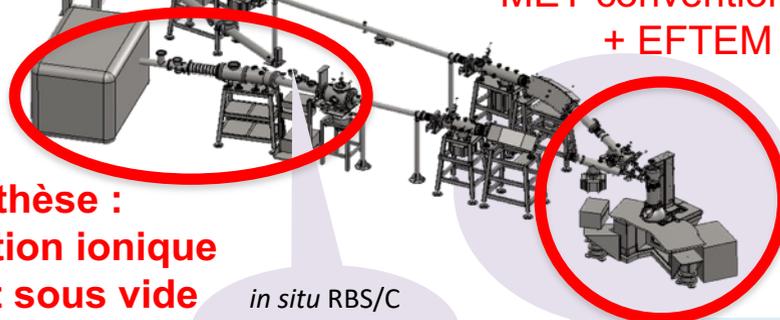
Microstructure à fine échelle

- CEA/SRMA JEOL 2010F FEG : **HRTEM**
- NCSU Talos F200X et 300 kV FEI Titan : **ChemSTEM-EDX**
- IM2NP, Marseille : **Sonde Atomique Tomographique**
- Plateforme PANAM, C2N, Palaiseau: Titan THEMIS 200 XFEG corrigé sonde (résolution spatiale < 0,1 nm) : **STEM-HAADF et ChemSTEM-EDX**

IRMA

190 kV ion implanter
10-570 keV

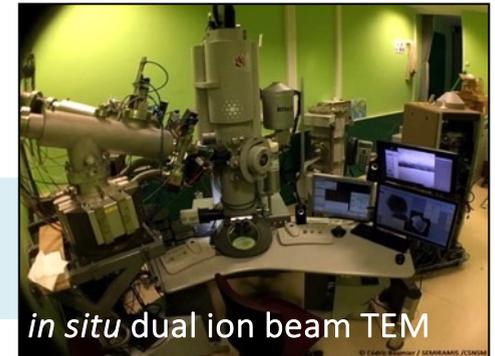
Presque tous les éléments



**Synthèse :
Implantation ionique
+ Recuit sous vide**

in situ RBS/C
et implantation
LN2 → 600°C

TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPE
200 kV FEI Tecnai G2 F20 Twin
Resolution: 0.27 nm



in situ dual ion beam TEM



JANNUS

<http://jannus.in2p3.fr/>

Membre du GIS JANNuS (Saclay and Orsay)

Joint Accelerators for Nanoscience and Nuclear Simulation

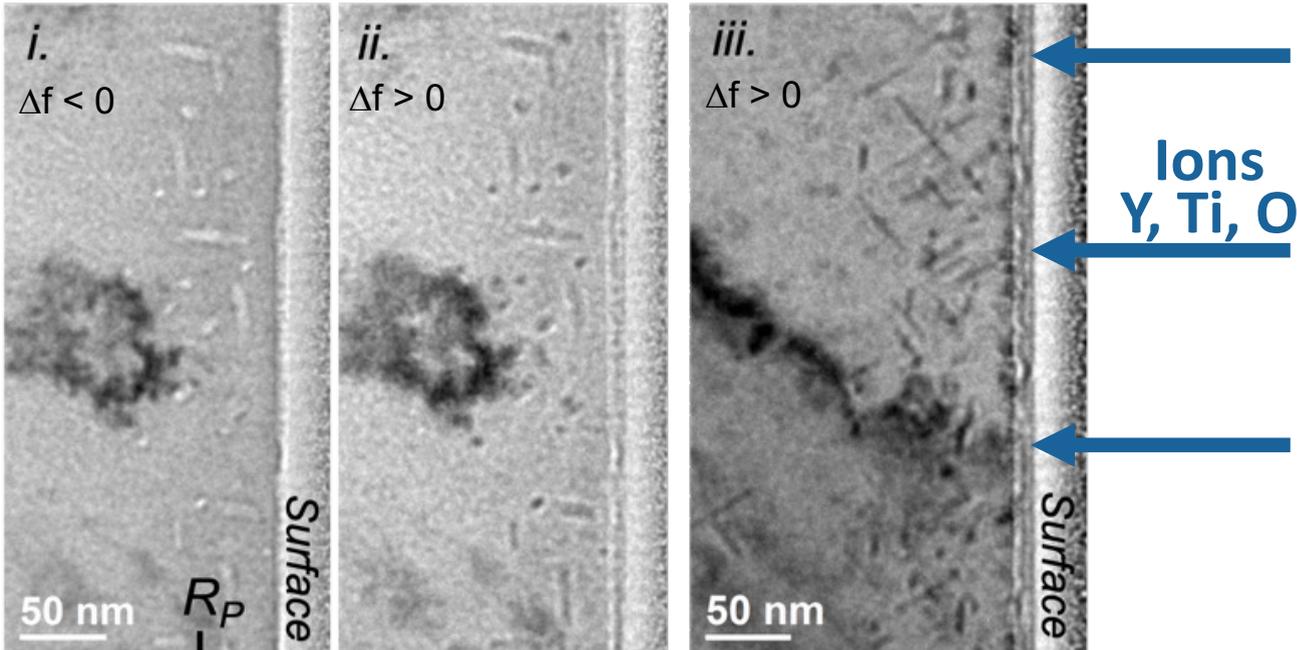
Membre de EMIR&A Réseau national d'accélérateurs pour l'irradiation et l'analyse des molécules et matériaux



S. Jublot-Leclerc *et al.*, Materials 2022, 15, 4857

Ti \rightarrow Y \rightarrow O

Après recuit à 800°C



Zone implantée

Nano-précipités en forme de bâtonnets

3 à 8 nm de \varnothing

Jusqu'à 70 nm de long



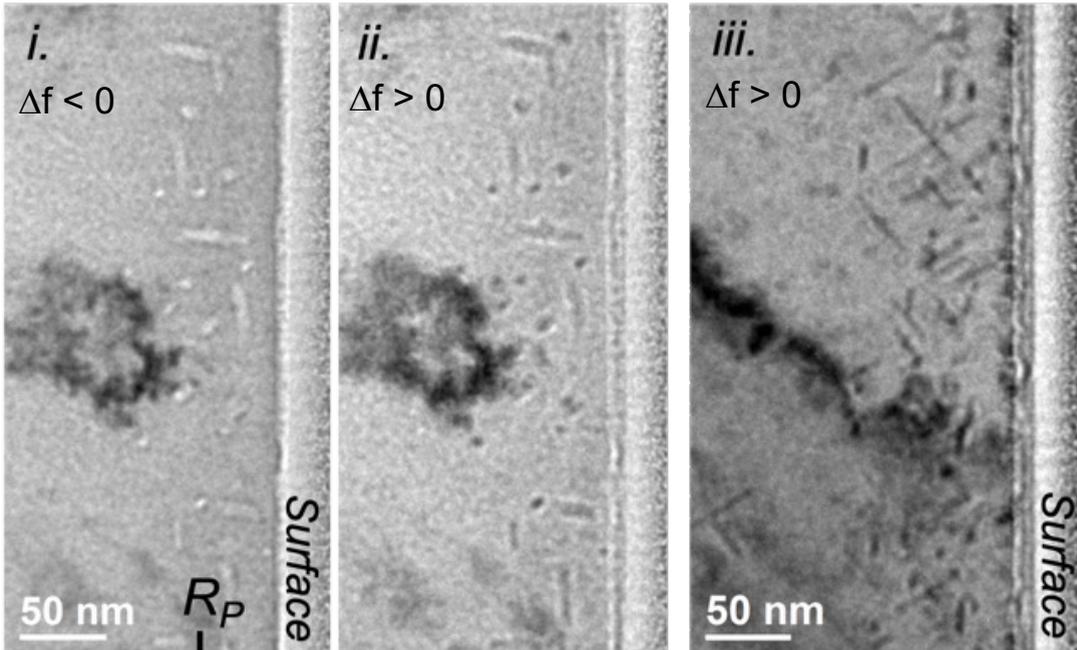


Implantations triples $Ti \rightarrow Y \rightarrow O$ et $Y \rightarrow Ti \rightarrow O$: influence de l'ordre séquentiel ?

