



**HAL**  
open science

# Synthèse et caractérisation d'un acier ODS préparé par un procédé inspiré du broyage réactif - Etude de l'influence des conditions de broyage et recuit.

Mathilde Brocq

► **To cite this version:**

Mathilde Brocq. Synthèse et caractérisation d'un acier ODS préparé par un procédé inspiré du broyage réactif - Etude de l'influence des conditions de broyage et recuit.. Matériaux. Université de Rennes 1, 2010. Français. NNT: . tel-00657264

**HAL Id: tel-00657264**

**<https://theses.hal.science/tel-00657264>**

Submitted on 6 Jan 2012

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

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



**THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1**  
*sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne*

pour le grade de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**  
*Mention : Physique*

**Ecole doctorale Sciences de la Matière**

présentée par

**Mathilde BROCCQ**

préparée à l'unité de recherche SRMP  
Service de Recherches de Métallurgie Physique

---

**Synthèse et  
caractérisation d'un  
acier ODS préparé par  
un procédé inspiré du  
broyage réactif -  
Etude de l'influence des  
conditions de broyage  
et recuit**

**Thèse soutenue à Gif-sur-Yvette  
le 13 Octobre 2010**

devant le jury composé de :

**Thierry GLORiant**

*Professeur à l'INSA de Rennes / président*

**Jean-Louis BOUTARD**

*Docteur d'Etat au CEA / rapporteur*

**Emmanuelle MARQUIS**

*Docteur à l'Université d'Oxford / rapporteur*

**Marie-Hélène MATHON**

*Ingénieur de recherche au CEA / examinateur*

**Bertrand RADIGUET**

*Maître de conférences à l'Université de Rouen /  
examineur*

**Fabrice LEGENDRE**

*Ingénieur de recherche au CEA / examinateur*

**Gérard LE CAËR**

*Directeur de recherche à l'Université de Rennes /  
directeur de thèse*



# Résumé

**Titre : Synthèse et caractérisation d'un acier ODS préparé par un procédé inspiré du broyage réactif - Etude de l'influence des conditions de broyage et recuit.**

Résumé : Dans le cadre du développement des aciers ODS (Oxide Dispersion Strengthened) pour le cœur des réacteurs nucléaires du futur, ce travail s'est focalisé sur l'étude d'une nouvelle voie de synthèse inspirée du broyage réactif, consistant à remplacer le réactif  $Y_2O_3$  par  $YFe_3$  et  $Fe_2O_3$ , et sur l'influence des conditions de synthèse sur les caractéristiques des nano-oxydes. Pour cela, des aciers ODS ont été synthétisés par broyage et recuit et des caractérisations multi-échelles ont été effectuées après chaque étape de la synthèse. En particulier, on a utilisé la sonde atomique tomographique et la diffusion des neutrons aux petits angles.

On a ainsi montré que le procédé inspiré du broyage réactif permet la synthèse d'un acier ODS mais qu'il ne modifie pas les caractéristiques des nano-oxydes. Plus généralement, la forme des réactifs de broyage n'a pas d'influence sur la formation des nano-oxydes. Ensuite, on a mis en évidence que la germination des nano-oxydes pouvait commencer au cours du broyage avant de se poursuivre avec une cinétique très rapide au cours du recuit. Les caractéristiques des nano-oxydes ainsi formés peuvent être contrôlées en faisant varier les paramètres de broyage (intensité, température et atmosphère) et de recuit (durée et température). Enfin, on a montré qu'il était nécessaire de contrôler les conditions de broyage pour maîtriser l'état final d'un acier ODS.

Mots clés : Réacteurs nucléaires ; Métallurgie des poudres ; Matériaux nanostructurés ; Nanoparticules ; Broyage ; Mécanosynthèse.



# Abstract

**Title: Reactive-inspired ball-milling synthesis of an ODS steel – Study of the influence of ball-milling and annealing.**

Abstract: In the framework of ODS (Oxide Dispersion Strengthened) steels development for application as core materials in future nuclear reactors, a new process based on a reactive-inspired ball-milling, which consists in using  $YFe_3$  and  $Fe_2O_3$  instead of  $Y_2O_3$ , and the influence of synthesis conditions on nano-oxides features were studied. To do so, ODS steels were prepared by ball-milling and annealing and then multi-scale characterizations were done after each step of the process. Atom probe tomography and small angle neutron scattering were used.

It was shown that reactive-inspired ball-milling process was efficient for ODS steel synthesis, although it does not modify nano-oxides features. Broadly speaking, the nature of milling reactants has no impact on nano-oxides formation. Moreover it was proven that nano-oxides nucleation can start during ball-milling and afterwards it continues during annealing with a very fast kinetic. The features of nano-oxides formed in this way can be controlled through variations of ball-milling parameters (intensity, temperature and atmosphere) and annealing parameters (duration and temperature). Finally, it was shown that controlling ball-milling conditions was necessary to control the ODS steel final state.

Keywords: Nuclear reactors; Powder metallurgy; Nanostructured materials; Nanoparticles; Mechanical alloying

# Remerciements

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Fabrice Legendre pour avoir encadré ce travail de thèse pendant trois ans, toujours avec dynamisme, bonne humeur et encouragements. Merci d'avoir mis en place des collaborations, en particulier avec le Groupe de Physique des Matériaux et le Laboratoire Léon Brillouin, qui m'ont donné la chance d'utiliser des techniques expérimentales de pointe. Merci de m'avoir toujours aidée dans les problèmes du quotidien (technique, administratif, informatique...) qui sont des petits rien qui peuvent pourtant bloquer tout. Enfin et surtout, merci de m'avoir fait confiance, de m'avoir donné de l'autonomie dans mon travail et l'opportunité de présenter mes résultats un peu partout (Barcelone, Varsovie, Stockholm, Seattle...).

Je souhaite également remercier Gérard Le Caër, mon directeur de thèse, pour ces conseils scientifiques tout au long de la thèse et pour la correction du manuscrit effectuée avec beaucoup de rapidité et de minutie.

J'ai eu la chance d'utiliser la sonde atomique tomographique. Je remercie Bertrand Radiguet d'avoir effectué toutes les analyses et de m'avoir formée au traitement et à l'analyse des données. Cela a été un réel plaisir de travailler avec une personne à la fois très dynamique et qui prend le temps d'expliquer (et de ré-expliquer) avec beaucoup de pédagogie. Merci également à Philippe Pareige pour ses conseils expérimentés.

Ce manuscrit contient de nombreux résultats de diffusion des neutrons aux petits angles. C'est grâce à Marie-Hélène Mathon ! Je la remercie vivement pour son aide lors des campagnes (en particulier le week-end) et surtout pour tout le temps qu'elle m'a accordé, malgré un emploi du temps très chargé, pour m'expliquer cette technique bien compliquée.

Je remercie Thierry Gloriant de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse ainsi qu'Emmanuelle Marquis et Jean-Louis Boutard d'avoir accepté d'en être les rapporteurs.

Je remercie le chef du Service de Recherches de Métallurgie Physique, François Willaime, de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire pour effectuer ma thèse.

Au cours de ce travail, de nombreux échantillons ont été synthétisés et caractérisés. Toutes ces expériences n'auraient pu être réalisées sans l'aide de nombreuses personnes que je tiens à vivement remercier. Merci à Sylvie Poissonnet pour les caractérisations par microsonde de Castaing et surtout pour son extrême rigueur expérimentale qui a été un exemple pour moi. Merci à Patrick Bonnaillie pour les belles images de MEB (sa renommée n'est plus à faire) et pour sa gentillesse. Merci à Olivier Leseigneur de m'avoir fait découvrir son monde, un endroit merveilleux où tout peut être réparé ou créé. Merci aussi pour les formations d'utilisation de perceuse, pour les réparations de voiture et pour les démonstrations de sableuse ! Merci à Fabien Cuvilly pour l'usinage par FIB des échantillons pour la SAT et à Jean-Marie Lebreton pour les caractérisations par spectrométrie Mössbauer. Enfin un grand merci à Maïalène Martin, Nadimé Karaduman, Renaud Domenger et Dimitri Camus pour tous les broyages et caractérisations par DRX et microsonde.

Je n'oublie pas non plus Mathieu Couvrat et Aurore Mascaro qui, par leur travail de stage, ont contribué aux résultats de l'annexe 1 et du chapitre 6.

Je voudrais également remercier mes compagnons de bureau successifs : Hideo Sakasegawa pour l'initiation à la dissolution chimique et ses traductions d'articles japonais, Isabelle Ginoux pour sa gentillesse et enfin Anne Caro-Verron pour sa bonne humeur quotidienne et son enthousiasme.

Qu'aurait été cette thèse sans les autres doctorants du service ? Merci pour les discussions enflammées, les nombreux fous-rires et les coups durs partagés au déjeuner ou à la pause café. Voir au quotidien votre goût et votre investissement pour la science m'a également beaucoup motivée. Merci aussi aux nombreux stagiaires et post-docs que j'ai côtoyés pendant ces trois années (difficiles de tous les citer). Grâce à vous tous, le service a été cosmopolite et animé !

Merci à ma famille de m'avoir encouragée dans ma recherche des tout petits matériaux. Je remercie tout particulièrement ma mère d'avoir courageusement relu tout ce manuscrit. Enfin, je souhaite remercier Pierre, mon futur mari. Merci de m'avoir écoutée tous les jours parler du SRMP et des expériences ratées, merci pour les encouragements quotidiens qui m'ont donné la confiance nécessaire pour avancer et merci surtout pour tout le reste.

# Table des matières

Remerciements.....	5
Table des matières .....	7
<b>Introduction .....</b>	<b>13</b>
Références bibliographiques de l'introduction.....	15
<b>1. Bibliographie sur les aciers ODS .....</b>	<b>17</b>
<b>1.1. Le contexte nucléaire .....</b>	<b>18</b>
<i>1.1.1. Les systèmes nucléaires du futur.....</i>	<i>18</i>
1.1.1.1. Les centrales nucléaires de Génération IV.....	18
1.1.1.2. La fusion thermonucléaire.....	20
1.1.1.3. Irradiation et température dans le cœur.....	20
<i>1.1.2. Les matériaux de structure.....</i>	<i>22</i>
1.1.2.1. Evolution de la microstructure et des propriétés.....	22
1.1.2.2. Les aciers comme matériaux de structure .....	24
<b>1.2. Les aciers ODS.....</b>	<b>26</b>
<i>1.2.1. Présentation des aciers ODS.....</i>	<i>27</i>
1.2.1.1. Composition .....	27
1.2.1.2. Le procédé de synthèse des aciers ODS.....	31
<i>1.2.2. Caractérisation de la dispersion d'oxydes.....</i>	<i>34</i>
1.2.2.1. Les différentes familles d'oxydes .....	34
1.2.2.2. Caractérisation des nano-oxydes.....	37
<i>1.2.3. Les propriétés des aciers ODS.....</i>	<i>42</i>
1.2.3.1. Résistance à l'irradiation .....	42
1.2.3.2. Propriétés mécaniques.....	46
<i>1.2.4. Influence des conditions de synthèse sur la microstructure.....</i>	<i>49</i>
1.2.4.1. Formation des nano-oxydes. ....	49
1.2.4.2. Contrôle des autres caractéristiques de la microstructure .....	51
<b>1.3. Synthèse.....</b>	<b>51</b>
<b>1.4. Références bibliographiques du chapitre 1.....</b>	<b>53</b>

---

<b>2. Matériaux et techniques expérimentales.....</b>	<b>57</b>
<b>2.1. Synthèse des matériaux.....</b>	<b>59</b>
2.1.1. Préparation des réactifs.....	59
2.1.2. Broyage instrumenté.....	63
2.1.3. Recuit sous atmosphère contrôlée.....	65
<b>2.2. Techniques de caractérisation.....</b>	<b>65</b>
2.2.1. Techniques classiques.....	65
2.2.2. Dissolution chimique préférentielle.....	68
2.2.3. Sonde atomique tomographique.....	69
2.2.3.1. Principe de la sonde atomique tomographique.....	69
2.2.3.2. Incertitudes.....	75
2.2.3.3. Préparation des échantillons.....	76
2.2.3.4. Conditions d'analyse.....	77
2.2.4. La diffusion des neutrons aux petits angles.....	80
2.2.4.1. Interaction neutron-matière.....	80
2.2.4.2. Principe de la diffusion des neutrons aux petits angles.....	84
2.2.4.3. Dispositif expérimental.....	89
2.2.4.4. Traitement des données.....	90
2.2.4.5. Analyse des données.....	93
2.2.4.6. Incertitudes.....	95
<b>2.3. Conclusion.....</b>	<b>96</b>
<b>2.4. Références bibliographiques du chapitre 2.....</b>	<b>96</b>
<b>3. Caractérisations nanométriques des phases formées par broyage d'<math>\text{YFe}_3</math> et <math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math>.....</b>	<b>99</b>
<b>3.1. Identification des phases formées.....</b>	<b>102</b>
3.1.1. Microsonde électronique.....	102
3.1.2. Diffraction des rayons X.....	102
3.1.3. Spectrométrie Mössbauer.....	103
<b>3.2. Description des phases à l'échelle nanométrique par sonde atomique tomographique.....</b>	<b>105</b>
3.2.1. Analyse du spectre de masse et composition moyenne.....	105
3.2.2. Artefacts de reconstruction à l'interface.....	108
3.2.3. Dimension, composition et proportion des phases.....	109
3.2.3.1. Morphologie et dimension des phases.....	109
3.2.3.2. Composition et fraction volumique.....	112
<b>3.3. Discussion sur la nature des phases formées.....</b>	<b>115</b>

3.3.1.	<i>Après un broyage d'<math>YFe_3</math> et <math>Fe_2O_3</math> de 288 h</i> .....	115
3.3.2.	<i>Après un recuit à 800°C pendant 1 minute</i> .....	116
<b>3.4.</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>117</b>
<b>3.5.</b>	<b>Références bibliographiques du chapitre 3</b> .....	<b>118</b>
<b>4.</b>	<b>Synthèse d'un acier ODS par un procédé inspiré du broyage réactif et caractérisation multi-échelle</b> .....	<b>121</b>
4.1.	<b>Approche multi-échelle de caractérisation</b> .....	<b>124</b>
4.2.	<b>Caractérisation à l'échelle micrométrique</b> .....	<b>125</b>
4.2.1.	<i>Microsonde électronique</i> .....	125
4.2.2.	<i>Diffraction des rayons X</i> .....	127
4.2.3.	<i>Dissolution préférentielle</i> .....	128
4.3.	<b>Caractérisation à l'échelle nanométrique</b> .....	<b>130</b>
4.3.1.	<i>Sonde atomique tomographique</i> .....	130
4.3.1.1.	Répartition, densité et rayon des amas .....	131
4.3.1.2.	Composition des amas.....	134
4.3.1.3.	Discussion .....	135
4.3.2.	<i>Diffusion des neutrons aux petits angles</i> .....	136
4.3.2.1.	Rayon, distribution de taille et fraction volumique des amas .....	137
4.3.2.2.	Composition des amas.....	140
4.3.3.	<i>Composition des amas : corrélation des résultats de SAT et de DNPA</i> .....	141
4.3.3.1.	Désaccord entre SAT et DNPA sur le % at. de Fe dans les amas .....	141
4.3.3.2.	Calcul de la fraction volumique des amas en fonction du % at. de Fe.....	142
4.3.3.3.	Bilan .....	145
4.3.4.	<i>Mécanisme de formation des amas</i> .....	146
4.4.	<b>Influence de la concentration en Ti, Y et O</b> .....	<b>147</b>
4.4.1.	<i>Caractérisation micrométrique</i> .....	148
4.4.2.	<i>Caractérisation nanométrique</i> .....	149
4.4.3.	<i>Bilan</i> .....	151
4.5.	<b>Conclusion</b> .....	<b>151</b>
4.6.	<b>Références bibliographiques du chapitre 4</b> .....	<b>153</b>
<b>5.</b>	<b>Etude de l'influence des réactifs de broyage sur les caractéristiques des oxydes dans un acier ODS</b> .....	<b>155</b>
5.1.	<b>Description des réactifs</b> .....	<b>157</b>
5.2.	<b>Caractérisation à l'échelle nanométrique par DNPA</b> .....	<b>157</b>
5.3.	<b>Caractérisation à l'échelle micrométrique</b> .....	<b>160</b>

---

5.3.1.	<i>Influence des réactifs introduisant le titane</i> .....	160
5.3.2.	<i>Influence de la concentration en Ti, Y et O</i> .....	163
5.3.3.	<i>Bilan</i> .....	163
<b>5.4.</b>	<b>Discussion sur le choix des réactifs</b> .....	<b>164</b>
<b>5.5.</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>166</b>
<b>5.6.</b>	<b>Références bibliographiques du chapitre 5</b> .....	<b>167</b>
<b>6.</b>	<b>Etude de l'influence des conditions de broyage et de recuit sur les caractéristiques des nano-oxydes dans un acier ODS</b> .....	<b>169</b>
<b>6.1.</b>	<b>Durée de broyage et mécanisme de formation des nano-oxydes</b> .....	<b>172</b>
6.1.1.	<i>Evolution de la microstructure</i> .....	172
6.1.1.1.	Taille et morphologie des grains de poudre .....	172
6.1.1.2.	Paramètre de maille et taille des cristallites de la matrice.....	174
6.1.2.	<i>Incorporation des réactifs <math>Fe_2Ti</math>, <math>YFe_3</math> et <math>Fe_2O_3</math> dans la matrice <math>FeCrW</math></i> .....	174
6.1.3.	<i>Formation des nano-oxydes</i> .....	177
6.1.3.1.	Diffusion des neutrons aux petits angles.....	177
6.1.3.2.	Sonde atomique tomographique.....	181
6.1.4.	<i>Bilan et perspectives</i> .....	182
<b>6.2.</b>	<b>Influence de l'intensité, de la température et de l'atmosphère de broyage sur les caractéristiques des nano-oxydes</b> .....	<b>184</b>
6.2.1.	<i>Influence de l'intensité de broyage</i> .....	185
6.2.2.	<i>Influence de la température de broyage</i> .....	187
6.2.3.	<i>Influence de l'atmosphère de broyage</i> .....	189
6.2.4.	<i>Bilan et perspectives</i> .....	192
<b>6.3.</b>	<b>Influence du recuit sur les caractéristiques des nano-oxydes</b> .....	<b>194</b>
6.3.1.	<i>Evolution des nano-oxydes formés par broyage au cours d'un recuit à 800°C pendant 5 minutes</i> .....	194
6.3.1.1.	Influence de la durée de broyage.....	194
6.3.1.2.	Influence de la température de broyage .....	195
6.3.1.3.	Influence de l'intensité de broyage.....	196
6.3.2.	<i>Influence de la température et de la durée du recuit</i> .....	196
6.3.3.	<i>Bilan et perspectives</i> .....	200
<b>6.4.</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>202</b>
<b>6.5.</b>	<b>Références bibliographiques du chapitre 6</b> .....	<b>204</b>
	<b>Conclusion générale</b> .....	<b>205</b>
	<b>Perspectives</b> .....	<b>208</b>

<b>Annexe 1. Etude de la cinétique du broyage d'<math>\text{YFe}_3</math> et <math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math> .....</b>	<b>210</b>
1.1. Cinétique .....	211
1.2. Comportement thermique de la poudre.....	215
1.3. Evolution de la microstructure au cours du broyage.....	217
1.4. Conclusion.....	219
1.5. Références bibliographiques de l'annexe 1 .....	220
<b>Annexe 2. Composition des amas dans un acier ODS : comparaison des résultats de SAT et de DNPA .....</b>	<b>221</b>
2.1. Calcul de la fraction volumique .....	221
2.1.1. Définition des contrastes nucléaire et magnétique .....	222
2.1.2. Méthodes de calcul de la fraction volumique.....	223
2.1.2.1. A partir des résultats de SAT .....	223
2.1.2.2. A partir de la contribution nucléaire de la section efficace de DNPA .....	224
2.1.2.3. A partir de la contribution magnétique de la section efficace de DNPA ...	225
2.2. Calcul du rapport A .....	226
2.2.1. Calcul du rapport A en fonction de la concentration en fer dans les amas...	227
2.2.2. Rapport A de différentes phases cristallographiques. ....	229
2.3. Références bibliographiques de l'annexe 2 .....	230
<b>Annexe 3. Détection et analyse des amas par sonde atomique tomographique.....</b>	<b>232</b>
3.1. Détection des amas .....	232
3.1.1. Distribution de fréquence.....	232
3.1.2. Détection des amas.....	233
3.2. Analyse des amas .....	235
3.3. Conclusion.....	235
3.4. Références bibliographiques de l'annexe 3 .....	235
<b>Annexe 4. Liste des échantillons.....</b>	<b>236</b>
<b>Annexe 5. Publications et communications issues de ce travail .....</b>	<b>244</b>
5.1. Publications.....	244
5.2. Présentations dans des conférences nationales et internationales .....	244
5.2.1. Communications orales.....	244
5.2.2. Posters.....	245
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>246</b>





# Introduction

L'énergie nucléaire peut contribuer à répondre aux défis énergétiques soulevés par la demande mondiale croissante en énergie, la diminution des ressources en énergie fossile et l'augmentation de la production des gaz à effet de serre. C'est pourquoi les réacteurs nucléaires du futur, c'est-à-dire les centrales de Génération IV d'une part et celles fondées sur la fusion thermonucléaire d'autre part, sont en cours de développement. Un des axes d'amélioration des centrales de Génération IV par rapport aux centrales en cours d'exploitation est la compétitivité économique [1]. Cela passe tout d'abord par l'augmentation du rendement de conversion de l'énergie et donc, selon le principe de Carnot, par un accroissement de la température du cœur du réacteur. Il est également envisagé d'allonger la durée de vie des centrales avec pour conséquence d'augmenter le niveau d'irradiation reçu par les matériaux du cœur du réacteur. Il est donc nécessaire de disposer de matériaux capables de résister à des températures et des niveaux d'irradiation plus élevés, les trois principaux critères à remplir étant une bonne résistance mécanique à hautes températures, une bonne résistance au gonflement sous irradiation et une ténacité suffisante avant et après irradiation. Les réacteurs basés sur la fusion thermonucléaire et les réacteurs de Génération IV ont alors des besoins communs en termes de matériaux de cœur [2]. Mais aucun des matériaux actuellement utilisés pour le nucléaire ne combine résistance mécanique et gonflement limité. C'est pourquoi de nouvelles gammes de matériaux ont été développées.

Dans les années 70, le très faible gonflement sous irradiation des aciers ferritiques/martensitiques est mis en évidence par les pays disposant de réacteurs expérimentaux à neutrons rapides, tels que les Etats-Unis, l'URSS ou la France. A la même époque, en Belgique, CEN-SCK et Dour Metal ont pour la première fois l'idée d'utiliser ces aciers ferritiques/martensitiques et d'améliorer leurs propriétés mécaniques insuffisantes à haute température en les renforçant par une dispersion d'oxydes nanométriques. Pour cela, un alliage ferritique et une poudre d'oxyde d'yttrium  $Y_2O_3$  sont co-broyés puis mis en forme par une série de traitements thermo-mécaniques. L'idée d'utiliser les aciers ODS (Oxide Dispersion Strengthened, c'est-à-dire renforcés par dispersion d'oxydes) pour des applications nucléaires est née. Par la suite, plusieurs aciers ODS sont produits, tels que le PM 2000, le

MA 957 ou encore le 12 YWT, et leurs propriétés mécaniques sont mesurées [3]. La dispersion d'oxydes améliore fortement, comme espéré, les propriétés mécaniques. Mais les procédés de synthèse sont peu reproductibles comme le montrent les propriétés qui varient d'un matériau à l'autre, parfois jusqu'à atteindre des valeurs inférieures aux critères d'utilisation dans les réacteurs nucléaires. Des études des différents paramètres d'élaboration ont donc été menées pour améliorer les propriétés mécaniques des aciers ODS et leur procédé de synthèse. Par exemple, Ukai *et al.* ont fait varier la composition en  $Y_2O_3$  d'un acier ODS martensitique entre 0.3 et 0.37 % mass. puis en ont mesuré l'impact sur les propriétés mécaniques [4]. Des améliorations ont ainsi été apportées. Mais ces études, très ciblées, sont difficilement transférables d'un matériau à l'autre et aucune optimisation ne peut être envisagée par cette approche. En effet, la synthèse des aciers ODS est multi-étapes et dépend donc de très nombreux paramètres : conditions de broyage (durée, intensité, atmosphère...), méthode de compaction (filage, compaction isostatique à chaud...) ou encore conditions des traitements thermiques (nombre, température, durée...). Il n'est donc pas envisageable de tester systématiquement l'ensemble des paramètres, d'évaluer leurs effets sur les propriétés mécaniques pour, au final en déduire un procédé de synthèse optimisé. Une autre approche consiste à étudier la microstructure, et tout particulièrement la dispersion d'oxydes nanométriques, afin d'identifier son mécanisme de formation et les paramètres de synthèse qui la contrôlent. Les récents progrès des techniques de caractérisation ont rendu cette approche de plus en plus accessible. En effet, grâce entre autres à la sonde atomique tomographique, des observations à l'échelle nanométrique voire sub-nanométrique sont possibles. Larson *et al.* [5] puis Miller *et al.* [6] ont ainsi mis en évidence par sonde atomique tomographique que certains aciers ODS sont composés d'amas de 1 à 2 nm de rayon enrichis en Y, O et éventuellement d'autres solutés. Les matériaux présentant les meilleures propriétés mécaniques contiennent ces amas [7]. Par ailleurs, Sakasegawa *et al.* ont observé par microscopie électronique en transmission une répartition hétérogène des oxydes nanométriques, avec des conséquences néfastes sur les propriétés mécaniques [8]. La corrélation entre microstructure et propriétés mécaniques a donc été précisée. En revanche, les liens entre la microstructure et le procédé de synthèse restent flous, d'autant plus que les matériaux ne sont caractérisés qu'à la fin de la synthèse multi-étape. Il est donc délicat d'isoler l'influence des paramètres sur la microstructure.

En parallèle, le broyage de différents types de matériaux a été étudié et des propriétés générales de ce procédé ont ainsi été mises en évidence [9]. En particulier, le broyage peut créer des états métastables, tels que la nanostructuration ou la sursaturation d'une solution solide. Il peut également induire la propagation d'une réaction chimique formant, dans certaines conditions, des phases nanométriques [10, 11]. On parle alors de broyage réactif. Le

broyage, première étape du procédé de synthèse des aciers ODS, peut donc créer des états compliqués. Il a pourtant été très peu étudié.

Les aciers ODS sont donc prometteurs pour des applications en tant que matériaux de cœur des réacteurs nucléaires du futur. Mais leurs propriétés mécaniques varient d'un matériau à l'autre en fonction des caractéristiques de la dispersion d'oxydes qu'ils contiennent. Or les paramètres de synthèse influençant la formation de ces oxydes sont mal identifiés. Jusqu'à ce jour, les caractéristiques de la dispersion d'oxydes dans les aciers ODS ne peuvent être ni contrôlées ni a fortiori optimisées.

C'est ce qui justifie cette étude. **Elle consiste à synthétiser des aciers renforcés par dispersion d'oxydes en s'inspirant du broyage réactif, et donc en remplaçant le réactif  $Y_2O_3$  par  $YFe_3$  et  $Fe_2O_3$ , et en faisant varier les conditions de synthèse. Le premier objectif est de déterminer si cette nouvelle voie est adaptée à la synthèse d'aciers ODS et le cas échéant, si elle présente des atouts. Le deuxième objectif est de déterminer l'influence des conditions de synthèse sur les caractéristiques des oxydes.**

Pour répondre à ces objectifs, le choix a été fait d'une part de caractériser le matériau après chaque étape du procédé et d'autre part de se concentrer sur les deux premières étapes, à savoir le broyage et le recuit. Ensuite la démarche a été décomposée en quatre temps. Tout d'abord, des outils de caractérisation adaptés aux matériaux sous forme de poudre et à l'échelle nanométrique ont été mis en place (chapitre 3). Pour cela, un matériau modèle a été préparé par broyage puis caractérisé, en particulier par sonde atomique tomographique [12]. Ensuite, une synthèse inspirée du broyage réactif a été effectuée et des caractérisations multi-échelles ont été réalisées afin de déterminer si un acier ODS avait bien été formé (chapitre 4) [13, 14]. Puis la synthèse classique des ODS, utilisant  $Y_2O_3$  comme réactif de broyage, a été comparée à la nouvelle voie de synthèse proposée, utilisant à la place  $YFe_3$  et  $Fe_2O_3$ . De manière plus générale, l'influence de la forme des réactifs sur les caractéristiques des oxydes a été examinée (chapitre 5). Enfin, l'influence des conditions de broyage a été étudiée (chapitre 6) [15].

## Références bibliographiques de l'introduction

- [1] US DOE and GIF, <http://www.gen-4.org/Technology/roadmap.htm>, 2002.
- [2] S.J. Zinkle and J.T. Busby, *Materials Today*, 12: 12, 2009.
- [3] R.L. Klueh, J.P. Shingledecker, R.W. Swindeman and D.T. Hoelzer, *Journal Of Nuclear Materials*, 341: 103, 2005.
- [4] S. Ukai, S. Mizuta, M. Fujiwara, T. Okuda and T. Kobayashi, *Journal Of Nuclear Science And Technology*, 39: 778, 2002.

- [5] D.J. Larson, P.J. Maziasz, I.-S. Kim and K. Miyahara, *Scripta Materialia*, 44: 359, **2001**.
- [6] M.K. Miller, E.A. Kenik, K.F. Russell, L. Heatherly, D.T. Hoelzer and P.J. Maziasz, *Materials Science And Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure And Processing*, 353: 140, **2003**.
- [7] D.T. Hoelzer, J. Bentley, M.A. Sokolov, M.K. Miller, G.R. Odette and M.J. Alinger, *Journal Of Nuclear Materials*, 367: 166, **2007**.
- [8] H. Sakasegawa, L. Chaffron, F. Legendre, M. Brocq, L. Boulanger, S. Poissonnet, Y. de Carlan, J. Bechade, T. Cozzika and J. Malaplate, *Journal of Nuclear Materials*, 386-388: 511, **2009**.
- [9] C. Suryanarayana, *Progress In Materials Science*, 46: 1, **2001**.
- [10] P. Matteazzi and G. Le Caër, *Materials Science And Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure And Processing*, 156: 229, **1992**.
- [11] L. Chaffron, Y. Chen and G. Martin, *Annales De Chimie-Science Des Materiaux*, 18: 395, **1993**.
- [12] M. Brocq, B. Radiguet, J.M. Le Breton, F. Cuvilly, P. Pareige and F. Legendre, *Acta Materialia*, 58: 1806, **2010**.
- [13] M. Brocq, B. Radiguet, S. Poissonnet, F. Cuvilly, P. Pareige and F. Legendre, *Journal of Nuclear Materials*, In Press, Corrected Proof: doi:10.1016/j.jnucmat.2010.09.011
- [14] M. Brocq, M.H. Mathon, H. Sakasegawa, B. Radiguet, S. Poissonnet, F. Cuvilly, P. Pareige and F. Legendre, **in preparation**.
- [15] M. Brocq, A. Mascaro, M.H. Mathon, B. Radiguet, S. Poissonnet, P. Bonnaille and F. Legendre, **in preparation**.

# 1. Bibliographie sur les aciers ODS

<b>1.1. Le contexte nucléaire .....</b>	<b>18</b>
1.1.1. <i>Les systèmes nucléaires du futur</i> .....	18
1.1.1.1. Les centrales nucléaires de Génération IV .....	18
1.1.1.2. La fusion thermonucléaire.....	20
1.1.1.3. Irradiation et température dans le cœur.....	20
1.1.2. <i>Les matériaux de structure</i> .....	22
1.1.2.1. Evolution de la microstructure et des propriétés .....	22
1.1.2.2. Les aciers comme matériaux de structure .....	24
<b>1.2. Les aciers ODS.....</b>	<b>26</b>
1.2.1. <i>Présentation des aciers ODS</i> .....	27
1.2.1.1. Composition .....	27
1.2.1.2. Le procédé de synthèse des aciers ODS.....	31
1.2.2. <i>Caractérisation de la dispersion d'oxydes</i> .....	34
1.2.2.1. Les différentes familles d'oxydes .....	34
1.2.2.2. Caractérisation des nano-oxydes .....	37
1.2.3. <i>Les propriétés des aciers ODS</i> .....	42
1.2.3.1. Résistance à l'irradiation .....	42
1.2.3.2. Propriétés mécaniques.....	46
1.2.4. <i>Influence des conditions de synthèse sur la microstructure</i> .....	49
1.2.4.1. Formation des nano-oxydes. ....	49
1.2.4.2. Contrôle des autres caractéristiques de la microstructure .....	51
<b>1.3. Synthèse.....</b>	<b>51</b>
<b>1.4. Références bibliographiques .....</b>	<b>53</b>

L'objectif de cette partie est de faire un bilan bibliographique sur les aciers ODS. A noter que de nombreuses études ont été réalisées de 2008 à 2010, après le début de cette thèse. On présentera d'abord le contexte nucléaire, puis les aciers ODS et enfin une synthèse de l'ensemble.

## 1.1. Le contexte nucléaire

Au cours des prochaines décennies, le contexte énergétique est voué à se tendre de plus en plus. D'une part, la consommation mondiale d'énergie va croître. En effet, l'Agence Internationale de l'Energie prévoit, entre 2002 et 2030, une augmentation de la demande mondiale entre 43 % et 63 %, selon le type de politiques énergétiques mises en place. D'autre part, les réserves d'énergies fossiles, même si elles sont loin d'être épuisées, diminuent et leur prix augmente. En parallèle, il est nécessaire de prendre en compte l'impact environnemental de la production et de la consommation d'énergie. Pour faire face à cette situation, toutes les sources d'énergie doivent donc être mobilisées. Parmi elles, l'énergie nucléaire fait partie des solutions déjà utilisées et amenées à se développer. En effet, l'Agence Internationale pour l'Energie Atomique (AIEA) prévoit une augmentation de 20 à 80 % de la production mondiale d'énergie nucléaire.

Mais le domaine nucléaire a dû faire face ces dernières années à un prix croissant de l'uranium. Certes, on ne dispose pas d'une évaluation fiable des réserves en uranium disponibles sur la planète [16] mais, avec l'augmentation de la demande, le problème de l'épuisement des ressources en uranium se pose. Par ailleurs, le nucléaire doit gérer un problème qui lui est spécifique c'est-à-dire le devenir des déchets radioactifs qu'il produit. Enfin, le parc nucléaire actuel, composé des centrales dites de Génération II, vieillit et il faut envisager son renouvellement. Tout d'abord, les centrales de Génération III, comme l'EPR, seront progressivement introduites jusqu'en 2040. La principale amélioration par rapport aux centrales actuelles est le renforcement de la sûreté mais il n'y a pas de réponse apportée concernant l'utilisation des ressources en uranium ou la gestion des déchets radioactifs. C'est pour résoudre ces problèmes que sont développés les systèmes nucléaires du futur.

### 1.1.1. Les systèmes nucléaires du futur

Les systèmes nucléaires du futur sont d'une part les centrales nucléaires de Génération IV, basées sur la fission et d'autre part, à plus long terme, les projets de fusion thermonucléaire.

#### 1.1.1.1. Les centrales nucléaires de Génération IV

En 2000, à l'initiative des Etats-Unis, une collaboration internationale, comprenant actuellement treize membres, est mise en place pour développer les systèmes nucléaires de Génération IV. Les objectifs auxquels doivent répondre ces centrales ont tout d'abord été définis [1]. Ils peuvent être résumés ainsi :

- Avoir un niveau de sûreté au moins égal aux centrales de Génération III,
- Présenter des garanties vis-à-vis de la non prolifération,

- Etre économiquement compétitif par rapport aux réacteurs à eau légère (Génération II et III),
- Optimiser l'utilisation des ressources naturelles en uranium,
- Améliorer la gestion des déchets.

Ensuite, six concepts de réacteurs répondant à ces objectifs ont été sélectionnés. Trois sont des réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium, au gaz ou au plomb (respectivement RNR-Na, RNR-Gaz ou RNR-Pb). Les autres sont à neutrons thermiques et dérivent de technologies nouvelles et très peu matures. Ils sont envisagés pour des applications autres que la production d'électricité, comme le dessalement de l'eau de mer ou la production d'hydrogène. Les situations étant différentes en termes de ressources en combustible et d'évolution de la demande énergétique, chaque pays impliqué dans le projet a ensuite choisi de développer la filière qui lui convient le mieux [17].

La France a décidé de retenir la technologie des neutrons rapides qui présente plusieurs atouts [18]. Tout d'abord, les neutrons rapides peuvent engendrer la fission de l'isotope minoritaire 235 de l'uranium, comme les neutrons thermiques, mais aussi convertir l'uranium 238 en plutonium 239, qui lui est fissile. Ainsi l'uranium naturel et l'uranium appauvri, qui est à la fois un sous-produit de l'enrichissement et un déchet des centrales nucléaires à neutrons thermiques, sont utilisables comme combustible pour les réacteurs à neutrons rapides. L'objectif est de produire 50 à 100 fois plus d'électricité avec la même quantité d'uranium que dans les réacteurs actuels. Par conséquent, les besoins en combustible et la quantité de déchets produits sont nettement moins importants. Ensuite, les actinides mineurs, qui sont des isotopes radioactifs à vie longue, peuvent être transmutés dans les réacteurs à neutrons rapides, c'est-à-dire transformés en isotopes à vie courte. La filière des neutrons rapides permet donc de remplir les objectifs concernant l'utilisation des ressources et la gestion des déchets. Enfin, la France a une expérience importante sur les réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium grâce au réacteur expérimental RAPSODIE ainsi qu'aux prototypes PHENIX et SUPERPHENIX construits respectivement en 1973 et 1985 puis arrêtés respectivement en 2010 et 1998. Les RNR-Na sont donc la filière de référence. Les RNR-Gaz présentent des atouts par rapport aux RNR-Na en termes d'inspection en service, de rendement énergétique et de coût de construction mais la maturité technologique est beaucoup moins avancée. En effet, aucun prototype n'a jamais été construit. C'est donc une filière alternative envisagée à plus long terme. Par rapport au retour d'expérience de PHENIX et SUPERPHENIX, l'objectif est d'améliorer la sûreté et d'augmenter la rentabilité économique en diminuant les coûts de construction et de fonctionnement et en augmentant la durée de vie des centrales. La feuille de route de la France prévoit la construction d'un prototype, ASTRID, opérationnel en 2020.



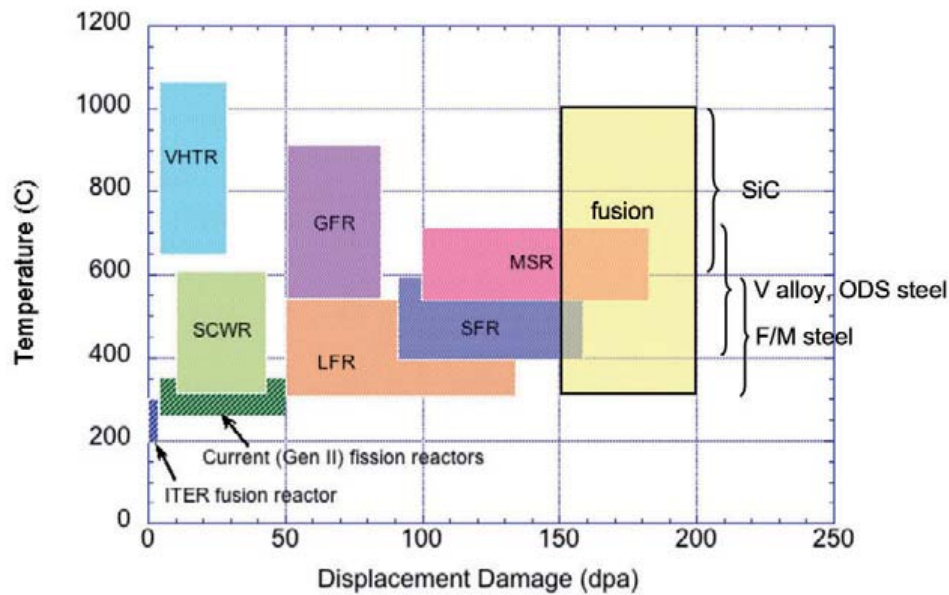
#### 1.1.1.2. La fusion thermonucléaire

Pour obtenir une réaction de fusion nucléaire, il faut approcher deux noyaux légers jusqu'à n'en former plus qu'un et donc surmonter les forces électrostatiques répulsives entre ces deux noyaux, chargés positivement. Cela n'est possible qu'à des températures très élevées ( $> 10^8$  K) pour lesquelles la matière existe sous forme de plasma. Par exemple, le deutérium (D) et le tritium (T) peuvent réagir ensemble :  $D + T \rightarrow {}^4\text{He} + n + 17.6 \text{ MeV}$  avec n un neutron [19]. L'énergie totale dégagée est répartie entre le neutron (14 MeV) et le noyau d'He (3.6 MeV). L'intérêt de la réaction de fusion est triple : (i) elle dégage énormément d'énergie, (ii) le combustible est très abondant sur Terre et (iii) un réacteur basé sur la fusion est intrinsèquement sûr car, comme la réaction est très difficile à mettre en œuvre, son emballement est impossible [19]. C'est pourquoi des grands projets de recherche sont menés depuis les années 50 dans le but de contrôler la fusion. Après de nombreux progrès sur la physique des plasmas, le projet ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor) est lancé en 1985 [20]. Dans le cadre d'une collaboration internationale, l'objectif est de construire un réacteur capable de produire plus d'énergie que celle qui lui est fournie pour entretenir le plasma et ce, pendant quelques minutes. Autrement dit, il s'agit de démontrer que la fusion peut avoir un bilan énergétique positif. La construction d'ITER a déjà commencé. Ensuite, il s'agira de prouver la faisabilité de la production d'électricité grâce à un deuxième prototype, DEMO, prévu pour 2030. La phase d'industrialisation est difficilement envisageable avant 2050.

Un des points communs de ces deux projets est l'augmentation des températures et des niveaux d'irradiation dans le cœur du réacteur par rapport aux centrales de Génération II et III.

#### 1.1.1.3. Irradiation et température dans le cœur

La Fig. 1.1 montre que, globalement, les niveaux d'irradiation et les températures de fonctionnement des systèmes nucléaires du futur vont augmenter par rapport à ceux des réacteurs en service (Génération II). En effet, pour augmenter la compétitivité économique, il faut augmenter le rendement du réacteur et donc, d'après le théorème de Carnot, la température de fonctionnement. Il faut aussi augmenter la durée de vie d'une centrale ce qui implique une augmentation des doses d'irradiation. Pour maintenir la sécurité, les matériaux du cœur doivent être capables de supporter cet environnement sévère.



**Fig. 1.1:** Températures de fonctionnement et niveaux d'irradiation (en déplacement par atome, dpa) : des réacteurs nucléaires de fission actuels (Gen II) et futurs (Gen IV) ainsi que des réacteurs à fusion (ITER et des concepts de réacteurs industriels à fusion). Les six concepts de réacteurs de Génération IV sont les centrales à neutrons rapides refroidies au sodium (SFR =RNR-Na), au plomb (LFR) ou au gaz (GFR=RNR-Gaz), les centrales à neutrons thermiques à très haute température (VHTR), refroidies par de l'eau super-critique (SCWR) ou par des sels fondus (MSR) [2].

Pour les RNR-Na, dans un premier temps, la France envisage une température de sortie du liquide de refroidissement de 550°C. Dans ces conditions, des températures de 550 à 700°C, des transitoires accidentels de quelques heures à 850°C et une irradiation jusqu'à 150 dpa sont envisagés pour les gaines du combustible, qui sont l'élément du cœur soumis aux plus hauts niveaux d'irradiation et de températures [21]. A plus long terme, l'objectif est d'augmenter la température du liquide de refroidissement (de 50 à 100°C) et les taux de combustion, ce qui impliquerait pour les gaines une température de fonctionnement de 750 à 800°C et un niveau d'irradiation jusqu'à 200 dpa.

Concernant la fusion, les contraintes en température et irradiation ne sont pas très importantes dans ITER (voir Tableau 1.1). En revanche, elles seront beaucoup plus fortes pour DEMO et pour les réacteurs industriels. Un problème supplémentaire est la production d'He et d'H par transmutation dans les matériaux de structure. Ce phénomène est beaucoup plus important dans les réacteurs à fusion car l'énergie des neutrons est de 14 MeV donc largement supérieure aux neutrons thermiques (< 1 eV) ou même rapides (2 MeV). Enfin certains effets de l'irradiation par des neutrons de 14 MeV pourraient être différents de ceux créés par les neutrons rapides.

	ITER	DEMO	Réacteurs industriels
Puissance (GW)	0.5 – 1	2 – 4	3 – 4
Température de sortie du liquide de refroidissement (°C)	150	500-550	>550
Irradiation de la paroi interne (dpa)	3-10	30-80	100-150
Transmutation d'He (appm)	48 - 160	360 – 950	1200 – 1800
Transmutation d'H (appm)	171 – 570	1500 - 4000	5000 - 7500

**Tableau 1.1 : Conditions de fonctionnement prévues pour le prototype ITER, pour le démonstrateur DEMO puis pour les réacteurs industriels à fusion [22]. Les contraintes en températures, niveau d'irradiation et de transmutation sont croissantes entre le projet ITER, puis DEMO puis enfin les réacteurs industriels. A noter que les transmutations d'He et d'H sont calculées pour des aciers austénitiques dans le cas d'ITER et martensitiques dans le cas de DEMO et des réacteurs industriels.**

Un des verrous technologiques tant pour les réacteurs de Génération IV que pour ceux à fusion est donc le développement de matériaux résistants aux hautes températures et à l'irradiation pour le cœur du réacteur.

### *1.1.2. Les matériaux de structure*

Dans le cœur du réacteur, les matériaux sont dégradés par l'irradiation, les hautes températures et l'environnement du réacteur par plusieurs mécanismes. Les connaissant, on peut ensuite développer des gammes de matériaux résistants à ces dégradations.

#### 1.1.2.1. Evolution de la microstructure et des propriétés

Les mécanismes d'irradiation des matériaux et les conséquences sur leurs propriétés sont décrits dans plusieurs ouvrages [23, 24]. On les présente donc ici brièvement. L'interaction d'un faisceau de neutrons avec la matière engendre plusieurs phénomènes. Tout d'abord, une réaction de transmutation peut se produire : le neutron est capturé par un atome et forme ainsi un nouvel élément, parfois radioactif. On dit alors que le matériau est activé. Le neutron peut également engendrer une réaction de type (n,  $\alpha$ ). Il y a alors formation d'hélium qui peut stabiliser des microcavités, s'accumuler et former des bulles. Enfin, le neutron peut transférer de l'énergie cinétique à un atome provoquant, selon la quantité d'énergie transmise, de l'agitation thermique, la création d'une paire de défauts lacune-interstitiel ou bien une cascade de déplacements ou de remplacements. Il y a donc une augmentation de la concentration de défauts ponctuels qui peuvent s'accumuler pour former des boucles de dislocations ou des cavités. De plus, ils accélèrent la diffusion rendant possible la précipitation ou dissolution de phases prévue par la thermodynamique mais de cinétique lente. Les flux de défauts peuvent

engendrer une ségrégation induite de solutés, particulièrement aux joints de grains. Enfin les cascades de remplacements créent du désordre chimique dans les composés définis. Les principales conséquences de ces modifications de la microstructure sont : le durcissement du matériau induit par les amas de défauts ponctuels ; la fragilisation à cause de la précipitation de phases fragilisantes et de la formation de sites de germination et/ou propagation des fractures tels que les amas de défauts ponctuels ou les bulles d'He ; le gonflement macroscopique causé par les cavités et les bulles d'He ; et enfin une déformation plastique par fluage appelé fluage d'irradiation.

A hautes températures, un matériau peut subir des précipitations ou dissolutions de phases en fonction de son diagramme de phase. La température influence également les phénomènes de déformation. En effet, le mécanisme de déformation dépend de la valeur de la contrainte appliquée et de la température (voir Fig. 1.2). Pour des contraintes supérieures à la limite d'élasticité, le matériau subit une déformation plastique. Pour des contraintes inférieures à la limite d'élasticité mais appliquées pendant des durées importantes et des températures suffisamment élevées, le matériau peut malgré tout être déformé de manière permanente. C'est le fluage thermique. Il est contrôlé soit par le mouvement des dislocations soit par la diffusion. Une gaine de combustible est soumise à une pression interne croissante due au relâchement des gaz de fission. En fin de vie, la contrainte est de l'ordre de 100 MPa. Etant donné cette contrainte élevée, une gaine sera probablement soumise à un "fluage-dislocations". Cela dépend bien sûr du matériau.

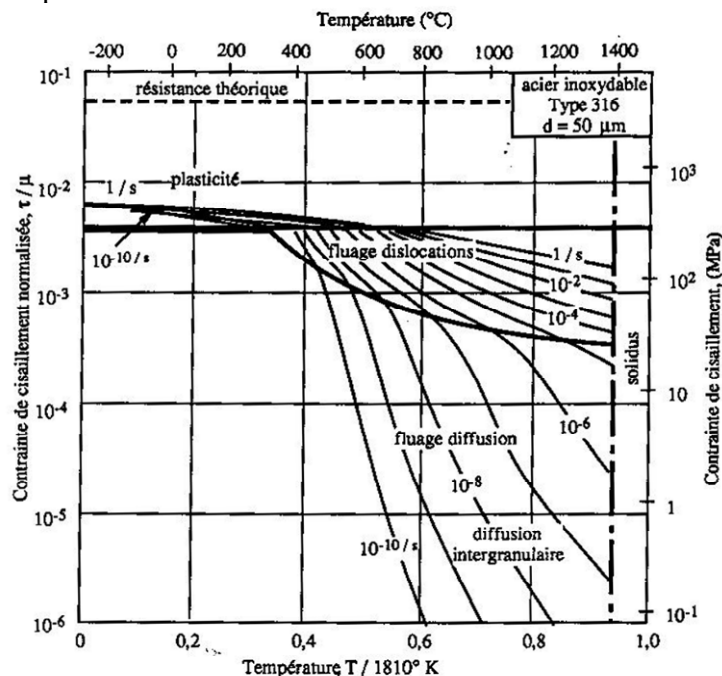


Fig. 1.2 : Carte de déformation pour un acier inoxydable austénitique de type 316 et avec une taille de grains de  $50 \mu\text{m}$ . Sont indiqués les domaines de plasticité, de diffusion intergranulaire et de fluage contrôlé par les dislocations ou la diffusion en fonction de la contrainte appliquée et de la température. Les lignes représentent des conditions de même vitesse de déformation [25].