S. Jublot-Leclerc *et al.*, Materials 2022, 15, 4857

Ti \rightarrow Y \rightarrow O

Après recuit à 800°C



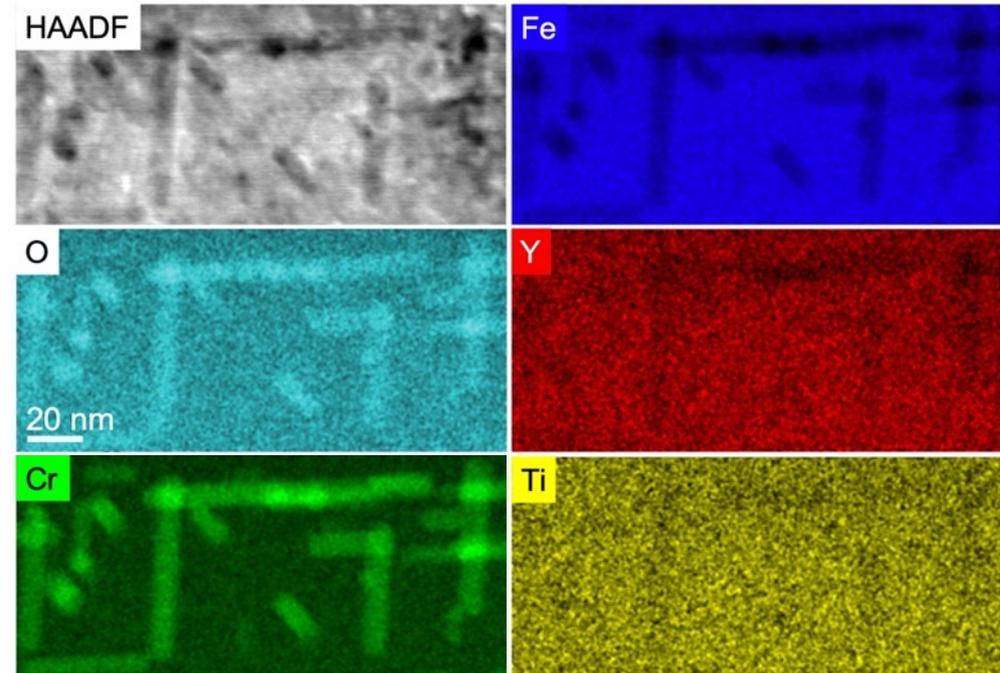
Zone implantée

Nano-précipités en forme de bâtonnets

3 à 8 nm de \varnothing

Jusqu'à 70 nm de long

STEM-EDX



Analyse élémentaire

Enrichissement en O et Cr

Déplétion en Fe

Déplétion en Y et Ti

**NC STATE
UNIVERSITY**

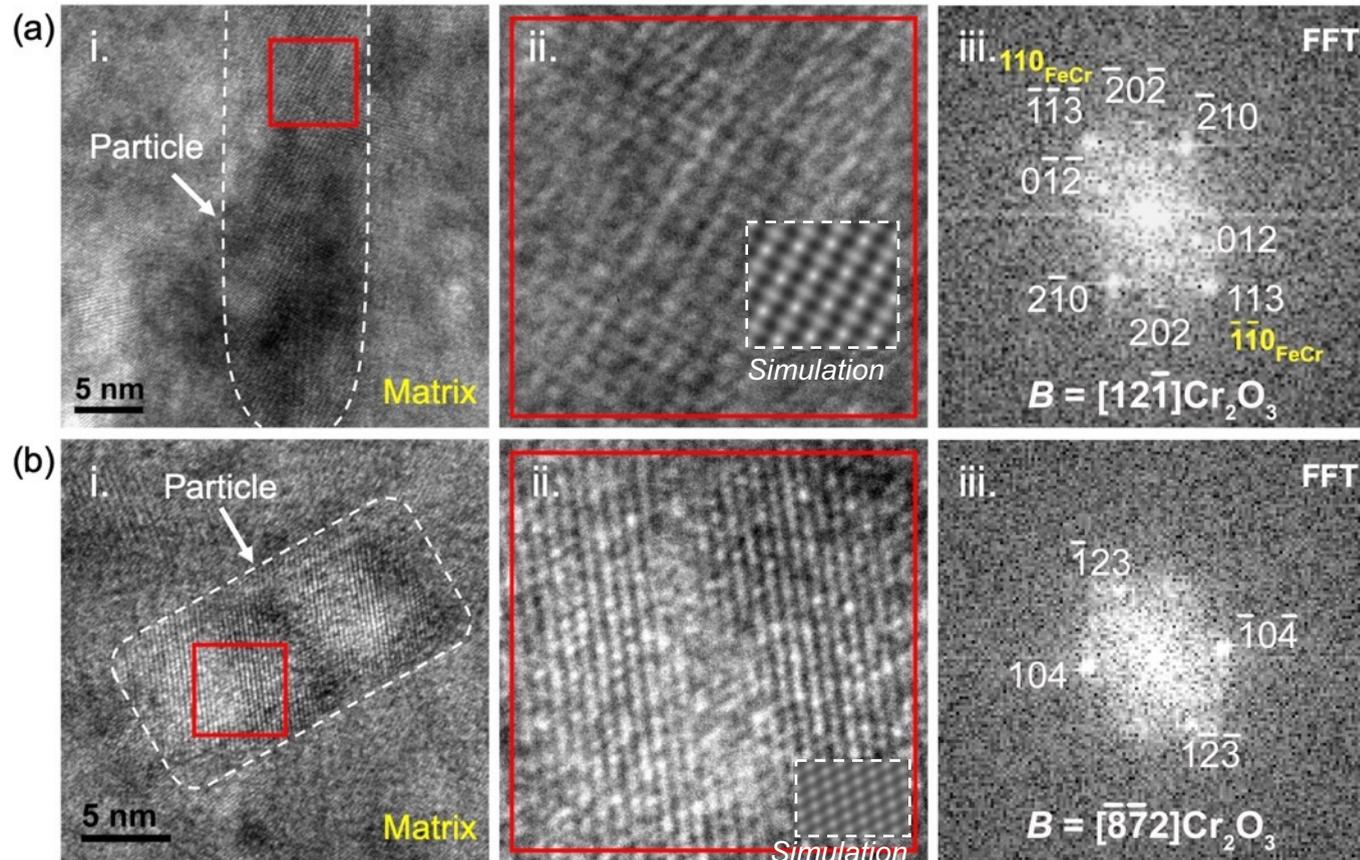


Implantations triples $Ti \rightarrow Y \rightarrow O$ et $Y \rightarrow Ti \rightarrow O$: influence de l'ordre séquentiel ?