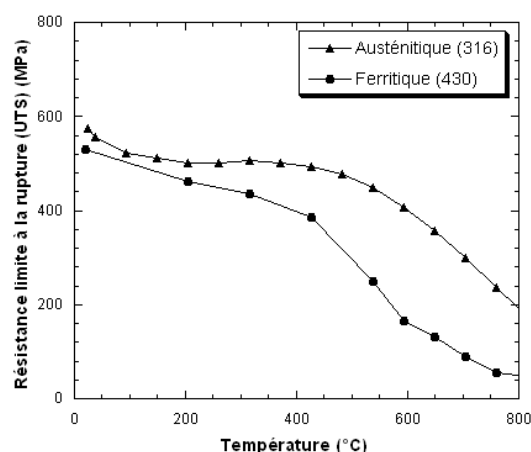
Le matériau est également soumis à la corrosion par le liquide de refroidissement et, pour les gaines du combustible, par le combustible.

Les principaux critères pour les matériaux de structure sont donc une faible activation et un faible gonflement sous irradiation, une conservation suffisante de ductilité, une bonne résistance au fluage thermique et à la corrosion. Pour répondre à ces critères, différentes gammes de matériaux ont été développées.

#### 1.1.2.2. Les aciers comme matériaux de structure

Il existe de nombreuses gammes de matériaux de structures. Certaines ont été largement utilisées, comme les alliages de zirconium pour le gainage du combustible des réacteurs de Génération II et III, ou les aciers austénitiques pour les structures internes de ces mêmes réacteurs. D'autres sont développés pour des utilisations à long terme, particulièrement pour les très hautes températures, comme les alliages de tungstène ou les composites SiC/SiC. L'ensemble des matériaux de structure envisagés pour les systèmes nucléaires du futur sont présentés par Yvon *et al.* et Murty *et al.* [26, 27]. On se concentrera ici sur les aciers.

Les alliages Fe-Cr, contenant plus de 10 % mass. de Cr, sont choisis pour leur résistance à la corrosion. Trois classes de ces alliages sont principalement utilisées : les aciers austénitiques, ferritiques et martensitiques. L'atout des aciers austénitiques par rapport aux aciers ferritiques ou martensitiques est leur très bon comportement mécanique à hautes températures (voir Fig. 1.3) et leur excellente résistance à la corrosion [28].



**Fig. 1.3 : Comparaison de la résistance limite à la rupture en fonction de la température de l'acier austénitique 316 (Fe-16 à 18Cr-10 à 14Ni-0,08maxC (% mass.)) et de l'acier ferritique 430 (Fe-16 à 18%Cr-0,12maxC (% mass.)). La résistance mécanique de l'acier austénitique est supérieure à celle de l'acier ferritique, en particulier à hautes températures. Ce graphique a été tracé à partir des données fournies par [29].**

En revanche, ils présentent un gonflement important sous irradiation, contrairement aux aciers ferritiques et martensitiques (voir Fig. 1.4). En effet, Little *et al.* ont mesuré le gonflement après irradiation d'un ensemble d'alliages Fe-Cr purs et d'aciers ferritiques industriels et en ont conclu que les aciers ferritiques dans leur ensemble présentaient une très bonne résistance au gonflement [30]. Cela est dû au fait que l'auto-interstitiel du fer a une structure de dumbell (110) et non pas de crowdion comme dans les autres métaux de transition cubiques centrés non-magnétiques [31]. Or le mécanisme de diffusion de ce dumbell est en 3D, contrairement à celui du crowdion qui est en 1D, et est beaucoup plus lent [32]. Ainsi, la recombinaison des auto-interstiels et des lacunes est favorisée, ce qui diminue la sursaturation en défauts ponctuels et donc le gonflement. De plus, les solutés dans les aciers ferritiques sont des sites de recombinaison des lacunes et des interstitiels efficaces et ces solutés créent des atmosphères autour des dislocations, limitant le piégeage préférentiel des interstitiels [33].

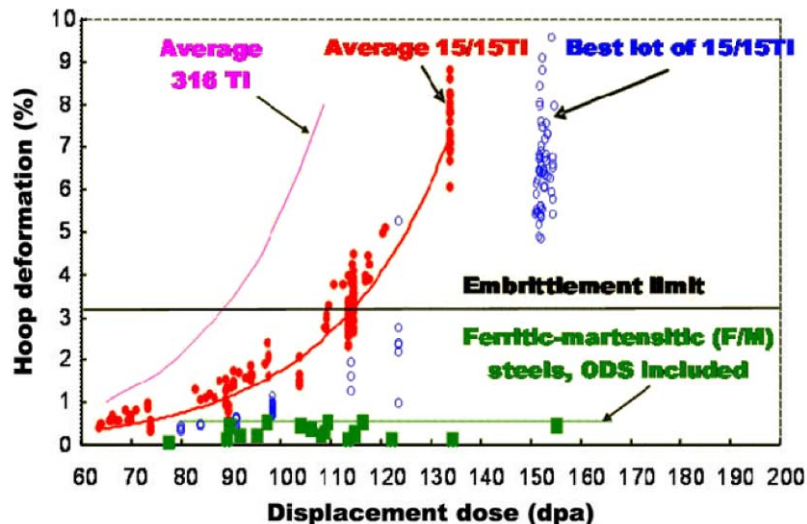


Fig. 1.4 : Gonflement (en %) d'aciers austénitiques (316 Ti et 15/15 Ti) et ferritiques-martensitiques en fonction de la dose d'irradiation. Le gonflement des aciers ferritiques-martensitiques est quasi nul, contrairement à celui des aciers austénitiques [21].

Par ailleurs, pour limiter l'activation sous irradiation, les éléments du tableau périodique ont été classés en quatre catégories en fonction des produits de transmutation qu'ils pouvaient engendrer et de leur durée de désintégration (voir Tableau 1.2). La composition des aciers a ensuite été choisie de telle sorte qu'il n'y ait aucun élément avec une activation supérieure à celle du fer. Ainsi le molybdène, souvent utilisé pour un durcissement par solution solide, a été remplacé par le tungstène. Les aciers respectant ces règles sont appelés à activation nucléaire réduite. L'activation sous irradiation est surtout problématique pour les matériaux des réacteurs à fusion. C'est particulièrement pour cette application que les aciers à activation nucléaire réduite ont été développés.

	Eléments
Très faible activation (désintégration en 2 semaines)	Li, Be, B, C, O, Mg, Si, P, S
Faible activation (désintégration en 1 mois à 5 ans)	Ti, V, Cr, Zr, W, Pb, Y
Activation modérée (désintégration en 10 à 30 ans)	Mn, Fe, Zn, Hf
Haute activation (pas de désintégration avant 100 ans)	Al, Ni, Cu, Nb, Mo, Sn

**Tableau 1.2 : Classification des éléments en fonction de l'activité de leurs produits de transmutation [34]. Les aciers à activation réduite sont constitués uniquement d'éléments ayant une activation égale ou inférieure à celle du fer.**

Les différents types d'aciers ont donc chacun leurs atouts mais aucun ne regroupe toutes les propriétés permettant une utilisation dans les cœurs des réacteurs nucléaires du futur avec les conditions optimales de fonctionnement. C'est pourquoi une nouvelle gamme de matériaux, les aciers ferritiques-martensitiques renforcés par dispersion d'oxydes ou ODS (Oxide Dispersion Strengthened) est en cours de développement. L'objectif est d'utiliser une matrice ferritique ou martensitique à activation nucléaire réduite possédant une bonne résistance au gonflement et d'améliorer sa résistance au fluage par une dispersion d'oxydes nanométriques entravant le déplacement des dislocations. Les aciers ODS sont envisagés en particulier pour le gainage du combustible dans les réacteurs RNR-Na [21] et pour la structure des couvertures tritigènes dans les réacteurs à fusion [22]. Cependant, le développement d'une nouvelle gamme de matériaux, en particulier pour une application dans le domaine du nucléaire, est un processus long et celui des aciers ODS est encore en cours. C'est pourquoi le premier cœur du réacteur prototype ASTRID sera constitué de gaines en aciers austénitiques optimisés du point de vue du gonflement et déjà expérimentés dans PHENIX et SUPERPHENIX, comme la nuance 15-15Ti. Les aciers ODS seront testés par la suite sous la forme d'assemblages expérimentaux. L'utilisation des aciers ODS est indispensable pour augmenter les taux de combustion et ainsi améliorer, entre autre, la compétitivité économique du réacteur.

## 1.2. Les aciers ODS

En 1970, Benjamin applique avec succès le broyage à haute énergie pour synthétiser des alliages à base de nickel renforcés par une dispersion d'oxydes et aux propriétés mécaniques améliorées [35]. On appelle ces matériaux ODS (Oxide Dispersion Strengthened). Ensuite, le même procédé est appliqué pour la première fois en Belgique à des aciers ferritiques/martensitiques en vue d'applications nucléaires. L'idée est de combiner le faible gonflement sous irradiation des aciers F/M avec une bonne résistance mécanique. Les aciers DT et DY sont ainsi développés par CEN-SCK Mol et fabriqués par Dour Métal en Belgique.



Par la suite, d'autres aciers ODS sont fabriqués par des industriels : le PM 2000 par Planzee en Allemagne, le MA 957 par INCO Metals [3]. C'est la première génération d'aciers ODS. Mais ces produits représentent des niches industrielles, les besoins pour l'industrie nucléaire n'ayant pas encore émergé. La production s'arrête mais les procédés de fabrication restent confidentiels. A partir du début des années 90, des laboratoires de recherche dans le domaine des matériaux pour le nucléaire produisent de nouveaux aciers ODS, tout d'abord au Japon puis aux Etats-Unis et en Europe. C'est la deuxième génération d'ODS. En parallèle, les techniques de caractérisation à l'échelle nanométrique évoluent énormément avec en particulier le développement de la sonde atomique tomographique et l'évolution de la microscopie électronique en transmission. Les limites d'observation deviennent sub-nanométriques.

La littérature sur les aciers ODS est donc extrêmement étendue. Dans cette partie, on n'aura pas une approche systématique mais on présentera plutôt les études les plus significatives par rapport à notre sujet. De plus, on se concentrera sur les aciers ODS de deuxième génération et sur les caractérisations les plus récentes, ayant donc bénéficié des progrès des techniques de caractérisation.

On présentera d'abord les aciers ODS puis les oxydes qu'ils contiennent. Ensuite, on décrira leurs propriétés et enfin on montrera l'influence des conditions de synthèse sur la microstructure.

### ***1.2.1. Présentation des aciers ODS***

#### ***1.2.1.1. Composition***

Les aciers ODS sont constitués d'une matrice ferritique ou martensitique qui est broyée avec des oxydes d'yttrium  $Y_2O_3$ . Cet oxyde a été choisi comme renfort par rapport à d'autres oxydes pour sa très grande stabilité. En effet, l'enthalpie libre de formation d' $Y_2O_3$  à  $727^\circ C$  est de  $-1.6 \times 10^6 \text{ J.mol}^{-1}$  alors que celle, par exemple, de  $TiO_2$  à la même température est de  $-0.7 \times 10^6 \text{ J.mol}^{-1}$  [36]. Les compositions de plusieurs ODS sont présentées dans le Tableau 1.3. Chaque élément a une fonction distincte qui est présentée ci-dessous.



Noms	Origine	Cr	W	Ti	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Autres
MA 957 [37]	INCO	14	-	0.9	0.25	0.3 Mo, traces d'Al
PM 2000 [34]	Plansee	20	-	0.5	0.5	5.5 Al
F4 [38]	Japon	12	2	0.3	0.24	0.06 C
M11, M93 [4]	Japon	9	2	0.2	0.35	0.12 C
K1 [39]	Japon	19	0.3	0.3	0.3	
K3 [40]	Japon	16	1.8	0.3	0.35	4.6 Al
K4 [39]	Japon	19	2	0.3	0.3	4 Al
12 Y1 [5]	Japon	12	-	-	0.25	
12 YWT [5]	Japon	12	3	0.4	0.25	
14 YWT [41]	Etats-Unis	14	3	0.4	0.3	
ODS-Eurofer 97 [42, 43]	Europe	9	1.1	-	0.3 et 0.5	0.47 Mn, 0.2 V, 0.11 C et 0.14 Ta

**Tableau 1.3 : Composition nominale (% mass., Fe balance) d'aciers ODS industriels (MA 957 et PM 2000) et d'aciers ODS développés par des laboratoires de différents pays.**

### ➤ Le rôle du chrome

On distingue trois catégories d'alliages en fonction de la concentration en Cr : (i) les aciers ODS martensitiques (M11 et ODS-Eurofer 97), (ii) les aciers ferritiques (MA 957, F4, 12 Y1, 12 YWT et 14 YWT) et (iii) les aciers ferritiques à forte concentration en Cr (PM 2000, K1, K3 et K4). Plus la concentration en chrome est importante, meilleure est la résistance à la corrosion. Ainsi, le PM 2000 a une meilleure résistance à la corrosion dans un eutectique plomb-bismuth que le MA 957, le 12 YWT et le 14 YWT [44]. Cette résistance est également favorisée par la présence d'aluminium. Dans des environnements moins corrosifs, comme de l'air avec ou sans vapeur d'eau, des aciers ODS contenant 13-14 % mass. de Cr résistent à la corrosion jusqu'à 900°C [45].

Mais les aciers très concentrés en Cr peuvent être fragilisés par vieillissement thermique induisant une transformation de phase durcissante, c'est-à-dire la démixtion  $\alpha$ - $\alpha'$  entre les solutions solides cubiques centrées  $\alpha$  (riche en fer) et  $\alpha'$  (riche en chrome). Ainsi, après un vieillissement thermique à 437°C pendant 322 h, les températures de transition ductile-fragile sont de 10, 50 et 73°C pour des aciers ODS contenant respectivement 14, 16 et 19 % mass. de Cr [46].

Par ailleurs, l'intérêt des aciers martensitiques est que la transformation martensitique crée une microstructure et donc des propriétés mécaniques isotropes tandis que dans les aciers

ferritiques, les grains anisotropes formés pendant le filage sont difficiles à supprimer par recristallisation [47].

Enfin, le procédé actuellement utilisé pour le retraitement du combustible nucléaire usagé nécessite la dissolution de l'uranium ou du plutonium par de l'acide nitrique. Il est important de maintenir au maximum l'intégrité de la gaine lors de cette attaque chimique, ce qui est favorisé par des concentrations en Cr élevées [48].

Le choix de la concentration en chrome résulte donc d'un compromis entre la résistance à la corrosion, le maintien de propriétés ductiles, l'isotropie des propriétés mécaniques et le retraitement du combustible.

#### ➤ **Les éléments d'alliages**

Les éléments d'alliages ne sont pas spécifiques aux aciers ODS. Leur choix a été principalement fait lors du développement des aciers à activation nucléaire réduite. Ainsi, le tungstène a été choisi plutôt que du molybdène (voir Tableau 1.2) pour durcir le matériau par effet de solution solide. D'autres éléments proviennent de contamination, comme l'aluminium dans le MA 957.

#### ➤ **La concentration en $Y_2O_3$**

La résistance au fluage augmente avec la concentration en  $Y_2O_3$  tandis que l'élongation totale diminue (pour des concentrations entre 0 et 0.6 % mass.) [47]. De plus, la résistance au fluage tend à saturer à partir de 0.4 %mass d' $Y_2O_3$ . Il s'agit donc de trouver un compromis entre résistance au fluage et ductilité.

#### ➤ **Le rôle du titane**

En 1993, Ukai *et al.* montrent que l'ajout de titane aux aciers ODS améliore fortement la résistance mécanique à haute température grâce à une homogénéisation et à un affinement de la dispersion d'oxydes [47]. Ce résultat a été confirmé plusieurs fois en mesurant la taille des oxydes dans des aciers ODS avec ou sans Ti par DNPA [49] et par MET [50, 51]. Ainsi, dans l'ODS-Eurofer 97, les oxydes font de 10 à 30 nm tandis que dans l'ODS-Eurofer 97 avec Ti, ils ne mesurent que 5 à 10 nm (voir Fig. 1.5).

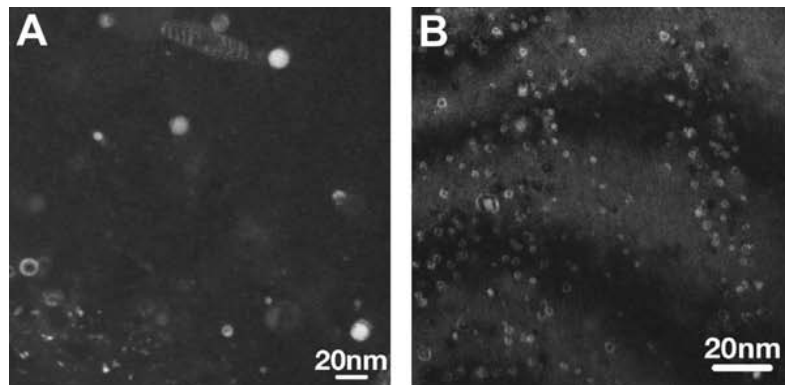


Fig. 1.5 : Images MET de la dispersion d'oxydes (A) de l'ODS-Eurofer 97 sans Ti et (B) de l'ODS-Eurofer 97 avec Ti. L'ajout de Ti permet d'obtenir une dispersion d'oxydes plus dense et plus fine [50].

Le titane agit en s'incorporant dans les oxydes. En effet, Klimiankou *et al.* ont caractérisé par MET haute résolution et par EELS (Electron Energy Loss Spectrometer) de l' $Y_2O_3$  cubique dans le cas d'un acier ODS sans Ti tandis que pour un acier ODS avec Ti, seuls des oxydes ternaires Y-Ti-O ayant la structure cristallographique de la phase  $Y_2Ti_2O_7$  ont été observés (aucun  $Y_2O_3$  cubique) [51]. Miller *et al.* ont caractérisé l'ODS 12 YW (sans Ti) et l'ODS 12 YWT (avec Ti) par sonde atomique tomographique [6] (voir Fig. 1.6). Le premier acier contient des amas enrichis en Y et O nanométriques (2-3 nm de rayon) et peu denses ( $\sim 4 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ ) tandis que le second contient une dispersion d'amas enrichis en Ti, Y et O, de taille légèrement inférieure ( $\sim 2 \text{ nm}$ ) et surtout beaucoup plus dense ( $\sim 1 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ ).

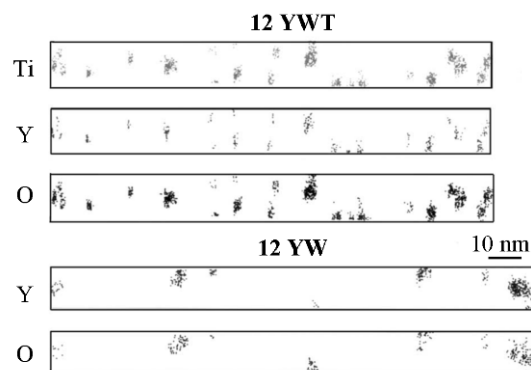


Fig. 1.6 : Reconstructions 3D par SAT de l'ODS 12 YW sans Ti et de l'ODS 12 YWT avec Ti. L'ajout de titane modifie la composition des oxydes et permet d'obtenir une dispersion plus dense [6].

### ➤ L'oxygène en excès.

L'oxygène en excès provient de la pollution des réactifs ou de la contamination pendant le procédé. On le calcule en soustrayant la quantité d'O apportée par  $Y_2O_3$  à la concentration d'O mesurée dans le matériau. Ohtsuka *et al.* ont fait varier la concentration en Ti et en O en excès, respectivement de 0.18 à 0.46 et de 0.08 à 0.24 % mass. [52]. Ils ont montré que c'est avec un rapport atomique entre Ti et O en excès de 1 que la dispersion d'oxydes la plus fine et la dureté la plus élevée étaient obtenues. L'impact sur la taille des oxydes est confirmé par

Ohnuma *et al.* [53]. Pour 0.2 % mass. de Ti, l'oxygène en excès doit donc être égal à 0.07 % mass. Etant donné cette valeur très faible, cela revient en fait à devoir diminuer au maximum la pollution en O.

Le choix de la composition nominale résulte donc de compromis entre les différentes propriétés souhaitées (comme corrosion, résistance au fluage et ductilité). C'est pourquoi, en fonction des critères prédominants, différentes compositions sont choisies. Les propriétés dépendent aussi des conditions et de la maîtrise du procédé de synthèse.

#### 1.2.1.2. Le procédé de synthèse des aciers ODS

Le procédé de synthèse des aciers ODS se décompose en plusieurs étapes (voir Fig. 1.7). Tout d'abord les matériaux de départ, c'est-à-dire le plus souvent un acier pré-allié et une poudre d' $Y_2O_3$  nanométrique, sont broyés. La poudre obtenue est dégazée et mise en gaine. Ensuite la consolidation est effectuée par filage à chaud ou par compression isostatique à chaud (CIC). Pour finir, des traitements thermomécaniques, comme du laminage à chaud ou à froid et des traitements thermiques, sont réalisés afin de mettre le matériau en forme et de compenser l'anisotropie créée par le filage. Plus de détails sont donnés par Ukai *et al.* [4, 38] et Odette *et al.* [24].

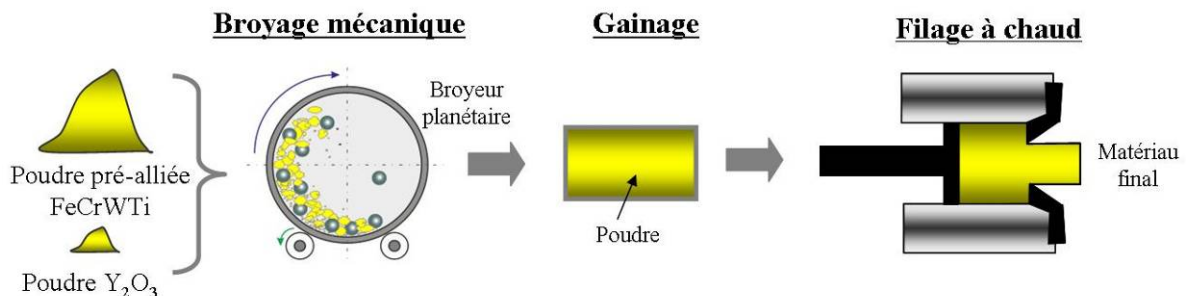


Fig. 1.7 : Schéma des premières étapes du procédé de synthèse des aciers ODS

Il faut également trouver des techniques de soudage qui conservent la dispersion d'oxydes. C'est pourquoi la technique de "friction stir welding" est envisagée car elle ne nécessite pas la fusion du matériau. Pour le MA 957, la microstructure et les propriétés mécaniques n'ont été que très légèrement modifiées par cette technique [54]. Mais elle induit parfois une augmentation de la dureté [55] ainsi qu'une modification de la texture et une croissance des oxydes [56] au niveau de la zone soudée. Le soudage des aciers ODS reste problématique.

#### ➤ Mécanisme de formation des nano-oxydes

Le mécanisme de formation des nano-oxydes proposé est le suivant : (i) lors du broyage,  $Y_2O_3$  est dissous dans la matrice métallique, formant ainsi une solution solide sursaturée en Y

et O, (ii) puis, lors du filage ou de la compression à chaud, des nano-oxydes précipitent. Larson *et al.* [5], Miller *et al.* [6] et Yamashita *et al.* [57] soutiennent ce mécanisme suite à des caractérisations respectivement par SAT et MET d'un acier ODS à l'état final (c'est-à-dire à l'issue de toutes les étapes du procédé). En effet, ils ont montré que les nano-oxydes sont différents de la poudre  $Y_2O_3$  car ils ont une taille inférieure (20 et 4 nm respectivement pour la poudre  $Y_2O_3$  et les nano-oxydes [6]) et une nature différente (oxydes ternaires de Ti, Y et O).

Okuda *et al.* [58] ont synthétisé un acier ODS Fe-13Cr-3Ti-3Y $_2$ O $_3$  (% mass.) plus concentré en Ti et  $Y_2O_3$  qu'habituellement afin de faciliter la détection des nano-oxydes. Des caractérisations par DRX et MET après un broyage de 48 h ne révèlent la présence d'aucun oxyde. Le SAXS (Small Angle X-Ray Scattering) montre que la plupart des objets détectés après broyage sont inférieurs à 1 nm. Après un recuit à 1000°C, des oxydes nanométriques ternaires précipitent. Par caractérisation d'un acier ODS après broyage et après recuit par DNPA, Alinger *et al.* en déduisent le même mécanisme de formation [34].

### ➤ Conditions de synthèse

Les paramètres de broyage sont l'atmosphère, la durée, l'intensité et la température. La définition de ces deux derniers paramètres n'est pas unique et dépend fortement du type de broyeur. De plus, ils sont difficilement mesurables. Le plus souvent, le type de broyeur, la vitesse de rotation et le rapport de masse entre la ou les bille(s) et la poudre sont donnés plutôt que l'intensité et la température. Pour la consolidation, le paramètre clé est la température.

Les conditions de synthèse des aciers développés par des laboratoires sont présentées dans le Tableau 1.4. Elles sont parfois partielles. Pour les aciers ODS industriels, les paramètres de synthèse ne sont pas du tout connus. Les conditions de broyage sont similaires pour tous les aciers ODS présentés. L'intensité de broyage n'est pas définie la plupart du temps. Pour la compaction, deux méthodes et deux températures sont utilisées.

La maîtrise des conditions de synthèse ne semble pas suffisante pour avoir un procédé de synthèse reproductible. En effet, Klimenkov *et al.* [59] comparent deux lots d'ODS Eurofer, appelés UE et FZK, qui ont été préparés à partir des mêmes réactifs et dans le but d'obtenir le même matériau. Or le comportement à la fracture de l'ODS Eurofer UE est dégradé par rapport à celui de l'ODS Eurofer FZK. Ceci est attribué à la présence d'oxydes complexes de Mn, Fe, Cr et V alignés de 40 à 250 nm dans le premier ODS, totalement absents dans le second [60]. Par ailleurs, Baluc *et al.* ont répliqué la synthèse de l'ODS 14 YWT [61] en appliquant tous les paramètres définis par Hoelzer *et al.* [7]. Mais des propriétés mécaniques très différentes sont obtenues. En effet, l'ODS 14 YWT a une température de transition ductile-fragile de -188°C [62] tandis que celle de l'acier ODS fabriqué par Baluc *et al.* est de

81°C. Le contrôle du procédé de synthèse classique est donc l'un des points majeurs d'étude des aciers ODS. En parallèle, des procédés alternatifs sont envisagés.

Noms	Broyage				Consolidation	
	Atmosphère	Durée (h)	Type de broyeur	Rapport masse bille/poudre	Nature	Température (°C)
M 11 [4] et F4 [38]	Ar	48	Attriteur (220 tours par minute)	?	Filage à chaud	1150
12 Y1 et 12 YWT [5]	Ar	48	Attriteur	?	Filage à chaud	1150
14 YWT [41]	Ar	40 ou 80	Attriteur	10	Filage à chaud	850
ODS Eurofer 97 [43]	?	?	Attriteur	?	Compaction isostatique à chaud	?

Tableau 1.4 : Conditions de broyage et compaction d'aciers ODS développés par des laboratoires.

#### ➤ Procédés de synthèse alternatifs.

Le broyage est la première étape du procédé de synthèse classique des aciers ODS. Il présente certains inconvénients, en particulier un coût élevé, la difficulté de produire des quantités importantes (par exemple, l'industriel Planzee broie des lots de poudre de 13 kg) et l'anisotropie des propriétés mécaniques (après la consolidation des poudres broyées). C'est pourquoi des procédés alternatifs supprimant l'étape de broyage sont envisagés. Feng *et al.* proposent la fonderie : des poudres de FeCrAl et de TiO<sub>2</sub> mélangées sont fondues puis des oxydes d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> précipitent. Mais ces derniers sont plus gros que la poudre nanométrique de TiO<sub>2</sub> de départ [63]. Liu *et al.* fondent Fe, Cr, W, Fe-Ti et Fe-Y pour former un alliage mère puis de l'oxygène est introduit par atomisation de l'alliage sous une atmosphère d'Ar et d'O<sub>2</sub> [64]. L'objectif est de former une dispersion homogène de Ti, Y et O dans la matrice sans broyage. Ensuite, des traitements thermomécaniques engendrent la précipitation des oxydes. L'intérêt de cette méthode est de pouvoir contrôler la quantité d'oxygène dans la poudre via la concentration en O<sub>2</sub> de l'atmosphère d'atomisation. Après un traitement à 1300°C, des oxydes enrichis en Ti de 100 nm et des oxydes enrichis en Y et Ti de 10 à 20 nm ont été observés. Schneibel *et al.* proposent une oxydation interne d'un intermétallique Fe<sub>17</sub>Y<sub>2</sub> ou Fe<sub>11</sub>YTi à 700°C [65]. A la suite de cette étape, des oxydes de 20 à 40 nm sont présents mais ils subissent une croissance importante (la plupart jusqu'à 200 nm mais également micrométriques pour certains) lors d'un recuit à 1100°C. Les phases formées sont Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

$\text{YFeO}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ . Schneibel *et al.* suggèrent la formation d'autres formes d'oxydes pour limiter leur croissance. Sagaradze *et al.* synthétisent un acier ODS par déformation plastique sévère par torsion à haute pression [66]. L'avantage de cette technique est d'être beaucoup plus rapide que le broyage (quelques minutes contre quelques dizaines d'heures). Pour cela, un mélange de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ou  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) et d'un alliage Fe-13.5Cr-2W-1Y-1Ti (% mass.) est déformé afin de former une solution solide d'O dans Fe puis de permettre la précipitation d'oxydes. Les caractérisations peu abouties du matériau ne permettent pas de dire s'il s'agit d'une voie prometteuse, en particulier si des oxydes nanométriques sont formés. Enfin Sakuma *et al.* remplacent l'étape de broyage par une co-implantation d'ions  $\text{Y}^+$  et  $\text{O}^+$  dans un acier ferritique créant ainsi une solution solide sursaturée [67]. Ensuite, un recuit induit la précipitation d'oxydes d'yttrium de quelques dizaines de nanomètres et dont la répartition est homogène, contrairement à celle présente dans les ODS préparés par broyage. Cette technique coûteuse et difficile à mettre en œuvre ne présente *a priori* pas d'intérêt industriel. En revanche, c'est une autre approche pour comprendre le mécanisme de formation des nano-oxydes dans les aciers ODS.

Jusqu'à maintenant, aucun de ces procédés alternatifs n'a permis de former des oxydes aussi fins que par broyage. De plus, tous les inconvénients du broyage ne sont pas supprimés. Par exemple, la déformation plastique sévère ne permet pas non plus de produire des quantités importantes. La plupart de ces procédés passe également par un état sous forme de poudre ce qui implique une compaction et donc des propriétés mécaniques anisotropes. Cependant, il s'agit pour l'instant des premiers développements de ces procédés alternatifs qui pourraient montrer par la suite d'autres avantages.

### **1.2.2. Caractérisation de la dispersion d'oxydes**

#### 1.2.2.1. Les différentes familles d'oxydes

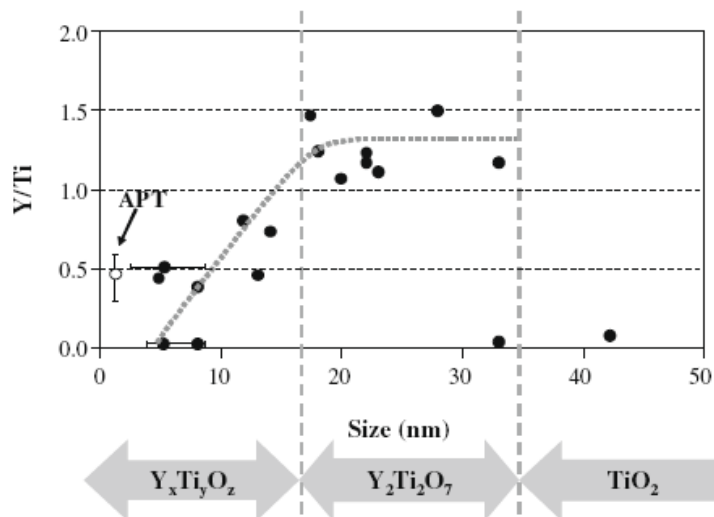
La dispersion d'oxydes a été caractérisée en détail dans plusieurs aciers ODS et par différentes techniques. Une synthèse, non exhaustive, est présentée dans le Tableau 1.5. Les résultats varient d'une étude à l'autre. En effet, dans l'ODS Eurofer, les aciers K1, F4 et le 9CrWVTaTi+ $\text{Y}_2\text{O}_3$ , les oxydes détectés par microscopie électronique en transmission sont les phases cubiques  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et mesurent de 5 à 40 nm. En revanche, les caractérisations par sonde atomique tomographique ont mis en évidence dans le MA 957, le 12 YWT et le 14 YWT des amas de 1 à 2 nm enrichis en Y, Ti et O par rapport à la matrice.

Nom	Avec ou sans Ti	Techniques de caractérisation	Description des oxydes		
			Taille	Structure	Composition
ODS Eurofer [68]	Sans	MET	5 à 40 nm, avec un pic à 12 nm	-	-
ODS Eurofer [50]	Sans	MET-HR	10 à 30 nm	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> cubique	-
K1 [39]	Avec	MET ; dissolution préférentielle + DRX	3.7 nm en moyenne	Y <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (d'après DRX)	-
F4 [57]	Avec	MET-HR et EDS	~ 5 nm	Y <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Non-stoechiométrique (rapport Ti/Y varie de 0.5 à 1)
9CrWVTaTi +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [69]	Avec	MET + EELS	~ 10 nm	-	~Y <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
9CrWVTaTi +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [51]	Avec	MET-HR et EELS	~ 5 nm	Y <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-
MA 957 [37]	Avec	SAT	1.2 ± 0.4 nm de rayon	Amas enrichis en Y, Ti et O	Fe-2Cr-33Ti-15Y-40O (% at.)
12 YWT [5]	Avec	SAT	1 à 2.5 nm de rayon	Amas enrichis en Y, Ti et O	-
12 YWT [6]	Avec	SAT	2 ± 0.8 nm de rayon	Amas enrichis en Y, Ti et O	Fe-7Cr-0.2W-20Ti-9Y-24O (% at.) (composition moyenne)
14 YWT [41]	Avec	SAT	~ 2 nm	Amas enrichis en Y, Ti et O	Fe-1.2Cr-42Ti-7.5Y-43.5O (%at.)

**Tableau 1.5 : Bilan bibliographique des caractérisations des oxydes dans différents aciers ODS. Par MET, des oxydes de structure Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> supérieurs à ~ 5 nm sont observés. Par SAT, des amas enrichis en Y, Ti et O de 1 à 2 nm sont détectés.**



Par une étude approfondie du MA 957, Sakasegawa *et al.* ont résolu cette apparente contradiction [70]. Pour cela, les oxydes ont été isolés de la matrice par dissolution chimique préférentielle puis analysés par DRX. Des répliques ont également été réalisées par polissage électrolytique pour être ensuite observées par MET. Dans les deux cas, on évite que le signal des oxydes soit masqué par celui de la matrice et on obtient ainsi une analyse plus précise de la composition chimique. Ces analyses ont montré que la composition des oxydes dépend de leur taille (voir Fig. 1.8). De  $\sim 2$  à  $\sim 15$  nm, il s'agit d'oxydes non stœchiométriques  $Y_xTi_yO_z$ . Leur rapport Y/Ti augmente avec la taille jusqu'à tendre vers 1, soit vers la phase stable  $Y_2Ti_2O_7$ , pour des tailles entre  $\sim 15$  et  $35$  nm. Enfin, il existe des oxydes de titane pour des tailles supérieures à  $40$  nm. Les amas enrichis en Ti, Y et O caractérisés par SAT dans d'autres études sont intégrés à la catégorie des oxydes non stœchiométriques, étant donné leur taille et leur composition.



**Fig. 1.8 :** Evolution de la composition des oxydes en fonction de la taille dans l'acier ODS MA 957 d'après des analyses par DRX et MET [70]. On distingue trois types d'oxydes, par taille croissante : des oxydes  $Y_xTi_yO_z$  non stœchiométriques, des oxydes stœchiométriques  $Y_2Ti_2O_7$  et des oxydes de titane.

Par ailleurs, les techniques de caractérisation ont des limites de résolution différentes qui ne leur permettent pas d'observer les mêmes catégories d'oxydes. En effet, la limite de résolution du MET est de 1 à 2 nm. Les amas d'environ 1 nm de rayon détectés par SAT ne peuvent donc être observés par MET. La SAT est de son côté limitée par le faible volume d'analyse qui ne lui permet pas de détecter des fractions d'oxydes trop faible telles que celles des oxydes stœchiométriques et surtout celles des oxydes plus gros.

Les aciers ODS contiennent donc des nano-oxydes de deux types selon leur taille (amas ou oxydes stœchiométriques) mais aussi des oxydes de plus grande taille (comme  $TiO_2$ ). La caractérisation de l'ensemble de ces oxydes nécessite d'utiliser plusieurs techniques. Mais la description complète des nano-oxydes reste difficile.

## 1.2.2.2. Caractérisation des nano-oxydes

➤ **Composition chimique**

La sonde atomique tomographique est la technique la plus à même de déterminer la composition des nano-oxydes et encore plus celles des amas. Cependant, les premières analyses d'aciers ODS par SAT ont donné des compositions très variables selon le matériau mais aussi selon l'étude (voir Tableau 1.6). En effet, le rapport Ti/Y dans l'ODS 12 YWT varie de 2.2 à 5.2. Les différences peuvent être attribuées au procédé de synthèse, à la composition globale, à des hétérogénéités dans le matériau mais aussi à la technique d'analyse et aux méthodes utilisées pour définir les amas et pour mesurer les concentrations locales. Il existe également des différences de concentration en Fe très marquées. Par exemple, dans l'ODS 12 YWT, elle varie de 4.1 à 78.15 % at. Ceci peut être dû à des artefacts de reconstruction à l'interface de la SAT qui enrichissent artificiellement l'amas en atomes de la matrice (voir chapitre 2). Cet effet est difficile à quantifier et donc à corriger. Il faut également remarquer que l'incertitude sur les compositions, qui correspond à l'écart-type  $2\sigma$ , est très élevée. En effet, les amas étant petits, les compositions sont calculées à partir d'un petit nombre d'atomes et ont donc une représentativité statistique faible.

Nom	Composition des amas (% at.)						Ti/Y	(Ti+Y)/O
	Fe	Cr	W	Ti	Y	O		
MA 957 [37]	10.1	1.7 ± 1.7	-	32.9 ± 5.3	15.4 ± 7.3	39.9 ± 6.9	2.1	1.2
12 YWT [5]	78.15 ± 0.63	13.66 ± 0.52	0.78 ± 0.13	3.03 ± 0.26	0.86 ± 0.14	2.89 ± 0.25	3.5	1.3
12 YWT [6]	57.63	10.9 ± 0.7	0.46 ± 0.15	12.6 ± 0.72	4.31 ± 0.44	14.1 ± 0.75	2.9	1.2
	<i>→ Composition moyenne de l'ensemble des amas</i>							
	40.07	7.0 ± 4.3	0.21 ± 0.21	19.9 ± 8.7	9.22 ± 7.8	23.6 ± 10.6	2.2	1.2
<i>→ Moyenne des compositions de chaque amas</i>								
12 YWT [71]	4.1 ± 4.1	0.8 ± 0.8	0.13 ± 0.13	42.1 ± 5.6	8.1 ± 5.2	44.4 ± 8.2	5.2	1.1
14 YWT [41]	5.5 ± 4.6	1.2 ± 1.1	0	42.2 ± 5.6	7.5 ± 4.3	43.5 ± 5.3	5.6	1.1

**Tableau 1.6 : Composition des amas dans différents aciers ODS mesurés par SAT. Les données ont été traitées selon la méthode de séparation maximale. La composition est variable d'un matériau à l'autre mais aussi, pour un même matériau, d'une étude à l'autre. Les incertitudes sont importantes.**

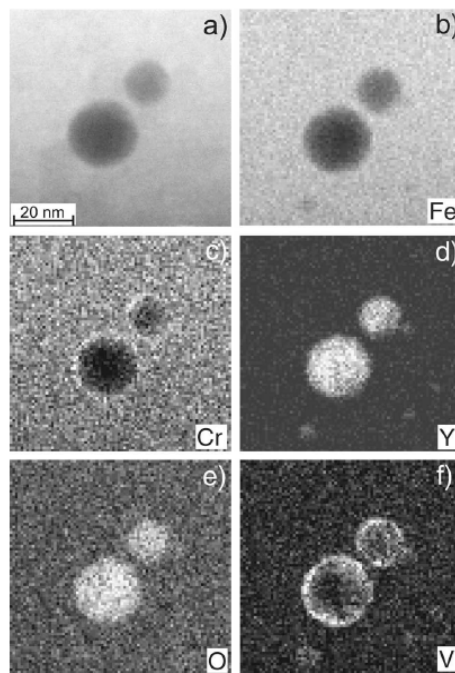
C'est pourquoi le traitement des données a été approfondi récemment. Ainsi, pour l'analyse par SAT de l'ODS Eurofer, Williams *et al.* ont systématisé la définition des paramètres (tels que la distance de séparation maximale) dont dépendent les méthodes de détection des amas [72]. De plus, ayant remarqué une évaporation irrégulière de l'O, cet effet a été corrigé. Enfin, il a été considéré que la totalité du fer présent dans les amas était dû à un artefact de reconstruction. Une répartition hétérogène des oxydes a été observée. Certaines zones ne contiennent pas d'oxydes. Il existe des oxydes de 5 à 10 nm alignés le long des joints de grains ou d'autres particularités de la microstructure. Enfin, certains grains contiennent une distribution uniforme de nano-oxydes d'environ 2 nm de diamètre. La composition des oxydes de 5 à 10 nm varie significativement d'un oxyde à l'autre. Elle est probablement influencée par la taille de l'oxyde et par la proximité des joints de grains. De plus une structure cœur-coquille est observée avec un cœur enrichi en Y, Mn et Si et une coquille enrichie en Cr et V principalement, ainsi qu'en Ta, W, C et N. Les oxydes de 2 nm présentent également des signes d'une structure cœur-coquille. Les compositions après le traitement complet des données sont données dans le Tableau 1.7.

	Fe	Cr	Ta	Mn	V	Si	Y	O
Oxydes de 5 à 10 nm	0	19.05 ± 0.53	2.50 ± 0.42	2.47 ± 0.42	10.11 ± 0.43	2.86 ± 0.25	16.19 ± 0.52	41.56 ± 0.58
Oxydes de ~ 2 nm	0	12.25 ± 1.69	1.06 ± 0.14	0.26 ± 0.08	11.93 ± 2.76	0.77 ± 0.06	7.94 ± 2.22	62.68 ± 1.49

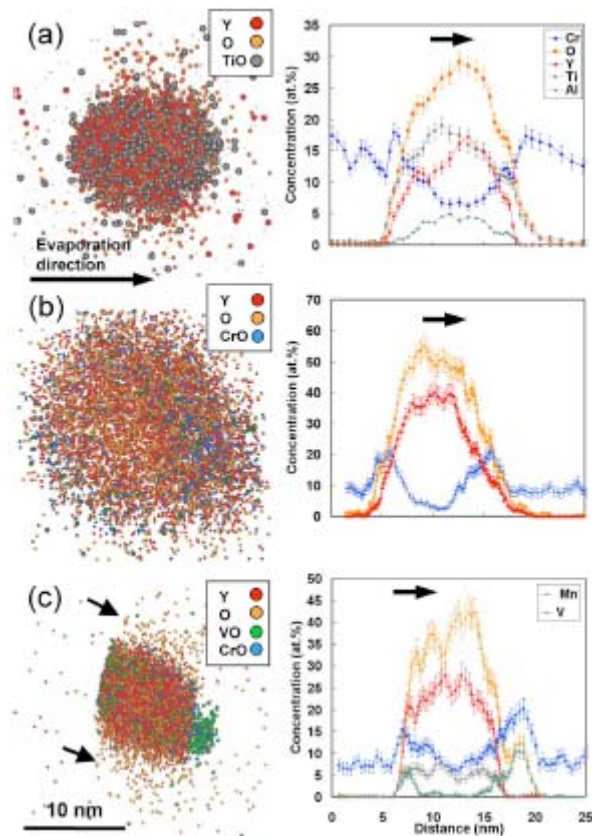
**Tableau 1.7 : Composition (en %at.) des amas dans l'ODS Eurofer mesurée par SAT après soustraction du fer et correction de l'évaporation irrégulière de l'O. Les concentrations des éléments mineurs (C, P, Co, N, W) ne sont pas indiquées [72].**

La structure cœur-coquille dans l'ODS Eurofer a également été observée par MET-EDX pour des oxydes de 5 nm et plus par Klimenkov *et al.* (voir Fig. 1.9) [73]. Le cœur a la structure cristallographique de la phase  $Y_2O_3$  cubique et sa composition chimique est  $Y_{1.8}Mn_{0.2}O_3$ . La coquille est composée de Cr, V et O. Etant donné que les éléments peu concentrés sont difficilement détectables par MET, ces résultats sont en bon accord avec ceux de Williams *et al.* Les éléments minoritaires de l'alliage participent à la formation des nano-oxydes et sont donc moins concentrés que visés dans la matrice. Par ailleurs, la coquille est entourée d'une zone appauvrie en chrome. Klimenkov *et al.* proposent donc que la coquille et la zone appauvrie pourraient s'être formées pendant les phases de refroidissement, pour lesquelles les coefficients de diffusion sont plus faibles et ne permettent pas de compenser les différences de concentrations. De plus, la coquille pourrait être à l'origine de la grande stabilité de ces oxydes qui sont sursaturés en oxygène par rapport à la phase stable car elle empêcherait la diffusion des atomes d'O.

Marquis a mis en évidence cette structure cœur-coquille par SAT dans le MA 957, l'ODS Eurofer et un acier ODS modèle composé d'une matrice FeCr et d' $Y_2O_3$  [74]. Le MA 957 a une coquille enrichie en Cr et le cœur en Y, Ti, Al et O. Pour l'ODS modèle, la coquille est riche en Cr et le cœur en Y et O. Enfin, l'ODS Eurofer présente une coquille composée de V, Cr et O tandis que le cœur contient principalement Y et O (voir Fig. 1.10). Cela confirme que les éléments minoritaires de l'alliage interviennent dans la formation des nano-oxydes. La composition des nano-oxydes dépend donc de la composition nominale de l'acier. Une tendance générale se dégage malgré tout : le cœur de l'oxyde contient Y et O (et éventuellement d'autres éléments) tandis que la coquille est constituée d'O et des autres éléments d'alliage. Marquis propose que la formation des nano-oxydes soit gouvernée par des contraintes thermodynamiques communes. En effet, l'oxyde d'yttrium est plus stable que les autres oxydes (Ti, V, Cr...). Mais il pourrait avoir une barrière de germination élevée et la coquille, en diminuant l'énergie d'interface, pourrait favoriser la germination. Contrairement à Klimenkov *et al.* qui suggèrent une formation de la coquille postérieure à la germination de l'oxyde, il est ici proposé que la coquille se forme dès le début de la germination. Les résultats expérimentaux actuels ne permettent pas de trancher.



**Fig. 1.9 :** Images MET d'oxydes dans l'acier ODS Eurofer. (a) Images en champ sombre et en grand angle. (b) à (f) Cartographies EDX des éléments Fe, Cr, Y, O et V. Les oxydes ont une structure cœur-coquille. Le cœur contient de l'Y et de l'O tandis que la coquille est composée de Cr, de V et d'O [73].



**Fig. 1.10 : Reconstructions 3D (à gauche) et profils de concentration (à droite) par SAT d'oxydes dans (a) l'acier ODS MA 957, (b) un ODS modèle FeCr +  $Y_2O_3$  et (c) l'ODS Eurofer. Dans les trois cas, l'oxyde présente une structure cœur-coquille [74].**

Fu *et al.* mettent en avant un autre mécanisme de germination des amas basé sur les lacunes [75]. D'après des calculs *ab initio* dans le fer, l'oxygène en position interstitielle a une très forte affinité pour les lacunes, à tel point que, lorsque les lacunes préexistent, l'énergie de formation d'une paire oxygène-lacune est quasiment nulle. De plus, il existe autour de cette paire oxygène-lacune des sites énergétiquement favorables aux atomes ayant une forte affinité pour O, tels que Ti ou Y. Lors du broyage, de nombreuses lacunes sont formées. Il y a donc formation de paires oxygène-lacune vers lesquels Ti et Y sont attirés, entraînant la germination d'amas enrichis en Ti, Y et O. La présence d'une coquille n'apparaît pas nécessaire.

Pour tester expérimentalement cette prédiction théorique, Xu *et al.* ont analysé par annihilation de positrons deux aciers ODS : (i) le 14 YWT préparé par broyage et contenant des amas nanométriques enrichies en Ti, Y et O et (ii) un acier préparé par fonderie et ne contenant pas de tels amas [76]. Des amas de lacunes ont été détectés uniquement dans l'ODS 14 YWT. Cela confirme expérimentalement l'importance des lacunes dans la formation des amas.

➤ **Relation d'orientation des oxydes avec la matrice**

Le type d'interaction entre les dislocations et les oxydes dépend de la relation cristallographique entre les oxydes et la matrice. Pour comprendre l'influence des oxydes sur les propriétés mécaniques, il est donc important de caractériser les interfaces matrice/oxyde. Klimiankou *et al.* ont observé par MET une relation d'orientation entre des oxydes d' $Y_2O_3$  cubique et la matrice dans un acier ODS ne contenant pas de titane [51]. Ramar *et al.* ont également observé par MET une semi-cohérence entre des oxydes  $Y_2O_3$  cubique de 10 à 30 nm et la matrice dans l'acier ODS Eurofer [50]. Pour un acier ODS Eurofer dans lequel du titane a été ajouté, des oxydes plus petits, de 5 à 10 nm, sont présents et ne sont pas tous orientés de la même manière par rapport à la matrice. Mais il n'a pas été déterminé s'ils étaient semi-cohérents ou incohérents. Il existe donc très peu de résultats sur la relation oxydes/matrice en général et aucun sur la relation entre les amas, c'est-à-dire les plus petits oxydes, et la matrice.