S. Jublot-Leclerc *et al.*, Materials 2022, 15, 4857

Ti \rightarrow Y \rightarrow O **Après recuit à 800°C**

MET-HR



Analyse cristallographique

1. Analyse de la FFT (SingleCrystal)
2. Simulation de l'image HRTEM (JEMS + SingleCrystal/CrystalMaker)

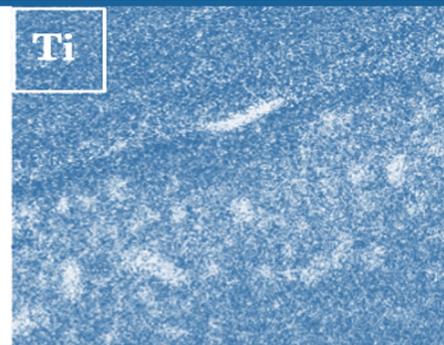
Structure Cr_2O_3 corundum hexagonal

Idem Ti \rightarrow O

après recuit 800°C

Sauf que dans Ti \rightarrow O,
Précipités Cr_2O_3
enrichis en Ti !

EFTEM @ JANNuS-Orsay



Mais \neq ODS conventionnels !



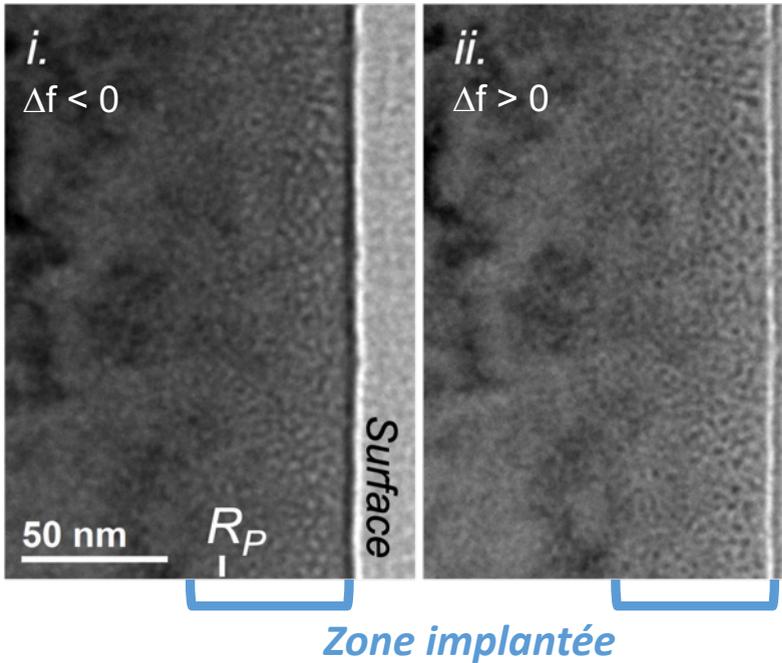
Implantations triples $Ti \rightarrow Y \rightarrow O$ et $Y \rightarrow Ti \rightarrow O$: influence de l'ordre séquentiel ?

S. Jublot-Leclerc *et al.*, Materials 2022, 15, 4857

D. Mangelinck
M. Descoins

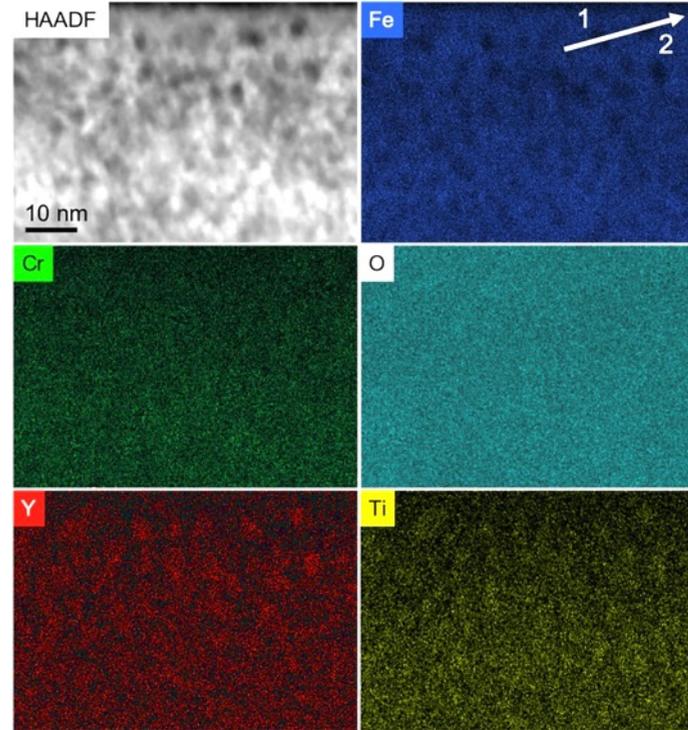
$Y \rightarrow Ti \rightarrow O$

Après recuit à 800°C



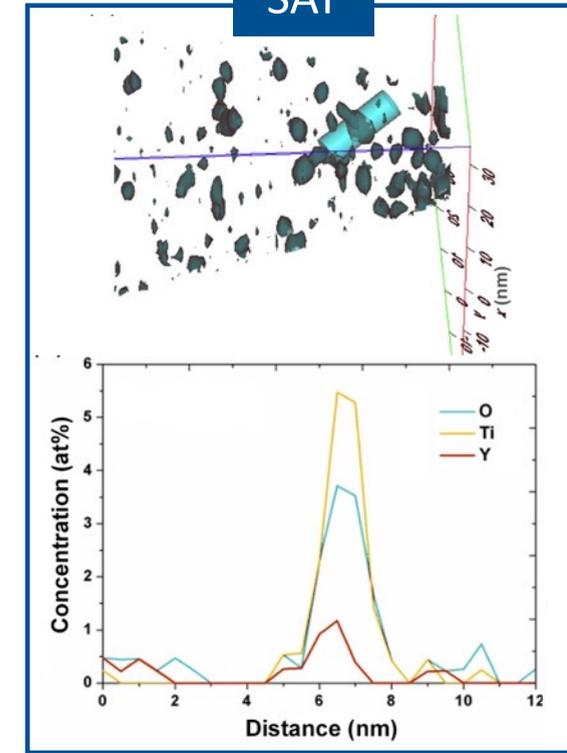
Nano-précipités ± sphériques de 2 à 3 nm de \varnothing
→ Trop petit pour l'analyse cristallographique

STEM-EDX



Précipités riches en Y, Ti et O

SAT



$Y \rightarrow Ti \rightarrow O \neq Ti \rightarrow Y \rightarrow O$

Importance de l'ordre de la séquence d'implantations dans la détermination de l'oxyde qui précipite sous recuit



Caractéristiques des précipités obtenus et comparaison aux ODS

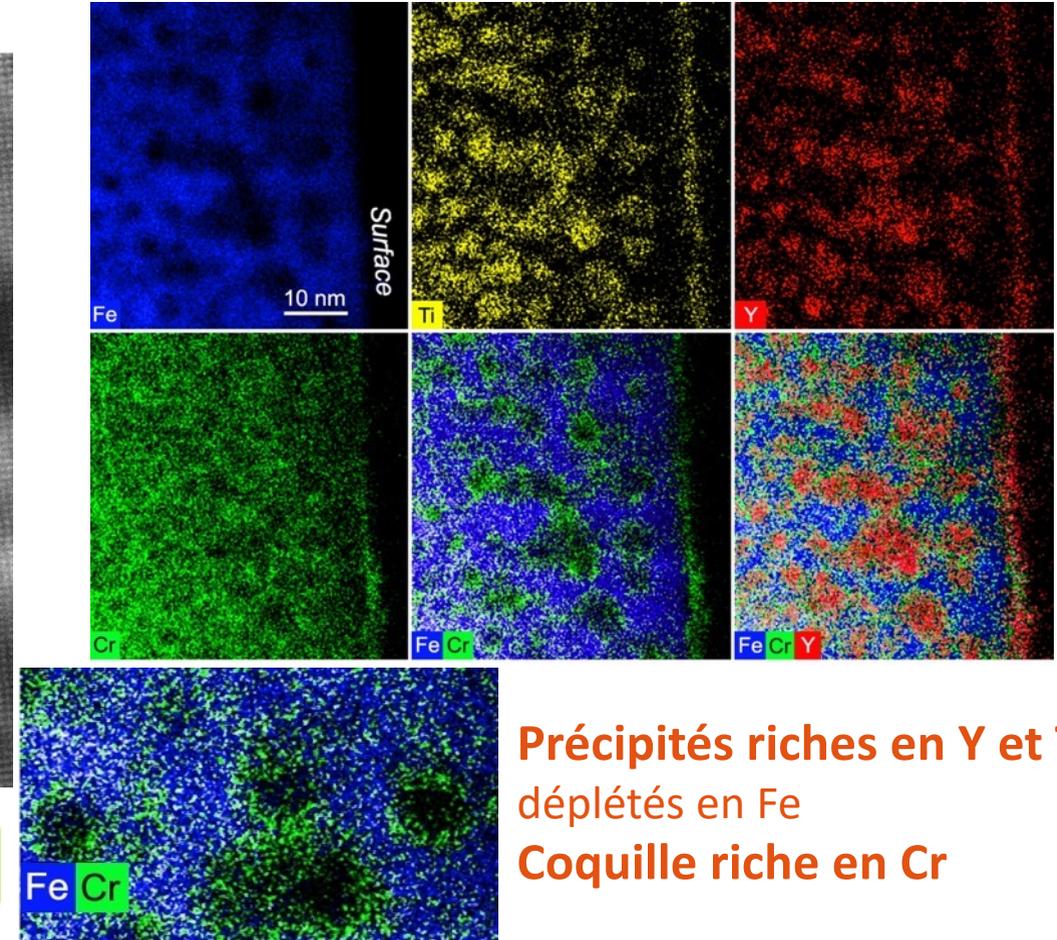
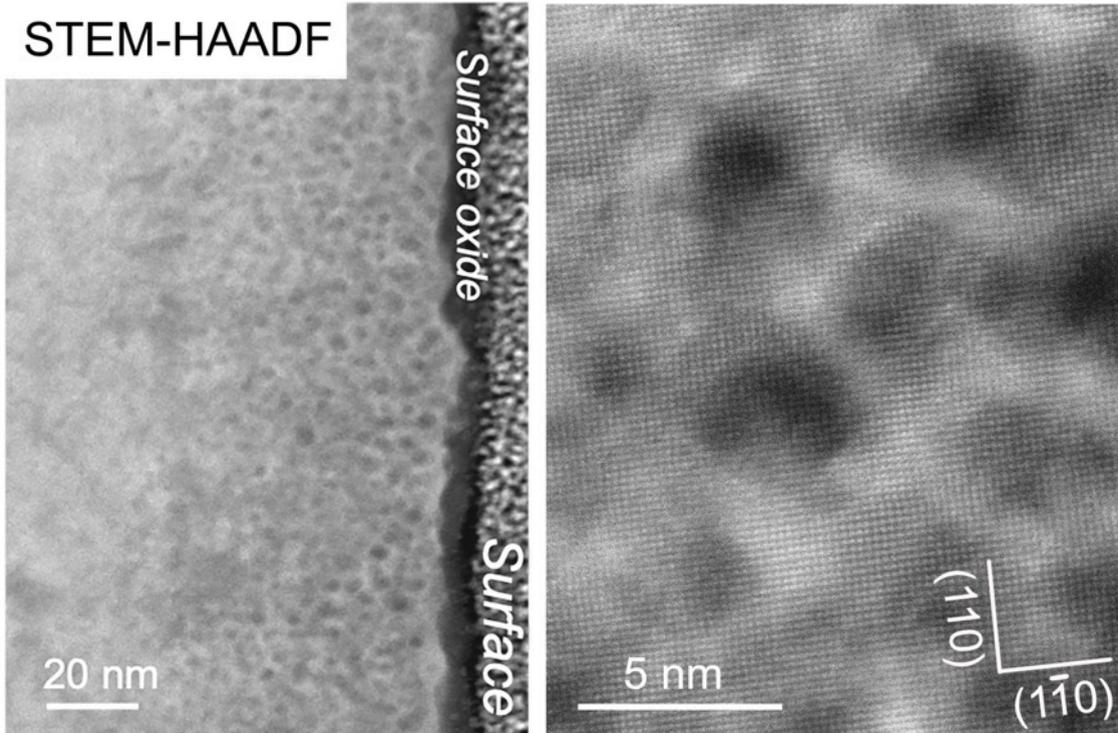
Y → Ti → O

Après recuit à 1100°C

S. Jublot-Leclerc *et al.*, Materials 2022, 15, 4857

STEM-EDX

STEM-HAADF



Nano-précipités cuboïdaux
2 à 5 nm de \varnothing



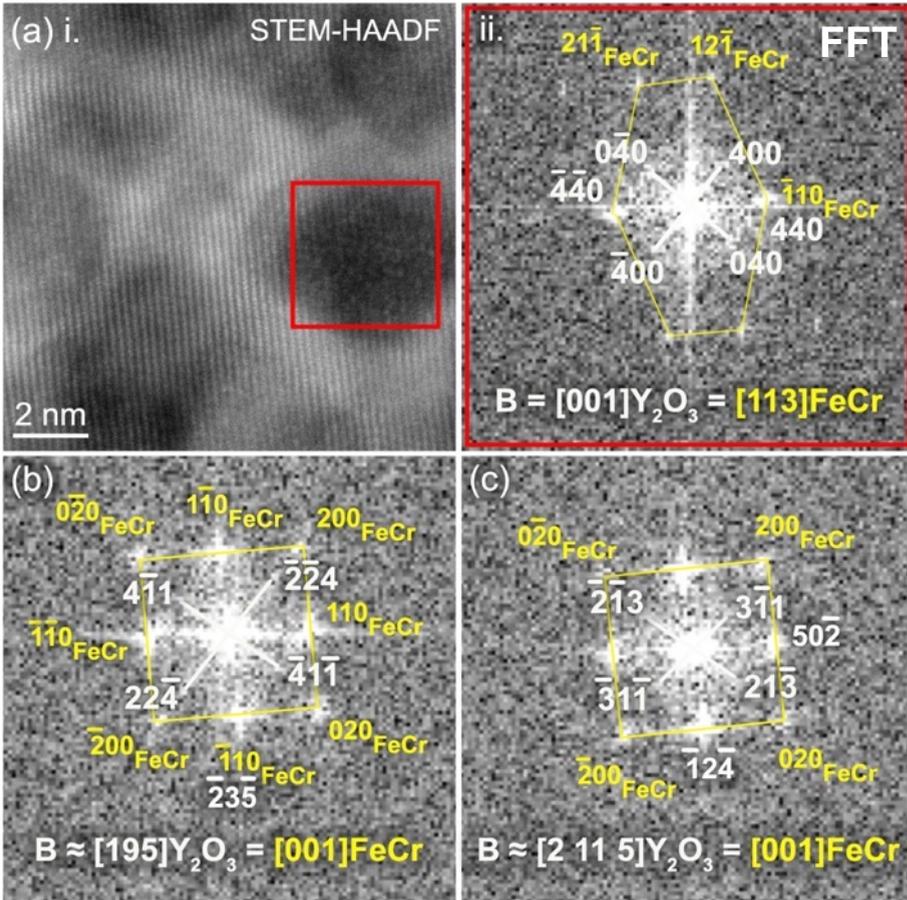
Précipités riches en Y et Ti
déplétés en Fe
Coquille riche en Cr



Caractéristiques des précipités obtenus et comparaison aux ODS

Y → Ti → O **Après recuit à 1100°C**

S. Jublot-Leclerc *et al.*, Materials 2022, 15, 4857



Analyse cristallographique par STEM-HAADF

Analyse de la FFT (SingleCrystal)

Calibration précise des distances sur la matrice

Deux structures possibles pour les précipités

- structure cubique Y_2O_3
- structure cubique $Y_2Ti_2O_7$ (pyrochlore)

Distances correspondent parfaitement à Y_2O_3

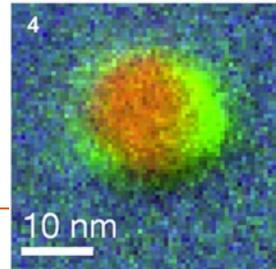
Seulement 5% d'écart avec le pyrochlore !