➤ **Les derniers développements des techniques de caractérisation**

La microscopie électronique en transmission est limitée par sa limite de résolution, de 1 à quelques nanomètres selon les appareils, pour la détection des amas dans les ODS. Lozano-Perez *et al.* ont réussi à repousser ces limites et à observer une particule sub-nanométrique dans un acier ODS grâce à une instrumentation de pointe (MET FEG (Field Emission Gun), correcteurs d'aberrations sphériques, filtre gamma et détecteur EELS) et à une optimisation du traitement des données, en particulier de la soustraction du bruit de fond [77]. Ohnuma *et al.* proposent d'analyser la composition des nano-oxydes en combinant la DNPA et le SAXS [53]. La méthode, appelée variation du contraste de l'alliage ou ACV (Alloy Variation Contrast), exploite le fait que les éléments chimiques ont des longueurs de diffusion des neutrons et des rayons X différentes. En faisant le rapport des intensités diffusées en DNPA et en SAXS, on obtient une signature caractéristique de la composition de l'amas que l'on compare à des signatures calculées pour des phases connues. Il en est déduit que les nano-oxydes correspondent à la phase  $Y_2Ti_2O_7$  mais qui pourrait contenir jusqu'à 6 % at. de fer. Enfin, Alinger *et al.* ont caractérisé un acier ODS par spectroscopie d'annihilation de positrons [78]. Les sites d'annihilation des positrons sont identifiés par comparaison avec des matériaux modèles ou des calculs de la signature de sites connus. Dans l'acier ODS étudié, les sites d'annihilation sont cohérents avec des nano-oxydes tels qu' $Y_2O_3$ , TiO et des oxydes plus complexes ou hors d'équilibre. Des expériences supplémentaires sont nécessaires pour mieux quantifier ces résultats.

L'utilisation de ces techniques de pointe devrait permettre de préciser la nature des nano-oxydes présents dans les aciers ODS. Toutefois ces techniques sont utilisées proches de leur

limite de détection et leurs résultats peuvent être difficiles à interpréter. Il est donc nécessaire de les utiliser de manière complémentaire et de les comparer.

### ***1.2.3. Les propriétés des aciers ODS***

On s'intéressera ici à la résistance à l'irradiation puis aux propriétés mécaniques des aciers ODS.

#### 1.2.3.1. Résistance à l'irradiation

##### ➤ **Stabilité des nano-oxydes**

Les nano-oxydes présents dans les aciers ODS sont à l'origine de leur bonne résistance au fluage à hautes températures. Pour maintenir ces propriétés mécaniques sous irradiation, il est donc important que les nano-oxydes soient stables. De nombreuses études ont étudié cet aspect (voir Tableau 1.8). Il n'en ressort pourtant aucune tendance claire. Dans certains cas, les oxydes sont dissous puis reprécipitent. Dans d'autres, ils n'évoluent ni en taille, ni en densité, ni en composition. Cela s'explique par le fait que les matériaux étudiés et les conditions d'irradiation sont différents. De plus, selon les techniques de caractérisation, ce ne sont pas les mêmes types de nano-oxydes (amas ou oxydes stœchiométriques) qui sont observés. Cela rend les comparaisons délicates. Jusqu'à présent, aucun acier ODS n'a été irradié par des neutrons à des doses correspondant à celles envisagées dans les RNR-Na, c'est-à-dire supérieures ou égales à 150 dpa. La stabilité des nano-oxydes dans ces conditions reste donc à vérifier.



Noms	Conditions d'irradiation	Techniques de caractérisation	Stabilité des nano-oxydes après irradiation
MA 957 [79]	Neutrons, 500 à 700°C, 100 dpa	MET-EDS	Dissolution des oxydes les plus petits. Pas d'évolution du rayon moyen ( $\sim 70$ nm) et diminution de la densité ( $2.8$ à $1.4 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ )
M93 [80]	Neutrons, 400-500°C, 15 dpa	MET-HR et EDS	Pas d'évolution du rayon ( $\sim 4$ nm), de la densité ( $\sim 2 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ ) et de la composition ( $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ non-stœchiométrique)
K1 et K4 [81]	Ions (Fe), 300 à 700°C, 150 dpa	MET	Pas d'évolution du rayon des oxydes ( $\sim 7$ et $4$ nm respectivement pour K1 et K4)
12 YWT [82]	Ions (Fe), 300°C, 0.7 dpa	SAT	Pas d'évolution du rayon ( $\sim 2$ nm), ni de la densité ( $\sim 1.4 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ ), ni de la composition (Fe-6Y-39Ti-42O-2Cr, % at.)
9Cr-ODS [83, 84]	Ions (Ni), 500 à 700°C, 5 à 150 dpa	MET-EDS	Légère diminution du rayon (de $12$ à $9$ nm) et augmentation de la densité (de $3.4$ à $5.5 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ )
DY [85]	Neutrons, 400 à 580°C, 80 dpa	MET-EDS	Dissolution/reprécipitation des oxydes les plus fins ( $< 60$ nm). Disparition de la dispersion homogène au profit d'un halo de fins oxydes autour des plus gros.

**Tableau 1.8 : Bilan bibliographique de la stabilité sous irradiation des nano-oxydes dans plusieurs aciers ODS et dans différentes conditions d'irradiations. Il n'y a aucune tendance claire.**

### ➤ Propriétés mécaniques

Du point de vue mécanique, l'irradiation peut principalement engendrer de la fragilisation (perte de ductilité, décalage de la température de transition ductile-fragile) et du fluage. Pour les aciers ODS, l'irradiation aux neutrons, jusqu'à 20 dpa, n'influence pas le fluage (voir Tableau 1.9). De plus, l'ensemble des aciers ODS présente un durcissement et une fragilisation limités sous irradiation, avec cependant des différences selon le type d'ODS. Globalement et dans la limite des conditions testées, les aciers ODS conservent des propriétés mécaniques satisfaisantes sous irradiation. Cependant, là encore, aucune irradiation aux neutrons à forte dose n'a été effectuée.



Noms	Conditions d'irradiation	Tests mécaniques	Résultats
MA 957 [86]	Neutrons, 325 °C, 42 dpa	Limite d'élasticité, élongation à la rupture	Durcissement et perte de ductilité mais plus limité que pour les aciers F/M.
F14 (idem F4) [87]	Neutrons, 700-750°C, 20 dpa	Fluage (in-situ)	Pas d'influence de l'irradiation sur les propriétés de fluage
M 93 [88]	Neutrons, 400 à 530°C	Limite d'élasticité, élongation à la rupture (in-situ)	Léger durcissement (~ 10 %). Maintien d'une ductilité suffisante.
12 YWT, 14 YWT [89]	Neutrons, 300 à 670°C, 1.5 dpa	Limite d'élasticité, élongation à la rupture, ténacité	Durcissement (50 à 250 MPa) et perte de ductilité limités, pas de fragilisation contrairement au matériau référence non ODS (14 WT)
ODS-Eurofer 97 [62]	Neutrons, 300 à 670°C, 1.5 dpa	Limite d'élasticité, élongation à la rupture, ténacité	Augmentation de la température de transition ductile-fragile (de -115 à -30°C) et durcissement (300 MPa)

**Tableau 1.9 : Bilan bibliographique des propriétés mécaniques de plusieurs aciers ODS irradiés dans différentes conditions. Les aciers ODS conservent des propriétés mécaniques suffisantes sous irradiation dans les conditions testées.**

### ➤ Bulles d'He et résistance au gonflement

Un des effets de l'irradiation, en particulier avec des neutrons de forte énergie comme dans les réacteurs basés sur la fusion, est de créer par transmutation de l'hélium au sein du matériau. Des bulles se forment alors avec pour conséquence un gonflement du matériau et une fragilisation, d'autant plus que les bulles sont de taille importante. Cet effet peut être simulé par une irradiation simultanée par des ions Fe (qui engendre des dommages ballistiques) et des ions He. Henry *et al.* ont ainsi irradié un acier ODS, le MA 957, et un acier martensitique (20 dpa, 360°C, 1750 appm d'He) [90]. L'acier ODS conserve un comportement ductile après irradiation contrairement à l'acier martensitique. Yutani *et al.* ont comparé le gonflement d'un acier ODS (K3) et d'un acier martensitique après irradiation (60 dpa, 500°C, 900 appm d'He) [40]. Le gonflement de l'acier ODS est plus faible que celui de l'acier martensitique (1 % par rapport à 3 % à 60 dpa) et n'augmente pas avec la dose. Ceci est attribué à une distribution de bulles d'He plus fines et plus denses (voir Fig. 1.11). Kim *et al.*, après une irradiation similaire (ions Fe + He, 650°C, 60 dpa, 260 appm d'He), ont fait des observations analogues sur la distribution des bulles d'He dans un acier martensitique conventionnel et un acier ODS [91]. De plus, ils ont montré que la distribution des bulles d'He de l'ODS 12 YWT était encore plus étroite que celle de l'ODS 12 Y1. Autrement dit, une dispersion fine et dense de nano-oxydes limite le grossissement des bulles d'He.

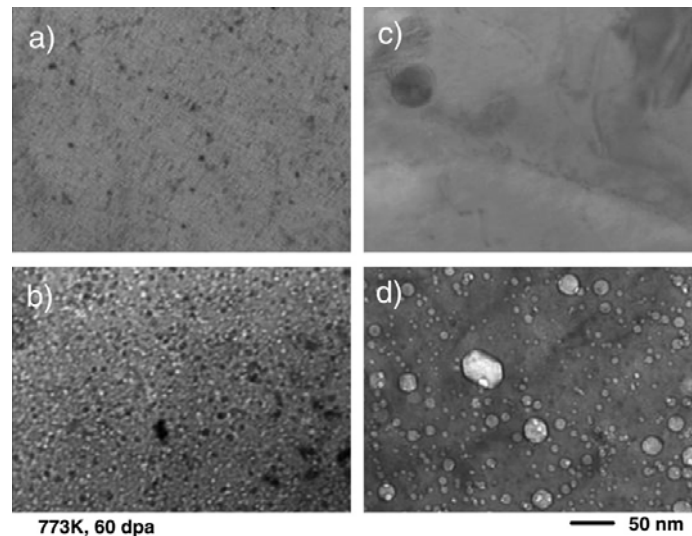


Fig. 1.11 : Images MET de l'acier ODS K3 après une irradiation (a) mono-faisceau (Fe) et (b) double faisceau (Fe et He) et de l'acier martensitique conventionnel après une irradiation (c) mono-faisceau (Fe) et (d) double faisceau (Fe et He), à 500°C et 60 dpa. L'implantation d'He engendre la formation de bulles qui sont plus fines dans le cas de l'acier ODS [40].

Hsiung *et al.* ont également caractérisé l'acier ODS K3 après une irradiation en double faisceau (ions Fe + He, 425°C, 65 dpa, 780 appm d'He) [92]. Grâce à des caractérisations par MET haute résolution très approfondies, ils ont montré que : (i) les bulles d'He se forment préférentiellement aux interfaces métal/oxyde, (ii) les bulles sont d'autant plus fines que le nano-oxyde sur lequel elles ont germé est fin, et (iii) dans les zones moins concentrées en nano-oxydes, les bulles ont tendance à coalescer (voir Fig. 1.12). Ce sont donc bien les nano-oxydes des aciers ODS qui limitent la croissance des bulles d'He.

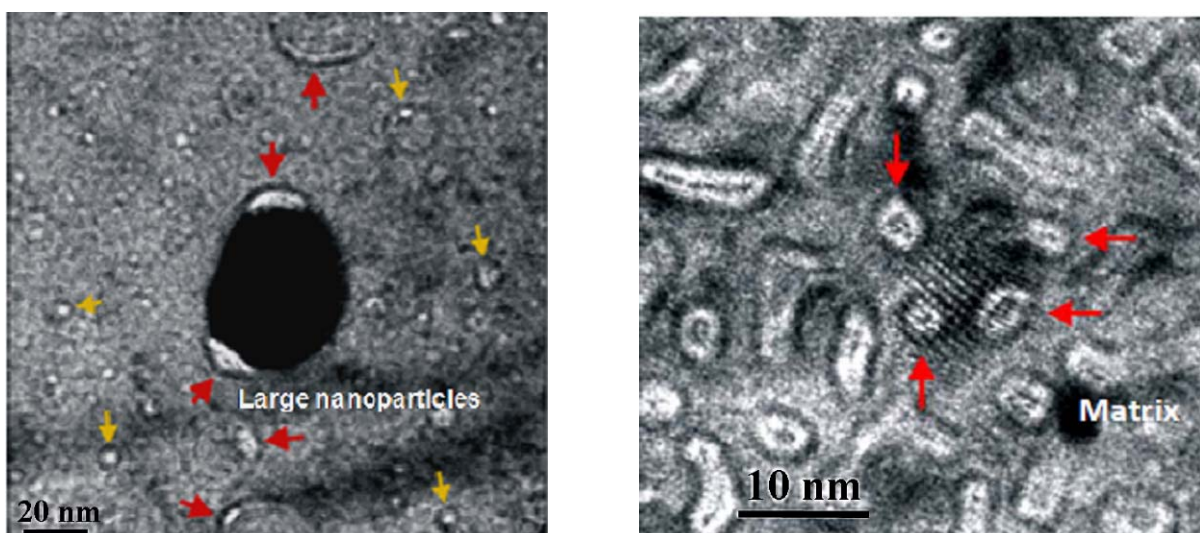


Fig. 1.12 : Images MET de l'acier ODS K3 après irradiation par des ions Fe et He. A gauche, les bulles d'He à l'interface de nano-oxydes de plus de 20 nm (flèches rouges) sont plus grosses que celles situées sur des nano-oxydes de taille inférieure à 10 nm (flèches jaunes). A droite, une zone de l'ODS moins dense en nano-oxydes contient plus de bulles d'He allongées [92].

1.2.3.2. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques globales dépendent de l'ensemble des caractéristiques de la microstructure. On s'intéressera ici principalement aux spécificités des aciers ODS, à savoir une dispersion d'oxydes, des grains sub-microniques et d'éventuelles cavités.

➤ **Résistance à la traction et au fluage**

Une dispersion d'oxydes a été introduite dans les aciers ferritiques/martensitiques afin d'améliorer leur résistance à la traction et au fluage. Ramar *et al.* ont montré que la limite d'élasticité de l'Eurofer 97, un acier F/M, est plus faible que celle de l'ODS Eurofer 97, quelle que soit la température [93]. Sokolov *et al.* mettent en évidence le même résultat en comparant l'ODS 12 YWT et un acier martensitique conventionnel [94] (voir Fig. 1.13). Enfin, Klueh *et al.* ont montré que la résistance au fluage des aciers ODS est effectivement supérieure à celle d'un acier martensitique conventionnel [3] (voir Fig. 1.14).

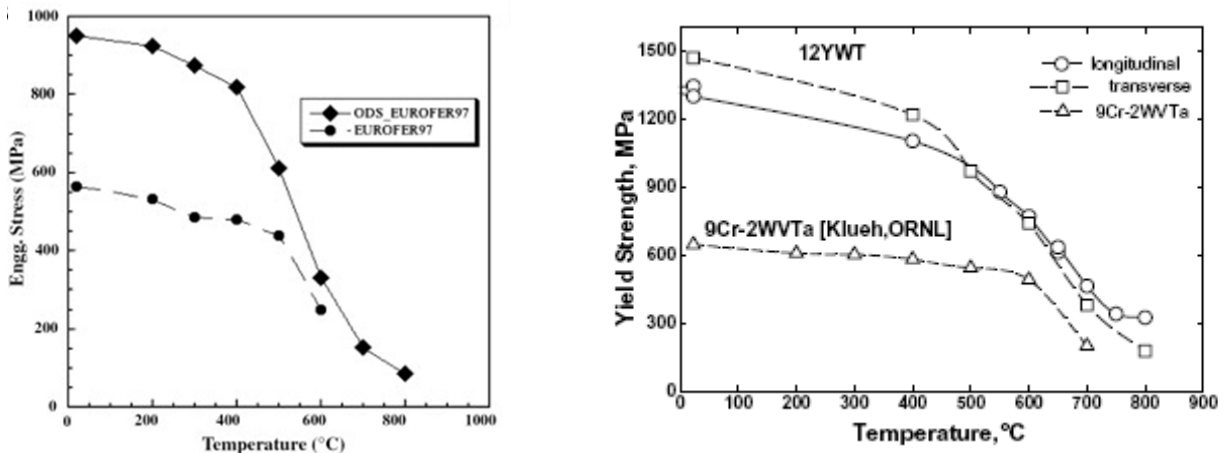


Fig. 1.13 : Comparaison des limites d'élasticité d'aciers ODS et d'aciers F/M conventionnels : à gauche, ODS Eurofer 97 et Eurofer 97 [93] et à droite, 12 YWT et 9Cr-2WVTa [94]. Les aciers ODS ont une meilleure résistance mécanique quelle que soit la température.

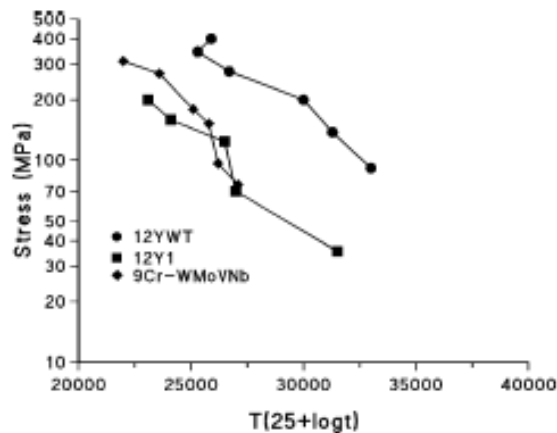


Fig. 1.14 : Comparaison de la résistance au fluage de deux aciers ODS, le 12 YWT et le 12 Y1, et d'un acier F/M conventionnel, le 9Cr-WMoVNb. La contrainte à la rupture est représentée en fonction des paramètres de Larson-Miller [3].

Klueh *et al.* ont comparé les limites d'élasticité de plusieurs aciers ODS [3]. Il apparaît globalement que le MA 957 et le 12 YWT ont une résistance mécanique supérieure au PM 2000 et au 12 Y1 (voir Fig. 1.15). Ces résultats sont attribués aux différences entre les distributions d'oxydes. En effet qualitativement, le MA 957 et le 12 YWT présentent une dispersion d'oxydes plus fins et plus denses. La dispersion d'oxydes améliore donc effectivement la résistance à la traction et au fluage mais plus ou moins selon les aciers ODS.

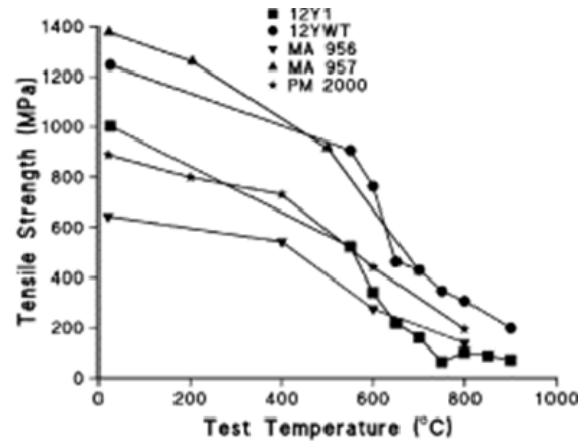


Fig. 1.15 : Comparaison des limites d'élasticité de plusieurs aciers ODS. Le MA 957 et le 12 YWT ont des propriétés mécaniques équivalentes et supérieures à celles du PM 2000 et du 12 Y1 [3].

#### ➤ Ancrage des dislocations par les nano-oxydes

Hayashi *et al.* ont effectué des tests de fluage à 800°C sur l'ODS 14 YWT [95]. Des observations par MET ont révélé deux situations d'ancrage des dislocations par les nano-oxydes (voir Fig. 1.16). Une dislocation peut être bloquée par des nano-oxydes alignés (position P = pinned = ancrée) ou se courber entre deux nano-oxydes plus espacés (position B = bowed out = arc de dislocation). La position P semble plus difficile à franchir. Cependant, des amas d'1 nm non détectables par MET pourraient être présents et constituer un obstacle supplémentaire pour la dislocation en position B. Par ailleurs, malgré des grains très fins (centaines de nanomètres), l'ODS présente une bonne résistance au fluage ce qui suggère qu'il n'y a pas de glissement significatif aux joints de grains.

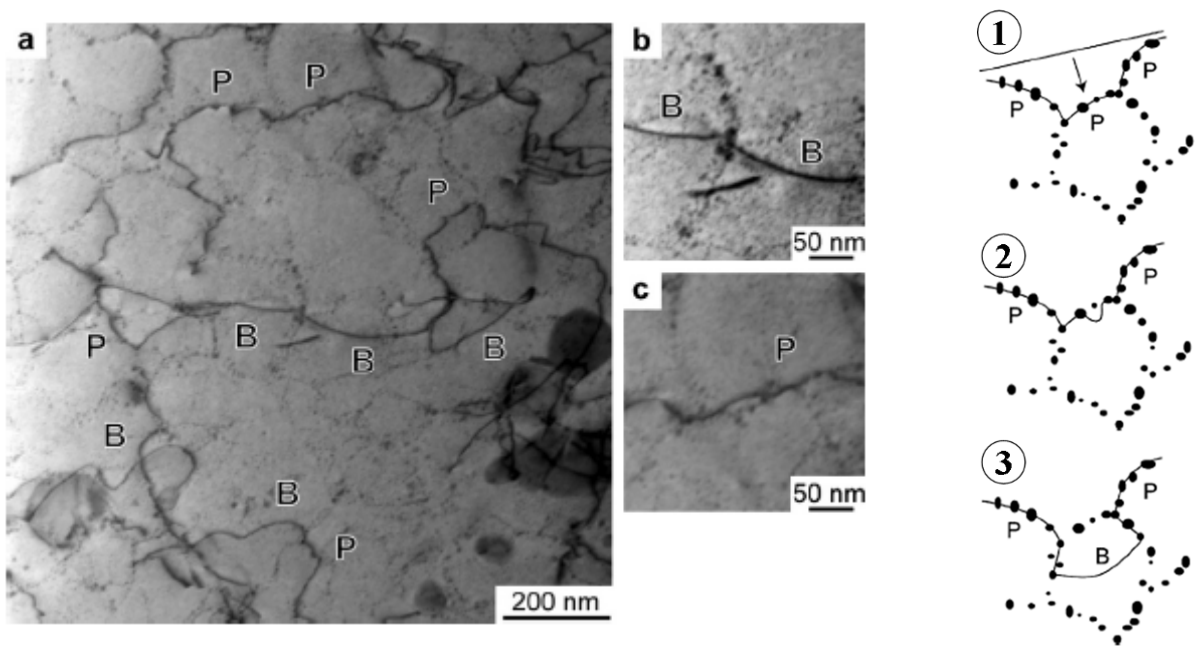


Fig. 1.16 : A gauche, images MET du 14 YWT après fluage montrant les deux positions d'ancrage des dislocations (P = pinned = ancrée et B = bowed out = arc de dislocation). A droite, schéma des étapes de franchissement des nano-oxydes par une dislocation. Les étapes 1 et 2 sont *a priori* plus difficiles que la 3.

#### ➤ Stabilité thermique des nano-oxydes

Pour conserver la résistance à la traction et au fluage, il est nécessaire que les nano-oxydes soient stables à haute température. Miao *et al.* ont caractérisé par MET et DNPA l'ODS MA 957 suite à un vieillissement de 3000 h à 900, 950 et 1000°C. Le vieillissement à 900°C n'a pas d'impact sur les nano-oxydes [96]. Les températures supérieures engendrent une légère augmentation du rayon (de 1 à 1.5 nm respectivement pour le matériau avant vieillissement et après un vieillissement à 1000°C) et une diminution de la densité. Mais globalement, la fraction volumique et la dureté sont stables. Miller *et al.* mettent en évidence la même tendance à la suite d'un vieillissement thermique à 1300°C durant 1 et 24 h du MA 957 [71]. En effet, d'après les caractérisations par SAT, la densité passe de  $2 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$  avant vieillissement à  $2 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$  puis  $8 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$  après respectivement 1 et 24 h de recuit. Quand au rayon, il passe de 1.2 nm à 1.7 puis 4.6. Globalement, les nano-oxydes présentent une grande stabilité thermique même à des températures très élevées.

#### ➤ Ténacité

D'un point de vue mécanique, le point faible des aciers ODS est leur faible ductilité à la rupture ainsi que leur faible ténacité. L'ODS Eurofer a une plus faible elongation à la rupture que l'Eurofer [93]. Le 12 YWT présente une ténacité beaucoup plus faible qu'un acier martensitique conventionnel [94]. De plus, sa température de transition ductile-fragile est de



102°C, soit largement supérieure à celle de l'acier martensitique (-100°C) et trop élevée pour supporter les transitoires de températures dans une centrale nucléaire.

La perte de ductilité est liée de manière intrinsèque à l'augmentation de dureté (et donc à la présence des nano-oxydes). Mais il existe des aciers ODS avec un comportement en rupture acceptable. Ainsi la température de transition ductile-fragile du 14 YWT est de -188°C [62]. Les tailles de grains sub-microniques dans les aciers ODS sont favorables à la ténacité. En effet, cela limite, sous sollicitation mécanique, la formation d'empilements importants de dislocations aux joints de grain qui pourrait induire une contrainte suffisante pour initier une microfissure [97]. Mais des éléments dégradant la ténacité ont été identifiés. Okuda *et al.* ont observé des inclusions micrométriques à la surface d'une fracture d'un acier ODS [98]. Par ailleurs, Alinger *et al.* ont observé des oxydes d'aluminium micrométriques alignés dans la direction d'extrusion dans le MA 957 [99]. La ténacité dans la direction perpendiculaire à la direction d'extrusion est inférieure. Ceci est attribué aux oxydes d'aluminium qui favoriseraient la propagation des fissures. Enfin, Oksiuta *et al.* ont montré que des microporosités, contenant de l'argon de l'atmosphère de broyage, sont à l'origine de la création et de la propagation de microfissures [100]. La conséquence, par rapport à un ODS ne contenant pas de telles cavités, est une dégradation des propriétés d'impact de Charpy et de la température de transition ductile-fragile. Les hétérogénéités micrométriques (inclusions, oxydes, cavités...) dégradent donc la ténacité. D'autres éléments, tels que des structures de joints de grains peu stables ou de la ségrégation d'oxygène aux joints de grains, pourraient aussi diminuer la ténacité.

#### **1.2.4. Influence des conditions de synthèse sur la microstructure**

On a vu que les propriétés mécaniques et de résistance à l'irradiation dépendaient de la microstructure et en particulier des nano-oxydes et des oxydes plus gros. Afin de contrôler les propriétés, il faut donc être capable de maîtriser la formation de ces oxydes au cours des différentes étapes de la synthèse. On présentera d'abord l'influence des conditions de synthèse sur la formation des nano-oxydes puis sur les autres particularités de la microstructure.

##### 1.2.4.1. Formation des nano-oxydes.

Alinger *et al.* ont caractérisé par DNPA un acier ODS de même composition que le 14 YWT à différentes étapes du procédé de synthèse et pour différentes conditions : (i) après broyage, (ii) après consolidation par filage à chaud à 1150°C, (iii) après broyage à deux intensités différentes et consolidation par CIC (Compaction Isostatique à Chaud) à 850, 1000 et 1150°C [101, 102]. Pour chaque condition, le rayon et la fraction volumique des nano-oxydes ont été

calculés. Des mesures de dureté Vickers ont également été effectuées. Tout d'abord, le mécanisme de formation proposé est la dissolution d'Y et O dans la matrice pendant le broyage puis la précipitation des nano-oxydes au cours de la consolidation. Cependant, la possibilité qu'une faible quantité de nano-oxydes soit formée pendant le broyage n'est pas exclue. Ensuite, il a été montré que le type de traitement de consolidation a peu d'influence sur la formation des nano-oxydes contrairement à la température du traitement. En effet, quand la température augmente, le rayon est sensiblement constant mais la fraction volumique et la dureté diminuent. Enfin, un broyage avec une plus haute énergie résulte, après consolidation, dans la formation d'une dispersion d'oxydes plus dense et qui grossissent moins lors de consolidation à des températures élevées.

Hoelzer *et al.* ont également étudié l'influence de la température de consolidation sur un acier ODS de même composition que le 14 YWT et filé à 850 ou 1175°C [7]. Pour un filage à 850°C, une dispersion très dense mais hétérogène d'amas d'environ 1 nm enrichis en Ti, Y et O a été observée par SAT. Une dispersion dense et homogène de nanoparticules d'environ 5 nm a été détectée par MET. Enfin, quelques oxydes de plus de 10 nm et une dispersion hétérogène de carbures micrométriques ont également été mis en évidence par MET. Pour le matériau filé à 1175°C, aucun amas n'a été détecté par SAT. En revanche, le MET a révélé une dispersion hétérogène et peu dense de particules d'environ 5 nm, des oxydes d'environ 20 nm de  $Y_2Ti_2O_7$  et, comme pour le matériau filé à 850°C, des carbures micrométriques. Ces résultats sont en accord avec ceux d'Alinger *et al.* si on prend en compte le fait que les oxydes de 20 nm d' $Y_2Ti_2O_7$  ne peuvent être détectés par DNPA. Une température de filage plus élevée fait donc croître les amas en les faisant tendre vers la phase stable, soit les oxydes stoechiométriques.

Hin *et al.* ont étudié la formation des nano-oxydes avec un modèle classique de germination-croissance-coalescence ajusté avec les données de DNPA obtenues par Alinger *et al.* [103]. Il a ainsi été montré qu'un traitement anisotherme et une température de maintien basse (~ 850°C) favorisent la germination d'un plus grand nombre de précipités et limite leur croissance.

Eiselt *et al.* ont adopté une approche originale pour étudier l'influence des conditions de broyage sur la formation des nano-oxydes [104]. En effet, ils ont préparé un acier ODS par des broyages de différentes durées suivis par une consolidation identique. Puis ils ont caractérisé le matériau consolidé par MET, s'affranchissant ainsi de la difficulté de caractériser un matériau après broyage. Il a été montré que pour 4 h de broyage, des nano-oxydes étaient formés mais avec une répartition hétérogène et en particulier des zones sans oxydes. Pour 10 h de broyage, une répartition plus homogène était obtenue et enfin, pour 28 h de broyage, la répartition était à nouveau moins homogène. Une durée intermédiaire de broyage semble donc favorable à la formation d'une dispersion homogène de nano-oxydes.

#### 1.2.4.2. Contrôle des autres caractéristiques de la microstructure

Ortega *et al.* ont caractérisé par MET et annihilation de positrons un acier ODS Eurofer et un acier Eurofer broyés sous argon et consolidés dans les mêmes conditions ainsi qu'un acier Eurofer non broyé [105, 106]. Des cavités, constituées de lacunes et de gaz, ont été observées dans l'ODS Eurofer et dans l'Eurofer broyé mais en plus faible quantité. Aucune cavité n'a été détectée dans l'Eurofer non broyé. Il en est donc déduit que le broyage, en introduisant de l'argon dans le matériau, est à l'origine de ces cavités et que l'interface métal/oxyde est favorable à leur germination. Oksiuta *et al.* ont comparé des aciers ODS broyés sous une atmosphère d'Ar ou d'H<sub>2</sub> [100]. Après consolidation, un dégazage plus important est possible pour le matériau broyé sous H<sub>2</sub>. Il en résulte une concentration plus faible en C et O, moins de porosité et un matériau moins fragile et plus résistant à l'impact. Sakasegawa *et al.* proposent une autre méthode pour diminuer la porosité et améliorer la résistance à l'impact [107]. En effet, il a été observé que des porosités se formaient lors du fluage le long des surfaces des grains de poudre et qu'elles favorisaient la propagation des fissures. Après broyage, la poudre a été tamisée (> 90 µm ou < 45 µm) puis consolidée. La formation des cavités est limitée pour le matériau obtenu par compaction des plus gros grains de poudre.

Enfin, il a été montré que l'oxydation de l'acier ODS au cours du procédé était défavorable (voir 1.2.1.1). Pour limiter l'oxydation, Ohtsuka *et al.* ont broyé un acier ODS sous une atmosphère d'Ar de très haute pureté (99.9999 %mass.) et de haute pureté (99.99 %mass.) et ont ensuite mesuré une contamination de respectivement 0.074 et 0.1 % mass d'O [108]. Une oxydation plus importante a pour conséquences une augmentation de la taille des nano-oxydes et une diminution de la dureté. Ukai *et al.* ont limité l'oxydation en utilisant comme réactifs pour le broyage des poudres pré-alliées plutôt que des poudres élémentaires (Fe, Cr, W, Ti...) [109]

### 1.3. Synthèse

De nouveaux réacteurs nucléaires, tels que les réacteurs de Génération IV et les réacteurs basés sur la fusion, sont en cours de développement. Par rapport aux centrales actuellement exploitées, les températures dans le cœur du réacteur, les niveaux d'irradiation et la production d'hélium (qui induit un gonflement des matériaux) seront plus élevés. C'est pourquoi de nouveaux matériaux, tels que les aciers ODS (Oxide Dispersion Strengthened), sont développés. En effet, les aciers ODS sont constitués d'une matrice ferritique/martensitique (F/M) qui fournit une très bonne résistance au gonflement sous irradiation et d'une dispersion d'oxydes nanométriques qui améliore les propriétés mécaniques à hautes températures, en particulier de résistance au fluage, qui seraient insuffisantes dans un acier F/M conventionnel.



De nombreux aciers ODS ont été développés, par des industriels ou par des laboratoires. Le procédé de synthèse consiste à broyer une matrice métallique avec une poudre d'oxyde d'yttrium  $Y_2O_3$  puis à consolider le matériau par différents traitements thermo-mécaniques. Mais les conditions précises de synthèse ne sont pas toujours communiquées, en particulier par les industriels, et le procédé reste peu reproductible.

Les aciers ODS contiennent trois types d'oxydes : (i) des amas enrichis en Y, O et Ti de quelques nanomètres, (ii) des oxydes stœchiométriques  $Y_2O_3$  ou  $Y_2Ti_2O_7$  à partir de 15 nm et enfin (iii) des oxydes plus gros, jusqu'à des dimensions micrométriques, principalement de titane. Différentes techniques de caractérisation sont nécessaires pour observer l'ensemble des oxydes : principalement la sonde atomique tomographique pour les amas nanométriques et la microscopie électronique en transmission pour les oxydes stœchiométriques et les oxydes plus gros. La structure des amas n'est que partiellement identifiée. Il s'agirait d'une forme métastable, avec une structure cœur-coquille. La répartition des nano-oxydes, c'est-à-dire les amas et les oxydes stœchiométriques, n'est pas toujours homogène.

Le mécanisme de formation des nano-oxydes proposé est une dissolution d' $Y_2O_3$  dans la matrice pendant le broyage puis une germination des nano-oxydes au cours des traitements thermomécaniques. Cependant ce mécanisme repose essentiellement sur des caractérisations du matériau fini et non pas à chaque étape du procédé.

De cette microstructure découlent des propriétés particulières. Tout d'abord, comme attendu avec une matrice F/M, les aciers ODS ont une très bonne résistance au gonflement sous irradiation. Les oxydes améliorent encore la résistance au gonflement et à la fragilisation sous irradiation car ils constituent des puits efficaces pour l'He et les défauts ponctuels. La stabilité des nano-oxydes a été vérifiée pour de faibles doses d'irradiation. En ce qui concerne les propriétés mécaniques, la dispersion de nano-oxydes améliore effectivement la résistance au fluage d'autant plus qu'elle est fine et dense. Les nano-oxydes ont une excellente stabilité à haute température. En revanche, les propriétés à l'impact et le maintien de ductilité sont insuffisants pour la plupart des aciers ODS. La présence d'oxydes micrométriques ou de porosité est l'une des causes de fragilisation du matériau. Les nano-oxydes, en augmentant la dureté, induisent également une perte de ductilité.

La microstructure idéale pour un acier ODS serait donc une dispersion fine, dense et homogène de nano-oxydes et un minimum d'oxydes micrométriques et de cavités. Les premières études de l'influence des conditions de synthèse sur la formation des nano-oxydes montrent qu'une température de consolidation limitée ( $\sim 850^\circ C$  par rapport aux  $1100^\circ C$  habituels) limite la croissance des amas. Par ailleurs l'atmosphère de broyage et la taille des grains de poudre consolidés influencent la formation des cavités. Les paramètres de synthèse dont dépendent l'homogénéité de la dispersion des nano-oxydes et la formation des gros oxydes ne sont pas connus.

Les aciers ODS ont donc des propriétés très prometteuses. Cependant il reste à déterminer :

- comment contrôler la formation de la microstructure au cours de la synthèse,
- la structure exacte des amas et l'origine de leur stabilité à haute température,
- quelle est la stabilité des nano-oxydes soumis à de fortes doses d'irradiation aux neutrons,
- le type d'interaction entre les nano-oxydes et les dislocations et donc le mécanisme de fluage,
- l'ensemble des caractéristiques de la microstructure dont dépendent les propriétés à l'impact.

Cette étude est dédiée aux deux premiers points.

#### 1.4. Références bibliographiques du chapitre 1

- [16] G. Capus, *Clefs CEA*, 55: 17, **2007**.
- [17] IAEA, TECDOC-1639, **2010**.
- [18] CEA, *Quatrième génération : vers un nucléaire durable*, D. d. presse, **2010**.
- [19] CEA, <http://www-fusion-magnetique.cea.fr/>, **2010 (dernière consultation)**.
- [20] <http://www.iter.org/proj/iterhistory>, **2010 (dernière consultation)**.
- [21] J.L. Seran, *Document technique DMN*, DMN/DIR/NT/2006-004/A, **2006**.
- [22] F. Tavassoli, *Document technique DMN*, DMN/DIR/NT/2008, **2008**.
- [23] C. Lemaignan, *Science des matériaux pour le nucléaire*, ed. C.G. atomique. EDP Sciences, **2004**.
- [24] G.R. Odette, M.J. Alinger and B.D. Wirth, *Annual Review Of Materials Research*, 38: 471, **2008**.
- [25] D. François, A. Pineau and A. Zaoui, *Comportement mécanique des matériaux*. Paris: Hermès, **1995**.
- [26] P. Yvon and F. Carré, *Journal of Nuclear Materials*, 385: 217, **2009**.
- [27] K.L. Murty and I. Charit, *Journal Of Nuclear Materials*, 383: 189, **2008**.
- [28] L.R. Scharfstein, *Effects of composition, structure, and heat treatment on the corrosion resistance of stainless steels*, in *Handbook of stainless steels*. M.-H.B. Company editor, p. 15, **1977**.
- [29] D. Peckner and I.M. Bernstein, *Mechanical properties of stainless steels at elevated temperatures*, in *Handbook of stainless steels*. M.-H.B. Company editor, p. 6, **1977**.
- [30] E.A. Little, *Journal of Nuclear Materials*, 87: 25, **1979**.
- [31] D. Nguyen-Manh, A.P. Horsfield and S.L. Dudarev, *Physical Review B*, 73: 020101, **2006**.
- [32] C.-C. Fu, J.D. Torre, F. Willaime, J.-L. Bocquet and A. Barbu, *Nature Materials*, 4: 68, **2005**.
- [33] E.A. Little, *Journal of Nuclear Materials*, 87: 11, **1979**.
- [34] M.J. Alinger, *On the formation and stability of nanometer scale precipitates in ferritic alloys during processing and high temperature service*, PhD thesis, University of California, Santa Barbara, **2004**.

- [35] J.S. Benjamin, *Metallurgical Transactions*, 1: 2943, **1970**.
- [36] W.F. Gale and T.C. Totemeier, *Smithells metals reference book (8th Edition)*. Vol. 8-24. Oxford: Elsevier, **2004**.
- [37] M.K. Miller, D.T. Hoelzer, E.A. Kenik and K.F. Russell, *Journal of Nuclear Materials*, 329-333: 338, **2004**.
- [38] S. Ukai, S. Mizuta, T. Yoshitake, T. Okuda, M. Fujiwara, S. Hagi and T. Kobayashi, *Journal of Nuclear Materials*, 283-287: 702, **2000**.
- [39] R. Kasada, N. Toda, K. Yutani, H.S. Cho, H. Kishimoto and A. Kimura, *Journal of Nuclear Materials*, 367-370: 222, **2007**.
- [40] K. Yutani, H. Kishimoto, R. Kasada and A. Kimura, *Journal of Nuclear Materials*, 367-370: 423, **2007**.
- [41] M.K. Miller, K.F. Russell and D.T. Hoelzer, *Journal Of Nuclear Materials*, 351: 261, **2006**.
- [42] R. Schaeublin, T. Leguey, P. Spatig, N. Baluc and M. Victoria, *Journal of Nuclear Materials*, 307-311: 778, **2002**.
- [43] R. Lindau, A. Moslang, M. Schirra, P. Schlossmacher and M. Klimenkov, *Journal of Nuclear Materials*, 307-311: 769, **2002**.
- [44] P. Hosemann, H.T. Thau, A.L. Johnson, S.A. Maloy and N. Li, *Journal Of Nuclear Materials*, 373: 246, **2008**.
- [45] B.A. Pint and I.G. Wright, *Journal of Nuclear Materials*, 307-311: 763, **2002**.
- [46] J.S. Lee, C.H. Jang, I.S. Kim and A. Kimura, *Journal of Nuclear Materials*, 367-370: 229, **2007**.
- [47] S. Ukai, M. Harada, H. Okada, M. Inoue, S. Nomura, S. Shikakura, K. Asabe, T. Nishida and M. Fujiwara, *Journal Of Nuclear Materials*, 204: 65, **1993**.
- [48] Y. de Carlan, J.L. Bechade, P. Dubuisson, J.L. Seran, P. Billot, A. Bougault, T. Cozzika, S. Doriot, D. Hamon, J. Henry, M. Ratti, N. Lochet, D. Nunes, P. Olier, T. Leblond and M.H. Mathon, *Journal of Nuclear Materials*, 386-388: 430, **2009**.
- [49] M. Ratti, D. Leuvrey, M.H. Mathon and Y. de Carlan, *Journal of Nuclear Materials*, 386-388: 540, **2009**.
- [50] A. Ramar, N. Baluc and R. Schäublin, *Journal of Nuclear Materials*, 386-388: 515, **2009**.
- [51] M. Klimiankou, R. Lindau and A. Moslang, *Journal Of Nuclear Materials*, 329: 347, **2004**.
- [52] S. Ohtsuka, S. Ukai, M. Fujiwara, T. Kaito and T. Narita, *Journal of Nuclear Materials*, 329-333: 372, **2004**.
- [53] M. Ohnuma, J. Suzuki, S. Ohtsuka, S.W. Kim, T. Kaito, M. Inoue and H. Kitazawa, *Acta Materialia*, 57: 5571, **2009**.
- [54] P. Miao, G.R. Odette, J. Gould, J. Bernath, R. Miller, M. Alinger and C. Zanis, *Journal of Nuclear Materials*, 367-370: 1197, **2007**.
- [55] F. Legendre, S. Poissonnet, P. Bonnaille, L. Boulanger and L. Forest, *Journal of Nuclear Materials*, 386-388: 537, **2009**.
- [56] M.H. Mathon, V. Klosek, Y. de Carlan and L. Forest, *Journal of Nuclear Materials*, 386-388: 475, **2009**.
- [57] S. Yamashita, S. Ohtsuka, N. Akasaka, S. Ukai and S. Ohnuki, *Philosophical Magazine Letters*, 84: 525, **2004**.
- [58] T. Okuda and M. Fujiwara, *Journal Of Materials Science Letters*, 14: 1600, **1995**.
- [59] M. Klimenkov, R. Lindau and A. Möslang, *Journal of Nuclear Materials*, 386-388: 557, **2009**.

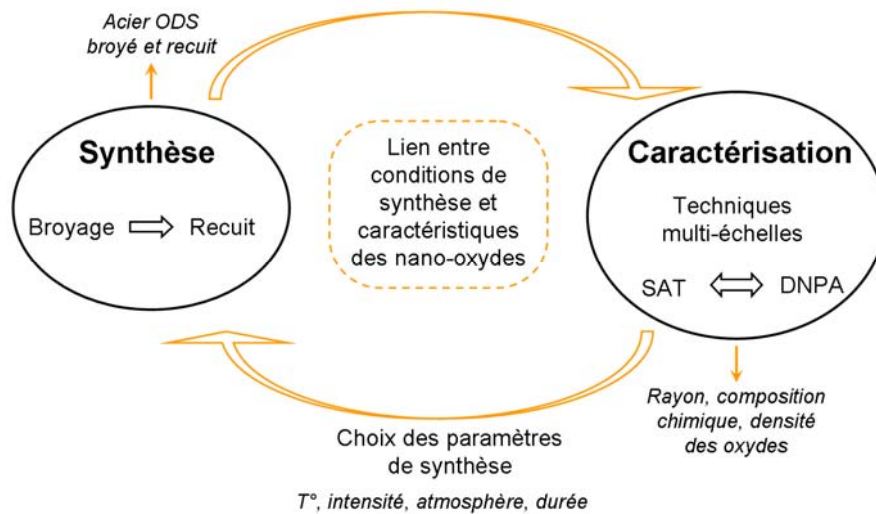
- [60] M. Klimiankou, R. Lindau and A. Möslang, *Journal of Nuclear Materials*, 367-370: 173, **2007**.
- [61] N. Baluc and P. Unifantowicz. *Optimising the manufacturing route and conditions, production of 1kg batches*, in *EFDA meeting*, San Sebastian, **2010**.
- [62] D.A. McClintock, M.A. Sokolov, D.T. Hoelzer and R.K. Nanstad, *Journal of Nuclear Materials*, 392: 353, **2009**.
- [63] S. Feng, W. Han, H.-l. Luo, G. Karin and C.-h. Li, *Journal of Iron and Steel Research, International*, 17: 74, **2010**.
- [64] Y. Liu, J. Fang, D. Liu, Z. Lu, F. Liu, S. Chen and C.T. Liu, *Journal of Nuclear Materials*, 396: 86, **2010**.
- [65] J.H. Schneibel and S. Shim, *Materials Science and Engineering: A*, 488: 134, **2008**.
- [66] V.V. Sagaradze, A.V. Litvinov, V.A. Shabashov, N.F. Vil'danova, A.G. Mukoseev and K.A. Kozlov, *The Physics of Metals and Metallography*, 101: 566, **2006**.
- [67] D. Sakuma, S. Yamashita, K. Oka, S. Ohnuki, L.E. Rehn and E. Wakai, *Journal of Nuclear Materials*, 329-333: 392, **2004**.
- [68] C.C. Eiselt, M. Klimenkov, R. Lindau, A. Möslang, H.R.Z. Sandim, A.F. Padilha and D. Raabe, *Journal of Nuclear Materials*, 385: 231, **2009**.
- [69] M. Klimiankou, R. Lindau and A. Möslang, *Micron*, 36: 1, **2005**.
- [70] H. Sakasegawa, L. Chaffron, F. Legendre, L. Boulanger, T. Cozzika, M. Brocq and Y. de Carlan, *Journal Of Nuclear Materials*, 384: 115, **2009**.
- [71] M.K. Miller, D.T. Hoelzer, E.A. Kenik and K.F. Russell, *Intermetallics*, 13: 387, **2005**.
- [72] C.A. Williams, E.A. Marquis, A. Cerezo and G.D.W. Smith, *Journal of Nuclear Materials*, 400: 37, **2010**.
- [73] M. Klimenkov, R. Lindau and A. Möslang, *Journal of Nuclear Materials*, 386-388: 553, **2009**.
- [74] E.A. Marquis, *Applied Physics Letters*, 93, **2008**.
- [75] C.L. Fu, M. Krcmar, G.S. Painter and X.-Q. Chen, *Physical Review Letters*, 99: 225502, **2007**.
- [76] J. Xu, C.T. C. T. Liu, M.K. M. K. Miller and H. Chen, *Physical Review B* 79: 020204, **2009**.
- [77] S. Lozano-Perez, V. de Castro Bernal and R.J. Nicholls, *Ultramicroscopy*, 109: 1217, **2009**.
- [78] M.J. Alinger, S.C. Glade, B.D. Wirth, G.R. Odette, T. Toyama, Y. Nagai and M. Hasegawa, *Materials Science and Engineering: A*, 518: 150, **2009**.
- [79] S. Yamashita, N. Akasaka, S. Ukai and S. Ohnuki, *Journal of Nuclear Materials*, 367-370: 202, **2007**.
- [80] S. Yamashita, N. Akasaka and S. Ohnuki, *Journal of Nuclear Materials*, 329-333: 377, **2004**.
- [81] H. Kishimoto, K. Yutani, R. Kasada, O. Hashitomi and A. Kimura, *Journal of Nuclear Materials*, 367-370: 179, **2007**.
- [82] P. Pareige, M.K. Miller, R.E. Stoller, D.T. Hoelzer, E. Cadel and B. Radiguet, *Journal of Nuclear Materials*, 360: 136, **2007**.
- [83] T.R. Allen, J. Gan, J.I. Cole, M.K. Miller, J.T. Busby, S. Shutthanandan and S. Thevuthasan, *Journal of Nuclear Materials*, 375: 26, **2008**.
- [84] T.R. Allen, J. Gan, J.I. Cole, S. Ukai, S. Shutthanandan and S. Thevuthasan, *Nuclear Science and Engineering*, 151: 305, **2005**.