Précipités Y_2O_3 enrichis en Ti et entourés d'une coquille riche en Cr

Similaire aux aciers ODS conventionnels

Mais occurrence fréquente de $Y_2Ti_2O_7$ et Y_2TiO_5

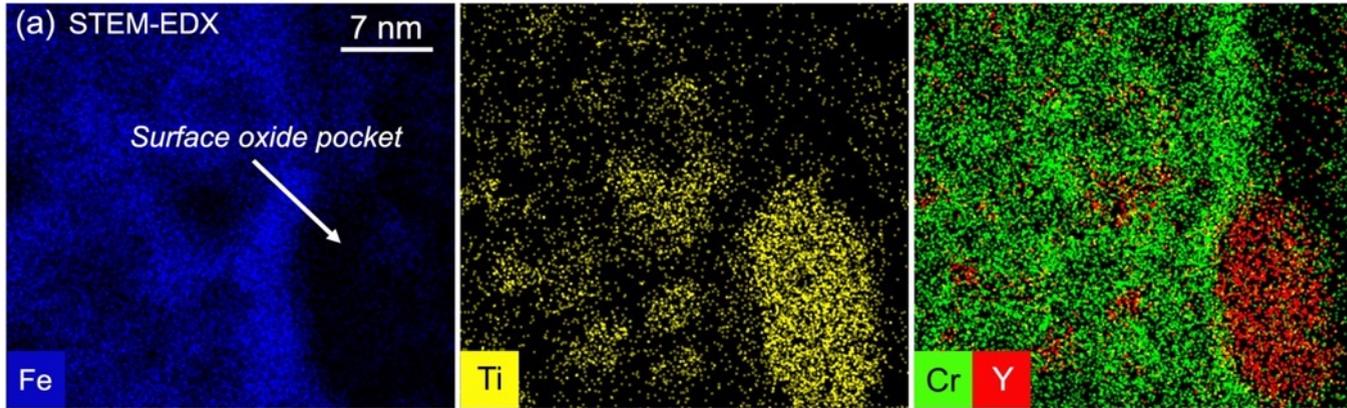
J. Ribis, JNM 2017, 484





S. Jublot-Leclerc *et al.*, Materials 2022, 15, 4857

Y → Ti → O Après recuit à 1100°C



En surface de l'échantillon implanté :

- Oxyde de type spinelle FeCr_2O_4
- **Larges poches riches en Y, Ti et O**

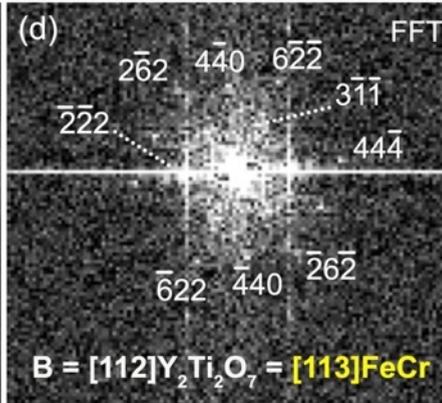
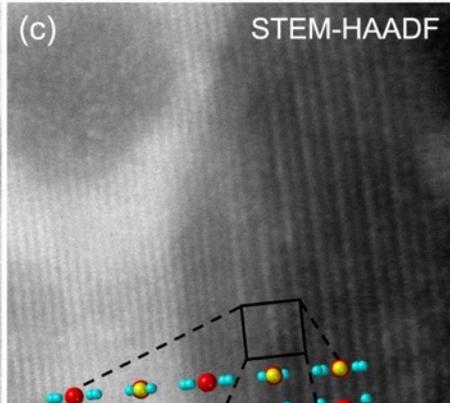
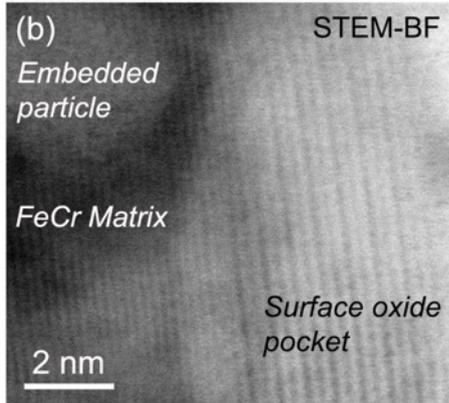




Caractéristiques des précipités obtenus et comparaison aux ODS

S. Jublot-Leclerc *et al.*, Materials 2022, 15, 4857

Y → Ti → O **Après recuit à 1100°C**

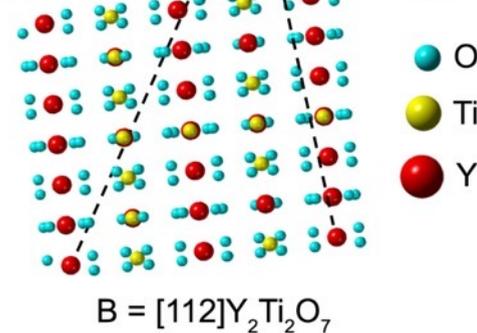
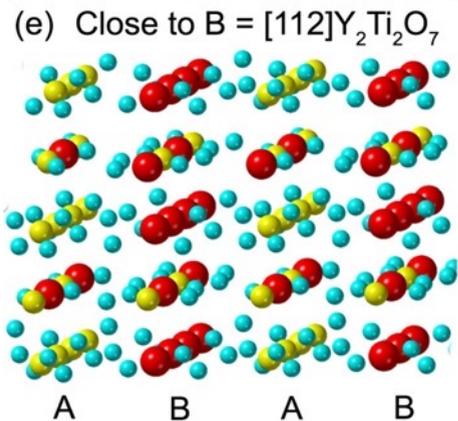


En surface de l'échantillon implanté :

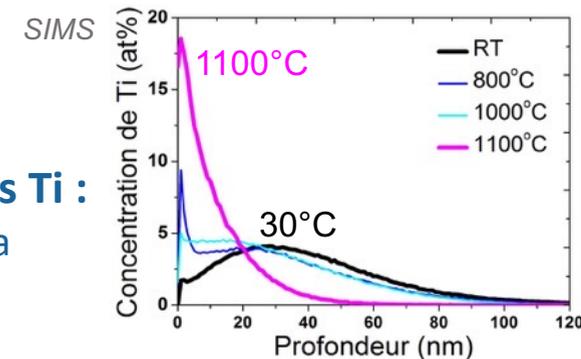
- Oxyde de type spinelle FeCr_2O_4
- **Larges poches riches en Y, Ti et O**

Structure cubique $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (pyrochlore)

- Distances correspondent parfaitement
- Alternance de plans cationiques spécifique



Expériences SIMS sur échantillons mono-implantés Ti :
Importante diffusion du Ti vers la surface sous recuit à 1100°C

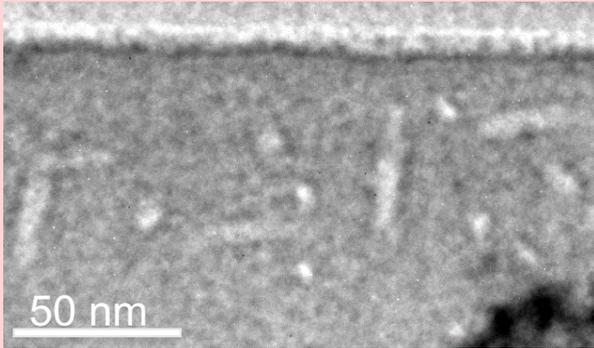


Probable manque de Ti pour former $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ en profondeur
Possiblement manque d'O pour former Y_2TiO_5

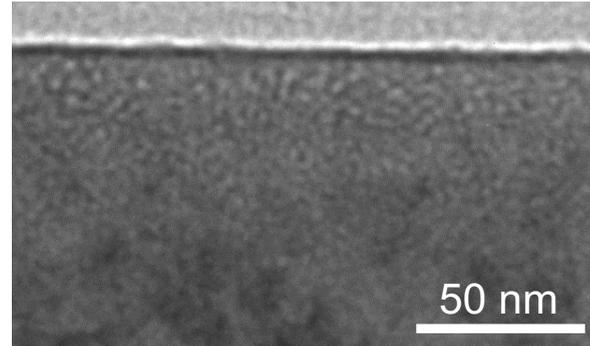


Pourquoi $Y \rightarrow Ti \rightarrow O$ et $Ti \rightarrow Y \rightarrow O$ induisent différents précipités ?

L'ordre de la séquence d'implantations détermine la nature de l'oxyde qui précipite sous recuit thermique



$Ti \rightarrow Y \rightarrow O$
Recuit 800°C
 Cr_2O_3
Similaire à $Ti \rightarrow O$



$Y \rightarrow Ti \rightarrow O$
Recuit 800°C
Oxydes de Y-Ti-(Cr)
+ stables thermodynamiquement
Similaire aux ODS conventionnels
Klueh 2002, Ribis 2017 ...

- Pendant l'implantation à TA :
- Formation de précurseurs ?
 - Interactions spécifiques entre éléments implantés et/ou défauts ponctuels ? ...

Y semble immobilisé dans $Ti \rightarrow Y \rightarrow O$

1) Rôle du Ti ? ou 2) Rôle des lacunes créées lors de l'implantation de Ti ?

~~$Ti \rightarrow Y \rightarrow O$~~



Irradiation $\rightarrow Y \rightarrow O$

Au – 6 MeV

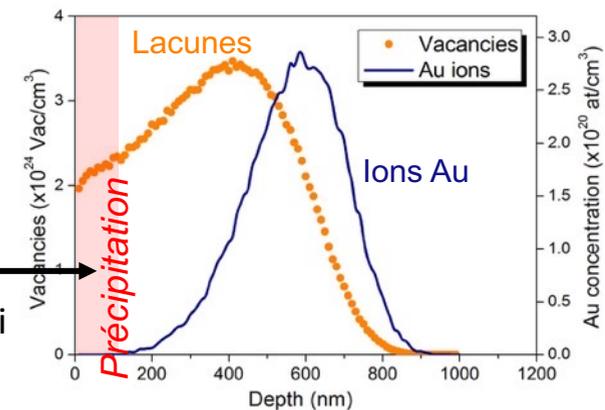
$9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$

mosaic ARAMIS

Création de lacunes uniquement

Dans la zone d'intérêt

- Même quantité de lacunes que pour Ti
- Pas d'implantation d'ions





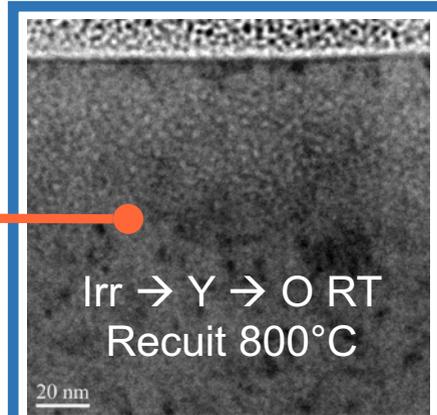
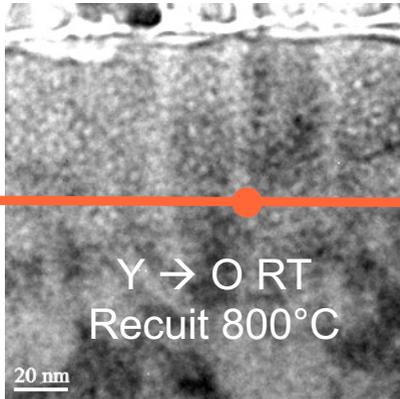
Pourquoi $Y \rightarrow Ti \rightarrow O$ et $Ti \rightarrow Y \rightarrow O$ induisent différents précipités ?

Effet comparé de l'implantation de Ti et de l'irradiation (lacunes)

$Y \rightarrow O$

Irradiation $\rightarrow Y \rightarrow O$

Recuit 800°C

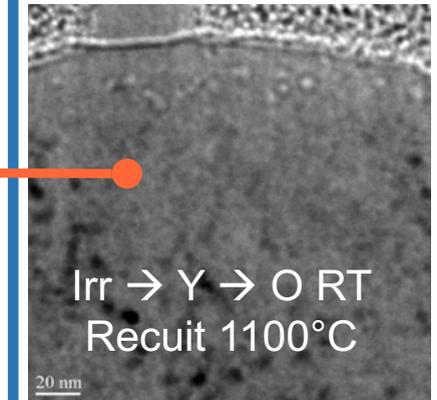
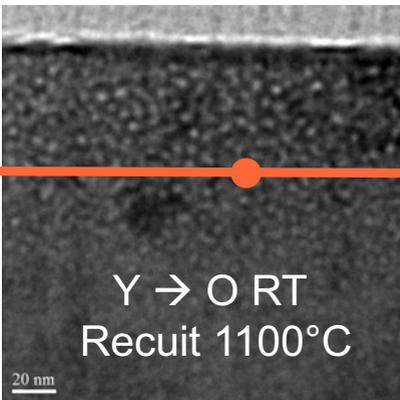


Précipités riches en Y
≈ 2-3 nm

$Y \rightarrow O$ RT
Recuit 800°C

Irr $\rightarrow Y \rightarrow O$ RT
Recuit 800°C

Recuit 1100°C

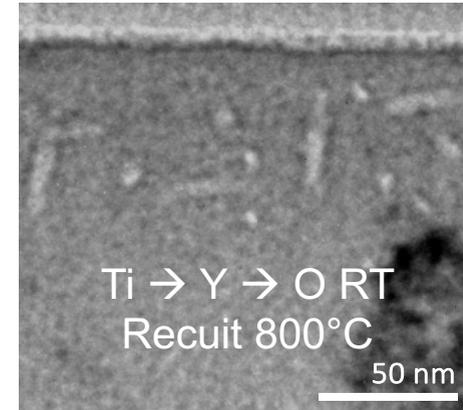


Précipités riches en Y
≈ 5-6 nm

$Y \rightarrow O$ RT
Recuit 1100°C

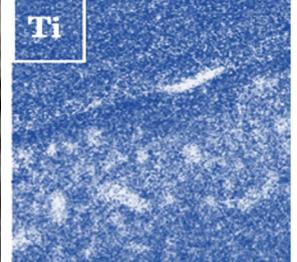
Irr $\rightarrow Y \rightarrow O$ RT
Recuit 1100°C