- [85] I. Monnet, P. Dubuisson, Y. Serruys, M.O. Ruault, O. Kaitasov and B. Jouffrey, *Journal of Nuclear Materials*, 335: 311, **2004**.
- [86] A. Alamo, J.L. Bertin, V.K. Shamardin and P. Wident, *Journal of Nuclear Materials*, 367-370: 54, **2007**.
- [87] T. Kaito, S. Ohtsuka, M. Inoue, T. Asayama, T. Uwaba, S. Mizuta, S. Ukai, T. Furukawa, C. Ito, E. Kagota, R. Kitamura, T. Aoyama and T. Inoue, *Journal of Nuclear Materials*, 386-388: 294, **2009**.
- [88] T. Yoshitake, Y. Abe, N. Akasaka, S. Ohtsuka, S. Ukai and A. Kimura, *Journal of Nuclear Materials*, 329-333: 342, **2004**.
- [89] D.A. McClintock, D.T. Hoelzer, M.A. Sokolov and R.K. Nanstad, *Journal of Nuclear Materials*, 386-388: 307, **2009**.
- [90] J. Henry, X. Averty, Y. Dai, J.P. Pizzanelli and J.J. Espinas, *Journal of Nuclear Materials*, 386-388: 345, **2009**.
- [91] I.S. Kim, J.D. Hunn, N. Hashimoto, D.L. Larson, P.J. Maziasz, K. Miyahara and E.H. Lee, *Journal of Nuclear Materials*, 280: 264, **2000**.
- [92] L.L. Hsiung, M.J. Fluss, S.J. Tumey, B.W. Choi, Y. Serruys, F. Willaime and A. Kimura, *Physical Review B*, 82: 184103, **2010**.
- [93] A. Ramar, P. Spätig and R. Schäublin, *Journal of Nuclear Materials*, 382: 210, **2008**.
- [94] M.A. Sokolov, H. Tanigawa, G.R. Odette, K. Shiba and R.L. Klueh, *Journal Of Nuclear Materials*, 367: 68, **2007**.
- [95] T. Hayashi, P.M. Sarosi, J.H. Schneibel and M.J. Mills, *Acta Materialia*, 56: 1407, **2008**.
- [96] P. Miao, G.R. Odette, T. Yamamoto, M. Alinger and D. Klingensmith, *Journal of Nuclear Materials*, 377: 59, **2008**.
- [97] B. Baudelet. *Initiation et propagation des fissures de clivage*, in *La rupture des métaux*, Colle sur Loup, **1970**.
- [98] N. Okuda, R. Kasada and A. Kimura, *Journal of Nuclear Materials*, 386-388: 974, **2009**.
- [99] M.J. Alinger, G.R. Odette and G.E. Lucas, *Journal of Nuclear Materials*, 307-311: 484, **2002**.
- [100] Z. Oksiuta and N. Baluc, *Journal of Nuclear Materials*, 386-388: 426, **2009**.
- [101] M.J. Alinger, G.R. Odette and D.T. Hoelzer, *Journal of Nuclear Materials*, 329-333: 383, **2004**.
- [102] M.J. Alinger, G.R. Odette and D.T. Hoelzer, *Acta Materialia*, 57: 392, **2009**.
- [103] C. Hin and B.D. Wirth, *Journal of Nuclear Materials*, In Press, Accepted Manuscript,
- [104] C.C. Eiselt, M. Klimenkov, R. Lindau and A. Möslang, *Journal of Nuclear Materials*, 386-388: 525, **2009**.
- [105] Y. Ortega, V. de Castro, M.A. Monge, A. Munoz, T. Leguey and R. Pareja, *Journal Of Nuclear Materials*, 376: 222, **2008**.
- [106] Y. Ortega, M.A. Monge, V. de Castro, A. Muñoz, T. Leguey and R. Pareja, *Journal of Nuclear Materials*, 386-388: 462, **2009**.
- [107] H. Sakasegawa, S. Ohtsuka, S. Ukai, H. Tanigawa, M. Fujiwara, H. Ogiwara and A. Kohyamada, *Fusion engineering and design*, 81: 1013, **2006**.
- [108] S. Ohtsuka, S. Ukai, A. Fujiwara, T. Kaito and T. Narita, *Journal Of Physics And Chemistry Of Solids*, 66: 571, **2005**.
- [109] S. Ukai, T. Kaito, S. Ohtsuka, T. Narita, M. Fujiwara and T. Kobayashi, *ISIJ International*, 43: 2038, **2003**.

## 2. Matériaux et techniques expérimentales

<b>2.1. Synthèse des matériaux.....</b>	<b>59</b>
2.1.1. Préparation des réactifs.....	59
2.1.2. Broyage instrumenté.....	63
2.1.3. Recuit sous atmosphère contrôlée.....	65
<b>2.2. Techniques de caractérisation.....</b>	<b>65</b>
2.2.1. Techniques classiques.....	65
2.2.2. Dissolution chimique préférentielle.....	68
2.2.3. Sonde atomique tomographique.....	69
2.2.3.1. Principe de la sonde atomique tomographique.....	69
2.2.3.2. Incertitudes.....	75
2.2.3.3. Préparation des échantillons.....	76
2.2.3.4. Conditions d'analyse.....	77
2.2.4. La diffusion des neutrons aux petits angles.....	80
2.2.4.1. Interaction neutron-matière.....	80
2.2.4.2. Principe de la diffusion des neutrons aux petits angles.....	84
2.2.4.3. Dispositif expérimental.....	89
2.2.4.4. Traitement des données.....	90
2.2.4.5. Analyse des données.....	93
2.2.4.6. Incertitudes.....	95
<b>2.3. Conclusion.....</b>	<b>96</b>
<b>2.4. Références bibliographiques.....</b>	<b>96</b>

D'après le chapitre 1, les liens entre les caractéristiques des nano-oxydes et les conditions de synthèse, en particulier de broyage, sont très peu connus. On adopte donc une démarche itérative : on choisit un premier jeu de conditions de synthèse, puis on caractérise les matériaux ainsi synthétisés, on en déduit des liens entre les paramètres de synthèse et les nano-oxydes puis on teste de nouveaux paramètres (voir Fig. 2.1).



**Fig. 2.1 : Schéma de la démarche itérative entre synthèse et caractérisation. L'objectif est de déterminer le lien entre les conditions de synthèse et les caractéristiques des nano-oxydes dans les aciers ODS.**

Le but de cette partie est de mettre en place les outils expérimentaux nécessaires à cette démarche de travail. Le premier objectif est donc de mettre au point un procédé de synthèse d'aciers ODS reproductible et contrôlé, c'est-à-dire pour lequel on peut faire varier les conditions. Il a été choisi de se limiter aux deux premières étapes du procédé, c'est-à-dire le broyage et le recuit. Or on a montré dans le chapitre 1 que la synthèse des aciers ODS est difficile à contrôler et à optimiser entre autres à cause du nombre très important de paramètres dont elle dépend. Un protocole complet a donc été mis en place. Ensuite, on a également constaté les difficultés de caractérisation de la microstructure des aciers ODS amenant parfois à des résultats contradictoires. Le deuxième objectif est donc de choisir un ensemble de techniques de caractérisation en fonction de plusieurs critères. Comme les aciers ODS contiennent des oxydes de taille nanométrique jusqu'à micrométrique, on choisit des techniques permettant une caractérisation multi-échelle. Ensuite, les oxydes sont des amas de quelques nanomètres, proches de la limite de détection de la plupart des techniques. C'est pourquoi on utilise plusieurs techniques à l'échelle nanométrique afin d'obtenir des informations complémentaires. On a choisi la sonde atomique tomographique et la diffusion des neutrons aux petits angles. L'accent a été porté sur la caractérisation nanométrique. Enfin, pour être en mesure d'étudier le rôle du broyage, on choisit des techniques adaptées aux matériaux pulvérulents.

On présentera donc la synthèse des matériaux puis les techniques de caractérisation en détaillant plus particulièrement la sonde atomique tomographique et la diffusion des neutrons aux petits angles.

## 2.1. Synthèse des matériaux

Le choix a été fait pour cette étude de se limiter aux deux premières étapes du procédé de synthèse des aciers ODS, soit le broyage et le recuit. Nous présentons donc ici la préparation des réactifs de broyage, puis le broyage et enfin le recuit.

### 2.1.1. Préparation des réactifs

La plupart des réactifs utilisés pour le broyage ont été préparés par fusion au SRMP afin de minimiser les contaminations et en particulier l'oxydation. Les autres sont des poudres commerciales.

Les alliages Fe-14Cr-2W (%mass.), Fe-14Cr-2W-1 ou 0.25Ti (%mass.), YFe<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>Ti ont été préparés par fusion à partir de métaux purs à 99.996% pour Cr, 99.99% pour Ti, 99.95% pour Fe et W, et 99.9% pour Y.

Un four à induction électromagnétique a été utilisé. Le principe est le suivant [110]: un courant électrique alternatif de fréquence comprise entre 100 et 300 kHz circule autour du creuset au centre duquel sont placés les métaux à fusionner et, par induction magnétique, un courant électrique est créé au sein des métaux. Ainsi, d'une part, les métaux sont échauffés par effet Joule jusqu'à une température comprise entre 1300 et 1600°C. D'autre part, ils sont soumis à une force de Laplace qui homogénéise le lingot en formation et qui le fait entrer en lévitation. Il n'est donc pas au contact du creuset au moment de la fusion et la contamination par le creuset est limitée. Par ailleurs, le four est sous une atmosphère d'hélium évitant l'oxydation. Compte tenu de l'équipement disponible, cette technique permet uniquement de former des lingots de faible masse, soit 10 ou 12g.

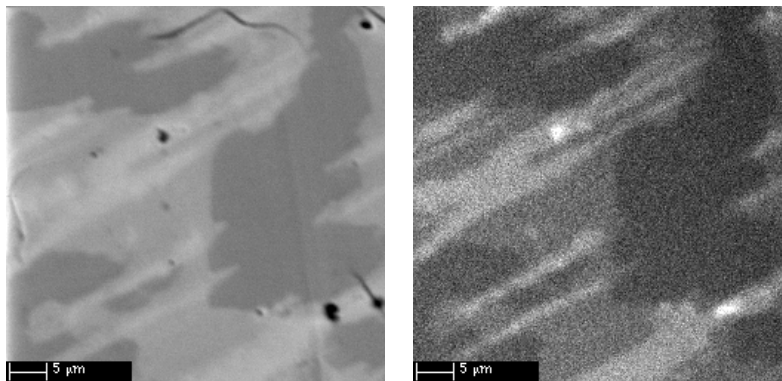
Ensuite, la composition et l'homogénéité des lingots sont contrôlées par microsonde de Castaing grâce à des images de répartition et à un minimum de 100 mesures locales de concentration. Des problèmes d'oxydation ont ainsi été mis en évidence. En effet, les lingots d'YFe<sub>3</sub> contiennent parfois des précipités d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; les lingots Fe<sub>2</sub>Ti sont globalement oxydés ; les lingots FeCrWTi contiennent quelques précipités d'oxydes de titane micrométriques. En revanche, les lingots FeCrW ne sont pas oxydés. De plus, la concentration en Ti dans les lingots FeCrWTi est difficile à contrôler. On peut en effet avoir des pertes en Ti allant jusqu'à 20% de la masse nominale. Les lingots sont donc éliminés si :

- la concentration en O est supérieure à 0.6 % mass. pour les lingots Fe<sub>2</sub>Ti,
- la concentration en Ti est inférieure à 0.9 et 0.2 % mass. respectivement pour les lingots Fe-14Cr-2W-1Ti et Fe-14Cr-2W-0.25Ti (% mass.),

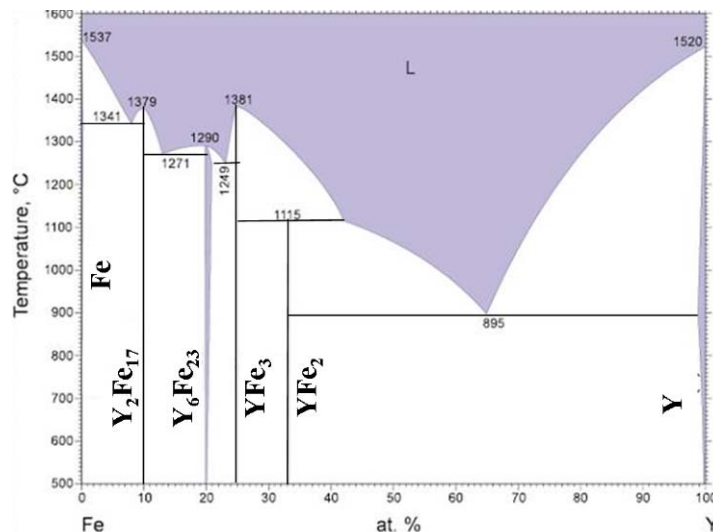


- il y a des précipités d' $Y_2O_3$  pour les lingots  $YFe_3$ .

Enfin, les lingots  $YFe_3$  sont généralement biphasés voire triphasés (voir Fig. 2.2). En effet, ils contiennent les phases  $YFe_3$ ,  $YFe_2$  et  $Y_6Fe_{23}$  prévues par le diagramme de phase Fe-Y (voir Fig. 2.3). Comme ils ont malgré tout la composition globale attendue, ils sont utilisés comme réactifs de broyage. Ces lingots ont été analysés par diffraction des rayons X (voir Fig. 2.4) et spectrométrie Mössbauer (voir Fig. 2.5) afin d'établir des spectres de référence, qui sont bien évidemment différents de ceux d' $YFe_3$ .



**Fig. 2.2 : Images BSE (à gauche) et de répartition d'Y (à droite) en microsonde électronique d'une zone triphasée d'un lingot  $YFe_3$ . Les zones les plus foncées correspondent à  $Y_6Fe_{23}$ , les plus claires à  $YFe_2$  et celles de couleur intermédiaire à  $YFe_3$ .**



**Fig. 2.3 : Diagramme de phase Fe-Y**

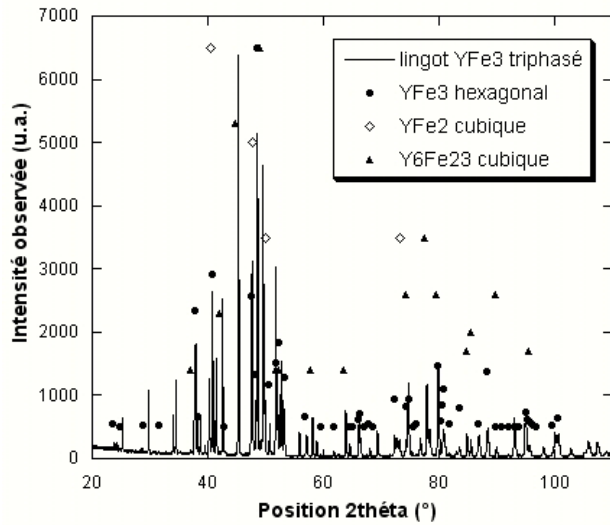


Fig. 2.4 : Spectre DRX d'un lingot  $YFe_3$  triphasé. Sont également représentés les pics principaux de diffraction des phases  $YFe_3$ ,  $YFe_2$  et  $Y_6Fe_{23}$ .

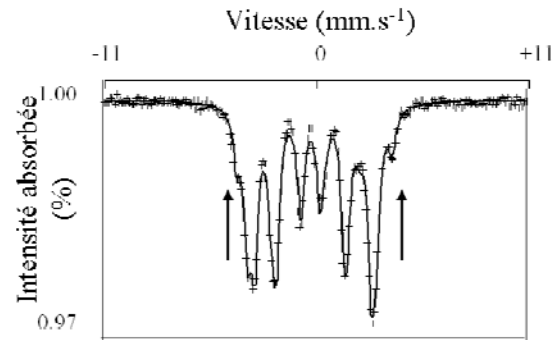


Fig. 2.5 : Spectre Mössbauer du lingot  $YFe_3$ . Les flèches indiquent des composantes absentes dans le spectre d'une phase  $YFe_3$  pure.

Avant d'être broyés, les matériaux fragiles, tels que  $Fe_2Ti$  et  $YFe_3$ , sont concassés et les matériaux ductiles, tels que  $FeCrW$  et  $FeCrWTi$ , sont laminés à froid puis découpés en copeaux. Dans le premier cas, la poudre obtenue a une granulométrie d'environ  $100\ \mu m$ . Dans le deuxième, les copeaux sont millimétriques voire centimétriques (voir Fig. 2.6).

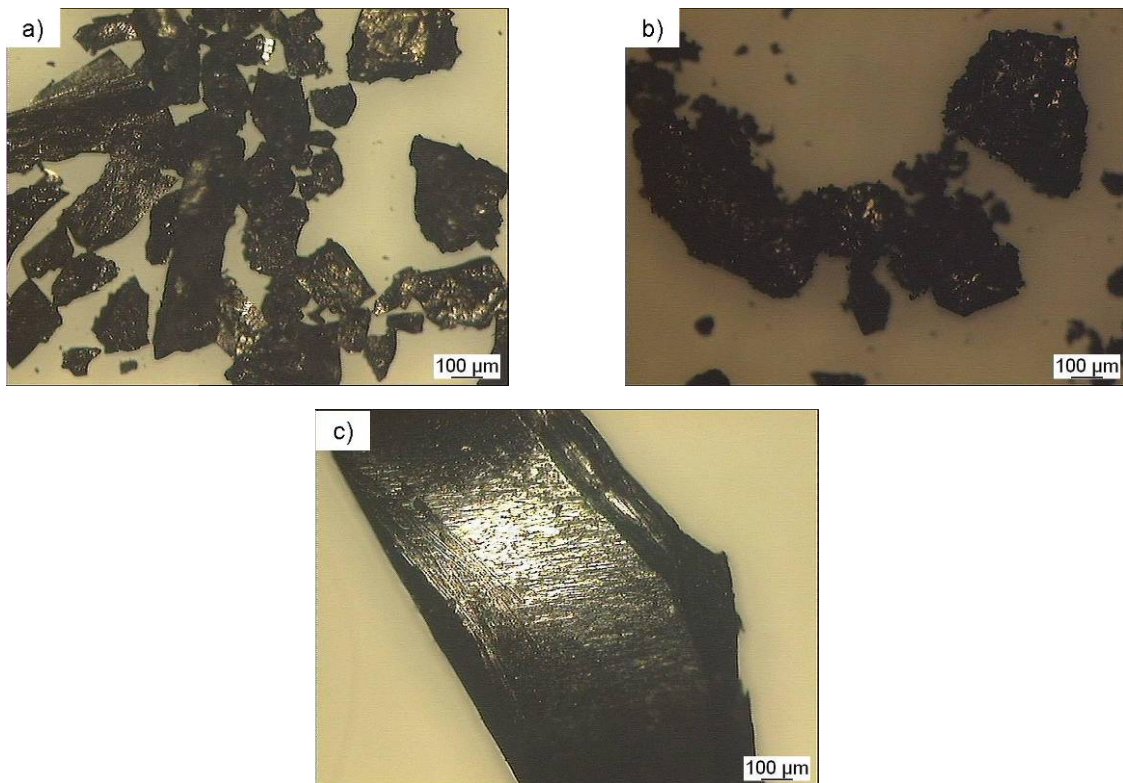
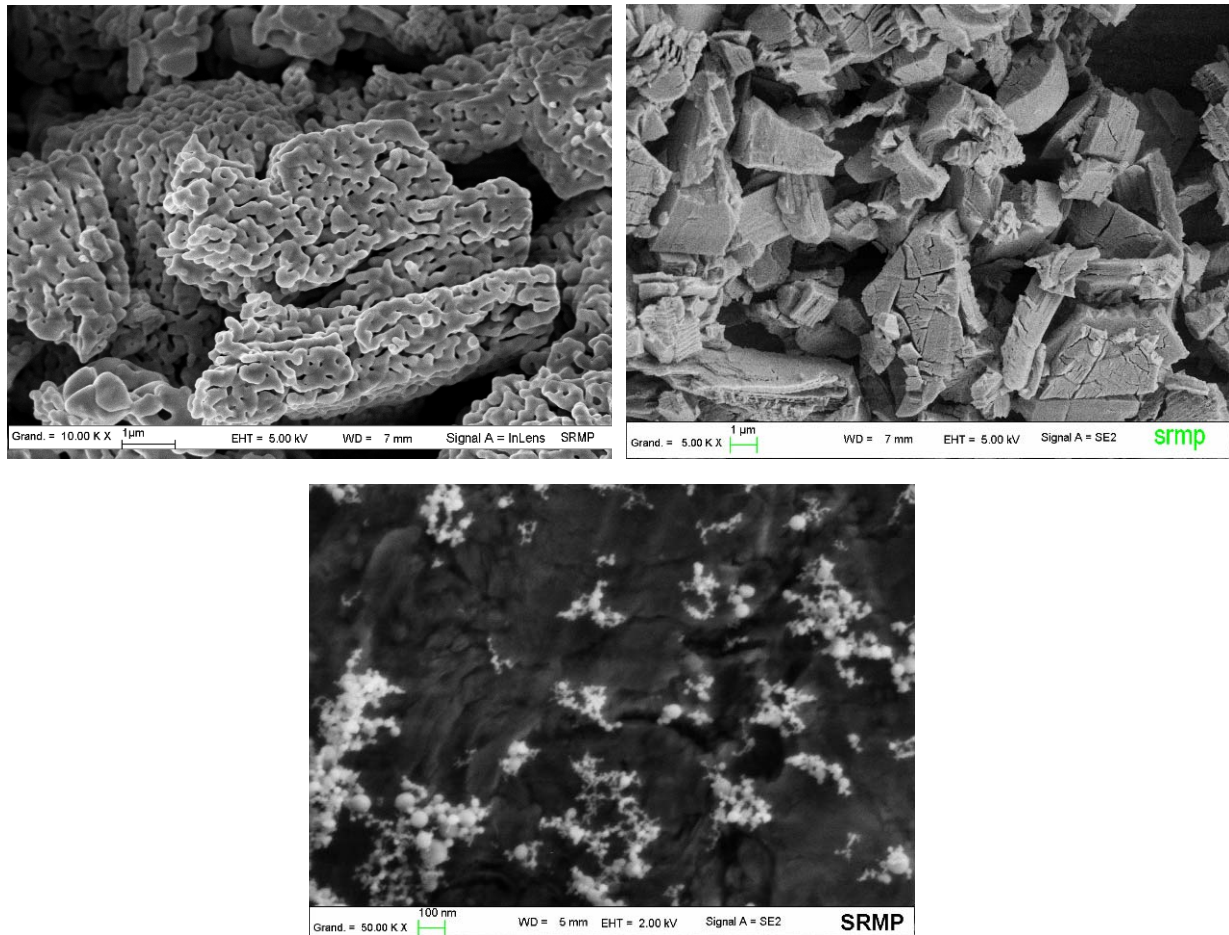


Fig. 2.6 : Micrographies optiques des réactifs a)  $Fe_2Ti$ , b)  $YFe_3$  après concassage du lingot et de c)  $FeCrW$  après laminage à froid et découpage. Les grains de  $Fe_2Ti$  et  $YFe_3$  sont de forme irrégulière et de granulométrie de l'ordre de  $100\ \mu m$ . Pour  $FeCrW$ , il s'agit de copeaux plats et allongés dont la plus grande dimension est centimétrique.

Pour Fe, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, des poudres commerciales ont été utilisées. Leur pureté est de 99.0%. La granulométrie maximale annoncée pour les particules de fer est de 450 µm. La taille moyenne de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est de l'ordre de quelques micromètres d'après les observations par microscopie électronique à balayage (voir Fig. 2.7). On dispose également d'une poudre d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenue par atomisation, dont les grains mesurent quelques dizaines de nanomètres (voir Fig. 2.7).



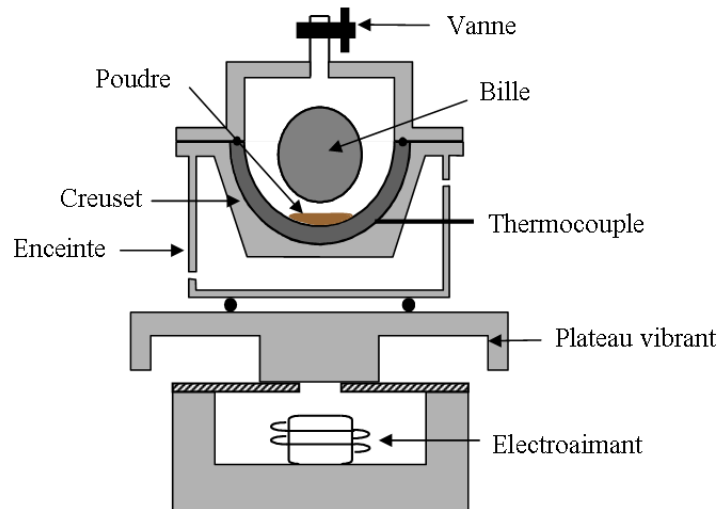
**Fig. 2.7 : Images MEB des poudres Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (en haut, à gauche), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (en haut à droite) et Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> préparé par atomisation (en bas) avec des grossissements respectivement de 10 000, 5 000 et 50 000. La poudre Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présente une granulométrie de quelques micromètres. La première poudre Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a une morphologie angulaire et une granulométrie micrométrique tandis que la deuxième est composée de grains sphériques nanométriques.**

Tous les réactifs sont conservés puis introduits dans l'enceinte de broyage en boîte à gants afin de limiter l'oxydation des surfaces des grains de poudre. Pour les mêmes raisons, à l'issue du broyage, les produits sont récupérés en boîte à gants.

On dispose donc de réactifs de broyage faiblement contaminés, et en particulier faiblement oxydés, dont la composition et la granulométrie sont connues.

### 2.1.2. Broyage instrumenté

L'objectif est de pouvoir contrôler et faire varier tous les paramètres de broyage, c'est-à-dire l'intensité, la température, l'atmosphère et la durée. C'est pourquoi le broyeur choisi est une Pulvérisette P0. Il s'agit d'un broyeur à vibration verticale qui met en mouvement une bille unique (voir Fig. 2.8).



**Fig. 2.8 : Schéma du broyeur de type Pulvérisette P0. Un électroaimant met en mouvement de vibration verticale périodique un plateau solidaire de l'enceinte de broyage. La bille est alors également mise en mouvement. Un thermocouple permet de mesurer la température au niveau de la paroi extérieure du creuset. La vanne permet de mettre l'enceinte sous vide.**

Ce fonctionnement simple a permis de définir l'intensité de broyage par [111] :

$$I = \frac{M_b \cdot V_{\max} \cdot f}{M_p} = \frac{M_b \cdot \omega \cdot A \cdot f}{M_p}$$

Avec :

- I l'intensité de broyage en  $\text{m.s}^{-2}$ ,
- $M_b$  et  $M_p$  les masses respectivement de la bille et de la poudre,
- $V_{\max}$  la vitesse maximale du plateau vibrant,
- f la fréquence d'impact de la bille avec la poudre dans l'enceinte, qui dépend de  $M_b$  et  $V_{\max}$  et peut être mesurée avec un transducteur différentiel fixé sur le haut de l'enceinte,
- A l'amplitude de vibration et  $\omega$  la pulsation du plateau vibrant, qui est fixée à  $2\pi \cdot 50$  Hz.

Pour faire varier l'intensité de broyage, on peut donc :

- utiliser une bille en acier de 0.5 kg ou en carbure de tungstène de 1 kg,
- faire varier l'amplitude du plateau vibrant entre 0 et 3mm,

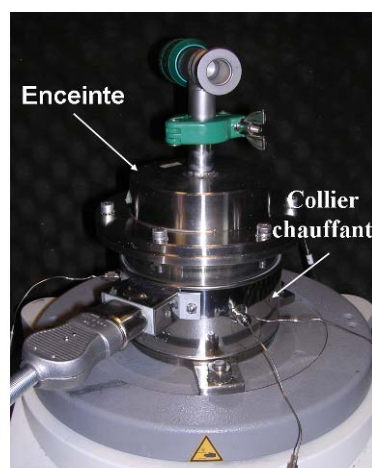
- faire varier la masse de la poudre. On se limitera à des masses comprises entre 2.5 et 5 g afin de conserver des chocs purement plastiques entre la bille et la poudre mais aussi afin que la poudre soit impactée de manière homogène par la bille.

Par exemple, avec 5g de poudre, une bille en carbure de tungstène et une amplitude de 1.5 mm, la fréquence d'impact de la bille est de 23 Hz et l'intensité de l'ordre de  $2200 \text{ m.s}^{-2}$ .

Le mouvement vertical de la bille limite les frottements bille/paroi/poudre et donc l'échauffement. On peut donc considérer que, en fonctionnement normal, la température moyenne dans l'enceinte de broyage est de l'ordre de  $30^{\circ}\text{C}$ . Par contre, un échauffement local potentiellement important ne peut être exclu.

L'étanchéité entre le corps et le couvercle de l'enceinte est assurée par un joint en plastique. L'enceinte est équipée d'une vanne résistant aux vibrations et permettant si nécessaire de faire le vide. On peut donc choisir l'atmosphère de broyage : argon, provenant de la boîte à gants dans laquelle les broyages sont préparés, de pureté 4.5 ; vide secondaire de  $10^{-6}$  à  $10^{-7}$  mbar ; air. La plupart des broyages ont été réalisés sous vide.

Un collier chauffant, c'est-à-dire une résistance électrique, entourant l'enceinte de broyage permet de la chauffer jusqu'à  $150^{\circ}\text{C}$  (voir Fig. 2.9). Pour contrôler la température, un thermocouple est placé au contact de la paroi extérieure du creuset. A cause des impacts de la bille, un thermocouple ne peut être placé au contact de la paroi intérieure. C'est pourquoi un étalonnage a été effectué à l'arrêt afin de déterminer la différence de température entre l'intérieur et l'extérieur du creuset ( $15^{\circ}\text{C}$  pour une température intérieure de  $150^{\circ}\text{C}$ ) ainsi que le temps de chauffe nécessaire pour une stabilisation de la température.



**Fig. 2.9 : Photo du collier chauffant entourant l'enceinte de broyage. Cette dernière est fixée sur le broyeur P0. Ce dispositif permet d'atteindre une température moyenne à l'intérieur de l'enceinte de  $150^{\circ}\text{C}$ .**



### 2.1.3. Recuit sous atmosphère contrôlée

L'objectif est à nouveau de limiter la contamination, en particulier l'oxydation des poudres, au cours du recuit (voir Fig. 2.10). De l'argon 6.0 est utilisé. Par ailleurs, l'échantillon est introduit dans le four préchauffé permettant ainsi une montée rapide en température. Ainsi, il faut 9 minutes pour que l'échantillon sous forme de pastille atteigne 800°C. Ensuite il est refroidi jusqu'à 400°C en 3 minutes, jusqu'à 100°C en 20 et jusqu'à la température ambiante en 50.

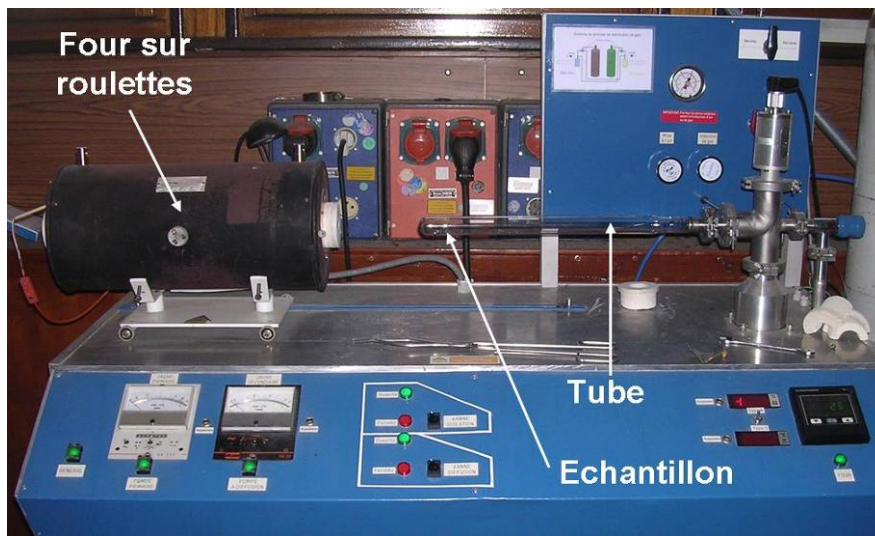


Fig. 2.10 : Photo du bâti utilisé pour les recuits. Le tube contenant l'échantillon permet de contrôler l'atmosphère. Le four peut être déplacé afin d'introduire ou de sortir rapidement l'échantillon du four.

## 2.2. Techniques de caractérisation

De nombreuses techniques de caractérisation ont été utilisées. Certaines l'ont été de manière classique et seront donc présentées très brièvement dans la première partie. Pour d'autres, la préparation des échantillons, les conditions d'analyses et le traitement des données ont dû être adaptés à nos échantillons. Ces techniques, c'est-à-dire la dissolution chimique préférentielle, la sonde atomique tomographique (SAT) et la diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA), seront détaillées dans les parties suivantes.

### 2.2.1. Techniques classiques

#### ➤ Microscopie électronique à balayage (MEB)

Elle est réalisée avec un MEB-FEG ZEISS 1525 à colonne Gemini disposant d'un mode d'imagerie SE (Secondary Electrons) et InLens (détecteur SE placé dans la lentille). La tension de travail optimale pour observer les poudres est de 5 kV. Les images électroniques sont réalisées à des grossissements allant de  $\times 500$  à  $\times 10^5$ . Les poudres sont dispersées dans

de l'éthanol par ultrasons avant l'observation pour éviter leur agglomération. Un détecteur EDS (Energy Dispersive Spectrometer) est également couplé au MEB. L'observation au MEB permet de caractériser la granulométrie et la morphologie des grains de poudre après broyage. Le couplage MEB-EDS permet une analyse chimique semi-quantitative.

### ➤ Microsonde électronique

Une microsonde électronique SX50 CAMECA est utilisée pour une analyse quantitative des éléments présents dans les échantillons. La tension d'accélération des électrons est fixée à 15 kV et le courant à 40 nA. La tension doit être suffisamment élevée pour exciter tous les éléments présents, toutefois plus la tension est importante plus le volume analysé est grand. Une tension de 15 kV est un bon compromis pour doser tous les éléments présents dans les poudres étudiées en gardant une résolution suffisante pour détecter des précipités de taille micrométrique. L'intensité du courant, choisie à une valeur de 40 nA, est relativement élevée afin de mesurer la concentration des éléments minoritaires avec une bonne précision.

Les images en électrons rétrodiffusés (BSE, back-scattered electrons), dont le contraste est basé sur la différence de numéros atomiques, montrent l'homogénéité ou l'hétérogénéité des échantillons tandis que les images X fournissent les répartitions élémentaires des phases en présence. La microanalyse X par spectromètre à dispersion de longueur d'onde (WDS) donne la composition locale de l'échantillon par rapport à des témoins calibrés. Les conditions de détection sont données pour chaque élément dans le Tableau 2.1. Les échantillons sont analysés sous forme de poudres enrobées dans une résine puis polies. La microsonde électronique permet une caractérisation chimique à l'échelle micrométrique.

Elément	Cristal	Témoin	Raie analysée	Temps de comptage du pic/bruit de fond (s)
Fe	LiF	Fe pur	K $\alpha$	10/5
Cr	LiF	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	K $\alpha$	10/5
W	LiF	W	L $\alpha$	10/5
Ti	PET	Ti	K $\alpha$	30/5
Y	TAP	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	L $\alpha$	30/5
O	PC1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K $\alpha$	10/5

**Tableau 2.1 : Conditions de détection des rayons X en microsonde électronique pour chaque élément étudié, c'est-à-dire le cristal utilisé comme monochromateur, le témoin permettant l'étalonnage, la raie de diffraction mesurée et le temps de comptage pour le pic de diffraction et le bruit de fond.**

### ➤ Diffraction des rayons X (DRX)

Un spectromètre PANalytical X'Pert pro est utilisé. L'anode du tube d'émission de rayons X est en cobalt et la longueur d'onde est donc de 0.178897 nm. Le pas de mesure est de 0.02° et le temps par pas est de 10 s. Les échantillons sont caractérisés soit sous forme de poudre brute soit sous forme de poudre compactée. Les spectres sont ajustés avec une fonction pseudo-Voigt. On estime la taille des cristallites  $L$  à partir de la formule de Scherrer :

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(2\theta)}$$

Avec :

- $K$  un facteur de forme des cristallites. On considère les cristallites sphériques et on prend  $K=0.89$ .
- $\lambda$  la longueur des rayons X,
- $\beta$  la largeur du pic à mi-hauteur en radian,
- $2\theta$  l'angle de diffraction.

La taille des cristallites est calculée à partir du pic de diffraction principal. Par exemple, pour la phase Fe- $\alpha$ , on utilise le pic diffracté par les plans (1 1 0) à l'angle  $2\theta$  52.38°.

La DRX est utilisée pour identifier les phases présentes quand leurs fractions volumiques sont suffisamment élevées, pour calculer le paramètre de maille et estimer la taille des cristallites avec la formule de Scherrer.

### ➤ Analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques (ATD-ATG)

Elles sont effectuées avec un appareil SETARAM TAG24. Les échantillons sont placés dans une nacelle en alumine, avec une masse de l'ordre de 300 mg. Ensuite, sous une atmosphère d'argon, ils sont soumis à deux cycles thermiques, le deuxième servant de référence : ils sont chauffés jusqu'à 1100°C à une vitesse de 10°C.min<sup>-1</sup> puis sont refroidis. L'objectif est d'analyser le comportement thermique du matériau et d'en déduire les phases présentes.

### ➤ Spectrométrie Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer de l'isotope 57 du fer est effectuée à la température ambiante, en transmission et en utilisant une source de cobalt 57 radioactif dans une matrice de rhodium. Toutes les mesures ont été effectuées dans le Groupe de Physique des Matériaux de l'université de Rouen. Les spectres Mössbauer sont ajustés selon la méthode des moindres carrés. En identifiant l'environnement local du fer, les différentes phases contenant du fer peuvent être quantitativement déterminées. Plus de détails sur cette technique peuvent être trouvés dans l'ouvrage de Maddock [112]. Cette technique quantitative est donc utilisée en complément de la DRX.

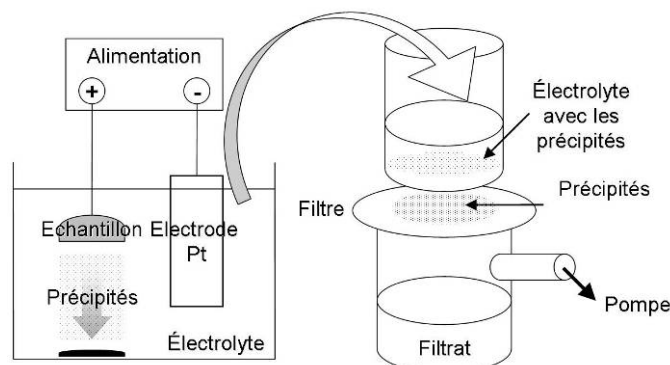


### 2.2.2. Dissolution chimique préférentielle

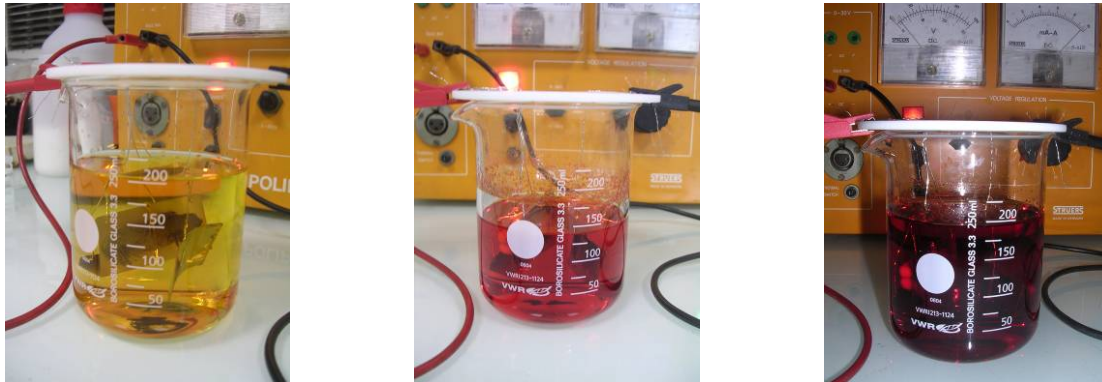
Cette technique permet d'isoler les oxydes de la matrice en dissolvant cette dernière par électrolyse puis en filtrant la solution obtenue (voir Fig. 2.11). L'électrolyte utilisé contient 1% de chlorure de tétraméthylammonium, 10% d'acétyl et du méthanol. Cet électrolyte ne dissout ni les oxydes d'yttrium ni les oxydes ternaires de titane et d'yttrium [70]. En revanche, il dissout les alliages Fe-Cr et nous avons montré qu'il dissolvait également  $YFe_3$ . En effet, les atomes de fer sont oxydés à l'anode puis réagissent avec l'acétyl pour former un composé plus stable, l'acétyl-acétonate de fer, qui est rouge. Par la coloration de l'électrolyte, on peut donc suivre la progression de la dissolution (voir Fig. 2.12). Le tétraméthyle de chlorure d'ammonium améliore la conductivité électrique de la solution et reste stable tout au long de la dissolution.

Les échantillons étant pulvérulents, le dispositif classique a été adapté en fixant des aimants d'un côté de l'anode. Ainsi, comme les poudres sont magnétiques, elles sont maintenues en contact avec l'anode de l'autre côté. Quand la matrice qui entoure les précipités est dissoute, ces derniers, qui ne sont pas magnétiques, ne sont plus maintenus sur l'électrode et "tombent", sous forme solide, dans l'électrolyte. Pour les récupérer, l'électrolyte est ensuite filtré à travers un filtre ayant des pores de 100 nm. A cause de l'agglomération des précipités sur le filtre, on peut estimer la taille minimale des oxydes récupérés à 15 nm [70]. Ensuite, les précipités sont analysés avec le filtre par DRX. Comme il est difficile d'obtenir une surface bien plane avec le filtre, l'identification des phases n'est pas très précise. Elle est complétée par la microsonde électronique pour laquelle les précipités sont déposés sur une pastille de carbone. L'échantillon ne peut pas être poli et par conséquent on n'effectue pas de mesures quantitatives.

Il faut souligner que les amas, de quelques nanomètres de rayon, ne peuvent être analysés par cette technique. En effet, étant magnétiques, ils pourraient rester collés à l'électrode. Si ce n'est pas le cas, ils ne seront pas retenus par le filtre et se trouveront alors dans le filtrat.



**Fig. 2.11 : Schéma de principe de la dissolution chimique préférentielle. La première étape est l'électrolyse qui met la matrice en solution tandis que les précipités restent sous forme solide. Les électrodes sont en platine.**



**Fig. 2.12 : Evolution de la couleur de l'électrolyte pendant une dissolution chimique préférentielle. De gauche à droite, le temps d'électrolyse augmente. La quantité du composé rouge d'acétylène de fer formé par oxydation du fer augmente et donc la coloration rouge s'intensifie.**

L'objectif de la dissolution chimique préférentielle est de détecter d'éventuels oxydes dont la taille est d'une dizaine à une centaine de nanomètres. En effet, ces oxydes sont trop gros et trop peu nombreux pour être détectés par les techniques de caractérisation nanométriques telles que la DNPA et la SAT. De plus ils sont trop petits pour être observés par microsonde électronique et trop peu concentrés pour être détectables par DRX. Dans le but d'une caractérisation multi-échelle, la dissolution chimique préférentielle fait donc le lien entre l'échelle nanométrique et l'échelle micrométrique.

### 2.2.3. Sonde atomique tomographique

On présentera d'abord brièvement le principe et les incertitudes de cette technique puis la méthode de préparation des échantillons et les conditions d'analyse spécifiques à notre étude. Les méthodes de détection et d'analyse des amas sont présentées dans l'annexe 3. L'ensemble des analyses par sonde atomique tomographique a été réalisé dans le Groupe de Physique des Matériaux de l'Université de Rouen.

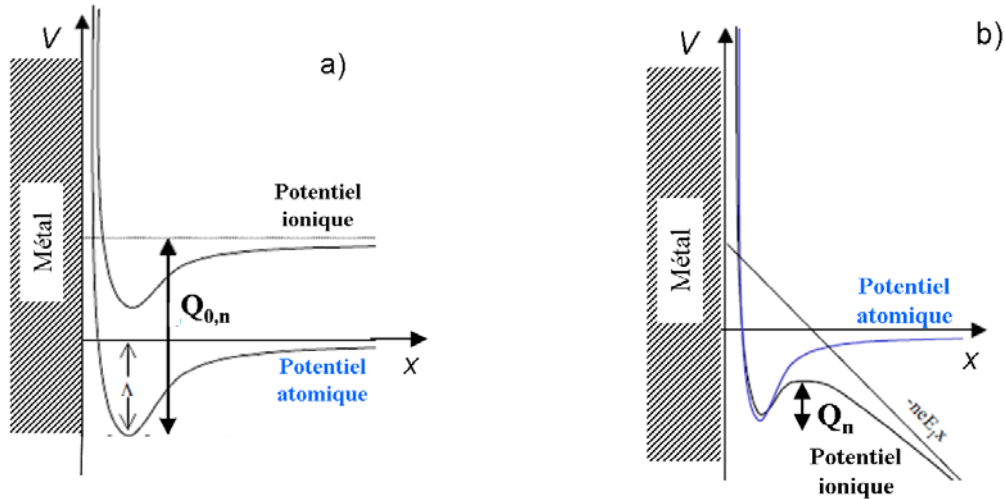
#### 2.2.3.1. Principe de la sonde atomique tomographique

Le principe de fonctionnement de la sonde atomique tomographique a été présenté en détail dans des ouvrages de références et dans des revues [113, 114]. On présentera donc ici uniquement les principes de base.

#### ➤ Evaporation par effet de champ

Considérons un atome à la surface d'un métal. Pour l'"arracher" de la surface, l'ioniser  $n$  fois et le placer à l'infini, il faut qu'il franchisse la barrière d'énergie  $Q_{0,n}$  qui dépend de  $n$  et du matériau considéré (voir Fig. 2.13). En présence d'un champ électrique, les potentiels ionique et atomique sont modifiés et la barrière d'énergie à franchir  $Q_n$  diminue fortement. Elle peut

être calculée selon différents modèles (Müller-Schottky ou Gömer) [115]. Si la barrière est suffisamment faible, un atome peut donc être en mesure de la franchir par activation thermique ou effet tunnel : c'est l'évaporation par effet de champ.



**Fig. 2.13 : Energies potentielles  $V$  pour un ion chargé  $n$  fois et pour un atome en fonction de la distance  $x$  par rapport à l'interface du métal a) en l'absence de champ électrique et b) en présence d'un champ électrique  $E$ . La barrière d'énergie  $Q$  à franchir pour faire partir un atome de surface sous forme d'un ion diminue très fortement en présence du champ électrique.**

Pour un processus activé thermiquement, l'évaporation se produit avec un taux  $K_n$  :

$$K_n = \nu \cdot \exp\left(-\frac{Q_n}{k \cdot T}\right)$$

Avec :

- $\nu$  la fréquence de vibration de l'atome,
- $T$  la température de l'échantillon,
- $k$  la constante de Boltzmann.

On définit également le champ d'évaporation à énergie d'activation nulle  $E_{\text{évaporation},n}$  c'est-à-dire correspondant à  $Q_n=0$ . Cette grandeur caractéristique peut être calculée et mesurée expérimentalement. Par exemple, pour le fer,  $E_{\text{évaporation},2}(\text{calculée}) = 33 \text{ V.nm}^{-1}$  et  $E_{\text{évaporation},2}(\text{mesurée}) = 35 \text{ V.nm}^{-1}$  [113].

Pour évaporer des atomes par effet de champ, il faut donc créer à la surface du matériau un champ électrique intense, de l'ordre de 10 à 40  $\text{V.nm}^{-1}$ . De tels champs électriques peuvent être obtenus par effet de pointe. En effet, lorsqu'un potentiel électrique est appliqué à un échantillon taillé sous forme de pointe, le champ électrique  $E$  créé à sa surface est défini par :

$$E = \frac{V}{\beta \cdot R} \tag{Eq. 2.1}$$

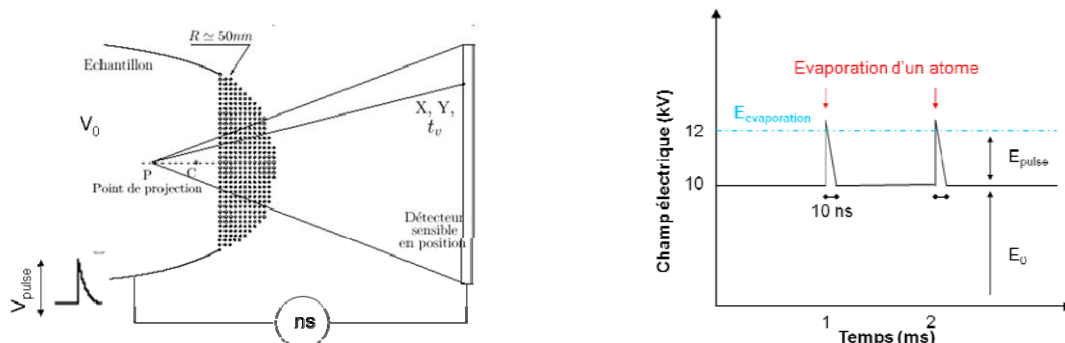
Avec :

- $V$  le potentiel électrique,
- $\beta$  un facteur de forme variant entre 2 et 8 pour des échantillons utilisés en SAT,
- $R$  le rayon de courbure de l'extrémité de l'échantillon.

En appliquant un potentiel électrique de quelques dizaines de kilovolts à un échantillon sous forme de pointe dont le rayon de courbure est inférieur à 50 nm, le champ électrique créé à l'apex de celle-ci est suffisant pour évaporer les atomes par effet de champ. Le principe de la sonde atomique tomographique repose sur cet effet.

### ➤ Principe d'une analyse de SAT

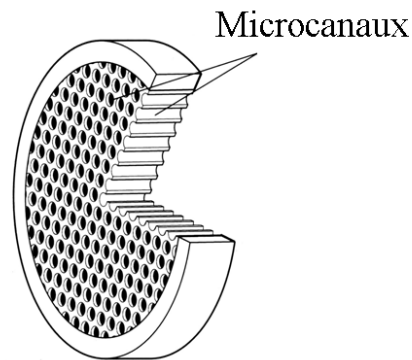
Lors d'une analyse de sonde, l'échantillon est soumis à un potentiel électrique continu de façon à créer un champ électrique inférieur au champ d'évaporation et un potentiel électrique périodique sous forme d'impulsions permettant d'atteindre la valeur du champ d'évaporation. Pendant les impulsions, les atomes positionnés dans les zones de champ maximum, c'est-à-dire à l'extrémité de la pointe, s'évaporent par effet de champ. Ensuite, soumis au champ électrique régnant dans la chambre d'analyse, ils sont projetés vers un détecteur sensible en espace et en temps (voir Fig. 2.14). Enfin, lorsqu'ils impactent le détecteur, on enregistre la position de l'impact et le temps de vol, c'est-à-dire le temps entre l'impulsion électrique et l'impact.



**Fig. 2.14 : Schéma de principe de l'analyse en SAT. L'échantillon sous forme de pointe est soumis à un potentiel électrique  $V_0$  auquel se superposent des impulsions de hauteur  $V_{\text{pulse}}$ . Le champ électrique engendré par le potentiel total est suffisant pour que les atomes de l'échantillon soient évaporés par effet de champ. Les ions volent alors vers un détecteur sensible à la position des impacts. Le temps de vol entre l'impulsion et l'impact sur le détecteur est mesuré. À droite, la variation du champ électrique est comparée au champ nécessaire pour une évaporation. Un atome ne peut s'évaporer que pendant les impulsions électriques.**

Le détecteur est constitué de deux éléments. Tout d'abord, des galettes microcanaux (GMC) amplifient le signal en convertissant un ion en un faisceau d'électrons. La géométrie des GMC limite le rendement de détection (voir Fig. 2.15). En effet, les ions qui impactent le détecteur entre les microcanaux ne sont pas comptabilisés. Or la surface utile, c'est-à-dire ouverte, est de 60 %. Environ la moitié des ions n'est donc pas détectée. Cependant, la mesure reste valable car les pertes ne dépendent pas de la nature de l'ion. Derrière les GMC, est positionné

un système d'enregistrement du signal électrique. Les technologies utilisées ont beaucoup évolué au cours de ces dernières années, permettant d'améliorer la résolution spatiale latérale et la fréquence d'acquisition [116].