≠



Cr_2O_3

Idem $Ti \rightarrow O$ @ 800°C



L'excès de lacunes n'influence pas significativement la précipitation comparativement à $Y \rightarrow O$

Le Ti en 1^{ère} implantation empêche la formation d'oxydes d'Y et induit la formation de Cr_2O_3

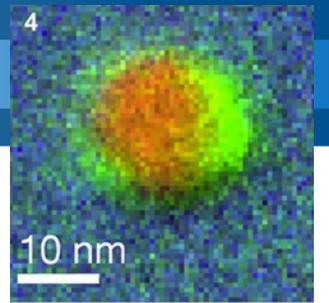
- Formation de complexes immobiles riches en Y-Ti-O (Ti-O)
- Formation de clusters riches en Cr pendant l'implantation de Ti, précurseurs des précipités de Cr_2O_3

S. Jublot-Leclerc *et al.*, Materials 2022, 15, 4857





Implantations Y \rightarrow O : Origine de la coquille de Cr

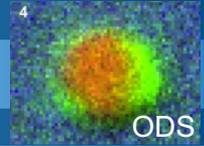


*ODS ferritic steel developed
by CEA/SRMA*

J. Ribis, JNM 2017, 484



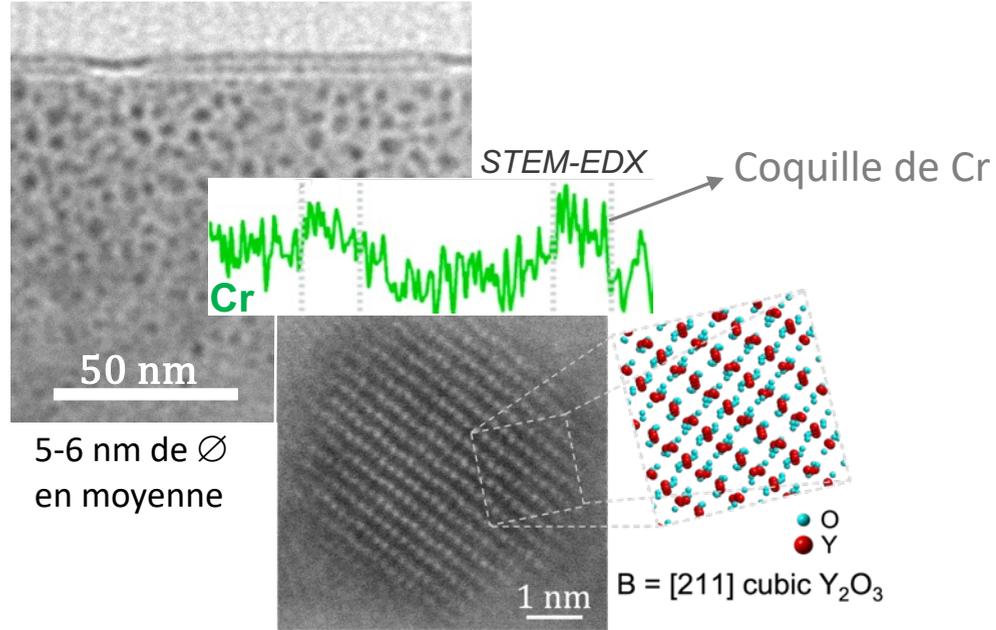
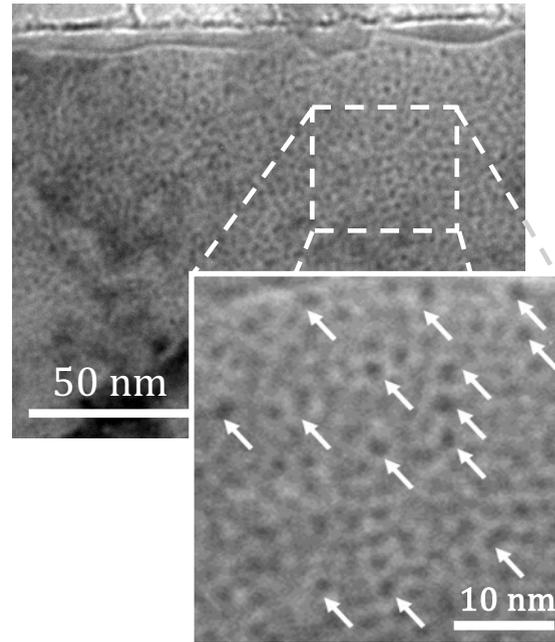
Implantations Y → O : Origine de la coquille de Cr



Y → O

Recuit 800°C

Recuit 1100°C



Nano-précipités 2 à 3 nm de Ø

→ Trop petit pour identification
(analyses élémentaire et
cristallographique)