**Fig. 2.15 : Schéma des galettes de microcanaux. La surface utile du détecteur est en noir : seuls les ions qui rentrent dans les microcanaux sont comptabilisés. Le rendement est donc de 50 à 60 %.**

Les analyses sont effectuées à quelques dizaines de kelvins pour limiter l'agitation thermique des atomes de surface et sous ultra-vide pour limiter la détection d'espèces provenant du vide résiduel.

#### ➤ **L'évaporation assistée par laser**

Dans les sondes atomiques classiques, l'évaporation des atomes est déclenchée par des impulsions électriques. Cela limite donc les analyses aux matériaux conducteurs. De plus, ces impulsions électriques cycliques entraînent sur certains matériaux, dits fragiles sous champ, des ruptures prématurées qui empêchent d'obtenir des volumes analysés exploitables. C'est pourquoi une nouvelle génération de sonde, où les impulsions électriques sont remplacées par des impulsions laser de très courte durée (femtosecondes), a été développée [117]. Les sondes atomiques tomographiques assistées par laser permettent d'analyser des matériaux semi-conducteurs et isolants [118, 119].

D'après la définition du taux d'évaporation d'un ion, pour permettre l'évaporation d'un atome, il existe deux possibilités : (i) augmenter le champ électrique afin de diminuer la barrière d'énergie à franchir, comme dans le cas des impulsions électriques et (ii) augmenter la température. Les impulsions laser peuvent elles agir selon deux mécanismes.

Premièrement, l'impulsion laser peut augmenter localement le champ électrique par rectification optique, l'interaction laser matière engendrant une vibration non symétrique des électrons en surface [120, 121]. Deuxièmement, l'échantillon peut absorber de l'énergie de la lumière laser et ainsi augmenter sa température [122]. La part de ces deux phénomènes dans les analyses de SAT n'est pas encore clairement établie [114].

### ➤ Détermination de la nature chimique

De la mesure du temps de vol, on déduit le rapport masse sur charge de l'ion évaporé puis sa nature chimique. En effet, par conservation de l'énergie, on a :

$$\frac{1}{2} \cdot m \cdot \left( \frac{L}{\Delta t} \right)^2 = n \cdot e \cdot V_t \quad \text{et donc} \quad \frac{m}{n} = 2 \cdot n \cdot e \cdot V_t \cdot \left( \frac{\Delta t}{L} \right)^2 \quad \text{Eq. 2.2}$$

Avec :

- m et n respectivement la masse et le nombre d'ionisation de l'ion évaporé,
- $\Delta t$  le temps de vol,
- L la distance échantillon-détecteur,
- e la charge élémentaire d'un électron,
- $V_t$  le potentiel électrique total, c'est-à-dire la somme entre le potentiel continu et l'impulsion électrique.

A l'issue d'une analyse, on obtient un spectre de masse qui représente le nombre d'atomes évaporés en fonction du rapport masse sur charge. En répertoriant les différents rapports m/n possibles pour les espèces présentes, une espèce chimique est attribuée à chaque pic. Au moment de l'évaporation, des ions moléculaires, tels que des oxydes, peuvent se former. Les rapports m/n ne correspondent donc pas uniquement à des ions monoatomiques.

Les pics ont une certaine largeur. En effet, les atomes peuvent s'évaporer tant que l'impulsion électrique crée un champ supérieur au champ d'évaporation et cela ne correspond pas uniquement au maximum de l'impulsion. Il y a donc une imprécision sur la mesure du temps de vol qui entraîne une dégradation de la résolution en masse. En effet, si les pics sont trop larges, ils peuvent se recouvrir les uns les autres.

### ➤ Reconstruction en 3D

Des coordonnées de l'impact de l'ion sur le détecteur, la position des ions dans l'échantillon est déduite et il est ainsi possible de reconstruire le volume analysé en trois dimensions. On considère que les ions se dirigent vers le détecteur selon une projection de centre constant P défini par rapport au centre O de la pointe par un paramètre m, appelé facteur de compression d'image (voir Fig. 2.16). Soit un atome ayant les coordonnées  $M'(x',y',z')$  dans l'échantillon et  $M(x,y)$  sur le détecteur. Selon la projection quasi-stéréographique, le point M se trouve à l'intersection de la droite  $PM'$  et du plan du détecteur. On a alors :

$$[x', y'] = \frac{(m+1) \cdot R}{L} \cdot [x, y] = \frac{(m+1)}{L} \cdot \frac{V}{E \cdot \beta} \cdot [x, y]$$

Avec : L la distance pointe-détecteur qui est considérée constante au cours de l'analyse.

Le grandissement G de la projection vaut donc :

$$G = \frac{L}{(m+1)} \cdot \frac{E \cdot \beta}{V} \quad \text{Eq. 2.3}$$

Il est de l'ordre de  $10^7$ .

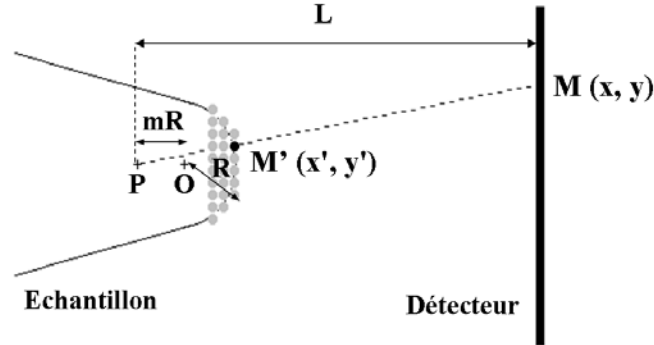


Fig. 2.16 : Principe de reconstruction en 3D d'une analyse de SAT. Le point M' est projeté sur le détecteur au point M selon une projection de centre constant P. Le paramètre m caractérise la projection.

Pour déterminer la coordonnée  $z$ , on considère que chaque atome contribue à la profondeur de la reconstruction 3D par un incrément  $dz$ , qui dépend du volume atomique moyen de l'atome, de la surface analysée de l'échantillon  $S_A$  et du rendement de détection  $Q$ . La surface  $S_A$  est limitée par la taille du détecteur (voir Fig. 2.17). En effet seul le cœur de la pointe est analysé. On déduit donc  $S_A$  du coefficient de grandissement  $G$ . On a alors :

$$dz_i = G^2 \cdot \frac{V_{at}}{Q \cdot S_D} \quad \text{et} \quad z = \sum_{i=1}^N dz_i$$

Avec :

- $V_{at}$  le volume atomique moyen de l'espèce,
- $S_D$  l'aire du détecteur,
- $N$  le numéro de détection de l'atome.

Pour reconstruire la profondeur de manière plus précise, la courbure de la pointe en surface et l'angle entre l'axe de la pointe et celui du détecteur sont pris en compte [123].

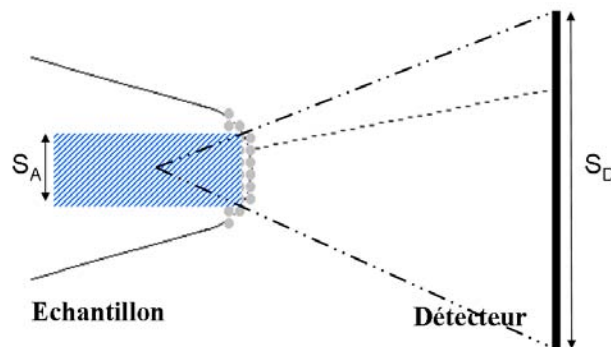


Fig. 2.17 : Représentation de la zone analysée d'un échantillon lors d'une analyse SAT (hachurée en bleu). La largeur de cette zone dépend de la taille du détecteur.

Le processus de reconstruction nécessite donc de connaître plusieurs paramètres :

- $L$ ,  $Q$  et  $S_D$ , soit la distance pointe-détecteur, le rendement de détection et la surface du détecteur : ces paramètres dépendent de la configuration de la sonde utilisée et sont mesurables. Ils sont constants pour un appareil donné.
- $\beta$ , le facteur de forme de la pointe, et  $E$ , le champ d'évaporation du matériau. Le produit  $\beta E$  est ajusté de telle sorte que les distances interplanaires de la reconstruction 3D correspondent aux distances théoriques. Pour un matériau donné et une forme de pointe, en particulier l'angle de cône, équivalente, le produit  $\beta E$  est constant.
- $m+1$ , le facteur de compression d'image, qui est compris entre 1 et 2, et qui peut être déterminé précisément par microscopie ionique [124].  $m$  dépend de la forme de la pointe et de l'environnement électrostatique, qui est constant sur un appareil donné.
- $V_{at}$ , le volume atomique moyen. Un volume différent peut être attribué à chaque espèce chimique.

#### 2.2.3.2. Incertitudes

##### ➤ Analyse chimique :

La quantitativité des mesures de composition dépend principalement de la résolution en masse du spectre. Si elle n'est pas assez élevée, deux pics proches sur le spectre pourront être convolués, ce qui introduit des biais dans les mesures de composition. La quantitativité de mesures de composition dépend également des espèces mises en jeu. En effet, deux espèces peuvent s'évaporer sous forme d'ions ayant des rapports  $m/n$  très proches ( $Fe_{56}^{2+} \rightarrow m/n = 28$  et  $Y^{3+} \rightarrow m/n = 29.7$ ) voire identiques ( $O_2^+ \rightarrow m/n = 32$  et  $TiO^{2+} \rightarrow m/n = 32$ ). Dans certains cas, on peut séparer ces pics par le calcul en prenant en compte l'abondance isotopique d'un élément. Par exemple, si le pic correspondant à  $Fe_{54}^{2+}$  est clairement identifiable, en fonction de l'abondance de cet élément, on déduira la concentration de  $Fe_{56}^{2+}$  puis d' $Y^{3+}$ .

La limite de détection d'une espèce dépend de la résolution en masse, du rapport signal sur bruit et du nombre d'atomes évaporés.

Enfin, pour toutes les analyses, l'incertitude donnée sur les compositions est l'écart type calculée  $2\sigma$  et est calculée par :

$$2\sigma = 2\sqrt{\frac{C(1-C)}{N}} \quad \text{Eq. 2.4}$$

##### ➤ Résolution spatiale

On distingue la résolution en profondeur, soit parallèle à la direction d'analyse de la pointe, et la résolution latérale, soit dans le plan perpendiculaire à la direction d'analyse.



Les plans atomiques perpendiculaires à la direction d'analyse de la pointe peuvent être visualisés par SAT [125]. Pour cela, il faut que la pointe soit orientée cristallographiquement par rapport au détecteur. La résolution spatiale en profondeur est donc inférieure aux distances réticulaires et est, dans le meilleur des cas, inférieur à 0.07 nm [115].

Latéralement, c'est-à-dire dans le plan perpendiculaire au plan d'analyse, la résolution est moins bonne, de l'ordre de 0.1 à 0.3 nm et ne permet pas d'observer les plans atomiques. En effet, l'oscillation des atomes autour de leur position d'équilibre due à l'agitation thermique induit une incertitude sur la position exacte de l'atome. De plus, la trajectoire de l'ion dans les tous premiers stades de l'évaporation n'est pas parfaitement connue.

La résolution spatiale peut également être dégradée quand le matériau contient deux phases ayant des champs d'évaporation différents. En effet, lors de l'évaporation de la phase de plus haut champ, une protubérance est créée à la surface de la pointe, ce qui augmente le grandissement  $G$  pour cette phase. Il y a alors un artefact de reconstruction à l'interface entre ces deux phases : des atomes de la phase à haut champ "tombent" dans la phase à bas champ. Cet artefact a été observé expérimentalement [126]. D'après une modélisation basée sur des considérations électrostatiques [127], si le rapport entre les deux champs est supérieur à 1.1 ou inférieur à 0.9, l'artefact peut s'étendre sur 1 nm. Dans le cas de précipités nanométriques ayant un champ d'évaporation différent de celui de la matrice, il faut que leur rayon soit supérieur à 1 nm pour conserver une zone à cœur non altérée par l'artefact et donc exploitable pour mesurer la composition.

### 2.2.3.3. Préparation des échantillons

On a vu que pour une analyse par SAT, les échantillons doivent être préparés sous forme d'une pointe avec un rayon de courbure inférieur à 50 nm. Pour analyser des poudres broyées, il faut donc transformer un grain de poudre micrométrique en une pointe nanométrique. Pour cela, on procède en trois étapes (voir Fig. 2.18). Tout d'abord, une prépointe en acier inoxydable est préparée par électrolyse pour affiner son extrémité jusqu'à quelques micromètres puis par MEB couplé à un FIB (Focus Ion Beam) pour obtenir une extrémité plate de plusieurs micromètres de diamètre. Ensuite, à l'aide d'un micromanipulateur placé sous un microscope optique, un grain de poudre est collé à l'extrémité de la prépointe avec une laque d'argent. Enfin, le grain de poudre est usiné par FIB sous forme conique par usinage annulaire. Des ions Ga d'énergie 30 keV sont utilisés jusqu'à ce que le rayon de courbure atteigne environ 100 nm. Ensuite, pour éviter les dommages d'irradiation et l'implantation de gallium dans la pointe, on diminue l'énergie des ions jusqu'à 2 keV. D'après le logiciel SRIM (Stopping and Ranging of Ions in Matter) 2003 [128], la profondeur d'implantation d'ions Ga dans du fer est en moyenne de 2 nm et inférieure à 4 nm. La zone analysée en SAT n'est donc

pas modifiée par le FIB. En effet, pour une sonde conventionnelle, la surface détectée ( $S_A$ ) est de l'ordre de  $10 \times 10 \text{ nm}^2$ . Le rayon de courbure étant de l'ordre de 50 nm, cette zone est éloignée de plus de 4 nm de la surface (voir Fig. 2.17).

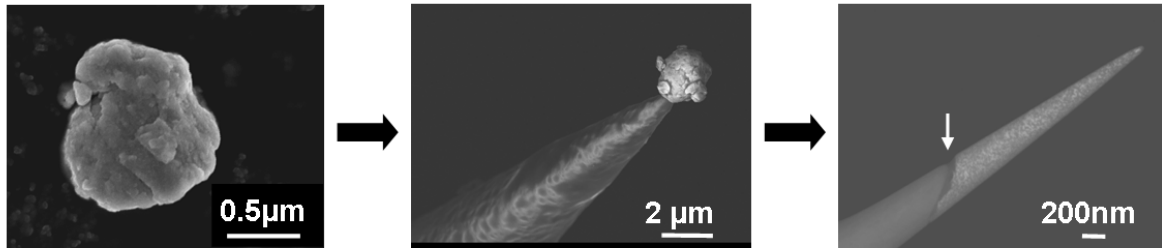


Fig. 2.18 : Images MEB représentant les différentes étapes de préparation d'un échantillon pour la SAT dans le cas d'un matériau sous forme de poudre. De gauche à droite : un grain de poudre micrométrique après broyage, ce grain de poudre collé sur une prépointe et le grain de poudre après usinage sous forme de pointe par FIB (la flèche indique la limite entre la prépointe et le grain de poudre).

#### 2.2.3.4. Conditions d'analyse

##### ➤ Optimisation des conditions d'analyse

Différentes conditions d'analyse ont été testées sur l'alliage Fe-38%atY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. On a tout d'abord comparé les modes électrique et laser. Aucune analyse n'a pu être réalisée en mode électrique car les pointes subissaient systématiquement une rupture prématurée. L'origine pourrait être la concentration importante d'oxyde d'yttrium, rendant le matériau mauvais conducteur ou un état fragile du matériau dû au broyage.

Ensuite, deux longueurs d'onde de laser ont été testées : 1030 nm (infrarouge) et 515 nm (vert). La résolution en masse est nettement meilleure pour le laser vert (voir Fig. 2.19). Le mode laser vert a donc été retenu.

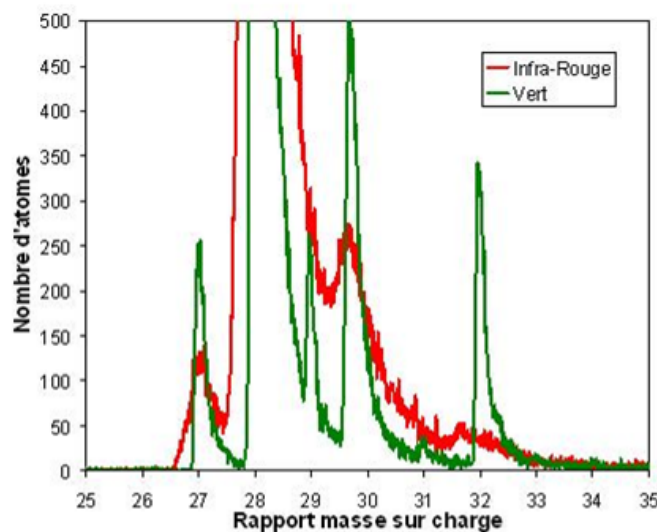


Fig. 2.19 : Spectres de masse de deux analyses de SAT assistées par laser, l'une avec une longueur d'onde correspondant à l'infrarouge et l'autre correspondant au vert. Le laser vert fournit une meilleure résolution en masse : les pics sont moins larges permettant la détection d'un pic supplémentaire.

La plupart des analyses ont été effectuées sur une sonde assistée par laser (LATAP : laser assisted tomographic atom probe) équipée d'un laser dont la fréquence de répétition est de 2 kHz et les durées d'une impulsion sont de l'ordre de 400 fs. On obtient des volumes d'analyse d'environ  $20 \times 20 \times 100 \text{ nm}^3$  et une bonne résolution en masse grâce à une longueur de vol importante ( $L \sim 40 \text{ cm}$ ). Quelques analyses ont également été effectuées sur une sonde grand angle assistée par laser (LAWATAP : laser assisted wide angle tomographic atom probe). Le laser dispose d'une fréquence de répétition plus élevée, soit de 100 kHz. L'intérêt de cette sonde est d'analyser des volumes environ 25 fois plus grands. En revanche, la résolution en masse est dégradée à cause d'une longueur de vol plus faible ( $L \sim 12 \text{ cm}$ ). La sonde LAWATAP a donc été utilisée pour visualiser les différentes phases mais pas pour déterminer leur composition.

Deux températures, 40K et 80K, ont été testées mais aucune influence sur la résolution en masse n'a été observée. On préfère donc la température la plus élevée, qui limite la fragilisation de la pointe et donc les ruptures prématurées.

Enfin la fraction d'impulsion du laser a été optimisée. De même que pour les sondes classiques, si la fraction d'impulsion est trop faible, les atomes peuvent être évaporés au potentiel continu. Au contraire, si elle est trop importante, l'augmentation de la température de la pointe dégrade la résolution en masse (voir Fig. 2.14). La fraction d'impulsion laser a donc été fixée à 20 %. Pour cela, le laser a été réglé de telle sorte que l'évaporation ait lieu pour un potentiel continu identique à celui que l'on utiliserait pour des impulsions électriques.

### ➤ Paramètres de reconstruction 3D

Le Tableau 2.2 récapitule les paramètres utilisés pour la reconstruction 3D. Les données utilisées pour calculer les volumes atomiques moyens sont présentées dans l'annexe 2.

Les méthodes de détermination du facteur de forme  $\beta$  et du facteur de compression  $m+1$  n'ont pas été appliquées aux matériaux étudiés entre autre car les échantillons n'ont pu être analysés par microscopie ionique. On a donc utilisé les valeurs fréquemment mesurées pour les aciers. La reconstruction 3D n'est donc pas optimisée mais les paramètres sont néanmoins raisonnables, en particulier pour l'acier ODS qui est constitué majoritairement d'une phase ferrite.

Ensuite, pour les volumes atomiques moyens de  $\text{Fe-38\%atY}_2\text{O}_3$ , on a attribué aux ions Fe le volume atomique moyen du fer cubique centré et aux ions Y et O le volume atomique moyen d' $\text{Y}_2\text{O}_3$  cubique car ce sont les deux phases détectées par DRX dans ce matériau après recuit. Pour les aciers ODS, étant donné le peu de connaissance de la structure cristallographique du matériau et en particulier des nano-oxydes, on a fait le choix d'attribuer à toutes les espèces chimiques le volume atomique moyen du fer cubique centré. L'ajout de Cr ayant un effet de taille très faible, l'approximation est valable pour Cr. Pour W, Ti, Y et O, étant donné leur

faible concentration, l'impact de cette approximation sur la reconstruction globale devrait être limité. En revanche, cette approximation a probablement un effet sur la reconstruction des amas, riches en Cr, Ti, Y et O. La structure des amas n'a donc pas été étudiée par SAT. Par ailleurs, lors des calculs de fraction volumique à partir des résultats de SAT et de DNPA, l'influence du choix du volume atomique moyen a été étudiée (voir chapitre 4 et annexe 2). Enfin, dans les deux cas, pour les ions moléculaires, le volume atomique qui leur a été attribué est la somme des volumes atomiques des espèces qui les constituent.

	Distance pointe-détecteur L	Surface du détecteur $S_D$	Rendement de détection Q	Facteur de compression d'image $m+1$
LATAP	40 cm	47.8 cm <sup>3</sup>	56 %	1.6
LAWATAP	12 cm	52.81 cm <sup>3</sup>	53 %	
Facteur de forme et champ d'évaporation $E\beta$		Volume atomique moyen $V_{at}$		
150 à 190 V.nm <sup>-1</sup>		<i>Fe-38%atY<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> : $V_{at}(Fe) = 11.77 \text{ \AA}^3$ , $V(Y \text{ ou } O) = 14.9 \text{ \AA}^3$ et $V_{at}(AB) = V_{at}(A) + V_{at}(B)$ <i>Acier ODS</i> : $V_{at} = 11.77 \text{ \AA}^3$ , $V_{at}(AB) = V_{at}(A) + V_{at}(B)$		

**Tableau 2.2 : Paramètres de reconstruction utilisés pour les analyses de SAT assistée par laser classique (LATAP) et grand angle (LAWATAP).**

### ➤ Bilan des analyses réalisées

Pour chaque matériau, plusieurs analyses ont été effectuées afin d'être représentatif du matériau. L'objectif a été de caractériser différents grains de poudre et d'obtenir un volume total analysé au moins de l'ordre de  $10^4 \text{ nm}^3$ . Le Tableau 2.3 fait le bilan des analyses réalisées pour chaque matériau. Ce tableau n'indique que les analyses réussies. Avec les conditions d'analyse mises au point, le taux de succès n'est que de 30 % environ. Un échec d'une analyse peut être dû à une rupture prématurée de la pointe, une évaporation simultanée de la prépointe ...

Matériau	Nombre d'analyse SAT	Nombre de grains de poudre analysés	Volume cumulé analysé / Nombre d'atomes évaporés
Modèle broyé	3 + 1 (LAWATAP)	4	$130\,000\text{ nm}^3 / 6.2 \times 10^6$
Modèle recuit	3	2	$31500\text{ nm}^3 / 1.5 \times 10^6$
ODS broyé 72h	1 (LAWATAP)	1	$174000\text{ nm}^3 / 8.6 \times 10^6$
ODS broyé 144h	1	1	$21500\text{ nm}^3 / 1 \times 10^6$
ODS recuit 800°C 5'	2	1	$44000\text{ nm}^3 / 2.1 \times 10^6$

**Tableau 2.3 : Récapitulatif pour chaque matériau des analyses SAT effectuées. Faire plusieurs analyses, de préférence sur des grains de poudre différents et obtenir des volumes cumulés de l'ordre de  $10^4\text{ nm}^3$  garantit la représentativité des résultats.**

La sonde atomique tomographique est donc une technique qui permet l'étude des matériaux à l'échelle nanométrique. Elle a été utilisée principalement pour visualiser les différentes phases et pour mesurer leur composition. Etant donné la difficulté de préparation des échantillons et de réalisation d'une analyse, un nombre restreint d'échantillons a été analysé. Pour avoir une approche plus statistique et plus systématique, on a également utilisé la diffusion des neutrons aux petits angles.

#### **2.2.4. La diffusion des neutrons aux petits angles.**

On présentera d'abord brièvement les interactions neutron-matière et le principe général de la diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA). Pour des informations plus détaillées, on pourra se référer aux ouvrages de références sur la diffusion neutronique de manière générale [129] et sur la DNPA en particulier [130, 131]. Ensuite, seront expliqués les conditions expérimentales, le traitement et l'analyse des données spécifiques à notre étude.

##### 2.2.4.1. Interaction neutron-matière

Le neutron est une particule neutre portant un moment magnétique. Un neutron interagit avec:

- le noyau d'un atome et éventuellement le spin nucléaire. Comme la dimension du noyau est négligeable par rapport à la longueur d'onde du faisceau de neutrons, cette interaction nucléaire est quasi-ponctuelle,
- le spin des électrons des couches non remplies dans le cas d'atome possédant un moment magnétique.

L'interaction entre un neutron et un atome peut engendrer l'absorption du neutron, sa diffusion élastique, c'est-à-dire avec conservation de l'énergie du neutron, ou inélastique ou encore sa transmission.

➤ **Interaction entre un faisceau de neutrons et un atome**

Soit un faisceau incident monochromatique de neutrons défini par le vecteur d'onde  $\mathbf{k}_0$ , la pulsation  $\omega$  et la fonction d'onde  $\psi_i$ .

$$\psi_i(\vec{z}, t) = \exp(\omega \cdot t - \vec{k}_0 \cdot \vec{z})$$

On considère la diffusion élastique que peut induire l'interaction d'origine nucléaire de ce faisceau avec un atome. Comme c'est une interaction ponctuelle, une onde sphérique est créée. Cette onde sphérique peut être représentée par une infinité d'ondes monochromatiques, caractérisées par des vecteurs d'onde  $\mathbf{k}(\theta)$ , de module  $k_0$  et dont la direction est définie par l'angle de diffusion  $2\theta$  (voir Fig. 2.20). La direction peut également être définie par le vecteur de diffusion  $\mathbf{q}$  qui vaut :

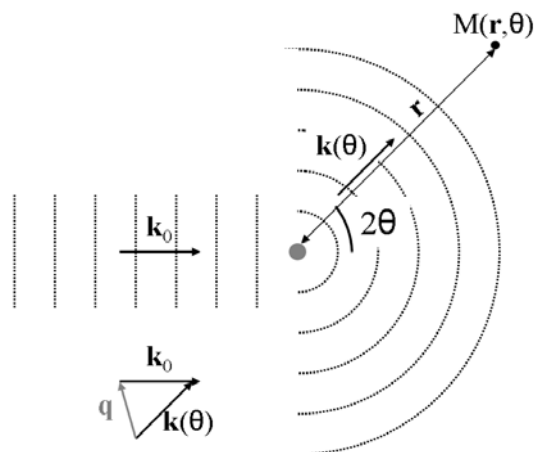
$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0 \quad \text{et} \quad q = \frac{4 \cdot \pi}{\lambda} \cdot \sin(\theta) \quad \text{Eq. 2.5}$$

Avec :  $\lambda$  la longueur d'onde

Au point M défini par les coordonnées sphériques  $(\mathbf{r}, \theta)$ , la fonction d'onde diffusée vaut :

$$\psi_d(\vec{r}, t) = -\frac{b}{r} \cdot \exp(\omega \cdot t - \vec{k} \cdot \vec{r})$$

Avec :  $b$  la longueur de diffusion caractéristique de l'atome.



**Fig. 2.20 : Schéma de la diffusion par un atome d'une onde incidente plane de vecteur d'onde  $\mathbf{k}_0$  sous forme d'une onde sphérique qui peut être décrite par une infinité d'ondes monochromatiques de vecteur d'onde  $\mathbf{k}(\theta)$ . Sont représentés le vecteur de diffusion  $\mathbf{q}$  et l'angle de diffusion  $2\theta$ .**

Pour caractériser cette interaction, on définit la section efficace de diffusion totale, c'est-à-dire dans toutes les directions. Elle est égale au rapport de l'intensité de neutrons diffusés par le flux incident, soit la probabilité qu'un neutron incident soit diffusé. La section efficace totale  $\sigma$  vaut donc :

$$\sigma = \frac{4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot |\psi_d(\vec{r}, t)|^2}{|\psi_i(\vec{z}, t)|} = 4 \cdot \pi \cdot b^2 \quad \text{Eq. 2.6}$$

Pour une interaction d'origine magnétique, on définit de la même manière une longueur de diffusion et une section efficace totale à la différence près que la diffusion n'est pas isotrope et que la longueur de diffusion est donc dépendante de  $\mathbf{q}$ .

On peut illustrer la signification de la section efficace selon une autre approche. Considérons un échantillon de surface  $S_{ech}$  sur laquelle sont réparties  $N$  particules de surface  $S$ . En mécanique classique, la probabilité  $P$  d'une collision entre le faisceau incident et une particule vaut :

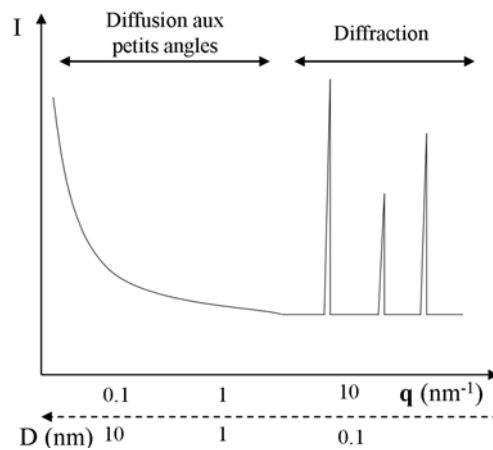
$$P = \frac{N \cdot S}{S_{ech}}$$

En fait, pour la plupart des interactions, la probabilité dépend peu de la dimension réelle de l'objet. Mais on peut généraliser cette définition à tout type d'interaction en introduisant la section efficace  $\sigma$  à la place de la surface.

La section efficace est donc proportionnelle à la probabilité d'une interaction et est homogène à une surface. Ses unités usuelles sont le  $\text{cm}^2$  et le barn ( $= 10^{-24} \text{cm}^2$ ).

### ➤ Interaction entre un faisceau de neutrons et un ensemble d'atomes

Quand un faisceau de neutrons interagit avec un ensemble d'atomes, le faisceau diffusé est la résultante des ondes sphériques diffusées par chaque atome. Les interférences entre ces ondes diffusées peuvent être constructives dans certaines directions si la longueur d'onde du faisceau de neutrons est équivalente à la taille caractéristique des objets à l'origine de la diffusion, qui sont appelés diffuseurs élémentaires [132]. En faisant varier la longueur d'onde (ou le vecteur de diffusion), on observe différents phénomènes de diffusion, représentatifs d'aspects de la matière à différentes échelles (voir Fig. 2.21).



**Fig. 2.21 : Intensité  $I$  diffusée par un matériau soumis à un faisceau de neutrons en fonction du vecteur de diffusion  $q$ . Est également indiquée la taille caractéristique  $D$  des objets diffusants. A grand  $q$  se produit un phénomène de diffraction représentatif de la structure cristallographique. A petit  $q$  a lieu de la diffusion aux petits angles représentatifs d'objets nanométriques.**

Le premier phénomène est la diffraction qui a lieu quand, dans une direction donnée, toutes les ondes diffusées par les atomes sont en phase. Les diffuseurs élémentaires sont donc les atomes. Pour cela, il faut que la condition de Bragg soit remplie :

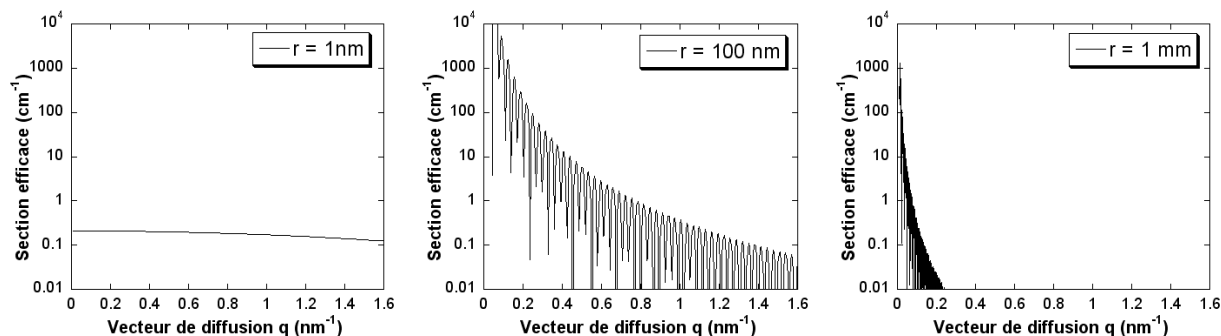
$$n \cdot \lambda = 2 \cdot D \cdot \sin(2\theta)$$

Avec  $D$  une distance inter-atomique et  $n$  un nombre entier

Cela n'est possible que pour des longueurs d'onde inférieures à environ 0.2 nm (en considérant  $D$  de l'ordre de 0.1 nm), soit un vecteur de diffusion d'environ 10 nm. On observe alors des pics de diffraction pour des angles de diffusion caractéristiques de la structure cristalline du matériau.

Quand la longueur d'onde est supérieure à 0.2 nm, la diffraction n'est plus possible. On peut observer un deuxième phénomène, la diffusion aux petits angles, en présence de diffuseurs élémentaires nanométriques, comme des précipités. On a alors des interférences qui sont progressivement destructives lorsque l'on s'écarte de la direction de transmission. Quand la taille des diffuseurs élémentaires augmente, les interférences sont de plus en plus rapidement destructives (voir Fig. 2.22). Pour des diffuseurs de taille très supérieure à l'inverse du vecteur de diffusion, la diffusion est nulle dans le domaine des petits angles. Du signal de diffusion aux petits angles, on déduit des informations sur la taille et la quantité des diffuseurs élémentaires.





**Fig. 2.22 : Diffusion par une sphère homogène de taille croissante (de 1 nm à 1 mm) dans le domaine des petits angles. Les objets nanométriques (jusqu'à 100 nm) ont un signal de diffusion exploitable. En revanche, les objets macroscopiques ont un signal très rapidement nul.**

### ➤ Comparaison entre les rayons X et les neutrons pour la diffusion aux petits angles

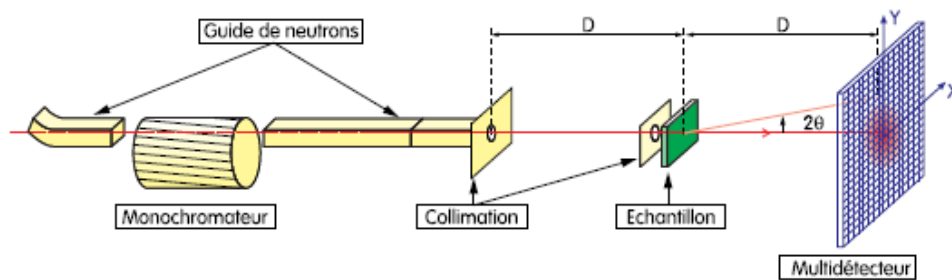
On peut produire aussi bien des neutrons que des rayons X avec la longueur d'onde appropriée à la diffusion aux petits angles. Il existe cependant des différences entre ces deux techniques.

Tout d'abord, l'interaction neutron-matière étant nucléaire et non pas électronique comme pour les rayons X, la section efficace de diffusion pour les neutrons ne varie pas proportionnellement au numéro atomique. On peut donc avoir des sections efficaces très différentes pour des éléments proches dans le tableau périodique, voire pour des isotopes. Ensuite, les neutrons ont une interaction avec le spin magnétique contrairement aux rayons X. Cette interaction sera tout particulièrement exploitée pour les aciers ODS, qui ont une matrice magnétique. Enfin, l'absorption des neutrons par la matière est très faible pour la plupart des matériaux. Cela permet d'analyser des volumes macroscopiques et donc représentatifs d'un point de vue statistique. Pour les rayons X, il est nécessaire de préparer des échantillons de quelques micromètres d'épaisseur, ce qui est problématique pour des grains de poudre pouvant mesurer plusieurs dizaines de micromètres.

Cependant, les flux de neutrons qu'il est possible de produire sont beaucoup plus faibles que ceux des rayons X, induisant des temps de mesure plus longs. Pour nos échantillons, une mesure dure de l'ordre d'une minute par rayons X et de l'ordre d'une heure par des neutrons. Par ailleurs, les neutrons sont produits par un réacteur nucléaire, ce qui pose des difficultés de sécurité, de coûts et de disponibilité.

#### 2.2.4.2. Principe de la diffusion des neutrons aux petits angles

Une analyse en DNPA consiste à envoyer un faisceau de neutrons monochromatique et collimaté sur un échantillon puis à enregistrer sur un détecteur en deux dimensions l'intensité diffusée en fonction de l'angle de diffusion  $2\theta$  (voir Fig. 2.23)



**Fig. 2.23 : Schéma d'une expérience de DNPA. A gauche, le monochromateur et la collimation permettent d'obtenir un faisceau de neutrons adapté. Au milieu est placé l'échantillon. A droite, le détecteur enregistre l'intensité diffusée.**

Ensuite, on étudie les variations par rapport au vecteur de diffusion  $\mathbf{q}$  (qui dépend de  $2\theta$  d'après l'Eq. 2.5) de la section efficace différentielle de diffusion par unité de volume d'un matériau. Il s'agit de l'intensité diffusée par l'ensemble des atomes constituant le matériau, dans un angle solide  $\Omega$  de direction  $2\theta$ . C'est en fait l'intensité enregistrée par une cellule du détecteur qui est ensuite divisée par l'angle solide, le flux incident et le volume de l'échantillon afin d'avoir une grandeur indépendante de la mesure. Elle s'exprime en  $\text{cm}^{-1}$ . La section efficace totale définie par l'Eq. 2.6 correspond à l'intensité diffusée dans toutes les directions et n'est pas normalisée par rapport au volume de l'échantillon. On présentera d'abord la section efficace due à des interactions nucléaires puis on ajoutera la contribution des interactions magnétiques.

### ➤ Diffusion nucléaire

La section efficace différentielle de diffusion nucléaire par unité de volume d'un matériau, que l'on appellera maintenant la section efficace, est définie par :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{q}) = \frac{1}{V_{ech}} \left| \sum_{i=1}^N b_i \cdot \exp(i \cdot \vec{q} \cdot \vec{r}_i) \right|^2 \quad \text{Eq. 2.7}$$

Avec :

- $V_{ech}$  le volume analysé de l'échantillon,
- $b_i$  et  $r_i$  respectivement la longueur de diffusion et la position de l'atome  $i$ ,
- $N$  le nombre total d'atomes.

La section efficace dépend de toutes les fluctuations du système. L'influence de la plupart de ces fluctuations sur la section efficace est difficilement analysable. L'idée générale est donc de soustraire ces contributions lors du traitement des données pour ne conserver que celle qui nous intéresse, c'est-à-dire la diffusion par des précipités nanométriques.

Premièrement, une partie de la diffusion est incohérente, c'est-à-dire qu'elle ne dépend pas de  $\mathbf{q}$ . Elle est due aux interactions avec le spin nucléaire et aux fluctuations isotopiques, qui sont aléatoires. En faisant apparaître la diffusion incohérente, l'Eq. 2.7 devient :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{q}) = \frac{1}{V_{ech}} \left[ B + \left| \sum_{i=1}^N b_{iso,i} \cdot \exp(i \cdot \vec{q} \cdot \vec{r}_i) \right|^2 \right]$$

Avec :

- B la diffusion incohérente,
- $b_{iso,i}$  la longueur de diffusion moyennée sur tous les isotopes et les spins nucléaires de l'espèce atomique i.

La section efficace cohérente est due aux diffuseurs élémentaires, c'est-à-dire à toutes les fluctuations à l'échelle nanométrique par rapport au milieu moyen homogène (densité, composition, précipités nanométriques...). On le met en évidence en exprimant les longueurs de diffusion en fonction de leur écart par rapport à la longueur de diffusion du milieu moyen :

$$b_{iso,i} = b_m + \Delta b_i \quad \text{Eq. 2.8}$$

Avec :  $b_m$  la longueur de diffusion du milieu moyen.

A partir de l'Eq. 2.8, la section efficace cohérente s'exprime donc par :

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{coh}(\vec{q}) = \frac{1}{V_{ech}} \left[ \left| \sum_{i=1}^N b_m \cdot e^{i \cdot \vec{q} \cdot \vec{r}_i} \right|^2 + 2\Re \left[ \sum_{i=1}^N b_m \cdot e^{i \cdot \vec{q} \cdot \vec{r}_i} \cdot \sum_{i=1}^N \Delta b_i \cdot e^{-i \cdot \vec{q} \cdot \vec{r}_i} \right] + \left| \sum_{i=1}^N \Delta b_i \cdot e^{i \cdot \vec{q} \cdot \vec{r}_i} \right|^2 \right]$$

Le premier terme correspond à la diffusion du milieu moyen, qui est nulle dans le domaine de  $q$  de la DNPA. Le deuxième est un terme d'interférence nul pour  $q=0$ . On négligera ce terme. Le dernier terme est la diffusion due aux fluctuations.

La diffusion incohérente ainsi que la diffusion due à des fluctuations autres que les précipités nanométriques sont soustraits de la section efficace totale grâce à l'analyse DNPA d'échantillons de référence. Leur choix est très important pour la précision de l'analyse.

On étudie maintenant la section efficace de diffusion des précipités nanométriques définie par:

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_p(\vec{q}) = \frac{1}{V_{ech}} \left| \sum_{i=1}^N \Delta b_i \cdot \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_i) \right|^2 \quad \text{Eq. 2.9}$$

Pour simplifier cette expression, on considère un milieu continu homogène localement. Au lieu de faire la somme sur l'ensemble des atomes, on intègre sur le volume. De plus, on introduit le contraste nucléaire qui vaut :

$$\Delta\rho_{nucl}(\vec{r}) = \frac{b(\vec{r})}{V(\vec{r})} - \frac{b_m}{V_m}$$

Avec :  $V(\mathbf{r})$  et  $V_m$  les volumes atomiques respectivement du point de coordonnée  $r$  et du milieu moyen.

La section efficace devient :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_p(\vec{q}) = \frac{1}{V_{ech}} \left| \int_{V_{ech}} \Delta\rho(\vec{r}) \cdot \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) \cdot d\vec{r} \right|^2$$

Pour l'exprimer ensuite en fonction de la taille et de la quantité des précipités, on fait une série d'hypothèses. On considère que :

- le système est dilué en précipités et donc le milieu moyen est équivalent à la matrice et il n'y a pas d'interférences entre les précipités,
- les précipités sont homogènes, c'est-à-dire que la composition ne varie pas à l'intérieur du précipité, et ils ont tous la même composition. Le contraste est alors indépendant de  $r$  et identique pour tous les précipités,
- les précipités sont sphériques.

La section efficace s'écrit alors :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_p(q) = \frac{\Delta\rho_{nucl}^2}{V_{ech}} \left| \sum_{j=1}^n \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_j^3 \cdot F(q, R_j) \right|^2 \quad \text{Eq. 2.10}$$

Avec :

- $n$  le nombre de précipités,
- $R_j$  le rayon du précipité  $j$ ,
- $F$  le facteur de forme du précipité  $j$  qui vaut, pour une sphère :

$$F(q, R_j) = 3 \cdot \frac{\sin(q \cdot R_j) - q \cdot R_j \cdot \cos(q \cdot R_j)}{(q \cdot R_j)^3}$$

- $\Delta\rho_{nucl}$  le contraste des précipités défini par :

$$\Delta\rho_{nucl} = \frac{b_p}{V_p} - \frac{b_m}{V_m} \quad \text{Eq. 2.11}$$

Avec :

- $b_p$  et  $b_m$  les longueurs de diffusion moyennes (ou encore la moyenne des longueurs de diffusion de chaque atome) respectivement des précipités et de la matrice,

- $V_p$  et  $V_m$  les volumes atomiques moyens respectivement des précipités et de la matrice.

### ➤ Diffusion magnétique

La longueur de diffusion magnétique  $p_i$  d'un atome  $i$  dépend du moment magnétique de l'atome et de son orientation :

$$p_i = a \cdot \mu_i \cdot \sin \alpha_i$$

Avec :

- $a = 0.2695 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{\AA}^3$ ,
- $\mu_i$  le moment magnétique de l'atome,
- $\alpha_i$  l'angle entre le vecteur de diffusion  $\mathbf{q}$  et le moment magnétique  $\mu_i$ .

L'interaction magnétique est donc maximale quand  $\mu$  est perpendiculaire à  $\mathbf{q}$  et nulle quand  $\mu$  lui est parallèle. Lors d'une expérience de DNPA, on applique à l'échantillon un champ magnétique saturant. Ainsi, tous les moments magnétiques sont alignés dans la même direction et l'angle  $\alpha$  ne dépend pas de l'atome.

On fait les mêmes hypothèses que pour la diffusion nucléaire et on définit un contraste magnétique des précipités  $\Delta\rho_{mag}$  par :

$$\Delta\rho_{mag} = a \cdot \left( \frac{\mu_p}{V_p} - \frac{\mu_m}{V_m} \right) \quad \text{Eq. 2.12}$$

Avec  $\mu_p$  et  $\mu_m$  les moments magnétiques moyens par atome respectivement des précipités et de la matrice.

La section efficace de diffusion totale, c'est-à-dire nucléaire et magnétique, vaut :

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_p(\vec{q}) = \frac{1}{V_{ech}} \left[ \Delta\rho_{nucl}^2 + \Delta\rho_{mag}^2 \cdot \sin^2 \alpha(\vec{q}) \right] \cdot \left| \sum_{j=1}^n \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_j^3 \cdot F(q, R_j) \right|^2 \quad \text{Eq. 2.13}$$

On définit aussi les sections efficaces dans les directions perpendiculaire et parallèle au champ magnétique, nommées "perp" et "para", par :

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{p,perp}(q) = \frac{1}{V_{ech}} (\Delta\rho_{nucl}^2 + \Delta\rho_{mag}^2) \cdot \left| \sum_{j=1}^n \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_j^3 \cdot F(q, R_j) \right|^2 \quad \text{Eq. 2.14}$$

et

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{p,para}(q) = \frac{1}{V_{ech}} \Delta\rho_{nucl}^2 \cdot \left| \sum_{j=1}^n \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_j^3 \cdot F(q, R_j) \right|^2 \quad \text{Eq. 2.15}$$

L'intérêt est que, dans ces deux directions, la section efficace est indépendante de l'angle  $\alpha$ . Par ailleurs, la section efficace est maximale dans la direction perpendiculaire et minimale dans la direction parallèle. Entre ces deux directions, la part de la contribution magnétique diminue progressivement. Ceci est visible sur les spectres de DNPA (voir Fig. 2.24). En revanche, pour un matériau non magnétique, le spectre est isotrope.

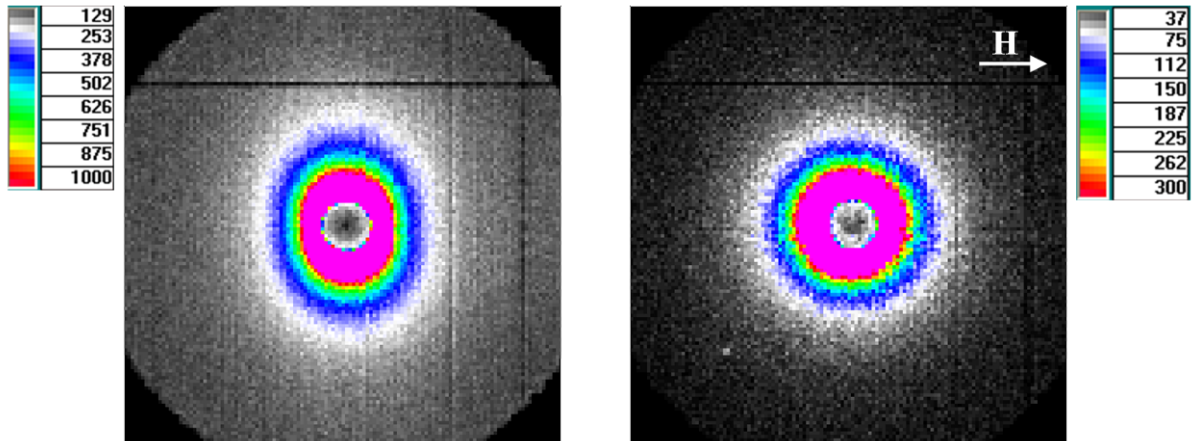


Fig. 2.24 : Spectres enregistrés par le détecteur lors d'une analyse de DNPA. Chaque pixel représente l'intensité mesurée par une cellule du détecteur (l'échelle figure de part et d'autre des spectres). La direction du champ magnétique H est indiquée. A gauche, l'échantillon analysé est un matériau ODS magnétique. L'intensité diffusée est plus importante verticalement (soit perpendiculaire au champ magnétique). A droite, il s'agit d'un échantillon de graphite, non magnétique. Le spectre est isotrope.

De plus, on définit le rapport A, qui est le rapport des sections efficaces "perp" et "para". D'après l'Eq. 2.14 et l'Eq. 2.15, on a donc :

$$A = 1 + \frac{\Delta\rho_{mag}^2}{\Delta\rho_{nucl}^2} \quad \text{Eq. 2.16}$$

Le rapport A dépend de la composition et de la structure cristallographique de la matrice et des précipités. On peut donc calculer les rapports A de phases connues (dans une matrice donnée) puis comparer ces valeurs au rapport A mesuré.

#### 2.2.4.3. Dispositif expérimental

La DNPA a été réalisée au Laboratoire Léon Brillouin du CEA avec des neutrons produits par le réacteur Orphée. Les spectromètres PAXY et PAXE ont été utilisés : les cellules du détecteur du premier ont une surface de  $0.25 \text{ cm}^2$  tandis que pour le second, à taille de détecteur équivalente, elles ont une surface de  $1 \text{ cm}^2$ . Le deuxième spectromètre est donc moins précis. Un champ magnétique de 1.7 T a été appliqué. Les échantillons sous forme de

poudre ont été analysés dans des cellules de quartz et ceux sous forme de pastille ont été fixés directement sur le porte-échantillon en cadmium.

Afin d'analyser un plus large domaine de vecteur de diffusion, deux configurations ont été utilisées pour chaque échantillon (voir Tableau 2.4). Ainsi la section efficace est mesurée pour des vecteurs de diffusion compris entre 0.06 et 1.7 nm<sup>-1</sup>.

	Longueur d'onde $\lambda$ (nm)	Distance détecteur-échantillon D (m)	Domaine angulaire ( $2\theta$ ) analysé (°)	Domaine de q analysés (nm <sup>-1</sup> )	Intervalle $\Delta q$ entre deux points de mesure (nm <sup>-1</sup> )	
					PAXY	PAXE
C1	0.9	5	0.5 à 3.7	0.06 à 0.45	0.007	0.01
C1'	0.78	5	0.5 à 3.7	0.07 à 0.52	0.008	0.02
C2	0.6	2	1.3 à 9.1	0.2 à 1.7	0.03	0.05

**Tableau 2.4 : Caractéristiques des différentes configurations utilisées en DNPA. Pour chaque échantillon, on effectue une analyse en configuration C1 (ou C1') et C2 afin d'élargir le domaine de vecteur de diffusion q mesuré. La zone de recouvrement des deux configurations permet de les ajuster.**

#### 2.2.4.4. Traitement des données

Nous avons appliqué une calibration absolue pour toutes nos analyses de DNPA. Cela consiste à convertir l'intensité mesurée par chaque cellule du spectromètre en une section efficace fonction du vecteur de diffusion q et indépendante de tous les paramètres expérimentaux. Ce type de calibration, plus complexe, a été choisi d'une part pour pouvoir comparer des échantillons analysés pendant des campagnes expérimentales différentes et d'autre part pour pouvoir calculer des fractions volumiques de précipités (voir 2.2.4.5). La procédure pour les calibrations absolues est détaillée dans plusieurs références [133, 134]. Nous présenterons ici la démarche et les paramètres expérimentaux pris en compte. On décompose le traitement des données de DNPA en trois étapes (voir Fig. 2.26).

##### ➤ 1<sup>ère</sup> étape : séparation des contributions nucléaire et magnétique

L'objectif est d'isoler les sections efficaces "perp" et "para". En fait, on sélectionne un domaine angulaire d'une largeur de 20° autour de ces directions pour avoir une meilleure qualité du signal (voir Fig. 2.25). On a donc converti un spectre d'intensité en deux dimensions en deux spectres à une dimension et ce pour chaque configuration.

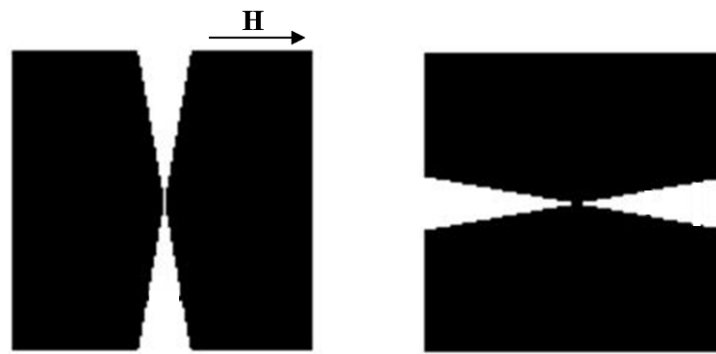


Fig. 2.25 : Domaines angulaires (en blanc) conservés pour le spectre "perp" (à gauche), et le spectre "para" (à droite) pour le traitement des données de DNPA. La direction du champ magnétique H est indiquée.

➤ **2<sup>ème</sup> étape : normalisation de l'intensité en une section efficace différentielle par unité de volume**

Tout d'abord, on compense :

- les différences d'efficacité de détection d'une cellule à l'autre du spectromètre,
- la diffusion du porte-échantillon et éventuellement de la cellule de quartz pour les poudres,
- l'absorption d'une partie du faisceau incident par l'échantillon.

Ensuite, on convertit l'intensité en section efficace différentielle par unité de volume en prenant en compte les caractéristiques de l'appareil (taille d'une cellule, distance échantillon-détecteur), du faisceau incident de neutrons (flux) et de l'échantillon (volume traversé par le faisceau).

➤ **3<sup>ème</sup> étape : regroupement des deux configurations d'analyse**

On supprime les premiers points d'analyse. En effet, ils sont impactés par le beamstop placé pour occulter le faisceau incident. Puis on regroupe les deux configurations de mesure.

Enfin, en complément de cette méthode, certains échantillons sont analysés à chaque campagne. Suite à la comparaison des spectres d'un échantillon issus de deux campagnes différentes, on effectue parfois un dernier ajustement des sections efficaces.



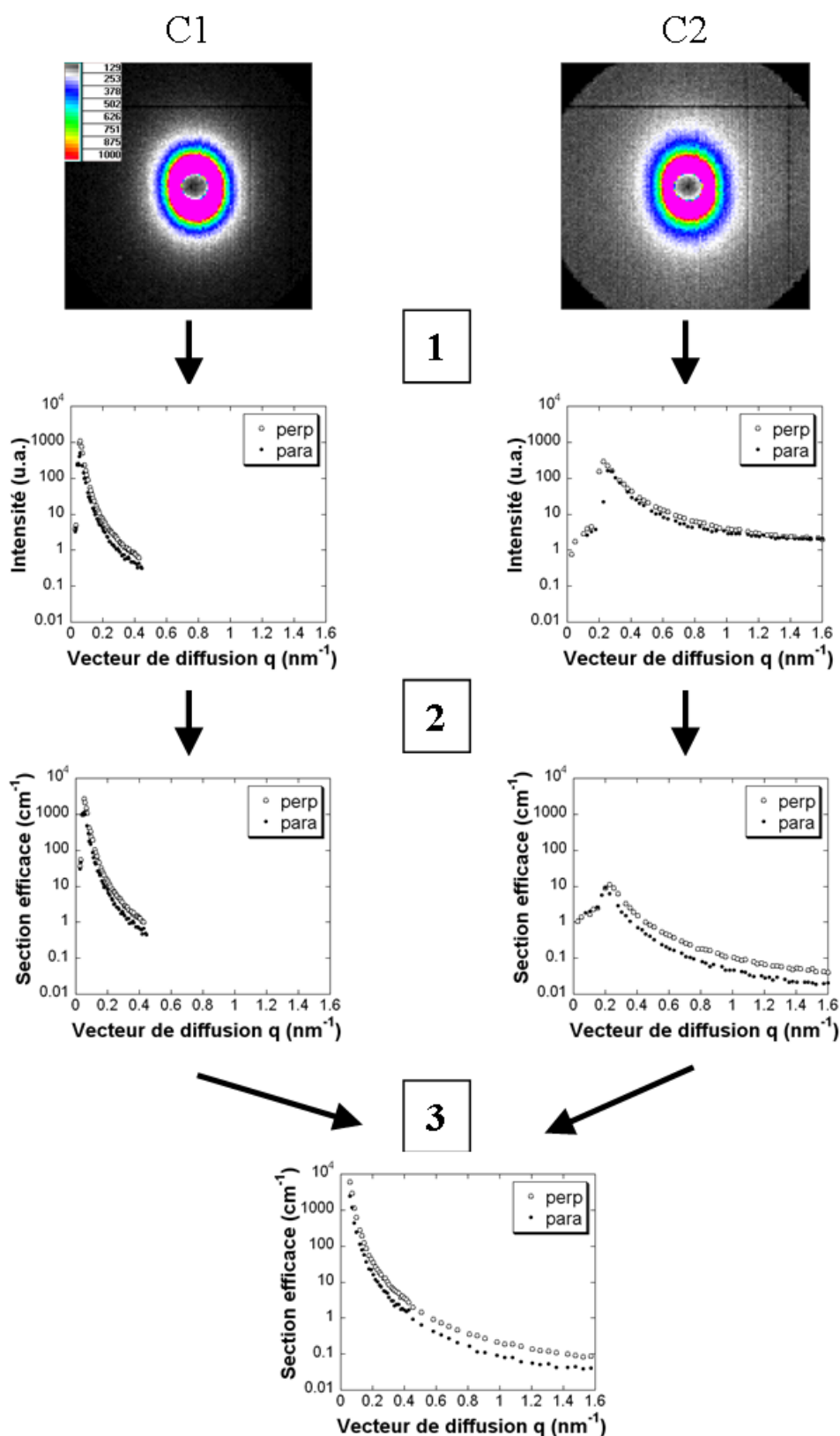


Fig. 2.26 : Traitement des données de DNPA en 3 étapes. 1) Séparation des contributions nucléaire et magnétique. 2) Normalisation de l'intensité. 3) Regroupement des deux configurations de mesures. On obtient ainsi une section efficace différentielle par unité de volume, indépendante des conditions expérimentales.

## 2.2.4.5. Analyse des données

## ➤ Séparation de la diffusion des précipités nanométriques

On utilise comme échantillons de référence des aciers Fe-14Cr-2W (% mass.) non ODS préparés dans les mêmes conditions que les aciers ODS, c'est-à-dire broyés (24 h, 72 h et 144 h avec une intensité de  $2000 \text{ m.s}^{-2}$ ) ou broyés et recuits (à  $800^\circ\text{C}$  pendant 5 et 60 minutes). On les nomme respectivement M-B24h, M-B72h, M-B, M-R et M-R5. Le but de l'étude de ces échantillons est de pouvoir soustraire les contributions à la diffusion autres que celles des précipités nanométriques. Des analyses de DRX ont montré que la taille des cristallites après recuit des échantillons de référence était supérieure à celles des échantillons ODS (respectivement 130 nm et de 20 à 50 nm après recuit à  $800^\circ\text{C}$  pendant 5 minutes). Les interfaces sont donc différentes et on ne peut pas simplement soustraire la section efficace de l'échantillon de référence. Pour les échantillons après broyage, la diffusion étant relativement faible, soustraire le signal de l'échantillon de référence donne des spectres de mauvaise qualité difficilement exploitables.

Dans un premier temps, on utilise donc les échantillons de référence uniquement pour déterminer la diffusion incohérente. Pour cela, on utilise la loi de Porod [135] qui permet d'exprimer la section efficace de diffusion des interfaces entre deux phases de la manière suivante :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{interfaces}}(\vec{q}) = \frac{1}{V_{\text{coh}}} \cdot \Delta\rho_{\text{nuc},1 \rightarrow 2}^2 \cdot \frac{S}{V} \cdot \frac{1}{q^4} = \frac{P}{q^4}$$

Avec :

- $\Delta\rho_{\text{nuc},1 \rightarrow 2}$  le contraste nucléaire entre les deux milieux,
- $S/V$  la quantité d'interfaces par unité de volume,
- $P$  le coefficient de Porod.

Pour les aciers ODS, dans le domaine des  $q$  compris entre environ  $0.2$  et  $0.6 \text{ nm}^{-1}$ , les interfaces sont le principal élément diffusant. Pour ce domaine, on peut donc écrire :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)(\vec{q}) = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{interfaces}}(\vec{q}) + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{incoh}}(\vec{q})$$

On a alors :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)(\vec{q}) \cdot q^4 = P + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{incoh}}(\vec{q}) \cdot q^4$$

A partir de cette équation, on peut donc déterminer graphiquement la diffusion incohérente. Une valeur de de l'ordre de  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ , identique pour tous les échantillons, a été calculée. Cela représente de 10 à 20 % de la section efficace des aciers ODS. Elle n'est donc pas négligeable et est soustraite aux sections efficaces des aciers ODS.

Le coefficient de Porod peut être utilisé pour soustraire l'effet des interfaces à la section efficace de diffusion totale.

### ➤ Calcul du rayon des précipités nanométriques

On considère que le système est dilué en précipités, que les précipités sont homogènes, tous de même composition et sphériques. La section efficace est donc décrite par l'Eq. 2.14 et l'Eq. 2.15. De plus, on considère que les précipités ont une distribution de taille gaussienne. Enfin, on considère que les interfaces ont une diffusion équivalente à une deuxième population de précipités sphériques, de taille moyenne plus importante. La section efficace s'écrit alors :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_p(q) = \frac{1}{V_{\text{écl}}} \left[ f_1 \cdot \Delta\rho_1^2 \cdot \frac{\int_0^{\infty} h_1(R) \cdot V^2(R) \cdot F^2(R, q) \cdot dR}{\int_0^{\infty} h_1(R) \cdot V(R) \cdot dR} + f_2 \cdot \Delta\rho_2^2 \cdot \frac{\int_0^{\infty} h_2(R) \cdot V^2(R) \cdot F^2(R, q) \cdot dR}{\int_0^{\infty} h_2(R) \cdot V(R) \cdot dR} \right]$$

Avec :

- $h$  une fonction gaussienne de rayon moyen  $R_m$  et de largeur  $\eta$  définie par :

$$h(R) = \frac{1}{\eta\sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{(R - R_m)^2}{2\eta^2}\right)$$

- $f_i$ ,  $\Delta\rho_i$  et  $h_i$  respectivement la fraction volumique, le contraste (nucléaire, magnétique ou nucléaire et magnétique) et la distribution de taille des populations 1 et 2, soient des interfaces et des précipités nanométriques,
- $V$  le volume du précipité.

Les paramètres d'ajustement de ce modèle sont  $R_{m,i}$ ,  $\eta_i$  et le produit  $f_i \times \Delta\rho_i$  avec  $i=1$  et  $2$ . En l'ajustant aux sections efficaces expérimentales "perp", on déduit le rayon moyen et la largeur de la distribution de taille. En revanche, ne connaissant pas *a priori* la composition des précipités et donc leur contraste, on ne peut pas calculer la fraction volumique.

### ➤ Calcul de la fraction volumique

Pour cela, on considère que les précipités sont non magnétiques et on exploite le spectre "perp-para" qui correspond uniquement à la diffusion des objets non magnétiques. On a alors  $\Delta\rho_i = \Delta\rho_{\text{mag},i}$ . Connaissant la composition de la matrice, on peut calculer ce contraste magnétique et, en ajustant la section efficace comme précédemment, en déduire la fraction volumique.

Cependant, dans les échantillons de référence, c'est-à-dire non ODS, on observe également une population d'objets nanométriques non magnétiques, qui, d'après les rapports A mesurés, sont des porosités. On calcule leur rayon et leur fraction volumique comme précédemment

pour chaque échantillon (voir Tableau 2.5). La fraction volumique et le rayon des nanoporosités diminuent avec la durée du broyage. Pour un échantillon broyé 144 h, les nanoporosités ont un rayon moyen de 1 nm et représentent une fraction volumique de 0.1 %, soit jusqu'à la moitié de la fraction volumique d'objets non magnétiques mesurée dans des échantillons ODS. Afin de calculer une fraction volumique correspondant uniquement aux précipités nanométriques, on soustrait donc la fraction volumique de nanoporosités déterminées à partir des échantillons de référence.

Nom de l'échantillon	M-B24h	M-B72h	M-B	M-R	M-R5
Rayon (nm)	1.8	1.5	1	1	1.2
Fraction volumique (%)	0.3	0.2	0.1	0.1	0.3

**Tableau 2.5 : Rayon et fraction volumique mesurés en DNPA de nanoporosités présentes dans des aciers non ODS de référence, préparés dans différentes conditions. Le rayon et la fraction volumique diminuent avec le temps de broyage puis augmentent avec le recuit.**

#### ➤ Analyse de la composition chimique

Le rapport A, défini par l'Eq. 2.16, permet d'obtenir des informations qualitatives sur la composition chimique des précipités. En effet, si les rapports A de deux échantillons diffèrent, cela signifie que les précipités ont une composition chimique différente. De plus, on peut comparer les rapports A mesurés à ceux calculés pour des phases connues. Cependant, les informations restent qualitatives car des précipités de composition différente peuvent avoir néanmoins le même rapport.

#### 2.2.4.6. Incertitudes

Les incertitudes ont deux origines : la calibration absolue et l'ajustement des données expérimentales à un modèle. Les incertitudes sur la section efficace obtenue par la calibration absolue sont communément estimées à 5 % [133]. On a constaté des incertitudes plus importantes (de l'ordre de 10 %) pour des échantillons analysés lors de campagnes expérimentales différentes. Ensuite, l'ajustement du modèle aux données expérimentales ne donne pas des valeurs uniques de fraction volumique et de rayon. On estime que l'ajustement induit une incertitude de 5 %. La valeur du rayon dépend uniquement de la pente de la section efficace. En revanche, la fraction volumique dépend aussi de l'intensité de la section efficace et donc de la calibration absolue.

Par conséquent, l'incertitude sur le rayon est de 5 % et celle sur la fraction volumique de 10 à 15 %.

La diffusion des neutrons aux petits angles est donc une technique d'analyse des matériaux à l'échelle nanométrique. Elle a été utilisée principalement pour mesurer le rayon et la fraction volumique des précipités nanométriques. Les deux atouts majeurs de cette technique sont la représentativité statistique des résultats et le nombre important d'échantillons qui peuvent être caractérisés.

### 2.3. Conclusion

Un procédé de synthèse d'aciers ODS, se limitant aux étapes de broyage et de recuit, a été mis en place. Pour que ce procédé soit reproductible et que l'on puisse faire varier les conditions de synthèse, la pureté de tous les réactifs, et en particulier leur oxydation, a été contrôlée. De plus, un broyeur de type Pulvérisette P0 a été choisi afin de contrôler l'intensité et l'atmosphère de broyage. Un système permettant de faire varier la température de broyage a également été mis en place.

Ensuite, un ensemble de techniques permettant une caractérisation multi-échelles et adaptées aux matériaux pulvérulents a été choisi. Le MEB, la microsonde électronique, la DRX, l'ATD-ATG et la spectrométrie Mössbauer ont été utilisés de manière classique afin de décrire la microstructure ainsi que les propriétés thermiques et mécaniques du matériau. De plus, la technique de dissolution chimique préférentielle a été adaptée aux matériaux pulvérulents. Enfin, pour la caractérisation à l'échelle nanométrique, on a utilisé de manière complémentaire la sonde atomique tomographique et la diffusion des neutrons aux petits angles, la première donnant principalement des informations sur la composition chimique des nano-oxydes et la deuxième sur leur taille et leur densité. L'utilisation de la SAT pour des systèmes compliqués tels que les aciers ODS reste délicate. C'est pourquoi un des objectifs du chapitre 3 est la mise en place de la SAT grâce à l'étude d'un matériau plus simple.

### 2.4. Références bibliographiques du chapitre 2

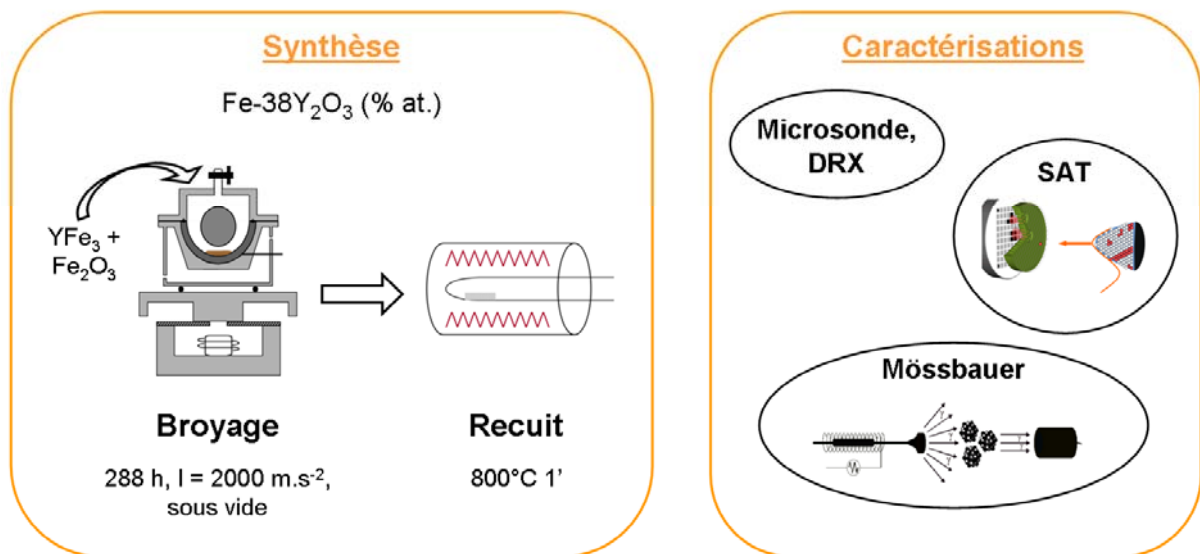
- [110] G. Develey, *Techniques de l'ingénieur*, D 5937: 1, **2000**.
- [111] Y. Chen, M. Bibole, R. Lehazif and G. Martin, *Physical Review B*, 48: 14, **1993**.
- [112] A.G. Maddock, *Mössbauer Spectroscopy*, ed. H.C.S. Series. Horwood Publishing Limited, **1997**.
- [113] M.K. Miller *Atom probe tomography : analysis at the atomic level*. New York: Kluwer Academic / Plenum publishers, **2000**.
- [114] M.K. Miller and R.G. Forbes, *Materials Characterization*, 60: 461, **2009**.
- [115] F. Vurpillot, *Etude de la fonction de transfert pointe-image de la sonde atomique tomographique*, Thèse de doctorat, Université de Rouen, Rouen, **2001**.

- [116] G. Da Costa, F. Vurpillot, A. Bostel, M. Bouet and B. Deconihout, *Review Of Scientific Instruments*, 76, **2005**.
- [117] B. Gault, F. Vurpillot, A. Vella, M. Gilbert, A. Menand, D. Blavette and B. Deconihout, *Review Of Scientific Instruments*, 77, **2006**.
- [118] B. Gault, A. Menand, F. de Geuser, B. Deconihout and R. Danoix, *Applied Physics Letters*, 88: 114101, **2006**.
- [119] C. Oberdorfer, P. Stender, C. Reinke and G. Schmitz, *Microscopy and microanalysis*, 13: 342, **2007**.
- [120] A. Vella, F. Vurpillot, B. Gault, A. Menand and B. Deconihout, *Physical Review B*, 73: 165416, **2006**.
- [121] A. Vella, B. Deconihout, L. Marrucci and E. Santamato, *Physical Review Letters*, 99: 046103, **2007**.
- [122] B. Gault, A. Vella, F. Vurpillot, A. Menand, D. Blavette and B. Deconihout, *Ultramicroscopy*, 107: 713, **2007**.
- [123] P. Bas, A. Bostel, B. Deconihout and D. Blavette, *Applied Surface Science*, 87-88: 298, **1995**.
- [124] B. Gault, M.P. Moody, F. de Geuser, G. Tsafnat, A. La Fontaine, L.T. Stephenson, D. Haley and S.P. Ringer, *Journal Of Applied Physics*, 105, **2009**.
- [125] D. Blavette, E. Cadel, A. Fraczkiwicz and A. Menand, *Science*, 286: 2317, **1999**.
- [126] G. Sha and A. Cerezo, *Ultramicroscopy*, 102: 151, **2005**.
- [127] F. Vurpillot, A. Bostel and D. Blavette, *Applied Physics Letters*, 76: 3127, **2000**.
- [128] J.F. Ziegler, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 219-220: 1027, **2004**.
- [129] G.E. Bacon, *Neutron diffraction*. 3rd ed. Monographs on the physics and chemistry of materials. Oxford: Clarendon Press, **1975**.
- [130] G. Kostorz, *Small angle scattering and its application to materials science*, in *Neutron scattering*, p. 523, **1979**.
- [131] M.H. Mathon, *Etude de la précipitation et des mécanismes microscopiques de durcissement sous irradiation dans des alliages ferritiques dilués*, Thèse de doctorat, Centre d'études de Saclay, Paris, **1995**.
- [132] J.P. Cotton, *Journal de physique IV*, 9: 21, **1999**.
- [133] G.D. Wignall and F.S. Bates, *Journal Of Applied Crystallography*, 20: 28, **1987**.
- [134] A. Brulet, D. Lairez, A. Lapp and J.P. Cotton, *Journal Of Applied Crystallography*, 40: 165, **2007**.
- [135] L. Auvray and P. Auroy, *Scattering by interfaces: variations on Porod's law*, , in *Neutron, X-Ray and Light Scattering: Introduction to an Investigative Tool for Colloidal and Polymeric Systems*. P. Lindner, T. Zemb editors. Elsevier Science Amsterdam, p. 199, **1991**.



### 3. Caractérisations nanométriques des phases formées par broyage d' $\text{YFe}_3$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Objectif : Mise en place des techniques de caractérisation





<b>3. Caractérisations nanométriques des phases formées par broyage d'YFe<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.</b>	<b>99</b>
<b>3.1. Identification des phases formées</b>	<b>102</b>
3.1.1. Microsonde électronique	102
3.1.2. Diffraction des rayons X	102
3.1.3. Spectrométrie Mössbauer	103
<b>3.2. Description des phases à l'échelle nanométrique par sonde atomique tomographique</b>	<b>105</b>
3.2.1. Analyse du spectre de masse et composition moyenne	105
3.2.2. Artefacts de reconstruction à l'interface	108
3.2.3. Dimension, composition et proportion des phases	109
3.2.3.1. Morphologie et dimension des phases	109
3.2.3.2. Composition et fraction volumique	112
<b>3.3. Discussion sur la nature des phases formées</b>	<b>115</b>
3.3.1. Après un broyage d'YFe <sub>3</sub> et Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de 288 h	115
3.3.2. Après un recuit à 800°C pendant 1 minute	116
<b>3.4. Conclusion</b>	<b>117</b>
<b>3.5. Références bibliographiques du chapitre 3</b>	<b>118</b>

La caractérisation des oxydes dans les aciers ODS est problématique. En effet, il s'agit d'objets nanométriques très peu concentrés donc difficilement détectables. De plus, ils sont constitués d'au moins trois éléments (Ti, Y et O) voire plus quand les éléments de la matrice s'incorporent aux oxydes. De très nombreuses phases peuvent donc être formées : des phases prévues par les diagrammes de phase comme Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ou Y<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, des phases d'équilibre inconnues composées de plus de trois éléments ou encore des phases métastables. De plus, les oxydes peuvent présenter des nanostructures complexes telles que les structures cœur-coquille [72-74].

C'est pourquoi nous avons d'abord étudié un nanocomposite Fe-38%atY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, très concentré en Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par rapport à un acier ODS (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 1 % at.) et contenant uniquement trois éléments. Il est obtenu par broyage d'YFe<sub>3</sub> et de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, introduits dans les proportions 2 : 1. La réaction chimique  $2 \text{YFe}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 8 \text{Fe} + \text{Y}_2\text{O}_3$  a lieu au cours du broyage, formant ainsi le nanocomposite Fe-38%atY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il s'agit d'un broyage réactif dont les étapes sont présentées dans l'ANNEXE 1. Etant donné la très forte concentration en Y et O, il est peu probable que le mécanisme de formation des oxydes soit comparable à celui en jeu dans les aciers ODS. Ce matériau ne présente pas non plus *a priori* d'intérêt du point de vue de ses propriétés mécaniques. En revanche, les oxydes formés *in fine* vont être plus facilement observables et

pourraient correspondre aux formes les plus simples rencontrées dans les aciers ODS. Les objectifs sont donc d'une part de mettre en place des outils de caractérisation à l'échelle nanométrique et d'autre part de décrire précisément les oxydes formés.

Pour cela, on effectue un broyage d' $\text{YFe}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  long (288 h) et avec une intensité forte ( $I = 2000 \text{ m.s}^{-2}$ , outils de broyage en carbure de tungstène) pour garantir l'atteinte de l'état stationnaire de broyage puis on réalise un recuit à  $800^\circ\text{C}$  pendant 1 minute. Ensuite, on caractérise le nanocomposite dans deux états : après broyage et après recuit. On utilise d'abord la microsonde électronique, la diffraction des rayons X et la spectrométrie Mössbauer car ce sont des techniques simples à mettre en œuvre et qui permettent une identification préliminaire de la nature chimique des phases. Ensuite, on utilise la sonde atomique tomographique pour caractériser les tailles des phases en présence et préciser leur composition.

Les principaux résultats de ce chapitre ont fait l'objet d'une publication [\[12\]](#).

### 3.1. Identification des phases formées

#### 3.1.1. Microsonde électronique

Les observations par microsonde électronique montrent une répartition homogène de Fe, Y et O à l'échelle micrométrique après broyage. Cela signifie que : les réactifs YFe<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont disparu (ou ont une taille inférieure au micron) ; aucune phase micrométrique n'a été formée ; tous les grains de poudre sont équivalents. En résumé, le broyage a mélangé efficacement les poudres co-broyées. Les poudres recuites sont également chimiquement homogènes.

Les compositions moyennes du nanocomposite après broyage (noté NC-B) et après recuit (noté NC-R) sont données dans le Tableau 3.1. La détection de l'oxygène est moins précise car c'est un élément léger et la préparation des échantillons atténue son signal. Si on prend en compte les incertitudes, le nanocomposite a la composition nominale visée après broyage et après recuit, avec peut-être une légère oxydation au cours du recuit.

	Fe	Y	O	O/Y
Nominale théorique	61.5	15.4	23.1	1.5
NC-B	62.0 ± 0.3	15.8 ± 0.1	22.2 ± 0.4	1.41 ± 0.04
NC-R	60.0 ± 0.6	16.1 ± 0.2	23.9 ± 0.5	1.48 ± 0.05

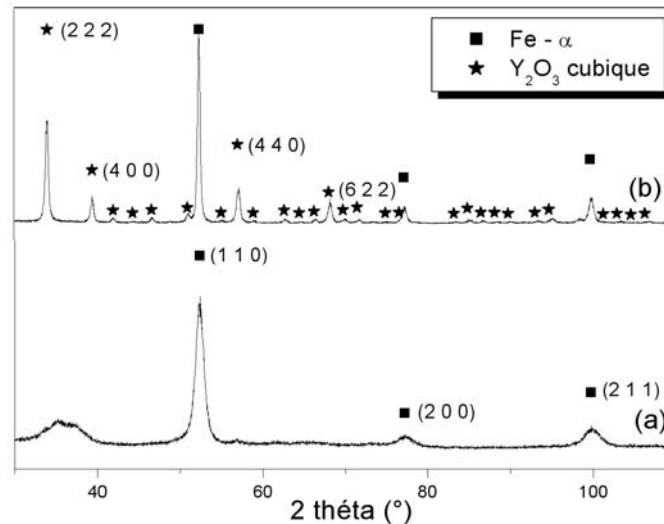
**Tableau 3.1 : Compositions nominale et moyennes (% at.) du nanocomposite Fe-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après broyage (NC-B) et après recuit (NC-R) mesurées par microsonde électronique. La composition nominale est calculée pour une proportion théorique 2 : 1 des réactifs YFe<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les compositions moyennes ont été calculées à partir de 170 points de mesure et les incertitudes correspondent à l'écart-type 2σ de ces mesures.**

#### 3.1.2. Diffraction des rayons X

Le spectre DRX du nanocomposite après broyage (voir Fig. 3.1) montre que les réactifs YFe<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont disparu après 288 heures de broyage et qu'une phase de fer cubique centrée s'est formée. La taille des cristallites de cette phase est de 10 nm et son paramètre de maille est de 0.2865 ± 0.0001 nm, ce qui est égal au paramètre de maille du fer α pur (a = 0.28663 nm) aux erreurs d'expérience près. Une deuxième phase diffracte dans le domaine angulaire de la phase Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monoclinique mais le pic est trop large pour que son origine puisse être identifiée. A ce point, nous supposons qu'il s'agit d'une phase riche en Y et O de structure inconnue et que l'on nommera YO.

Il n'y a pas d'évolution du paramètre de maille de la phase Fe avec le recuit (0.2866 ± 0.0001 nm), contrairement aux tailles de cristallite, qui ont augmenté jusqu'à environ 20 nm. Par ailleurs, une nouvelle phase s'est formée : il s'agit d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubique de type bixbyite et de groupe de symétrie Ia3 [136]. C'est la phase stable à basse température (T < 1800 K) dans le

diagramme Y-O. Le paramètre de maille mesuré vaut  $1.0588 \pm 0.0008$  nm, soit légèrement plus petit que celui de la phase  $Y_2O_3$  cubique stoechiométrique (1.06037 nm). La taille de cristallite a été estimée à 10-15 nm.



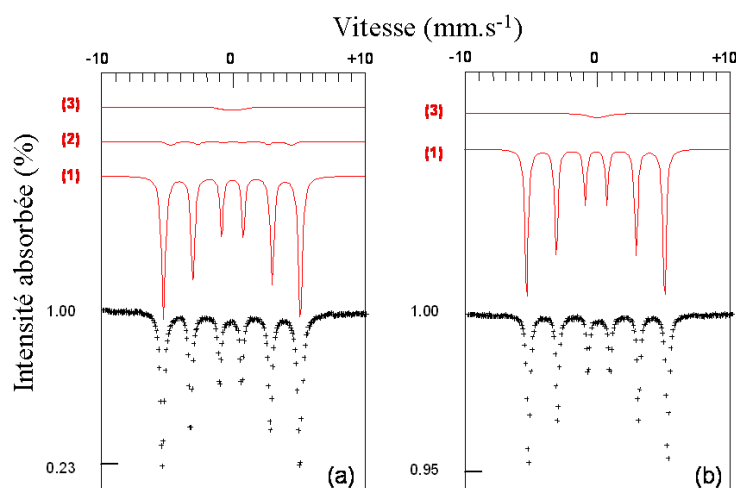
**Fig. 3.1 : Spectres de DRX du nanocomposite Fe- $Y_2O_3$  (a) après broyage et (b) après recuit. Le nanocomposite après broyage est composé d'une phase fer- $\alpha$ . Le pic large autour de  $35^\circ$  est attribué à une phase YO, de structure inconnue. Après recuit, le nanocomposite contient toujours la phase fer- $\alpha$  ainsi qu'une nouvelle phase,  $Y_2O_3$  cubique de type bixbyite. Les pics principaux sont indexés.**

### 3.1.3. Spectrométrie Mössbauer

Le spectre Mössbauer du nanocomposite après broyage est composé d'un sextet magnétique qui est ajusté par trois contributions (voir Fig. 3.2). Les paramètres hyperfins de la première (voir Tableau 3.2) correspondent au Fe- $\alpha$ , en accord avec les résultats de DRX. Cependant le déplacement quadripolaire est significativement non nul, ce qui veut dire que la distribution des charges électriques présente un faible écart à la symétrie sphérique d'une phase cubique centrée. Etant donné qu'il s'agit d'un matériau nanostructuré, cet effet peut provenir des nombreux atomes de fer dont l'environnement est affecté par les joints de grains. La deuxième contribution, de faible intensité, permet d'ajuster l'élargissement de la partie intérieure des lignes de Fe- $\alpha$ . Les paramètres hyperfins correspondent à des atomes de Fe dans une zone de Fe- $\alpha$  et ayant également des atomes non magnétiques dans leur environnement. Cette contribution a donc été attribuée aux atomes de Fe à l'interface entre les nanocristallites de Fe- $\alpha$  et une phase non magnétique, soit la phase YO. Enfin, la troisième contribution est paramagnétique et rend compte de l'absorption supplémentaire (par rapport au Fe- $\alpha$ ) au centre du spectre. Il s'agit d'atomes dans un environnement non magnétique, soit dans notre cas d'atomes de Fe présents dans la phase YO. En faisant l'hypothèse que les facteurs Lamb-Mössbauer de chaque contribution sont identiques, on calcule, à partir des intensités relatives

de Mössbauer, la répartition du Fe. La majorité du Fe (93%) est donc dans la phase Fe- $\alpha$ , le restant étant soit aux interfaces Fe- $\alpha$ /YO (5%) soit dans la phase YO (2%).

Le spectre du nanocomposite après recuit est ajusté avec seulement deux des trois contributions précédentes, soit celle de Fe- $\alpha$  et celle de Fe dans une phase non magnétique, qui est maintenant la phase Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ce résultat est cohérent avec le grossissement des cristallites de Fe- $\alpha$  mis en évidence par DRX. En effet, ce grossissement diminue la fraction de fer situé aux interfaces au point de la rendre inobservable sur les spectres Mössbauer. Par ailleurs, il reste encore du fer dans la phase Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Fig. 3.2 : Spectres Mössbauer du nanocomposite Fe-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) après broyage et (b) après recuit (en noir). Sont également représentés les contributions utilisées pour ajuster les spectres (en rouge). Elles sont attribuées à des atomes de Fe (1) dans la phase Fe- $\alpha$ , (2) aux interfaces entre les phases Fe- $\alpha$  et YO et (3) dans la phase YO.**

Nom	Contribution	$\delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$2\varepsilon, \Delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	B (T)	d (mm.s <sup>-1</sup> )	%
NC-B	(1) Fe- $\alpha$	$0.00 \pm 0.01$	$-0.05 \pm 0.02$	$32.9 \pm 0.2$	0.36	$93 \pm 2$
	(2) Fe aux interfaces	$-0.03 \pm 0.07$	$-0.16 \pm 0.14$	$29.0 \pm 0.5$	-	$5 \pm 2$
	(3) Fe dans YO	$0.01 \pm 0.22$	0.60 (fixé)	-	-	$2 \pm 2$
NC-R	(1) Fe- $\alpha$	$0.00 \pm 0.01$	$-0.04 \pm 0.02$	$33.1 \pm 0.1$	-	$96 \pm 2$
	(2) Fe aux interfaces	-	-	-	-	-
	(3) Fe dans Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$0.08 \pm 0.14$	0.60 (fixé)	-	-	$4 \pm 2$

**Tableau 3.2 : Paramètres hyperfins des contributions utilisées pour ajuster le spectre Mössbauer du nanocomposite Fe-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après broyage et après recuit. Le déplacement isomérique, la séparation quadripolaire, le déplacement quadripolaire, l'induction magnétique hyperfine et la largeur des raies à mi-hauteur sont notés respectivement  $\delta$ ,  $\Delta$ ,  $\varepsilon$ , B et d. Les erreurs sur les paramètres hyperfins sont estimées à partir de l'erreur statistique  $2\sigma$  donnée par le logiciel d'ajustement.**

On a donc identifié les phases présentes dans le matériau nanocomposite Fe-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :

- après broyage, une phase Fe de structure cubique centrée et une phase riche en Y et O, qui contient une faible quantité de fer et dont la structure n'a pas été identifiée,
- après recuit, la même phase Fe dont la taille des cristallites a augmenté et une nouvelle phase d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubique de type bixbyite qui contient aussi du fer en faible quantité.

Les structures et compositions chimiques des phases, en particulier des oxydes, semblent donc complexes et doivent être caractérisées plus précisément à l'échelle nanométrique.

### 3.2. Description des phases à l'échelle nanométrique par sonde atomique tomographique

Dans un premier temps, on a mis en place le traitement des données de SAT adapté au système Fe-Y-O en analysant le spectre de masse. Puis, par comparaison avec les caractérisations précédentes, on a mis en évidence les limites de la technique. Ensuite, on a analysé la composition, la taille, la morphologie et les fractions volumiques des phases.

#### 3.2.1. Analyse du spectre de masse et composition moyenne

Lors d'une analyse de SAT, en particulier lorsqu'il s'agit d'oxydes, les ions détectés peuvent être monoatomiques ou moléculaires. Ainsi, le spectre de masse de WO<sub>3</sub> contient des pics correspondant à O, O<sub>2</sub> et W, WO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> et W<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sous différents états de charge [119]. De même, pour une couche d'oxyde de fer, des ions Fe et FeO sont détectés [118]. Il faut souligner que ces ions détectés ne correspondent pas forcément à la forme sous laquelle les éléments existent dans le matériau. En effet, l'ionisation et l'évaporation de l'échantillon lors de l'analyse peut induire des formations ou des décompositions de molécules.

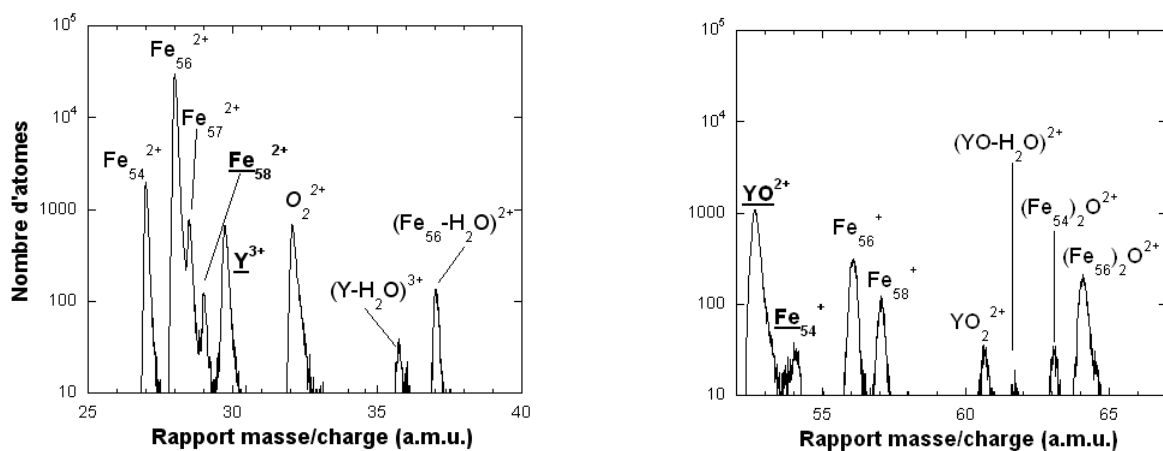


Fig. 3.3 : Portions du spectre de masse de l'analyse par SAT du nanocomposite Fe-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après recuit. Le spectre présente de nombreux pics, pouvant correspondre à des ions monoatomiques et moléculaires. Sont soulignés les pics pouvant nécessiter une déconvolution. Ici la résolution en masse permet de les séparer.

On a donc identifié les nombreux pics du spectre de masse du nanocomposite en envisageant toutes les combinaisons entre Fe, Y et O possibles (voir Fig. 3.3). Le Tableau 3.3 liste les pics d'une analyse du nanocomposite recuit. Le fer peut s'évaporer sous les formes suivantes : Fe,  $\text{Fe}_2\text{O}$  et FeO. Parfois il peut y avoir co-évaporation d'un ion du matériau avec une molécule du vide résiduel de l'enceinte. C'est le cas pour Fe-H, Fe- $\text{H}_2\text{O}$  ou FeO-H. En prenant en compte les différents états de charge et les isotopes, 15 pics correspondent au fer. Y s'évapore sous les formes Y, YO,  $\text{YO}_2$  et YO- $\text{H}_2\text{O}$ , soit un total de 8 pics. Il faut ajouter à cela les pics de O et  $\text{O}_2$ . Il y a parfois des pics de gallium, ce qui signifie que le matériau a été contaminé lors de l'usinage sous forme de pointe par FIB. Cependant, cela reste toujours des quantités très faibles ( $\leq 0.2$  % at.).

Le fer s'évapore majoritairement ( $\sim 90$  %) sous la forme  $\text{Fe}^{2+}$  tandis que pour Y et O, c'est sous la forme  $\text{YO}^{2+}$  ( $\sim 70\%$ ). Il est donc important de bien prendre en compte tous les pics minoritaires afin d'avoir une composition exacte. Les spectres peuvent légèrement différer d'une analyse à l'autre, avec en particulier la présence ou non des pics tels que Fe- $\text{H}_2\text{O}$ , Fe-H ou YO- $\text{H}_2\text{O}$ .

Ensuite on calcule la composition moyenne de l'échantillon (voir Tableau 3.4). Le rapport O/Y est proche ou égal à la valeur attendue de 1.5. En revanche, un léger excès de fer a été mesuré dans le nanocomposite après broyage et après recuit. Cela peut s'expliquer en observant la microstructure du matériau. Une cartographie en 3 dimensions du nanocomposite après broyage est représentée sur la Fig. 3.5. Il apparaît clairement que le matériau est biphasé. Une phase est riche en fer tandis que l'autre est riche en yttrium et oxygène. Il s'agit des deux phases précédemment identifiées (voir 3.1) et que l'on a appelées Fe- $\alpha$  et YO. Après recuit, on observe également deux phases dans le matériau. L'excès de fer mesuré est simplement dû au fait que la proportion de la phase Fe dans le volume analysé était légèrement supérieure à la proportion réelle. Il y a donc un bon accord entre la composition moyenne mesurée par SAT et la composition nominale (et donc aussi celle mesurée par microsonde électronique). Cela valide l'indexation des pics effectuée.

Ions évaporés	Etat de charge	Isotope	Abscisse du pic (rapport m/n)	% at. d'ions détectés
O	1		16	0.282
Fe	2	54	27	4.760
		<b>56-57</b>	<b>28-28.5</b>	<b>76.487</b>
		58	29	0.360
Y	3		29.7	2.327
O <sub>2</sub>	1		32	2.651
Y-H <sub>2</sub> O	3		35.6	0.132
Fe-H <sub>2</sub> O	2	54	36	0.05
		56-57-58	37-(37.5-38)	0.521
Y	2		44.5	0.390
<b>YO</b>	<b>2</b>		<b>52.5</b>	<b>6.114</b>
Fe	1	54	54	0.194
Fe-H		54	55	0.0047
Fe		56	56	1.652
Fe et Fe-H		56-57	57	0.555
Fe		58	58	0.044
YO <sub>2</sub>	2		60.5	0.191
YO-H <sub>2</sub> O	2		61.5	0.191
Fe <sub>2</sub> O	2	54	62	0.178
		56-57-58	64-(64.5-65)	1.285
FeO	1	54	70	0.061
		56-57-58	72-(73-74)	0.508
FeO-H	1	56	73	0.085
Y	1		89	0.038
YO	1		105	0.772

Tableau 3.3 : Indexation des pics d'un spectre de masse de SAT du nanocomposite Fe-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> recuit. Les formes majoritaires sous lesquelles d'une part le fer et d'autre part Y et O s'évaporent sont en gras. Les pics qui ont éventuellement besoin d'être déconvolués sont grisés. Ne sont pas présents les pics correspondant à la contamination (Ga, H<sub>2</sub>O).



	Fe	Y	O	Rapport O/Y
Nominal	61.5	15.4	23.1	1.5
NC-B	64.4 ± 0.1	13.6 ± 0.1	22.0 ± 0.1	1.62 ± 0.02
NC-R	66.72 ± 0.07	13.43 ± 0.05	19.85 ± 0.06	1.48 ± 0.01

**Tableau 3.4 : Compositions moyennes mesurées par SAT assistée par laser pour le nanocomposite Fe-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après broyage et après recuit. Les valeurs sont données en % at. Les incertitudes correspondent à l'écart-type 2σ. Pour comparaison, la composition nominale est également reportée.**

### 3.2.2. Artefacts de reconstruction à l'interface

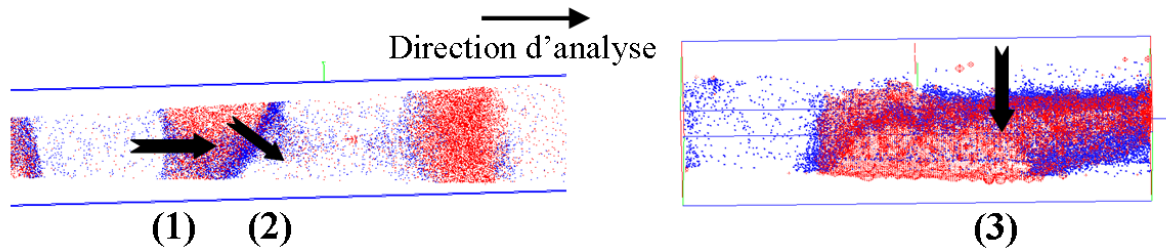
Sur la reconstruction 3D du nanocomposite (voir Fig. 3.5), on observe que des ions moléculaires d'oxydes de fer (FeO et Fe<sub>2</sub>O) sont localisés à l'interface. Pour comparer avec la spectrométrie Mössbauer, on calcule la répartition du fer dans la phase Fe, la phase YO et l'interface (voir Tableau 3.5). D'après la SAT, après broyage, 83 % at. du fer est localisé à l'interface entre les phases Fe-α et YO, c'est-à-dire dans un environnement composé de Fe, d'O et d'un peu d'Y. En fait, on pourrait même parler d'une troisième phase étant donné les proportions. Au contraire, d'après la spectrométrie Mössbauer, seulement 5 % at. du fer est situé à l'interface, telle que définie dans 3.1.3. Après recuit, le % at. de fer mesuré à l'interface par SAT diminue fortement (~ 20 %) mais reste supérieur à celui déduit des résultats de Mössbauer. De plus, aucun oxyde de fer n'est détecté par Mössbauer, ni après broyage, ni après recuit.

Echantillons	Contributions	%at de Fe d'après la spectrométrie Mössbauer	%at de Fe d'après la sonde atomique tomographique
NC-B	(1) Fe-α	93 ± 2	15
	<b>(2) Fe aux interfaces</b>	<b>5 ± 2</b>	<b>83</b>
	(3) Fe dans YO	2 ± 2	1.7
NC-R	(1) Fe-α	96 ± 2	79
	<b>(2) Fe aux interfaces</b>	---	<b>19.6</b>
	(3) Fe dans Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4 ± 2	1.4

**Tableau 3.5 : Répartition du fer dans la phase Fe-α, à l'interface et dans les phases YO et Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calculée d'une part par spectrométrie Mössbauer et d'autre part par sonde atomique tomographique. La comparaison des deux techniques montre d'importantes différences, en particulier concernant l'interface (en gras).**

Sur les reconstructions 3D de la Fig. 3.4, on observe que, qualitativement, l'épaisseur de l'interface, définie comme étant la zone riche en ions Fe<sub>x</sub>O, dépend de son orientation par

rapport à la direction d'analyse de l'échantillon. Ceci est caractéristique d'un artefact de reconstruction qui a lieu quand deux phases ont des champs d'évaporation différents et qui impacte les interfaces (voir chapitre 2).



**Fig. 3.4 : Reconstructions 3D d'analyses par SAT du nanocomposite après recuit montrant différents types d'interfaces. Sont représentés  $\text{Fe}_x\text{O}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{YO}_x$  et  $\text{O}_x$ . L'interface (1) est perpendiculaire à la direction d'analyse, la (2) a une orientation intermédiaire et enfin, la (3) est parallèle à la direction d'analyse.**

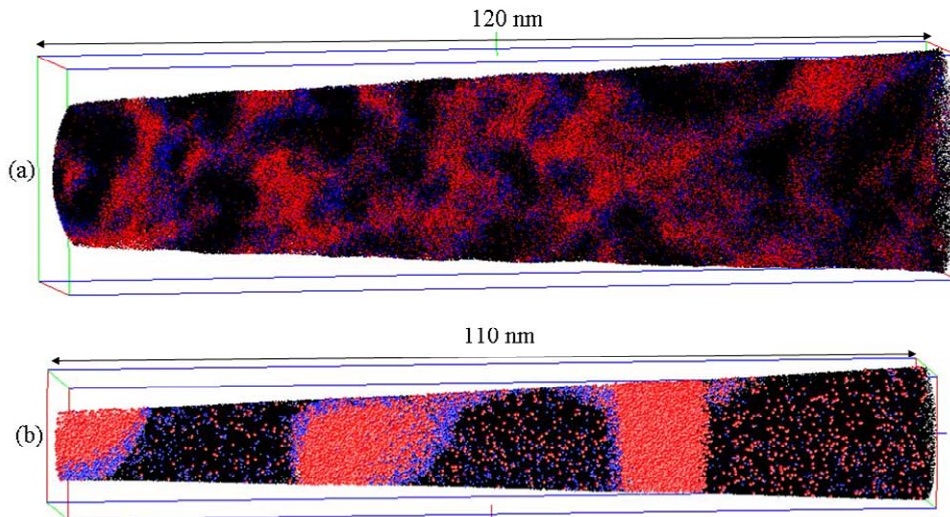
Les interfaces diffuses observées par SAT sont donc un artefact de la reconstruction et la répartition du fer dans les différentes phases est celle prévue par la spectrométrie Mössbauer. Par ailleurs, il n'existe pas de couche d'oxydes de fer entre les phases Fe et YO ou Fe et  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Les ions moléculaires  $\text{Fe}_x\text{O}$  détectés par SAT se sont donc formés au cours de l'évaporation. Par conséquent, les interfaces n'ont pas été étudiées par SAT et les compositions des phases ont été mesurées à cœur, c'est-à-dire loin des interfaces.