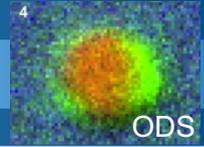
STEM-HAADF et STEM-EDX

Précipités d' Y_2O_3
coquille riche en Cr

Y_2O_3 monoclinique
 Y_2O_3 cubique



Implantations Y → O : Origine de la coquille de Cr



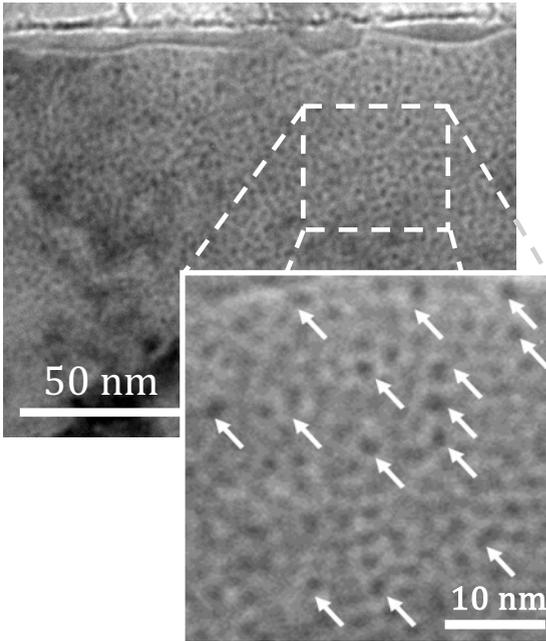
Y → O

Recuit 800°C

Recuit 1100°C

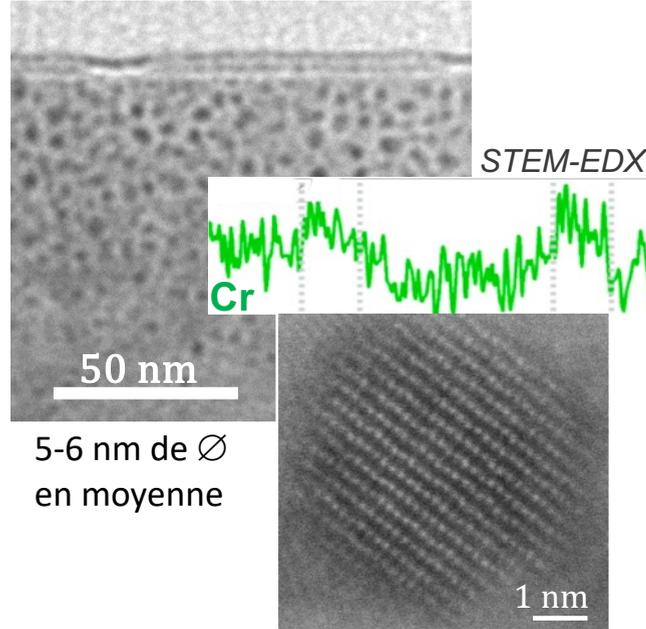
Y → O implantés à 500°C

Après recuit 1100°C



Nano-précipités 2 à 3 nm de Ø

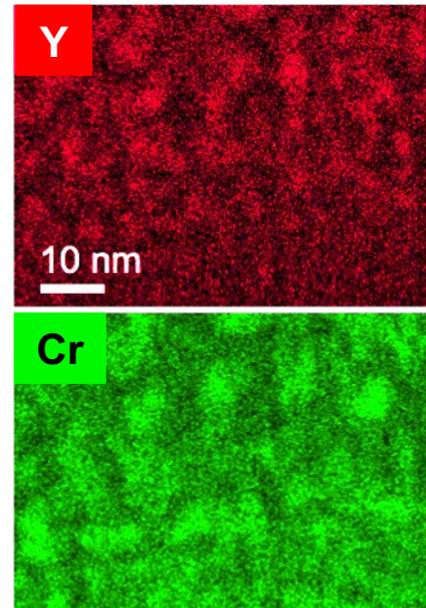
→ Trop petit pour identification
(analyses élémentaire et
cristallographique)



STEM-HAADF et STEM-EDX

Précipités d'Y₂O₃
coquille riche en Cr

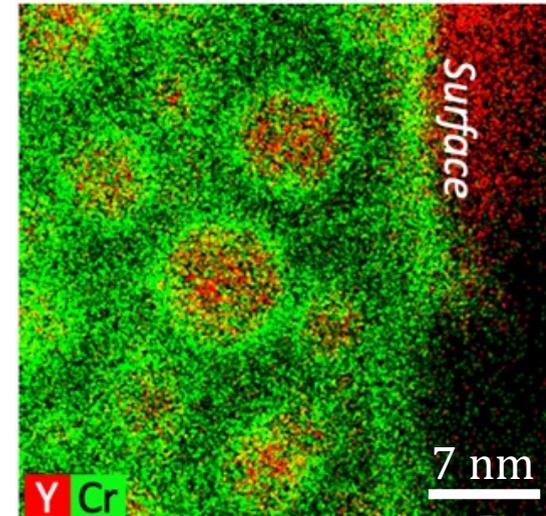
Y₂O₃ monoclinique
Y₂O₃ cubique



5-6 nm de Ø en moyenne
HRTEM et STEM-EDX

Précipités d'YCrO₃

YCrO₃ orthorhombique
Y₂O₃ monoclinique ?



Précipités d'Y₂O₃
coquille riche en Cr

HRTEM et STEM-EDX
Y₂O₃ monoclinique (+ cubique ?)

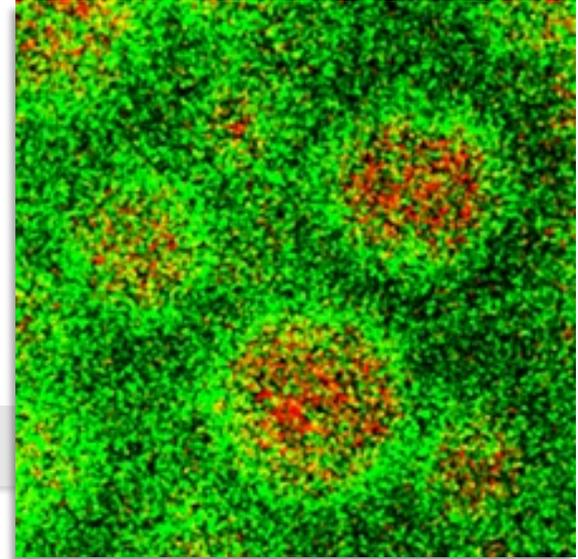
Coquille formée par
expulsion du Cr du
précipité vers la matrice



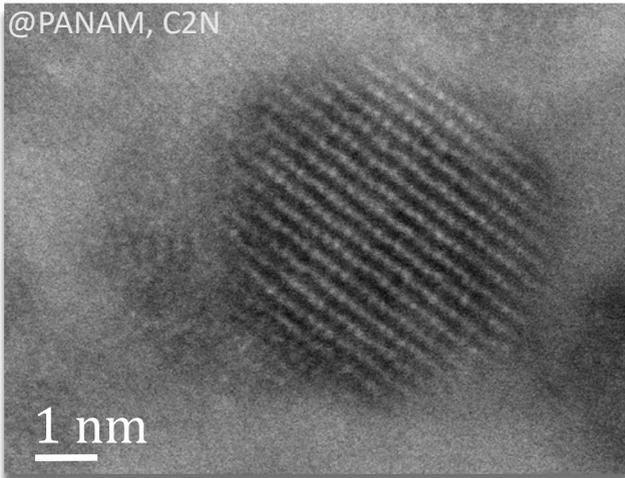
Conclusions

- **Nano-oxides métalliques formés avec succès dans FeCr par Synthèse par Faisceaux d'Ions**, i. e., implantation ionique puis recuit thermique
- **Reproduction des caractéristiques typiques des aciers ODS** sous certaines conditions
 - Nature et taille des précipités
 - Coquille de Cr, a priori formée par expulsion du Cr du précipité vers la matrice

→ **Idéal pour comprendre la précipitation dans les matériaux ODS**



@PANAM, C2N



- Des **processus déterminants dans la nucléation** opèrent déjà **pendant l'implantation ionique à température ambiante**
- La précipitation sous recuit thermique est guidée par des **aspects cinétiques complexes** liés aux interactions entre éléments implantés, solutés, et défauts dans la matrice



MERCI DE VOTRE ATTENTION

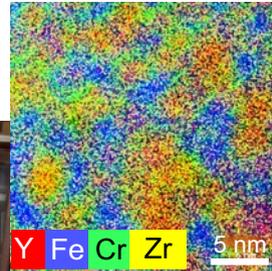
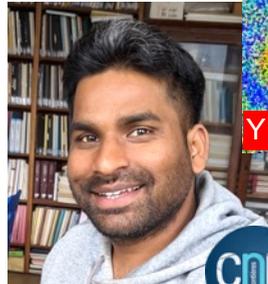
REMERCIEMENTS

- staff de la plateforme MOSAIC à IJCLab pour l'assistance technique
- Joël Ribis, CEA/SRMA, HRTEM
- Ludovic Largeau, C2N, plateforme PANAM, STEM-EDX et STEM-HAADF
- Marion Descoins et Dominique Mangelinck, IM2NP, Université Aix-Marseille, Sonde Atomique Tomographique
- Djamel Kaoumi, Ryan Schoell, North Carolina State University, USA, STEM-EDX
- Vladimir Borodin, MEPHI Moscou, Russie, Modélisation

- **Martin Owusu-Mensah** – Gauche
PhD student (2016-2019)

- **Manoj Rajbhar** – Droite
Post-doc IN2P3 (2024-2025)

Suite du projet: Y, Zr, O



mosaic



FINANCEMENTS



Projet exploratoire
2020-2021



METSA

2019



This work has been carried out within the EUROfusion Consortium and French Research Federation for Fusion Studies and has received funding from the Euratom research and training programme 2014–2018 under grant agreement No. 633053. The views and opinions expressed herein do not necessarily reflect those of the European Commission