### 3.2.3. Dimension, composition et proportion des phases

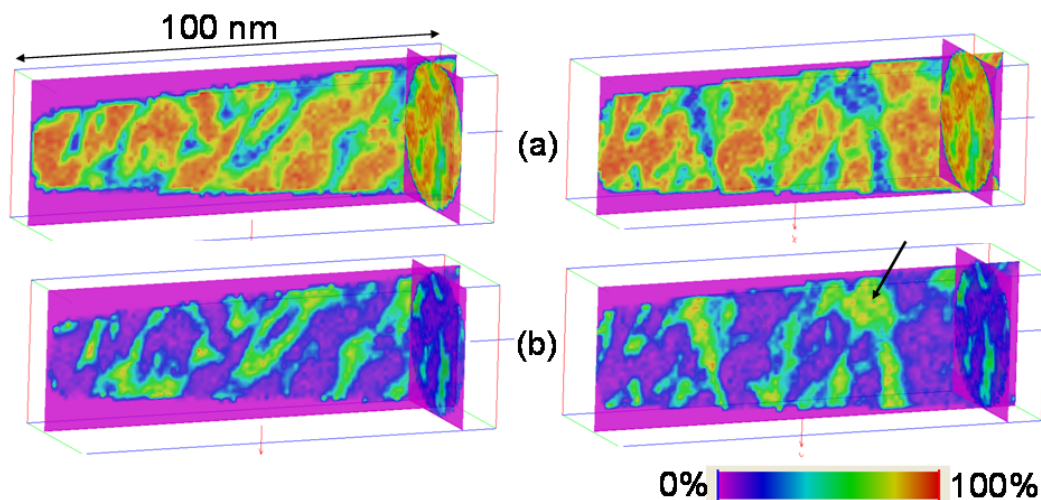
#### 3.2.3.1. Morphologie et dimension des phases

Les reconstructions en 3D du nanocomposite Fe- $\text{Y}_2\text{O}_3$  après broyage et après recuit sont représentées sur la Fig. 3.5.

Dans les deux cas, le système est bi-phasé et nanostructuré. Pour le nanocomposite après broyage, les phases Fe- $\alpha$  et YO ont une forme irrégulière et un aspect percolé. Plus précisément, on peut décrire la microstructure comme des nano-cristallites percolées de Fe entourées par la phase YO. La phase YO forme majoritairement une fine couche entre les cristallites de Fe ainsi que quelques grains nanométriques (la composition chimique de la phase YO a été mesurée dans ces zones). La Fig. 3.6 met en évidence cette microstructure.

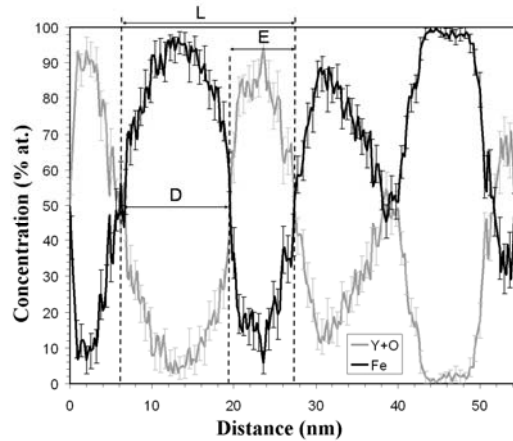


**Fig. 3.5 :** Reconstitutions 3D du nanocomposite  $\text{Fe-Y}_2\text{O}_3$  (a) après broyage et (b) après recuit. Le volume (a) a été analysé par LAWATAP et le (b) par LATAP. Les principaux ions détectés sont représentés : Fe en noir ; O, Y et  $\text{YO}_x$  en rouge et  $\text{Fe}_x\text{O}$  en bleu ( $x=1$  ou 2).



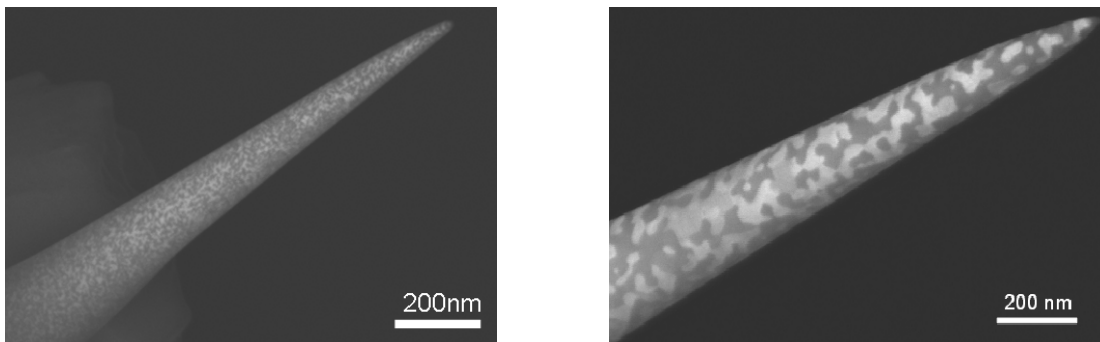
**Fig. 3.6 :** Cartes d'isoconcentration dans un petit volume du nanocomposite  $\text{Fe-Y}_2\text{O}_3$  après broyage analysé par SAT. Les isoconcentrations (a) de Fe et (b) de  $\text{YO}_x$  sont représentées dans deux plans différents du volume. Les concentrations les plus importantes sont en rouge et les plus faibles en bleu (l'échelle est représentée en bas à droite). La phase YO forme une fine couche autour des cristallites de Fe percolées. A un endroit (indiqué par la flèche), la phase YO est sous la forme d'un grain nanométrique.

Afin de caractériser les dimensions de ces phases, des profils de concentration ont été tracés à travers les volumes analysés. On en déduit trois longueurs caractéristiques (voir Fig. 3.7) : l'épaisseur de la couche YO entre deux cristallites de Fe (E), le diamètre des cristallites de Fe (D) et la distance moyenne entre les centres de deux couches d'YO ou de deux cristallites de Fe successives (L). Les valeurs moyennes sont :  $E \sim 3\text{-}4$  nm,  $D \sim 16$  nm et  $L \sim 20$  nm.



**Fig. 3.7 : Profil de concentration le long d'un volume analysé par SAT du nanocomposite Fe-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après broyage. La distance entre deux phases Fe- $\alpha$  ou YO successives (L) et les dimensions de chaque phase (E et D respectivement pour les phases YO et Fe- $\alpha$ ) sont représentées.**

Pour l'échantillon après recuit, on peut voir sur la Fig. 3.5 que les cristallites des phases Fe- $\alpha$  et Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont plus grosses que dans l'échantillon broyé. Elles sont trop grandes pour être contenues dans le volume typique d'une analyse par SAT. On ne peut donc pas utiliser des profils de concentration pour mesurer les dimensions des phases. Cependant, on dispose d'images MEB des échantillons, en mode électrons secondaires, réalisées lors de l'usinage par FIB (voir Fig. 3.8). Une des deux phases apparaît en blanc. Ce contraste entre les deux phases n'est que très légèrement visible pour l'échantillon broyé car les phases sont de plus petites dimensions. Il est en revanche très net pour l'échantillon recuit. On observe que les deux phases ont conservé une forme irrégulière et un aspect percolé après recuit mais avec des dimensions plus grandes. A partir de ces images, E et L ont été déterminés sur des profils linéaires le long de l'axe de la pointe afin de limiter les artefacts de projection. E et L ont été estimés à respectivement 35 et 70 nm. Ces estimations, par comparaison au matériau broyé, montrent que le recuit de 1 minute à 800°C a induit une croissance significative des deux phases.



**Fig. 3.8 : Images MEB en mode électrons secondaires du nanocomposite Fe-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après broyage (à gauche) et après recuit (à droite). Les phases YO et Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apparaissent en blanc tandis que la phase Fe- $\alpha$  est plus foncée.**

## 3.2.3.2. Composition et fraction volumique

La composition chimique moyenne de chaque phase après broyage et après recuit est reportée dans le Tableau 3.6. Ces compositions ont été mesurées dans de petits cubes placés à l'intérieur des phases, loin des interfaces.

➤ **Nanocomposite après broyage**

Pour le nanocomposite après broyage, des fluctuations de composition ont été observées d'une zone à l'autre. Dans la phase Fe- $\alpha$ , les concentrations en Fe, Y et O varient respectivement de 93.6 à 97.6 % at., de 0.3 à 2.1 % at. et de 1.8 à 4.3 % at. Dans la phase YO, ils varient de 7.4 à 11.9 % at., de 42.2 à 48.5 % at. et de 41 à 50.4 % at. Les deux phases ont des compositions moyennes très éloignées de celles des phases d'équilibre, c'est-à-dire Fe pur et Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En effet, la phase Fe- $\alpha$  est sursaturée en Y (0.6 % at.) et en O (3.6 % at.). Etant donné ces concentrations, on pourrait s'attendre à une modification du paramètre de maille de la phase Fe- $\alpha$  par rapport au fer pur, en contradiction avec les analyses de DRX. Cela peut s'expliquer qualitativement. Tout d'abord, comme Y est dissous en substitution et O en interstitiel, la distorsion induite par l'O peut dans un premier temps être négligée. La loi de Vegard appliquée à Y donne alors une augmentation du paramètre de maille de 0.003 Å, soit de l'ordre de grandeur de l'incertitude en DRX. Par ailleurs, le broyage est un procédé qui crée de nombreux défauts dans le réseau et en particulier des lacunes. La diminution du paramètre de maille moyen induit par les lacunes pourrait être compensée par la dilatation induite par Y et O. La phase YO, quant à elle, contient en moyenne 8.4 % at. de Fe et le rapport O/Y est proche de 1 et non pas d'1.5 comme dans Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

		Fe	Y	O	Rapport O/Y
NC-B	Phase Fe- $\alpha$	95.8 ± 0.3	0.6 ± 0.1	3.6 ± 0.3	6.0 ± 1.5
	Phase YO	8.4 ± 0.8	45.5 ± 1.5	46.6 ± 1.5	1.0 ± 0.07
NC-R	Phase Fe- $\alpha$	98.57 ± 0.05	0.11 ± 0.01	1.32 ± 0.05	12.0 ± 1.6
	Phase Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.8 ± 0.15	41.5 ± 0.4	55.7 ± 0.4	1.34 ± 0.02

**Tableau 3.6 : Composition moyenne mesurée par SAT des phases Fe- $\alpha$ , YO et Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> du nanocomposite Fe-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après broyage (NC-B) et après recuit (NC-R). Les valeurs sont données en % at. et les incertitudes sont données par l'écart-type 2 $\sigma$ .**

A partir de ces concentrations, on peut déduire la fraction atomique  $f_a$  de la phase YO selon la relation :

$$f_a = \frac{C_{O/X} - C_{Fe/X}}{C_{YO/X} - C_{Fe/X}} \quad \text{Eq. 3.1}$$

Avec :  $C_{0/X}$ ,  $C_{Fe/X}$  et  $C_{YO/X}$  la concentration de l'élément X respectivement nominale, dans la phase Fe- $\alpha$  et dans la phase YO.

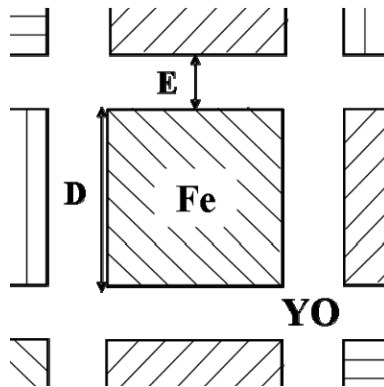
A partir des concentrations mesurées par SAT d'O, Y et Fe, on calcule des fractions atomiques respectivement de 0.45, 0.33 et 0.39. Cette légère dispersion des valeurs est probablement due aux interfaces, qui n'ont pas été prises en compte dans ce calcul. En considérant la fraction atomique moyenne ( $0.39 \pm 0.06$ ) et la différence de volume atomique entre les deux phases ( $V_{at}(YO) / V_{at}(Fe) = 0.0149/0.01177 \sim 1.27$ ), la fraction volumique  $f_v$  de la phase YO vaut  $0.43 \pm 0.06$ .

Si on néglige l'aspect percolé des cristallites de Fe, la microstructure peut être approximativement assimilée à des cristallites cubiques de Fe séparées par une couche de la phase YO (voir Fig. 3.12). Par de simples considérations géométriques, on peut exprimer la fraction volumique de la phase YO :

$$f_v(YO) = \frac{L^3 - D^3}{L^3} \quad \text{Eq. 3.2}$$

Avec :  $L = E + D$  (défini sur la Fig. 3.7)

Connaissant E ( $\sim 3-4$  nm) et D ( $\sim 16$  nm) d'après les profils de concentration mesurés par SAT (voir 3.2.3.1), on en déduit une valeur de  $f_v$  de l'ordre de 0.45, en très bon accord avec la valeur calculée à partir des compositions chimiques. Cela valide donc les hypothèses sur la géométrie.



**Fig. 3.9 : Représentation simplifiée de la microstructure du nanocomposite Fe-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après broyage. On considère que les cristallites de Fe (hachurées) sont cubiques, non percolées et entourées par la phase YO (en blanc).**

On utilise cette même microstructure simplifiée ainsi que les compositions chimiques mesurées par SAT pour calculer la répartition du fer dans chaque phase et aux interfaces que l'on considère abruptes (une couche atomique dans chaque phase). On peut exprimer les

fractions volumiques des phases Fe- $\alpha$  et YO (en excluant les interfaces) ainsi que celle des interfaces à partir des formules suivantes :

$$f_v(Fe) = \frac{(D-e)^3}{L^3}, \quad f_v(YO) = \frac{L^3 - (D+e)^3}{L^3}$$

$$f_v(Interface) = \frac{D^3 - (D-e)^3}{L^3} + \frac{(D+e)^3 - D^3}{L^3}$$

Avec : e l'épaisseur de l'interface

On exprime ensuite le nombre d'atomes de Fe par unité de volume dans chaque phase  $N_{X/Fe}$  (avec X = phase Fe- $\alpha$  ou YO) et à l'interface  $N_{interface/Fe}$ :

$$N_{X/Fe} = \frac{f_v(X)}{V_{at}(X)} * C_{X/Fe} \quad \text{et} \quad N_{interface/Fe} = \frac{C_{Fe/Fe}}{V_{at}(Fe)} * \frac{D^3 - (D-e)^3}{L^3} + \frac{C_{YO/Fe}}{V_{at}(YO)} * \frac{(D+e)^3 - D^3}{L^3}$$

Enfin, on en déduit le pourcentage de Fe dans chaque phase. En prenant une épaisseur d'interface e de 0.2 nm, on calcule que 5 % at. de Fe est dans la phase YO, 4% à l'interface et 91% dans la phase Fe- $\alpha$ . Ces résultats sont en très bon accord avec les proportions de Fe dans chaque phase mesurées par spectrométrie Mössbauer. Cela est donc cohérent avec l'hypothèse d'interfaces abruptes.

### ➤ Nanocomposite après recuit

Avec le recuit, les compositions des deux phases évoluent vers leurs valeurs d'équilibre. En effet, dans la phase Fe- $\alpha$ , la concentration en O et en Y a diminué pour atteindre respectivement 1.32 et 0.11 % at. Ces niveaux restent cependant supérieurs aux limites de solubilité dans le fer qui sont de 0.06 % at. pour l'O [137] et de 0.029 % at. pour Y [138] à 800°C. Comme l'échantillon a été refroidi très rapidement (voir chapitre 2), on considère que la microstructure du recuit à 800°C a été figée et on utilise donc les limites de solubilité à 800°C. Des tests de distribution de fréquence (voir l'annexe 3) sur les ions évaporés Y, YO, O et O2 ont été effectués mais ils n'ont pas montré d'écart par rapport à une distribution aléatoire. Y et O ne forment donc pas de nano-amas dans la phase Fe- $\alpha$ , ils sont répartis de manière aléatoire.

Par ailleurs, la phase YO a évolué vers l'oxyde d'yttrium stable  $Y_2O_3$ . Cette nouvelle phase est sous stœchiométrique en oxygène par rapport à  $Y_2O_3$  et peut être définie par la composition  $Y_2O_{2.7}$ . Du fer est toujours présent dans la phase (2.8 % at.) mais en quantité largement inférieure à celle trouvée pour le nanocomposite après broyage.

A partir des compositions chimiques et de l'Eq. 3.1, on déduit la fraction volumique de la phase  $Y_2O_3$  qui vaut  $0.42 \pm 0.02$ . Cette valeur est presque égale à la fraction volumique



théorique de 0.44 calculée en considérant que tout l'yttrium et l'oxygène est dans la phase  $Y_2O_3$ . En utilisant les valeurs de E et L mesurées sur les images MEB (voir 3.2.3.1) et l'Eq. 3.2, on calcule une fraction volumique pour la phase  $Y_2O_3$  de l'ordre de 0.9. Cette valeur est beaucoup trop élevée. Après recuit la microstructure ne peut donc plus être décrite comme des nanocristallites de fer entourées par la phase  $Y_2O_3$ . Il s'agit plutôt de deux phases interconnectées.

Le nanocomposite Fe- $Y_2O_3$  a donc été observé par sonde atomique tomographique. On a montré que cette technique ne permettait pas, pour ce matériau, d'étudier les interfaces. En revanche, c'est une technique très bien adaptée pour l'observation de la taille et de la morphologie de phases nanométriques ainsi que pour des mesures précises de composition chimique. On compare maintenant les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation.

### 3.3. Discussion sur la nature des phases formées

#### 3.3.1. Après un broyage d' $YFe_3$ et $Fe_2O_3$ de 288 h

Toutes les techniques utilisées montrent que les réactifs de départ  $YFe_3$  et  $Fe_2O_3$  ont disparu et que de nouveaux produits, des nano-cristallites de Fe- $\alpha$  et une phase riche en Y et O, ont été formés après 288 h de broyage. Les cristallites de Fe contiennent une quantité importante d'Y et d'O. Fu *et al.* [75] ont montré, à partir de calculs *ab-initio*, que l'oxygène dans le fer a une forte affinité pour les lacunes. Par conséquent, l'énergie de formation des paires O - lacunes devient très faible si les lacunes préexistent. De plus, dans l'environnement d'une paire O - lacune, certains sites du réseau sont favorables aux atomes d'yttrium d'un point de vue énergétique. Or au cours du broyage, de nombreuses lacunes sont créées. C'est pourquoi les solubilités d'Y et d'O, qui sont très faibles dans du fer sans défaut cristallin, peuvent fortement être augmentés par le broyage, ce qui justifie l'existence de cette solution de fer sursaturée en Y et O.

Une composition chimique inattendue a été mesurée pour la phase YO. En effet, elle contient une importante quantité de fer (~ 10 % at.) et la même concentration en Y et O (~ 45 % at. chacun). Sa structure cristallographique n'a pas pu être déterminée par DRX. L'étude de la cinétique de la réaction chimique (voir l'annexe 1) a montré que lorsque l'on broie  $YFe_3$  et  $Fe_2O_3$ , la réaction chimique exothermique  $2YFe_3 + Fe_2O_3 \rightarrow 8Fe + Y_2O_3$  se propage rapidement après environ 7 h de broyage pour former un système composé de fer cubique centré et d' $Y_2O_3$  cubique de type bixbyite. Durant la suite du broyage, la phase  $Y_2O_3$  a donc été réduite, aboutissant in fine à la phase YO, fortement sous-stoechiométrique en O. Begin-



Colin *et al.* ont montré que la réduction des oxydes pouvait être favorisée par certains outils de broyage, en acier ou en WC [139]. Ils ont également mis en évidence une transformation de phase cubique → monoclinique puis une amorphisation de la phase cubique Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par broyage avec des outils en acier. Autrement dit, une évolution de la structure permet d'accommoder la sous stœchiométrie en O de l'oxyde.

Par ailleurs, une comparaison peut être faite avec l'étude de Kimura *et al.* [140] qui consiste à broyer un alliage FeCr avec 15 % mass. d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En effet, après 7 h de broyage, le nanocomposite étudié est très similaire, excepté l'absence de Cr. Des caractérisations par MET et DRX sur le matériau broyé plus de 100 h par Kimura *et al.* montrent que le système est composé de nano-cristallites de phase FeCr- $\alpha$  entourées par une phase amorphe enrichie en Y et O. Cette microstructure est donc très proche de celle observée par SAT pour le nanocomposite Fe-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après broyage. Enfin, ce système peut être comparé à celui étudié par Bentley *et al.* [141]. En effet, Ni<sub>2</sub>Y et NiO ont été co-broyés dans le but d'induire la réaction chimique  $2 \text{Ni}_2\text{Y} + 3 \text{NiO} \rightarrow 7 \text{Ni} + \text{Y}_2\text{O}_3$ . Les caractérisations du matériau après broyage réalisées par microscopie électronique en transmission en champ clair et en énergie filtrée mettent en évidence des nano-cristallites de Ni entourées par une phase d'yttrium et d'oxygène amorphe. Bien que dans cette étude Fe ait été remplacé par Ni, les conditions de synthèse et les microstructures observées sont similaires.

Etant donné la composition chimique de la phase YO, très éloignée de la stœchiométrie de la phase cubique Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le spectre de DRX du nanocomposite broyé, sur lequel ni les pics caractéristiques d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubique ni ceux d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monoclinique n'apparaissent, et par comparaison avec Begin-Colin *et al.* [139], Kimura *et al.* [140] et Bentley *et al.* [141], la phase YO est très probablement amorphe.

### 3.3.2. *Après un recuit à 800°C pendant 1 minute*

Le nanocomposite à l'issue du broyage est dans un état métastable. Il évolue donc très rapidement vers un état d'équilibre au cours du recuit à 800°C. Tout d'abord, après seulement 1 minute de recuit, la plupart des atomes d'yttrium et d'oxygène piégés dans les nanocristallites de la phase Fe- $\alpha$  en ont été rejetés. Cependant, les concentrations en Y et O dans le fer (respectivement 0.11 et 1.32 % at. d'après la SAT) restent supérieures aux limites de solubilité à 800°C (0.029 et 0.06 % at. respectivement pour Y et O, voir 3.2.3.2). Par conséquent, le recuit a été trop bref pour permettre au système d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Ensuite, les nanocristallites de fer ont grossi jusqu'à former une phase continue. Enfin, la phase YO a été remplacée par un autre oxyde d'yttrium, de composition chimique et de structure différente. La phase Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été très clairement identifiée par DRX tandis que la SAT a mesuré comme composition Y<sub>2</sub>O<sub>2.7</sub>. En fait, il n'y a pas de contradiction entre ces résultats. En effet, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubique a une structure de type bixbyite qui appartient au

groupe de symétrie Ia3 [136]. Sa maille contient 32 cations  $Y^{3+}$  et 48 anions  $O^{2-}$  (voir Fig. 3.10). Pour se représenter la structure, on peut considérer que les ions  $Y^{3+}$  sont au centre d'un cube dont six sommets sur huit sont occupés par des ions  $O^{2-}$ , laissant deux sommets vides, que l'on appelle des lacunes structurales en oxygène. A cause de cette spécificité, il a été montré qu'en cas de sous stœchiométrie en oxygène, la structure peut accommoder une concentration importante de lacunes en oxygène. Des calculs thermodynamiques ont montré que la neutralité électrique et la stabilité de la structure cristallographique d' $Y_2O_{3-\delta}$  pouvaient être maintenues jusqu'à  $\delta=1$  [142]. De plus, par spectroscopie de perte d'énergie d'électrons sur des oxydes d'yttrium, des lacunes en O jusqu'à 7%, soit une composition  $Y_2O_{2.78}$  ont été mesurées. Dans notre cas, la phase YO est sous stœchiométrique en O car plus d'O que d'Y a été piégé dans la phase Fe- $\alpha$ . Après recuit, la phase YO est donc un oxyde d'yttrium thermodynamiquement stable, sous stœchiométrique en O et avec une structure cristalline de type bixbyite.

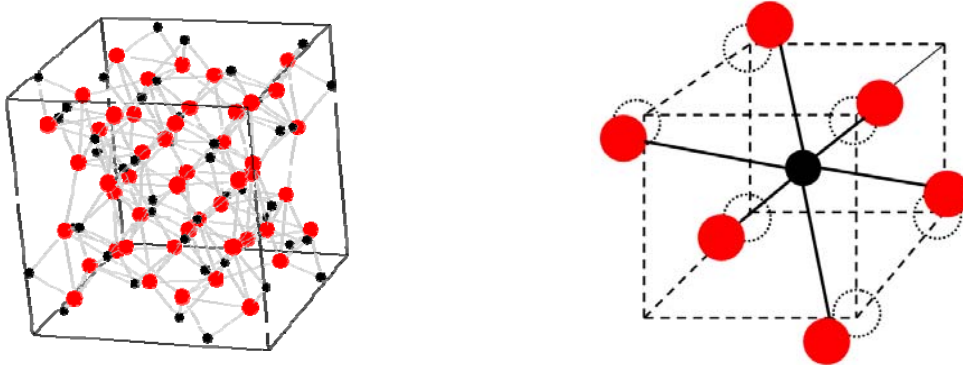


Fig. 3.10 : Structure cristallographique d' $Y_2O_3$  cubique, de type bixbyite. Les cations  $Y^{3+}$  sont en noir et les anions  $O^{2-}$  en rouge. A gauche est représentée la maille d' $Y_2O_3$ . A droite est représentée une portion de la maille : un ion  $Y^{3+}$  est au centre d'un cube dont six sommets sur huit sont occupés par des ions  $O^{2-}$ . Pour équilibrer la structure, les ions  $O^{2-}$  se déplacent légèrement par rapport aux sommets (représentés par des cercles en pointillés).

### 3.4. Conclusion

On a synthétisé un nanocomposite Fe- $Y_2O_3$  par broyage d' $YFe_3$  et  $Fe_2O_3$  pendant 288 heures puis par un recuit à  $800^\circ C$  pendant 1 minute. Le nanocomposite a été caractérisé d'une part après broyage et d'autre part après recuit par microsonde électronique, diffraction des rayons X, spectrométrie Mössbauer et sonde atomique tomographique.

Lors de cette étude, on a mis en place des techniques de caractérisation adaptées aux poudres avec en particulier la SAT pour l'échelle nanométrique. Comme ce système est très concentré en Y et O, on a pu mesurer précisément la composition moyenne par microsonde électronique. Ensuite les pics du spectre de masse de SAT ont été identifiés et on a vérifié que

l'on retrouvait bien la composition moyenne mesurée par microsonde. Dans un deuxième temps, la comparaison des résultats de SAT avec ceux de Mössbauer a mis en évidence des artefacts de reconstruction des interfaces. Les interfaces n'ont donc pas été étudiées par SAT. L'identification des pics effectuée pour le nanocomposite Fe- $\text{Y}_2\text{O}_3$  pourra être transférée pour les aciers ODS même si, bien sûr, des pics supplémentaires seront présents. Par ailleurs, une attention toute particulière devra être portée aux interfaces afin de détecter éventuellement à nouveau des artefacts de reconstruction.

Ensuite, on a pu caractériser jusqu'à l'échelle nanométrique les phases formées. Après broyage, on a observé un système nanostructuré et bi-phasé composé d'une part d'une phase de fer cubique sursaturé en Y et O et d'autre part d'une phase d'oxyde d'yttrium très probablement amorphe et de composition non définie, avec un rapport O/Y de l'ordre de 1 et une concentration importante en Fe. Après le recuit, on a observé à nouveau un système nanostructuré, malgré une croissance des phases, et bi-phasé avec une évolution importante des phases obtenues après broyage. En effet, la concentration en Y et O dans le fer cubique a fortement diminué, même si elle reste supérieure aux limites de solubilités de ces éléments dans le fer. Ensuite, la phase d'oxyde d'yttrium a cristallisé sous la forme cubique de l' $\text{Y}_2\text{O}_3$  de type bixbyite et a évolué en composition vers cette stœchiométrie, avec néanmoins toujours une légère sous stœchiométrie en O.

Enfin, on a illustré ici les capacités du broyage à former des états métastables (solution solide sursaturée, phase amorphe, nanostructuration) et donc non prévisibles *a priori*. Cela montre l'intérêt de caractériser les matériaux à l'issue du broyage. Par ailleurs, on a également montré qu'un recuit, même très bref, fait fortement évoluer le système broyé. Il est donc justifié de coupler l'étude du broyage avec celle du recuit.

Grâce aux outils expérimentaux mis en place, on peut maintenant passer à l'étude des aciers ODS.

### 3.5. Références bibliographiques du chapitre 3

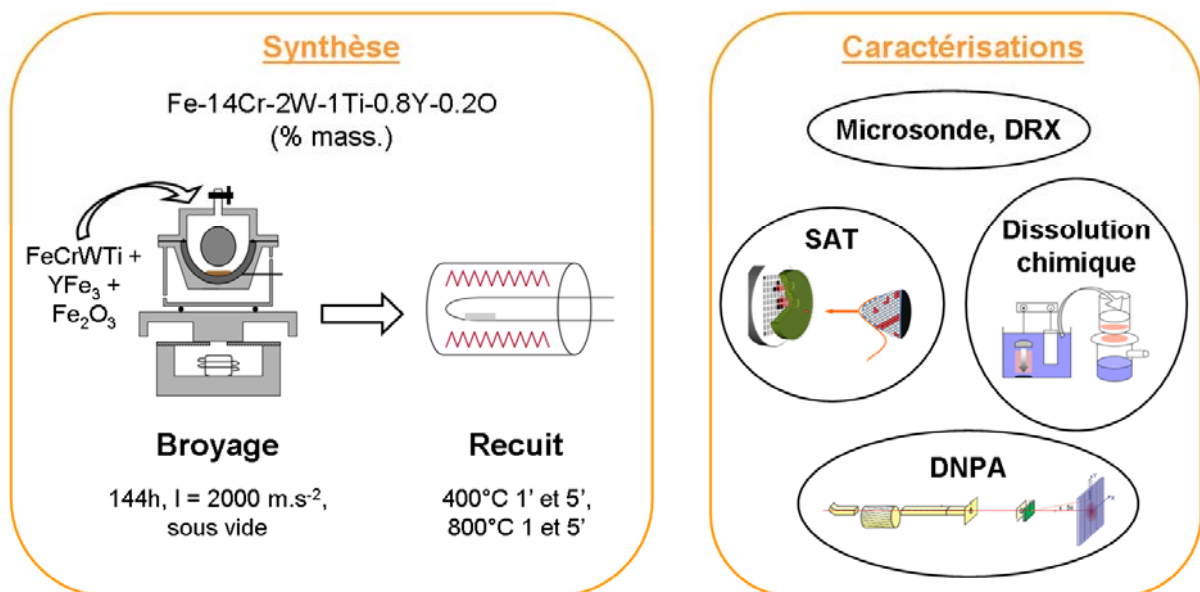
- [136] F. Hanic, M. Hartmanova, G.G. Knab, A.A. Urusovskaya and K.S. Bagdasarov, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, 40: 76, **1984**.
- [137] M. Hansen, *Constitution of binary alloys*. Metallurgy and metallurgical engineering series. **1958**.
- [138] L. Li and Z. Xing, *Acta Metallurgica Sinica*, 29: A136, **1993**.
- [139] S. Begin-Colin, G. Le Caer, M. Zandona, E. Bouzy and B. Malaman, *Journal of alloys and compounds*, 227: 157, **1995**.

- [140] Y. Kimura, S. Takaki, S. Suejima, R. Uemori and H. Tamehiro, *ISIJ International*, 39: 176, **1999**.
- [141] J. Bentley, D.T. Hoelzer, L. Chaffron, D.W. Coffey and K.A. Yarborough, *Microscopy and microanalysis*, 10: 594, **2004**.
- [142] D. Djurovic, M. Zinkevich and F. Aldinger, *Computer coupling of phase diagrams and thermochemistry*, 31: 560, **2007**.



## 4. Synthèse d'un acier ODS par un procédé inspiré du broyage réactif et caractérisation multi-échelle

Objectif : Synthétiser un acier ODS en s'inspirant du broyage réactif



<b>4.1.</b>	<b>Approche multi-échelle de caractérisation .....</b>	<b>124</b>
<b>4.2.</b>	<b>Caractérisation à l'échelle micrométrique.....</b>	<b>125</b>
4.2.1.	<i>Microsonde électronique.....</i>	125
4.2.2.	<i>Diffraction des rayons X.....</i>	127
4.2.3.	<i>Dissolution préférentielle.....</i>	128
<b>4.3.</b>	<b>Caractérisation à l'échelle nanométrique .....</b>	<b>130</b>
4.3.1.	<i>Sonde atomique tomographique.....</i>	130
4.3.1.1.	Répartition, densité et rayon des amas.....	131
4.3.1.2.	Composition des amas.....	134
4.3.1.3.	Discussion .....	135
4.3.2.	<i>Diffusion des neutrons aux petits angles.....</i>	136
4.3.2.1.	Rayon, distribution de taille et fraction volumique des amas .....	137
4.3.2.2.	Composition des amas.....	140
4.3.3.	<i>Composition des amas : corrélation des résultats de SAT et de DNPA.....</i>	141
4.3.3.1.	Désaccord entre SAT et DNPA sur le % at. de Fe dans les amas.....	141
4.3.3.2.	Calcul de la fraction volumique des amas en fonction du % at. de Fe...	142
4.3.3.3.	Bilan .....	145
4.3.4.	<i>Mécanisme de formation des amas .....</i>	146
<b>4.4.</b>	<b>Influence de la concentration en Ti, Y et O .....</b>	<b>147</b>
4.4.1.	<i>Caractérisation micrométrique .....</i>	148
4.4.2.	<i>Caractérisation nanométrique .....</i>	149
4.4.3.	<i>Bilan .....</i>	151
<b>4.5.</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>151</b>
<b>4.6.</b>	<b>Références bibliographiques du chapitre 4.....</b>	<b>153</b>

On étudie une nouvelle voie de synthèse pour les aciers ODS inspirée du broyage réactif. On propose de remplacer la poudre  $Y_2O_3$  habituellement utilisée comme réactif par  $YFe_3$  et  $Fe_2O_3$ . L'objectif est de déterminer si cette nouvelle voie permet de synthétiser un acier renforcé par une dispersion d'oxydes nanométriques et, le cas échéant, de déterminer la nature et le mécanisme de formation de ces oxydes. Dans cette étude, on n'ira pas jusqu'au bout du procédé de synthèse multi-étapes des aciers ODS mais on étudiera uniquement le broyage et le recuit. En effet, la littérature (voir chapitre 1) ainsi que l'étude du nanocomposite Fe- $Y_2O_3$  (voir chapitre 3) ont montré le rôle prédominant de ces deux étapes dans la formation des nano-oxydes.

Pour cela, dans un premier temps, on souhaitait synthétiser un acier ODS de composition Fe-14Cr-2W-0.25Ti-0.2Y-0.05O (% mass.), c'est-à-dire la composition que le CEA a choisi de développer. Mais étant donné les difficultés de caractérisation dues à la très faible concentration d'Y et O, on a principalement étudié un acier de composition Fe-14Cr-2W-1Ti-0.8Y-0.2O (% mass.). Afin d'avoir un procédé reproductible et contrôlé, on a mis en place un protocole pour la préparation des réactifs, le broyage et le recuit. On broie donc un alliage FeCrWTi avec  $YFe_3$  et  $Fe_2O_3$  dans des conditions de broyage intenses (144 h avec une intensité de  $2000 \text{ m.s}^{-2}$ ) afin de s'assurer que le matériau a atteint l'état stationnaire du broyage. Puis on effectue des recuits très brefs à des températures peu élevées ( $400^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$  pendant 1 et 5 minutes) car, à l'issue du broyage, des structures métastables peuvent avoir été formées et évoluer très rapidement avec le recuit, comme cela a été montré dans le chapitre 3. On a également broyé et recuit dans les mêmes conditions une matrice Fe-14Cr-2W (% mass.), donc un matériau non ODS, qui sert de référence.

Dans un second temps, les matériaux sont caractérisés après broyage et après les différents recuits. On a utilisé un ensemble de techniques permettant une caractérisation multi-échelle adaptée aux poudres : microsonde électronique ; dissolution chimique préférentielle couplée à la diffraction des rayons X et à la microsonde électronique ; et enfin sonde atomique tomographique et diffusion des neutrons aux petits angles. L'objectif est d'être capable de détecter tous les types d'oxydes qui pourraient être formés.

Enfin, on a comparé ces résultats avec ceux obtenus sur l'acier ODS Fe-14Cr-2W-0.25Ti-0.2Y-0.05O (% mass.) afin de mettre en évidence une éventuelle influence de la concentration en Ti, Y et O sur la formation des oxydes.

Une partie de ces résultats a fait l'objet d'une publication [[13](#)].



#### 4.1. Approche multi-échelle de caractérisation

Les aciers ODS peuvent contenir plusieurs familles d'oxydes (voir chapitre 1) : (i) des amas enrichis en Ti, Y et O de quelques nanomètres, (ii) des oxydes stœchiométriques de type  $Y_2Ti_2O_7$  de ~ 15 nm à quelques dizaines de nanomètres et (iii) des oxydes plus gros, jusqu'à micrométriques, principalement de titane. De plus, la dispersion de ces oxydes peut être plus ou moins dense. L'objectif est d'être en mesure de détecter les différents types oxydes mais également de mesurer plusieurs de leurs caractéristiques (taille, densité, composition, structure cristallographique...). Pour cela, une combinaison de techniques de caractérisation a été utilisée (voir Fig. 4.1 et Tableau 4.1).

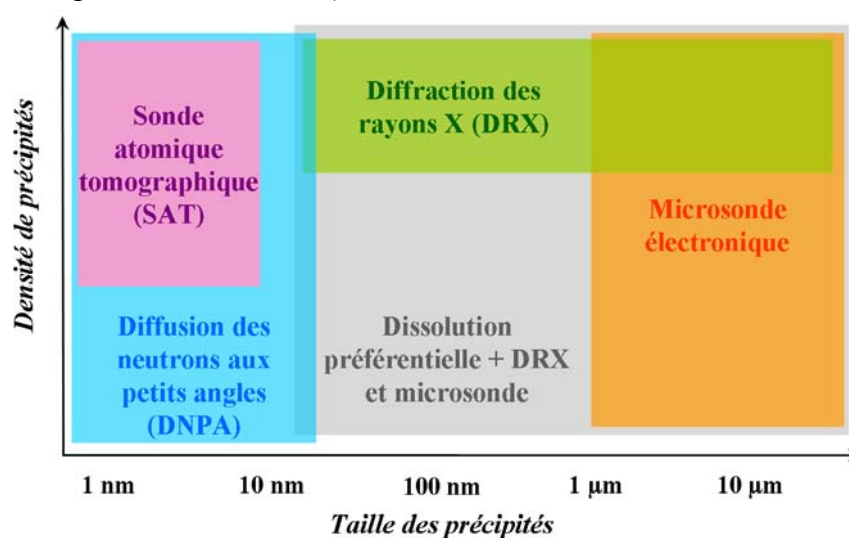


Fig. 4.1 : Domaine de détection, en fonction de la densité et de la taille des précipités, de différentes techniques de caractérisation. La combinaison de toutes ces techniques permet de détecter la totalité des précipités dans un matériau.

Technique de caractérisation	Catégorie d'oxydes	Caractéristiques observées
Microsonde électronique	Oxydes micrométriques	Composition, taille, répartition
Dissolution préférentielle + DRX et microsonde	Oxydes micrométriques et stœchiométriques	Composition, structure cristallographique
DNPA	Amas	Taille, densité, (composition)
SAT	Amas	Composition, répartition, (taille, densité)

Tableau 4.1 : Catégories d'oxydes et caractéristiques observées pour chaque technique utilisée pour la caractérisation d'un acier ODS. Certaines techniques donnent des informations partielles sur des caractéristiques qui sont alors mises entre parenthèse.

Grâce à cette démarche multi-échelle inédite, toutes les catégories d'oxydes peuvent être détectées. En revanche, on n'obtient pas une description complète des oxydes, en particulier pour les oxydes stœchiométriques. En utilisant la microscopie électronique en transmission, la taille, la densité et la répartition (homogène ou hétérogène) des oxydes stœchiométriques auraient pu être déterminées. Néanmoins, il n'a pas été choisi d'utiliser cette technique car elle est difficilement applicable aux échantillons sous forme de poudre. En effet, la préparation d'un échantillon suffisamment mince ne peut être effectuée que par FIB (Focus Ion Beam). De plus, un matériau issu du broyage contient beaucoup de dislocations et de nano-grains qui contrastent par rapport à la matrice rendant l'identification des oxydes délicate. Cependant, les progrès récents en MET devraient maintenant rendre possible l'analyse d'échantillons broyés ou au moins d'échantillons légèrement recuits. C'est une des perspectives d'approfondissement de cette étude.

## 4.2. Caractérisation à l'échelle micrométrique

### 4.2.1. Microsonde électronique

Tout d'abord, l'homogénéité à l'échelle micrométrique a été vérifiée par microsonde électronique. Cela garantit que n'importe quel grain de poudre est représentatif du matériau. Ensuite, la composition moyenne et l'écart-type ont été mesurés pour tous les échantillons, soit les matrices ferritiques non-ODS Fe-14Cr-2W (% mass.) après broyage et recuits à 800 °C pendant 5 minutes (notées respectivement M-B et M-R) et les aciers ODS Fe-14Cr-2W-1Ti-0.8Y-0.2O (% mass.) également après broyage et recuits à 400 ou 800 °C pendant 1 ou 5 minutes (notés respectivement ODS-1Ti-B, ODS-1Ti-R1, ODS-1Ti-R2, ODS-1Ti-R3, ODS-1Ti-R). Les compositions sont données dans le Tableau 4.2.

La composition de l'acier ODS après broyage est très proche de la composition nominale, soit Fe-14Cr-2W-1Ti-0.8Y-0.27O (% mass.) bien que le tungstène, le titane et l'oxygène soient légèrement en excès (respectivement de 0.7, 0.19 et 0.07 % mass.). De plus, les écart-types des concentrations d'Y et O sont faibles, même si celle d'O est légèrement supérieure principalement à cause de la difficulté de mesurer les éléments légers par microsonde électronique. On peut donc dire que le broyage a incorporé complètement et de manière homogène les composés de départ  $YFe_3$  et  $Fe_2O_3$  dans la matrice ferritique.

Avec le recuit, la concentration en O augmente significativement, indiquant qu'une oxydation a eu lieu. De plus, les images de répartition de Ti montrent une formation de précipités de Ti de 1 à 2  $\mu m$  en nombre croissant avec la durée et la température de recuit (voir Fig. 4.2). Cela explique l'augmentation de l'écart-type de Ti avec les recuits.

Noms	Conditions de synthèse	Fe	Cr	W	Ti	Y	O
M-B	Broyé	83.2 $\pm 0.7$	14.9 $\pm 0.2$	1.8 $\pm 0.2$	-	-	0.1 $\pm 0.09$
M-R	Broyé + recuit 800°C 5'	83.2 $\pm 1.0$	14.0 $\pm 0.3$	2.7 $\pm 0.3$	-	-	0.1 $\pm 0.04$
ODS-1Ti-B	Broyé	81.3 $\pm 0.7$	13.7 $\pm 0.7$	2.7 $\pm 0.2$	1.2 $\pm 0.05$	0.8 $\pm 0.02$	0.3 $\pm 0.1$
ODS-1Ti-R1	Broyé + recuit 400°C 1'	82.0 $\pm 0.5$	13.3 $\pm 0.2$	2.0 $\pm 0.2$	1.2 $\pm 0.06$	0.7 $\pm 0.02$	0.8 $\pm 0.1$
ODS-1Ti-R2	Broyé + recuit 400°C 5'	82.3 $\pm 0.5$	13.6 $\pm 0.1$	2.0 $\pm 0.2$	1.2 $\pm 0.09$	0.7 $\pm 0.02$	0.2 $\pm 0.04$
ODS-1Ti-R3	Broyé + recuit 800°C 1'	81.0 $\pm 0.7$	14.0 $\pm 0.2$	2.0 $\pm 0.2$	1.2 $\pm 0.1$	0.7 $\pm 0.02$	1.1 $\pm 0.1$
ODS-1Ti-R	Broyé + recuit 800°C 5'	81.2 $\pm 0.5$	14.1 $\pm 0.1$	2.0 $\pm 0.2$	1.2 $\pm 0.1$	0.7 $\pm 0.02$	0.8 $\pm 0.11$

Tableau 4.2 : Composition moyenne et écart-type (% mass.) mesurés par microsonde électronique des matrices non ODS (M) et des aciers ODS (ODS-1Ti) après broyage et différents recuits.

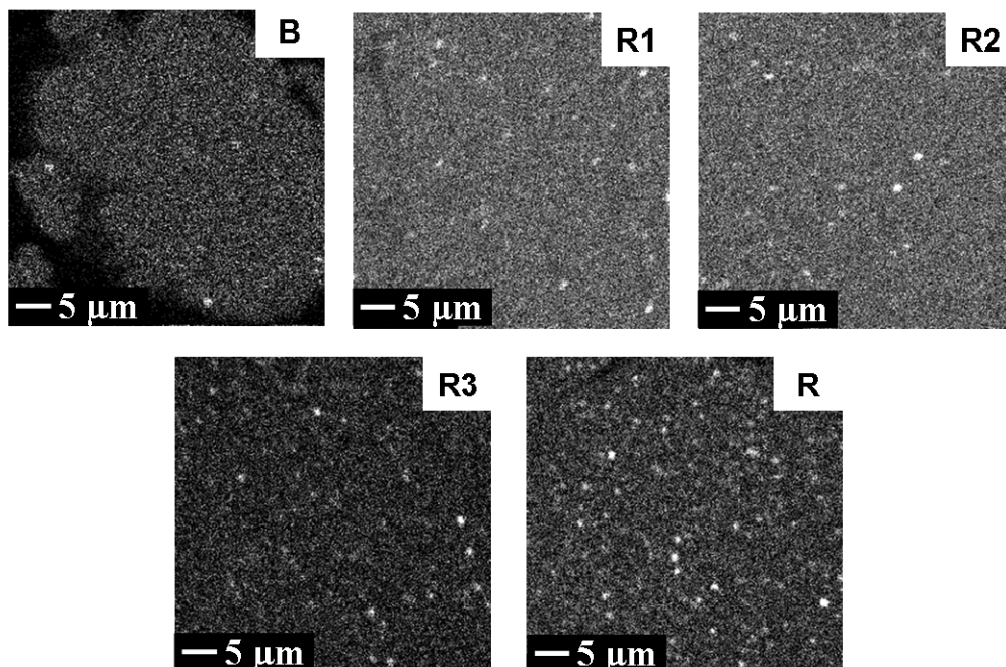


Fig. 4.2 : Images de répartition de Ti par microsonde électronique de l'acier ODS-1Ti après broyage et différents recuits. Des précipités micrométriques de Ti se forment au cours du recuit et leur densité augmente avec la durée et la température du recuit.

### 4.2.2. Diffraction des rayons X

Le spectre de DRX de l'acier ODS-1Ti broyé présente trois pics de diffraction correspondant à ceux du fer- $\alpha$  légèrement décalés (voir Fig. 4.3). Il en est de même pour tous les échantillons, ODS ou matrice, broyés ou recuit. Aucun oxyde n'est détecté.

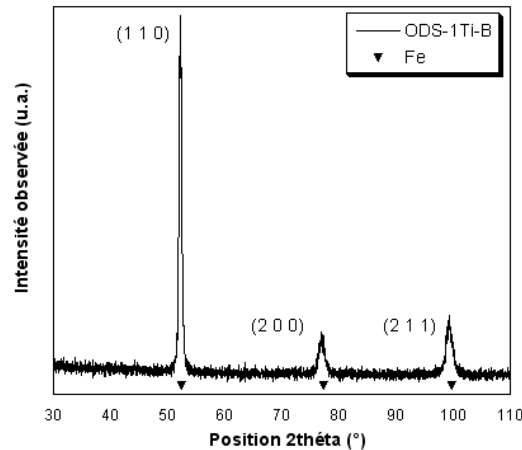


Fig. 4.3 : Spectre DRX de l'acier ODS-1Ti après broyage. Seuls les pics de diffraction de la matrice FeCrW sont visibles. Ils sont indexés.

On déduit donc des spectres de DRX le paramètre de maille et la taille des cristallites de la matrice FeCrW dans l'acier ODS-1Ti et la matrice de référence M (voir Tableau 4.3). Les paramètres de maille dans l'acier ODS-1Ti valent 0.2875 nm. Etant donné l'incertitude, ils sont de dimension équivalente à ceux de la matrice M. Aucune influence de Ti, Y et O sur le paramètre de maille n'est donc détectée. Etant donné leur forte dilution, si ces éléments étaient en solution solide dans la matrice et engendraient une dilatation ou compression du réseau, cet effet serait trop faible pour être observé par DRX. On ne peut donc pas en tirer des conclusions concernant la forme sous laquelle Ti, Y et O sont présents dans l'acier ODS-1Ti. Par ailleurs, les valeurs mesurées du paramètre de maille sont comprises entre les paramètres de maille des alliages Fe-14Cr et Fe-14Cr-2W (% mass.) calculés selon la loi de Vegard et qui valent respectivement 0.2869 et 0.2882 nm.

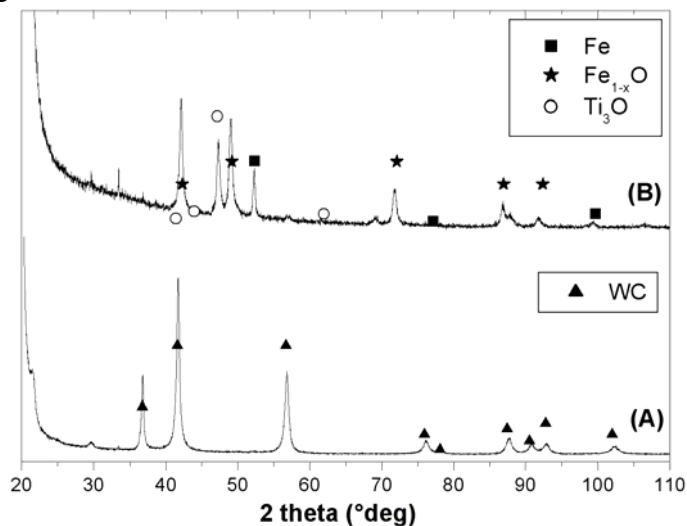
Après broyage, matrice et aciers ODS ont des cristallites nanométriques (respectivement de taille 20 et 15 nm). Après recuit, les tailles des cristallites dans la matrice de référence croissent jusqu'à 130 nm tandis que dans l'acier ODS, leur taille est quasiment constante (20 nm). Ceci est probablement dû à l'ancrage de ces cristallites par des nano-oxydes qui ralentissent leur croissance.

Noms	Paramètre de maille (nm)	Taille de cristallites (nm)
M-B	$0.2874 \pm 0.0002$	20
M-R	$0.2872 \pm 0.0002$	130
ODS-1Ti-B	$0.2876 \pm 0.0002$	15
ODS-1Ti-R	$0.2875 \pm 0.0002$	20

**Tableau 4.3 :** Paramètres de maille et taille des cristallites de la matrice FeCrW calculés à partir des spectres de DRX de la matrice de référence M et de l'acier ODS-1Ti après broyage (B) et après recuit (R). Les paramètres de maille sont tous équivalents. La taille des cristallites augmente beaucoup plus avec le recuit pour la matrice que pour l'acier ODS.

#### 4.2.3. Dissolution préférentielle

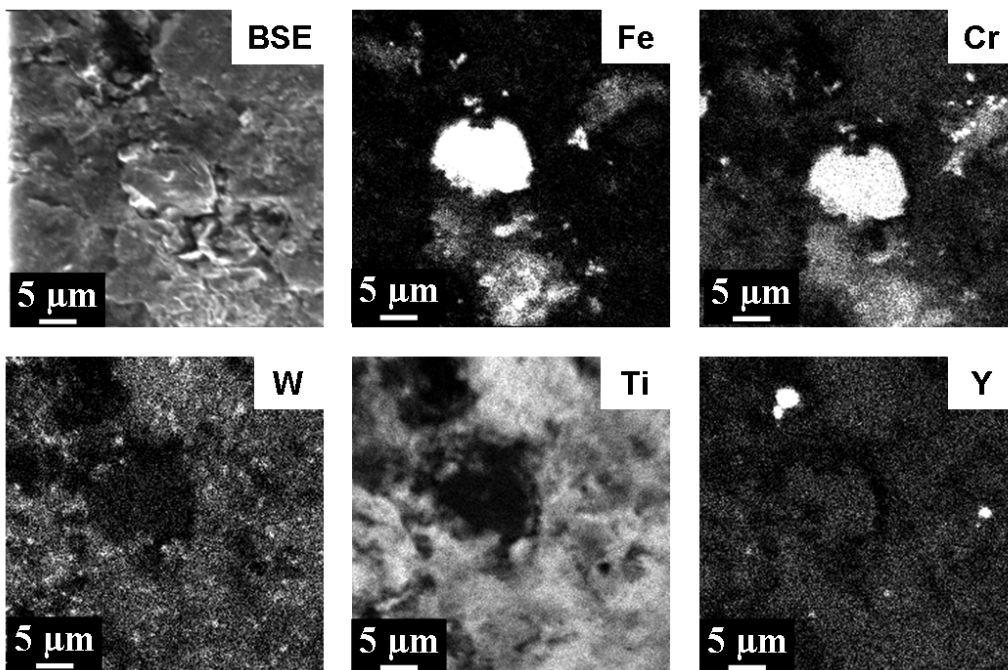
Les précipités extraits de l'acier ODS-1Ti-B par dissolution chimique de la matrice FeCrW ont été analysés par DRX (voir Fig. 4.4). Les pics à faibles angles de diffraction sont dus au filtre sur lequel sont déposés les précipités. Les autres correspondent tous au carbure de tungstène, qui provient d'une contamination par les outils de broyage. L'analyse par microsonde électronique révèle principalement du tungstène ainsi qu'une faible quantité de titane. On ne détecte donc pas d' $\text{YFe}_3$  ou de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de taille supérieure à 15 nm dans l'acier ODS-1Ti après broyage.



**Fig. 4.4 :** Spectres DRX des précipités extraits par dissolution chimique préférentielle de l'acier ODS-1Ti (A) après broyage (ODS-1Ti-B) et (B) après recuit (ODS-1Ti-R). Après broyage, les seuls précipités de plus de 15 nm sont du WC. Après recuit, du fer, des oxydes de fer et de titane sont détectés.

Les pics de diffraction des précipités extraits à partir de l'acier ODS-1Ti-R peuvent être attribués à (i) la phase Fe- $\alpha$  correspondant, comme précédemment, à la matrice ferritique, (ii) la phase  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  cubique et (iii) un oxyde de titane hexagonal qui peut être  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  ou  $\text{Ti}_6\text{O}$  (voir Fig. 4.4). Sur les cartographies de microsonde électronique, de larges précipités de Fe et de Cr

sont présents, ce qui est en accord avec la DRX (voir Fig. 4.5). Cela signifie que la dissolution de la matrice n'a pas été totalement efficace. Le reste est principalement constitué de zones riches en Ti et W. Par comparaison avec les précipités extraits de l'acier ODS broyé, la proportion de Ti par rapport à W a fortement augmenté. Cela pourrait expliquer le fait que le WC n'est plus détecté par DRX. Une dissolution partielle du WC au cours du recuit est également envisageable. De plus, la grande quantité de titane est cohérente avec les précipités de Ti observés par microsonde dans l'acier ODS-1Ti-R non dissous (voir 4.2.1). Enfin, quelques précipités d'yttrium sont également présents sur les cartographies de microsonde. Ils n'ont pas été détectés par DRX probablement à cause de leur faible quantité. Aucun oxyde de fer n'a été observé à la microsonde.



**Fig. 4.5 :** Images BSE et de répartition de Fe, Cr, W, Ti et Y en microsonde électronique des précipités extraits de l'acier ODS-1Ti-R par dissolution chimique préférentielle. Sont détectés des précipités de Ti, du W issu de la contamination par les outils de broyage, des précipités FeCr qui sont des résidus de la matrice et quelques précipités d'Y.

Le broyage effectué peut donc être considéré comme efficace. En effet, les composés de départ  $YFe_3$  et  $Fe_2O_3$  ont disparu et la poudre est homogène à l'échelle micrométrique. Le broyage a engendré une nanostructuration du matériau et une contamination par du carbure de tungstène. La poudre ne contient aucun oxyde micrométrique. Après le recuit, l'acier ODS est toujours nanostructuré et ne contient pas d'oxydes stœchiométriques de quelques dizaines de nanomètres tels qu' $Y_2Ti_2O_7$ . En revanche, de nombreux oxydes micrométriques de titane et quelques oxydes d'yttrium ont précipité. Etant donné la durée très brève du recuit et les

nombreuses précautions prises contre l'oxydation, empêcher la formation d'oxydes micrométriques semble difficile. On caractérise maintenant l'échelle nanométrique.

### 4.3. Caractérisation à l'échelle nanométrique

#### 4.3.1. Sonde atomique tomographique

Les aciers ODS-1Ti après broyage (B) et après recuit à 800°C pendant 5 minutes (R) ont été analysés par SAT. Les spectres de masse sont composés de nombreux pics. Néanmoins, en s'appuyant sur l'étude du nanocomposite Fe-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (voir chapitre 3), tous les pics ont pu être clairement identifiés. Ti, Y et O sont détectés sous la forme d'ions monoatomiques ou d'ions moléculaires : Ti<sup>2+</sup>, TiO<sup>+</sup>, TiO<sup>2+</sup>, Y<sup>2+</sup>, Y<sup>3+</sup>, YO<sup>2+</sup>, O<sup>+</sup>, FeO<sup>+</sup>, Fe<sub>2</sub>O<sup>2+</sup>, CrO<sup>+</sup> et CrO<sup>2+</sup>. La composition chimique moyenne de l'acier ODS après broyage et après recuit est donnée dans le Tableau 4.4. Pour comparaison, sont également indiquées les compositions mesurées par microsonde électronique en % at.

% at.	Microsonde électronique		SAT	
	ODS-1Ti-B	ODS-1Ti-R	ODS-1Ti-B	ODS-1Ti-R
Fe	81.57 ± 0.46	79.83 ± 0.42	82.65 ± 0.09	82.49 ± 0.07
Cr	14.70 ± 0.19	14.90 ± 0.13	14.30 ± 0.08	14.88 ± 0.07
W	0.89 ± 0.16	0.62 ± 0.06	0.44 ± 0.02	0.62 ± 0.02
<b>Ti</b>	<b>1.39</b> ± 0.06	<b>1.40</b> ± 0.13	<b>1.28</b> ± 0.03	<b>0.65</b> ± 0.02
<b>Y</b>	<b>0.51</b> ± 0.01	<b>0.41</b> ± 0.01	<b>0.54</b> ± 0.02	<b>0.47</b> ± 0.01
<b>O</b>	<b>0.94</b> ± 0.35	<b>2.84</b> ± 0.4	<b>0.68</b> ± 0.02	<b>0.81</b> ± 0.02
C	-	-	0.12 ± 0.01	0.08 ± 0.01

Tableau 4.4 : Compositions chimiques moyennes (en % at.) de l'acier ODS-1Ti après broyage (B) et après recuit à 800°C pendant 5 minutes (R) mesurées par microsonde électronique et SAT. Les incertitudes correspondent à l'écart-type.

Pour l'acier ODS après broyage, si les incertitudes sont prises en compte, les concentrations mesurées par SAT et par microsonde sont en très bon accord, excepté pour W. On peut donc considérer que les faibles volumes analysés par SAT (de l'ordre de  $10 \times 10 \times 100 \text{ nm}^3$ ) sont représentatifs du matériau. Les concentrations en Y mesurées par SAT ou microsonde dans l'acier ODS après recuit sont équivalentes. En revanche, les concentrations de Ti et O mesurées par SAT sont nettement inférieures à celles mesurées par microsonde. Ceci est très probablement dû aux oxydes de Ti micrométriques (voir 4.2). En effet, étant donné leur faible

densité, il est très peu probable qu'un volume analysé par SAT intercepte un tel précipité. En revanche, les mesures par microsonde électronique, qui sont effectuées à une échelle plus grande, les prennent en compte. La présence de C est également mise en évidence par la SAT, à une concentration trop faible pour être détectée par microsonde.

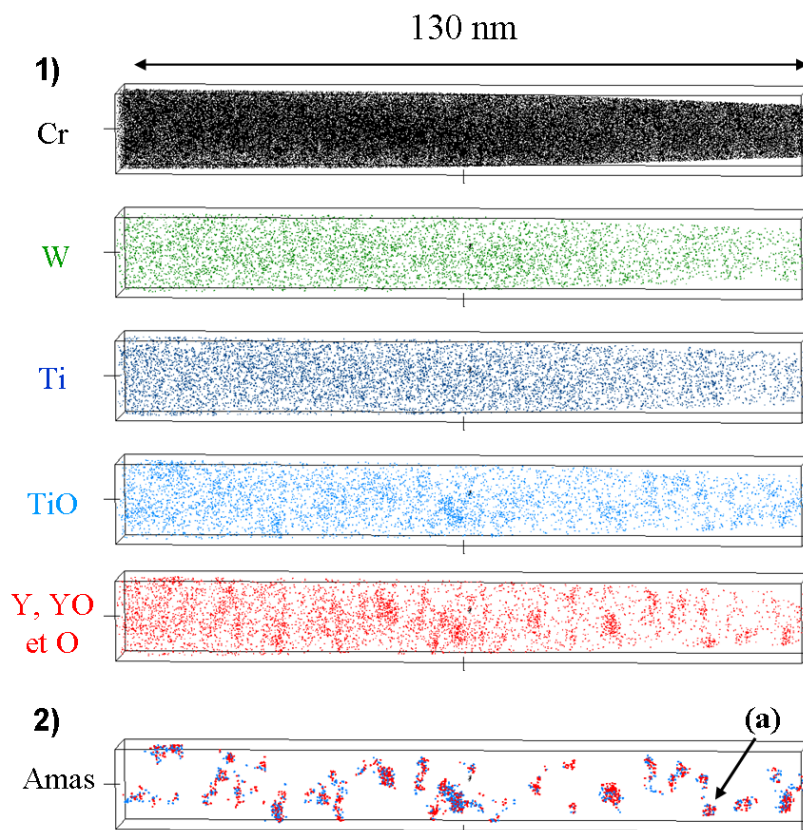
Pour vérifier la précision de la concentration en O, qui est très sensible aux conditions d'analyse, la matrice de référence Fe-14Cr-2W (% mass.), notée M, a été analysée par SAT avant broyage. Une concentration d'O de  $0.016 \pm 0.003$  % at. a été mesurée. Cet alliage pourrait être légèrement oxydé. La quantité d'O détectée par SAT peut donc provenir soit du matériau lui-même soit de l'atmosphère résiduelle dans la chambre d'analyse. Cette quantité reste inférieure à l'incertitude sur la concentration en O pour l'acier ODS-1Ti broyé et recuit. La concentration en O mesurée localement par SAT est donc très précise.

La composition nominale en O, c'est-à-dire l'oxygène introduit par  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , est de 0.70 % at. Après broyage, la concentration en O mesurée par SAT est égale à la composition nominale. Il n'y a donc pas d'oxydation des poudres au cours de broyage. Après recuit, la concentration en O mesurée par SAT vaut 0.81 % at. Il y a donc une oxydation du matériau au cours du recuit avec pour conséquence la précipitation d'oxydes micrométriques et l'augmentation de la concentration locale en O.

#### 4.3.1.1. Répartition, densité et rayon des amas

La répartition des atomes de la matrice et des solutés pour l'acier ODS-1Ti broyé est représentée sur les reconstructions 3D de la Fig. 4.6. D'après la Fig. 4.6 1), la distribution de TiO, Y, YO et O n'est pas aléatoire, ce qui laisse supposer l'existence d'amas enrichis en Ti, Y et O. Ils ont été étudiés en plusieurs étapes qui sont décrites en détails dans l'annexe 3. Tout d'abord des tests de distribution de fréquence ont été effectués sur toutes les formes de solutés évaporés telles que Y ou YO [113]. Ensuite, pour les espèces distribuées de manière non aléatoire, un algorithme de détection d'amas développé par le Groupe de Physique des Matériaux a été appliqué (une brève description de cet algorithme est donnée dans [143, 144]). Cet algorithme détecte les amas diffus mais également des fluctuations statistiques de concentrations. C'est pourquoi, pour chaque amas détecté, un profil de concentration a été tracé dans un cylindre traversant l'amas. Dans le cas où l'augmentation de la concentration correspondant à l'amas détecté était équivalente aux fluctuations de composition dans le reste du volume, l'amas a été rejeté. De plus, les amas comportant moins de 10 atomes de solutés détectés n'ont pas été considérés. Les amas ainsi identifiés sont isolés sur la Fig. 4.6 2). Leur répartition dans le volume d'analyse est relativement homogène. Enfin, pour ces amas, le rayon, en ne considérant que les solutés, et une composition à cœur ont été mesurés.

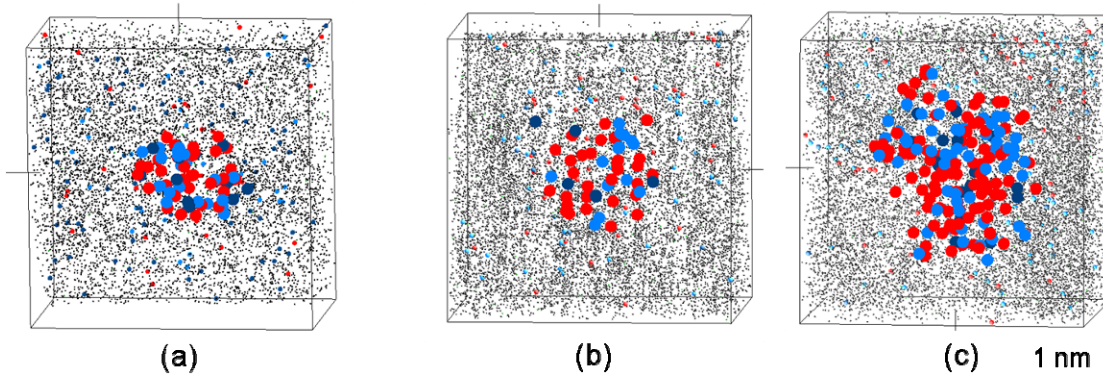




**Fig. 4.6 : Reconstructions en 3D de l'acier ODS-1Ti après broyage obtenues par SAT. En 1), les ions évaporés Cr, W, Ti, TiO, Y, YO et O sont représentés. La répartition de TiO, Y, YO et O est hétérogène. En 2), sont représentés les ions TiO, Y, YO et O appartenant à des amas. Le volume total analysé est de  $130 \times 15 \times 15 \text{ nm}^3$ . La flèche indique l'amas agrandi sur la Fig. 4.7.**

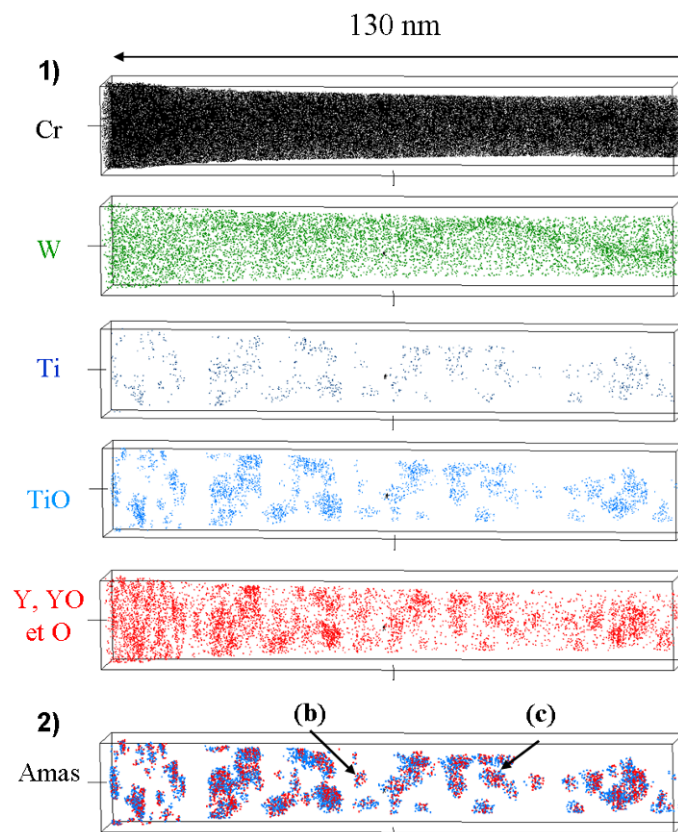
La densité des amas est de  $2.2 \pm 0.5 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$  et le rayon moyen est de  $0.8 \pm 0.2 \text{ nm}$  avec un écart-type de  $0.03 \text{ nm}$ . Un agrandissement d'un amas représentatif est donné sur la Fig. 4.7 (a). Ces amas sont de même nature que ceux caractérisés par SAT dans des aciers ODS massifs qui ont subi l'intégralité du procédé de synthèse, tels que le 12 YWT [6, 71] ou le MA 957 [37]. En effet, ces amas sont nanométriques (1 à 2 nm) et enrichis en Ti, Y et O par rapport à la matrice. Mais ici, les amas sont déjà présents dans le matériau après broyage. Par conséquent, leur germination a été amorcée par le broyage ce qui est en contradiction avec le mécanisme de formation des amas habituellement proposé pour lequel le rôle du broyage se résume à une dissolution des réactifs dans la matrice. Ce point sera approfondi par la suite (voir 4.3.1.3). Par ailleurs, aucune structure cœur-coquille n'a été observée sur les profils de concentration ou sur les reconstructions 3D. Une telle structure a récemment été mise en évidence dans le MA 957 et un acier ODS modèle Fe-Cr [74] et dans l'ODS Eurofer 97 [72-74]. La structure cœur-coquille est nettement observée pour des amas de plus de 5 nm et des indices, en particulier en SAT, indiquent une structure similaire pour les amas plus petits. Plusieurs raisons peuvent expliquer le fait qu'aucune structure cœur-coquille n'a été détectée ici : (i) les amas sont à un stade de formation différent et la coquille ne s'est pas encore

formée, (ii) dans ces conditions de synthèse, et en particulier pour cette intensité de broyage, les amas ont une structure différente (sans coquille), (iii) pour cette composition, et en particulier avec un rapport Ti/Y de 2,7 % at., les amas n'ont pas de coquille, ou (iv) pour de amas de cette taille, la coquille existe mais n'a pu être détecté par les moyens mis en œuvre.



**Fig. 4.7 :** Zoom sur les amas détectés par SAT dans l'acier ODS-1Ti (a) après broyage et (b)-(c) après recuit. Fe et Cr sont représentés en noir, W en vert, Y, YO et O en rouge, Ti en bleu foncé et TiO en bleu. Les atomes de solutés dans la matrice sont représentés par des sphères de taille 3 et les atomes de solutés appartenant à un amas par des sphères de taille 6 (1 étant la taille pour Fe et Cr). Les amas (a) et (b) sont équivalents et ont un rayon d'environ 1 nm alors que le rayon de l'amas (c) est de 2.5 nm.

La Fig. 4.8 montre la reconstruction en 3D obtenue par SAT de l'acier ODS-1Ti après recuit. Sur la Fig. 4.8 1), un enrichissement en W le long d'une ligne est observé. Le tungstène a donc probablement ségrégré le long d'une dislocation. La répartition de Ti, TiO, Y, YO et O est très nettement hétérogène. Les amas enrichis en Ti, Y et O sont à nouveau isolés sur la Fig. 4.8 2). La répartition de ces amas est relativement homogène et n'est pas associée à la zone enrichie en W. Par rapport à l'ODS-1Ti-B, la densité d'amas a augmenté. De plus, le rayon moyen est légèrement supérieur et la distribution de taille s'est élargie. En effet, la densité est de  $3.4 \pm 0.5 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$  et le rayon moyen de  $1.4 \pm 0.2 \text{ nm}$  avec un écart-type de 0.7 nm. Sur la Fig. 4.7 (b), un amas dont la taille est dans la zone centrale de la distribution est représenté. Il est semblable aux amas de l'acier ODS-1Ti-B. Cependant, d'autres amas, comme celui représenté sur la Fig. 4.7 (c), ont commencé à croître pendant le recuit. Comme pour l'ODS-1Ti après broyage, aucune structure cœur-coquille n'a été observée.



**Fig. 4.8 : Reconstructions en 3D de l'acier ODS-1Ti après recuit obtenues par SAT. En 1), les ions évaporés Cr, W, Ti, TiO, Y, YO et O sont représentés. La répartition de Ti, TiO, Y, YO et O est hétérogène. En 2), sont représentés les ions TiO, Y, YO et O appartenant à des amas. Le volume total analysé est de  $130 \times 20 \times 20 \text{ nm}^3$ . Les flèches indiquent les amas agrandis sur la Fig. 4.7.**

#### 4.3.1.2. Composition des amas

Les compositions moyennes de la matrice et des amas sont données dans le Tableau 4.5. Dans l'acier ODS broyé, les amas contiennent 15 % at. de Ti, Y et O, soit largement supérieur à la concentration moyenne en Ti, Y et O qui vaut 2.49 % at. Ils sont donc effectivement enrichis en Ti, Y et O. Le rapport Y/Ti est de  $1.3 \pm 0.6$  et le rapport Y/O est de  $0.9 \pm 0.4$ . Les amas sont aussi légèrement enrichis en Cr. En effet, le rapport Fe/Cr dans la matrice est de  $5.8 \pm 0.04$  alors qu'il est de  $4.7 \pm 0.7$  dans les amas. Il faut également noter que la matrice contient 94 % de la totalité du Ti, Y et O du matériau. Il s'agit donc du tout début de la germination des amas.

Dans l'acier ODS recuit, la concentration de Ti, Y et O des amas est d'environ 19 % at. Le recuit a donc induit un léger enrichissement. En revanche, l'évolution des rapports Y/Ti et Y/O n'est pas significative (respectivement  $1.2 \pm 0.2$  et  $0.8 \pm 0.1$ ). De même, l'enrichissement en Cr s'est accentué. En effet, le rapport Fe/Cr dans les amas est de  $3.8 \pm 0.2$ . Par ailleurs, l'augmentation de la densité d'amas, le début de croissance ainsi que le léger enrichissement en Ti, Y et O au cours du recuit résultent en une matrice plus appauvrie en solutés. En effet, après recuit, la matrice ne contient plus que 50 % de l'ensemble des atomes de Ti, Y et O.

% at.	Moyenne		Matrice		Amas	
	ODS-1Ti-B	ODS-1Ti-R	ODS-1Ti-B	ODS-1Ti-R	ODS-1Ti-B	ODS-1Ti-R
Fe	82.65 ±0.09	82.49 ±0.07	82.81 ±0.09	83.58 ±0.07	69.79 ±2.3	63.32 ±1.1
Cr	14.30 ±0.08	14.88 ±0.07	14.29 ±0.08	14.76 ±0.07	14.86 ±1.8	16.85 ±0.81
W	0.44 ±0.02	0.62 ±0.02	0.44 ±0.02	0.62 ±0.02	0.19 ±0.2	0.63 ±0.18
<b>Ti</b>	<b>1.28 ±0.03</b>	<b>0.65 ±0.02</b>	<b>1.24 ±0.03</b>	<b>0.33 ±0.01</b>	<b>4.00 ±1.0</b>	<b>5.2 ±0.48</b>
<b>Y</b>	<b>0.54 ±0.02</b>	<b>0.47 ±0.01</b>	<b>0.48 ±0.02</b>	<b>0.21 ±0.01</b>	<b>5.37 ±1.1</b>	<b>6.24 ±0.53</b>
<b>O</b>	<b>0.68 ±0.02</b>	<b>0.81 ±0.02</b>	<b>0.61 ±0.02</b>	<b>0.42 ±0.01</b>	<b>5.81 ±1.2</b>	<b>7.64 ±0.58</b>
C	0.12 ±0.01	0.08 ±0.01	0.12 ±0.01	0.08 ±0.02	0 ±0	0.12 ±0.08
<b>Ti+Y +O</b>	<b>2.49</b>	<b>1.93</b>	<b>2.33</b>	<b>0.96</b>	<b>15.17</b>	<b>19.08</b>

**Tableau 4.5 : Compositions chimiques moyenne, de la matrice et des amas (% at.) de l'acier ODS-1Ti après broyage et après recuit mesurées par SAT. Les incertitudes données correspondent à l'écart-type  $2\sigma$ . L'incertitude sur la composition des amas est plus importante car les mesures ont été moyennées sur des volumes beaucoup plus petits que pour la matrice ou la composition moyenne.**

Il faut souligner que, d'après les mesures par SAT, la composition chimique des amas diffère fortement de celle des oxydes stœchiométriques. En effet, les rapports Y/Ti et surtout Y/O ne correspondent pas à ceux qui sont attendus pour les oxydes  $Y_2Ti_2O_7$  ou  $Y_2TiO_5$ . De plus, les amas contiennent une quantité importante de Fe et de Cr ( $\sim 80$  % at.). Marquis a mis en évidence par SAT que les amas nanométriques tels que ceux trouvés dans les aciers ODS ont un champ d'évaporation plus faible que la matrice [74]. Cette différence peut augmenter localement le grandissement et induire des artefacts de reconstruction aux niveaux des interfaces sur des distances allant jusqu'à 1 nm. Dans ce cas, des ions provenant de la matrice "tombent" artificiellement dans le précipité et la concentration du précipité en atomes de la matrice peut être surestimée. De tels artefacts induisent une augmentation de la densité atomique dans la zone affectée. Or aucune augmentation de la densité atomique n'a été mesurée sur les profils de concentration traversant les amas. Par conséquent, si des effets de grandissement locaux existent, leur influence sur la composition devrait être limitée. Ce point sera discuté plus en détail ultérieurement (voir 4.3.3).

#### 4.3.1.3. Discussion

Tout d'abord, la forme sous laquelle Y et O sont présents dans la matrice de l'acier ODS après broyage et après recuit nécessite d'être discutée. En effet, les teneurs en Y et O dans la matrice de l'acier ODS broyé (respectivement 0.48 et 0.61 %at.) et même dans l'acier ODS après recuit (0.21 et 0.42 % at.) sont largement supérieures aux limites de solubilité de ces éléments

dans le fer à 800°C (0.029 % at. pour Y [138] et 0.06 % at. pour O [137]). La formation d'une solution solide semble donc improbable. Cependant, les capacités du broyage à étendre les limites de solubilité ont souvent été démontrées [9]. De plus, des calculs *ab-initio* réalisés dans le fer ont montré que l'oxygène avait une forte affinité pour les lacunes [75]. L'énergie de formation d'une paire O-lacune est extrêmement réduite lorsque les lacunes préexistent, ce qui est le cas dans un matériau broyé. Alors la concentration en O peut approcher celle des lacunes. Ce mécanisme pourrait expliquer la forte concentration en O dans la matrice de l'acier ODS-1Ti après broyage.

Ensuite, on compare le nanocomposite Fe-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et l'acier ODS-1Ti. Après broyage, les oxydes formés ont des compositions différentes mais sont de même nature. En effet, pour le premier, il s'agit d'un oxyde d'Y et O contenant un peu de Fe (~ 10 % at.) alors que pour le deuxième, la composition est plus complexe (Ti, Y, O et Cr) et la concentration en atomes de la matrice est beaucoup plus importante. Néanmoins, dans les deux cas, ce sont des oxydes non-stœchiométriques. Après recuit, les oxydes dans les deux matériaux ne sont plus de même nature. En effet, pour le nanocomposite, la phase stable Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a cristallisé, ce qui s'est accompagné d'une croissance des précipités. Au contraire, pour l'acier ODS, il s'agit toujours d'oxydes non-stœchiométriques dont la taille n'a que très légèrement augmenté. Il a déjà été montré dans des aciers ODS que l'ajout de titane permettait d'obtenir une dispersion d'oxyde plus fine [47]. D'autres facteurs, comme l'enrichissement en Cr, pourraient favoriser le maintien de ces amas non stœchiométriques. En ce qui concerne la deuxième phase, c'est-à-dire la matrice Fe ou FeCrW, pour les deux matériaux, on observe une sursaturation en Y et O qui s'atténue avec le recuit.

Globalement, les deux matériaux, après broyage et encore plus après recuit, sont très différents. L'étude d'un matériau plus simple tel que le nanocomposite Fe-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'est donc pas transposable aux aciers ODS.

Pour compléter la caractérisation des amas et la compréhension du mécanisme de formation, l'acier ODS-1Ti est maintenant caractérisé par DNPA.

#### **4.3.2. Diffusion des neutrons aux petits angles**

Les sections efficaces de diffusion de la matrice M après broyage et de l'acier ODS-1Ti après broyage et différents recuits sont représentées sur la Fig. 4.9. Tout d'abord, l'intensité de diffusion de l'échantillon ODS-1Ti-B est très nettement supérieure à celle de l'échantillon M-B dans le domaine des grands vecteurs de diffusion  $q$  ( $> 0.6 \text{ nm}^{-1}$ ). Cela indique l'existence d'une population d'objets nanométriques dans l'acier ODS qui n'est pas présente dans la

matrice. On identifie cette population aux amas enrichis en Ti, Y et O d'après les caractérisations faites par SAT (voir 4.3.1). Le signal dans le domaine des petits  $q$ , relativement similaire entre M-B et ODS-1Ti-B, correspond à la diffusion des joints de grains, des interfaces métal/oxyde, éventuellement d'autres défauts (dislocations,...). Cette partie du signal est le plus souvent difficilement exploitable. Ensuite, pour les échantillons ODS recuits, la pente de la section efficace de diffusion dans le domaine des grands  $q$  est approximativement constante et l'intensité augmente avec la température et la durée du recuit. Qualitativement, cela signifie que le rayon des amas reste constant et que leur fraction volumique augmente. Autrement dit, la densité d'amas augmente avec le recuit.

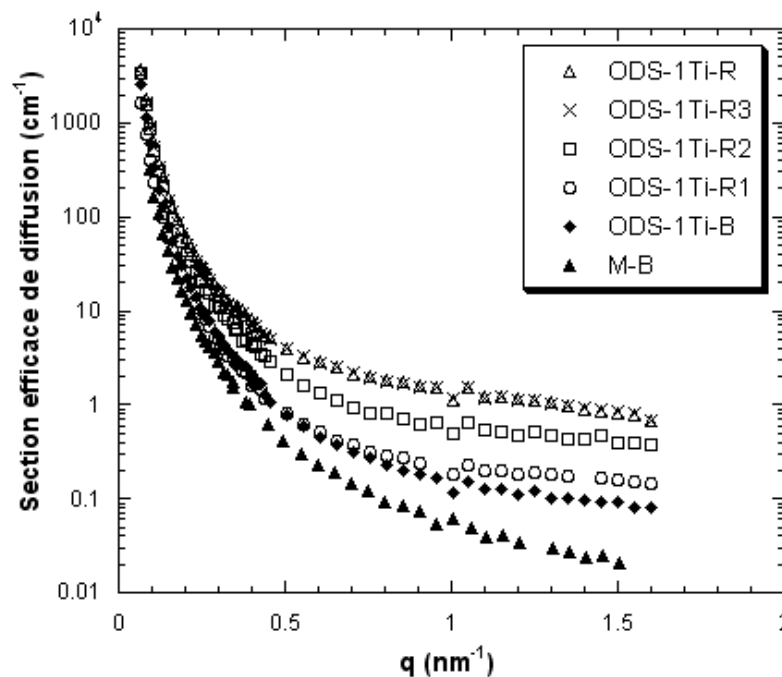


Fig. 4.9 : Sections efficaces de diffusion (composante perp) de la matrice M après broyage et de l'acier ODS-1Ti après broyage et différents recuits. L'acier ODS-1Ti-B contient une population d'objets de 1 à 2 nm diffusant dans le domaine des grands  $q$  et qui n'est pas présente dans la matrice. Avec le recuit, la fraction volumique de cette population augmente tandis que le rayon reste sensiblement constant.

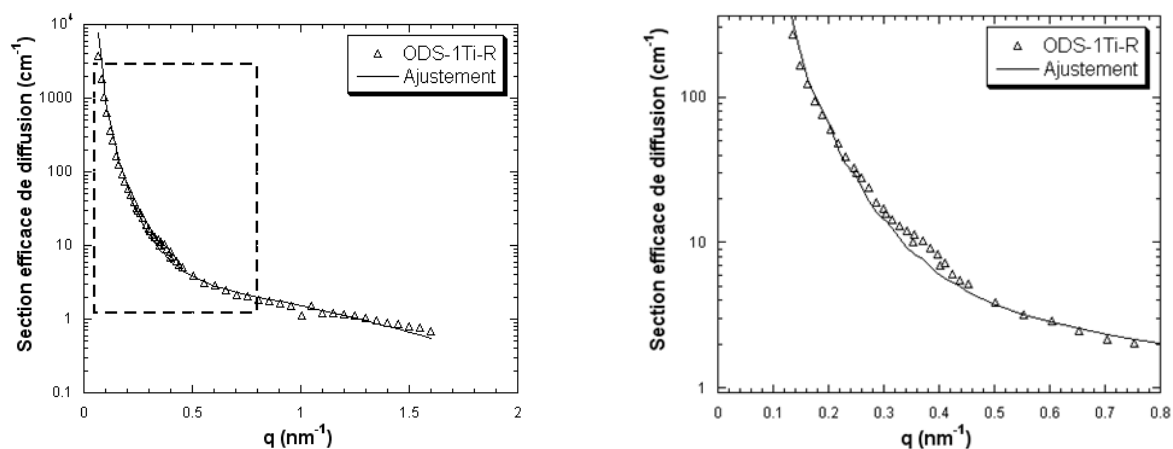
#### 4.3.2.1. Rayon, distribution de taille et fraction volumique des amas

Le rayon moyen, la largeur de la distribution de taille, la fraction volumique et la densité des amas dans l'ODS-1Ti après broyage et différents recuits sont indiqués dans le Tableau 4.6. La distribution de taille des amas est également représentée graphiquement sur la Fig. 4.11. Ces résultats ont été obtenus en ajustant la section efficace sur un modèle fondé sur une population ayant une distribution de taille gaussienne. Pour calculer la fraction volumique, on peut exploiter soit la section efficace nucléaire soit la section efficace magnétique. Dans le premier cas, il est nécessaire de connaître la composition chimique de l'amas pour pouvoir calculer le contraste nucléaire. Dans le deuxième cas, il faut connaître son moment



magnétique afin de déterminer le contraste magnétique. On rappelle que les expériences de DNPA ont été effectuées en appliquant un champ magnétique saturant (1.7 T) à l'échantillon. C'est donc le moment magnétique moyen sous champ qu'il faut déterminer. On fait donc l'hypothèse que les amas ne possèdent pas d'ordre magnétique sous champ et on détermine ainsi le contraste magnétique puis la fraction volumique à partir de la section efficace magnétique (voir chapitre 2). Etant donné la concentration très élevée en fer mesurée par SAT dans les amas (jusqu'à 70 % at.), cette hypothèse peut sembler injustifiée. Cependant, l'existence d'une fraction plus ou moins importante de fer pourrait en fait être due à un artefact de reconstruction en SAT. Il est donc raisonnable de supposer que les amas présentent peu ou pas d'ordre magnétique. Ce point sera approfondi par la suite (voir 4.3.3).

Pour le recuit à 800°C pendant 5 minutes (ODS-1Ti-R), la section efficace n'est pas complètement ajustée, dans le domaine de  $q$  compris entre 0.25 et 0.45 nm<sup>-1</sup>, par le modèle comportant une seule population d'amas (voir Fig. 4.10). On a donc ajusté cette partie du spectre avec une deuxième population d'amas, de taille légèrement supérieure. Les caractéristiques de cette population sont également données dans le Tableau 4.6. Cette deuxième population pourrait être également présente dans l'ODS-1Ti-R3. Mais la situation est moins nette et les caractéristiques de cette éventuelle population n'ont pas été calculées.



**Fig. 4.10 : Section efficace de diffusion de l'acier ODS-1Ti-R et ajustement sur un modèle basé sur la diffusion d'une seule population d'objets nanométriques. L'ajustement ne rend pas compte d'une partie de la section efficace. Cette partie est encadrée sur le graphe de gauche et agrandie sur celui de droite.**

L'acier ODS-1Ti-B contient donc une population d'amas de rayon moyen de 0.89 nm qui ont une distribution de taille étroite. La fraction volumique est de 0.56 %, ce qui correspond à une densité de  $1.4 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ . Ensuite, avec le recuit, le rayon moyen croît légèrement, la distribution de taille s'élargit et surtout la fraction volumique augmente de manière très importante. Ainsi, pour un recuit à 800°C pendant 5 minutes, le rayon vaut 1.14 nm, la largeur à mi-hauteur de la distribution est de 0.48 nm, la fraction volumique est de 4.23 % et la

densité vaut  $5.81 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ . La densité a donc été multipliée par plus de 4 au cours du recuit. Pour ce recuit, il y a aussi une deuxième population d'amas beaucoup moins dense ( $1.5 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ ), de rayon moyen plus grand (5 nm), avec une distribution de taille très large. Cette population indique que la croissance des amas a commencé.

Noms	$R_m$ (nm)	$\Delta R$ (nm)	f (%)	N ( $10^{24} \text{ m}^{-3}$ )
ODS-1Ti-B	$0.89 \pm 0.04$	$0.34 \pm 0.02$	$0.56 \pm 0.08$	$1.4 \pm 0.2$
ODS-1Ti-R1	$0.99 \pm 0.05$	$0.21 \pm 0.01$	$0.74 \pm 0.13$	$1.6 \pm 0.2$
ODS-1Ti-R2	$1.07 \pm 0.05$	$0.25 \pm 0.01$	$2.03 \pm 0.3$	$3.3 \pm 0.5$
ODS-1Ti-R3	$1.15 \pm 0.05$	$0.42 \pm 0.02$	$4.18 \pm 0.6$	$5.4 \pm 0.8$
ODS-1Ti-R	$1.14 \pm 0.05$	$0.48 \pm 0.02$	$4.23 \pm 0.6$	$5.81 \pm 0.9$
	$5 \pm 0.25$	$2.1 \pm 0.1$	$0.13 \pm 0.02$	$0.015 \pm 0.002$

**Tableau 4.6 : Rayon moyen ( $R_m$ ), largeur à mi-hauteur ( $\Delta R$ ), fraction volumique (f) et densité (N) des amas mesurés par DNPA pour l'acier ODS-1Ti après broyage et différents recuits. Avec le recuit, la distribution de taille s'élargit et la fraction volumique augmente. Pour le recuit à 800°C pendant 5 minutes, la croissance des amas commence.**

Ces données sont en bon accord avec celles mesurées par sonde atomique tomographique. En effet, un rayon moyen de  $0.8 \pm 0.2 \text{ nm}$  et une densité de  $2.2 \pm 0.5 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$  pour l'acier ODS-1Ti-B et de  $1.4 \pm 0.2 \text{ nm}$  et de  $3.4 \pm 0.5 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$  pour l'acier ODS-1Ti-R ont été mesurés par SAT. La densité obtenue par SAT est certes 1.5 fois supérieure à celle obtenue par DNPA après broyage et 1.7 inférieure après recuit. Mais elles sont malgré tout du même ordre de grandeur et presque dans le domaine d'incertitude, ce qui est un très bon résultat si l'on considère que SAT et DNPA analysent des volumes très différents (respectivement de quelques milliers de  $\text{nm}^3$  et quelques  $\text{mm}^3$ ). Ces différences pourraient refléter une hétérogénéité de la densité des amas à l'échelle micrométrique. Par ailleurs, la deuxième population d'amas observée dans l'ODS-1Ti-R par DNPA n'est pas détectée par SAT car elle est beaucoup moins dense. En effet, le nombre moyen de ces amas dans un volume typique de SAT classique est de l'ordre de 0.1.



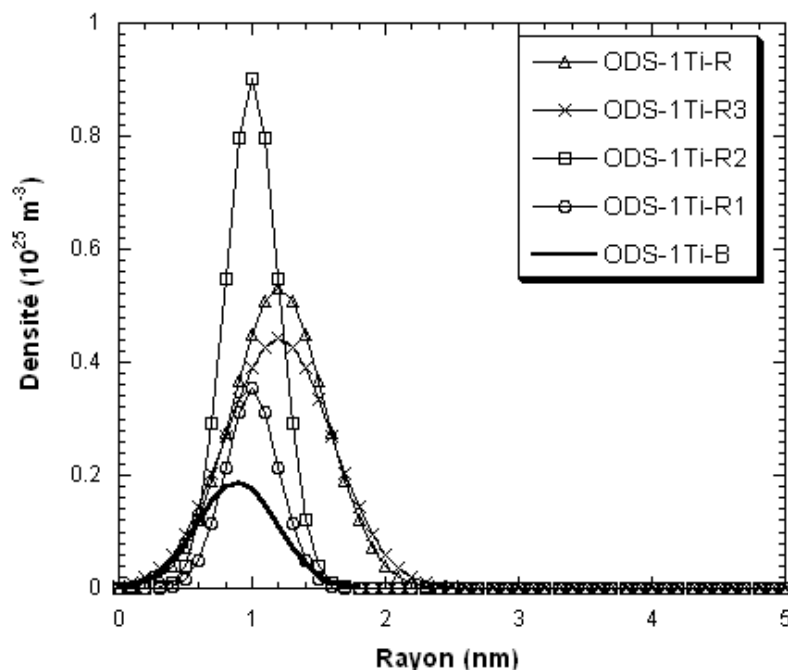


Fig. 4.11 : Distribution de taille des amas mesurée par DNPA dans l'acier ODS-1Ti après broyage et différents recuits. Les distributions sont normalisées par rapport à la densité.

#### 4.3.2.2. Composition des amas

Le rapport A dépend de la composition chimique, de la structure cristallographique et de l'ordre magnétique des amas sous un champ magnétique saturant. Il peut être mesuré à partir des spectres de diffusion ou calculé pour des phases connues (voir Annexe 2). Les rapports A de l'acier ODS-1Ti après broyage et après différents recuits sont présentés dans le Tableau 4.6. Tout d'abord, le rapport A de l'acier ODS-1Ti-B est inférieur à celui de l'ODS-1Ti-R1. La chimie, la cristallographie ou le magnétisme des amas ont donc évolué au cours du recuit. En revanche, tous les rapports A des aciers ODS recuits sont équivalents si on considère l'incertitude.

	ODS-1Ti-B	ODS-1Ti-R1	ODS-1Ti-R2	ODS-1Ti-R3	ODS-1Ti-R
Rapport A	$2.4 \pm 0.2$	$1.9 \pm 0.1$	$1.9 \pm 0.2$	$2.0 \pm 0.1$	$2.1 \pm 0.2$

Tableau 4.7 : Rapports A expérimentaux obtenus à partir des sections efficaces de diffusion (composantes perp et para) de l'acier ODS-1Ti après broyage et différents recuits.

On compare maintenant les rapports A mesurés à ceux calculés pour des phases de composition et cristallographie connues (voir Tableau 4.8). On en déduit que les amas ne peuvent être ni une phase  $Y_2O_3$  ni les phases ternaires  $YFeO_3$  et  $Y_3Fe_3O_{12}$ .  $Y_2Ti_2O_7$  et  $Y_2TiO_5$  pourraient, étant donné l'incertitude, correspondre aux amas dans l'ODS broyé mais pas dans l'ODS recuit. Pour les systèmes multi-éléments comme ici, l'identification d'une phase à partir

des rapports A est souvent complexe, d'autant plus que des phases différentes, comme  $Y_2Ti_2O_7$  ou  $Y_2TiO_5$  peuvent avoir des rapports A similaires.

Phases	$Y_2O_3$ cubique	$Y_2O_3$ monoclini- que	$Y_2Ti_2O_7$ cubique	$Y_2TiO_5$ orthorombi- que	$YFeO_3$ orthorombi- que	$Y_5Fe_3O_{12}$ cubique centré
Rapport A	3.39	3.85	2.52	2.50	1.54	9.03

**Tableau 4.8 : Rapports A en DNPA de différents oxydes dans une matrice Fe-14Cr (% mass.). Les calculs sont détaillés en annexe 2.**

Les résultats de DNPA et de SAT sont en bon accord concernant le rayon et la densité. En revanche, la comparaison des compositions est plus complexe car la DNPA fournit des informations indirectes tandis que les compositions mesurées par SAT pourraient être soumises à des artefacts. Par ailleurs, déterminer la composition est nécessaire pour renforcer l'hypothèse d'absence d'ordre magnétique des amas sur laquelle est basé le calcul de fraction volumique par DNPA. On va donc corréliser ces deux techniques pour étudier la composition chimique des amas.

#### 4.3.3. Composition des amas : corrélation des résultats de SAT et de DNPA

Les calculs de cette partie sont présentés en détail dans l'annexe 2.

##### 4.3.3.1. Désaccord entre SAT et DNPA sur le % at. de Fe dans les amas

On utilise la composition des amas mesurée par SAT pour calculer le contraste nucléaire puis la fraction volumique des amas à partir de la section efficace nucléaire mesurée par DNPA. On en déduit une fraction volumique de 29 % dans l'acier ODS-1Ti-B et supérieure à 100 % pour l'ODS-1Ti-R, soient des valeurs aberrantes. A noter que l'hypothèse d'absence d'ordre magnétique des amas n'est plus nécessaire. L'incompatibilité entre les compositions mesurées par SAT et les résultats de DNPA prouvent que les atomes de la matrice (Fe, Cr et W) mesurés dans l'amas par SAT proviennent, au moins en partie, d'un artefact de reconstruction. On considère maintenant que tous les atomes de Ti, Y et O présents dans le matériau et seulement eux précipitent pour former des amas et on calcule la fraction volumique correspondante. Mais on ne connaît pas la structure cristallographique des amas. On calcule donc la fraction volumique selon différentes hypothèses sur le volume atomique moyen des amas (voir Tableau 4.9). Les structures cristallographiques utilisées sont détaillées dans l'annexe 2. En première approximation, on considère que le volume atomique moyen dans les amas est identique à celui de la matrice, soit  $11.77 \text{ \AA}^3$ , ce qui est cohérent si l'amas a une structure proche de celle de la phase pyrochlore  $Y_2Ti_2O_7$ . La fraction volumique vaut alors

1.87 %, soit largement inférieure à 4.23 %, c'est-à-dire la fraction volumique mesurée par DNPA dans l'acier ODS-1Ti-R. Si on considère que les amas ont le même volume atomique que la phase  $Y_2O_3$  cubique, supérieur à celui de la matrice, la fraction volumique vaut 2.37 % et reste inférieure à celle mesurée par DNPA. Les amas dans l'acier ODS après recuit ne peuvent donc être composés exclusivement de Ti, Y et O et contiennent par conséquent des atomes de la matrice. Il est très peu probable que les amas se soient enrichis en atomes de la matrice avec le recuit. C'est pourquoi on étend cette conclusion à l'acier ODS après broyage.

Hypothèse sur le volume atomique moyen des amas	$V_p$ ( $\text{\AA}^3$ )	f (%)
$V_p = V(\text{Fe})$	11.77	1.87
$V_p = V(Y_2Ti_2O_7)$	11.69	1.86
$V_p = V(Y_2O_3\text{-cubique})$	14.90	2.37

**Tableau 4.9 : Calcul de la fraction volumique d'amas f dans l'acier ODS-1Ti si on considère que tous les atomes de Ti, Y et O (soit 1.87 % at.) et seulement eux précipitent pour former des amas. f est calculé en faisant différentes hypothèses sur le volume atomique moyen des amas  $V_p$ .**

Les amas contiennent donc une quantité de fer comprise entre 0 et  $\sim 70$  % at. pour l'acier ODS broyé et 0 et  $\sim 63$  % at. pour l'acier ODS recuit. Pour déterminer plus précisément cette valeur, on calcule la fraction volumique d'amas en fonction de la concentration en fer d'abord à partir de la section efficace magnétique de DNPA, ensuite à partir de la section nucléaire et enfin à partir des données de SAT. On fait ensuite varier la concentration en Fe dans les amas jusqu'à obtenir une concordance entre les trois approches.

#### 4.3.3.2. Calcul de la fraction volumique des amas en fonction du % at. de Fe

Pour calculer la fraction volumique des amas à partir de la section efficace magnétique de DNPA, il faut déterminer le moment magnétique dans l'amas. On considère que (i) pour un % at. de Fe  $> 50$ , l'amas est métallique et on assimile le moment magnétique à celui d'une matrice FeCr diluée, (ii) pour un % at. de Fe compris entre 40 et 50, il s'agit d'une zone de transition que l'on ne calcule pas et (iii) pour un % at. de Fe  $< 40$ , on considère que l'amas est un oxyde et on fait l'hypothèse qu'il n'est pas magnétique sous champ. Il est très probable qu'un tel amas soit un oxyde antiferromagnétique qui devient éventuellement faiblement ferrimagnétique sous champ saturant comme c'est le cas des oxydes  $Fe_2O_3$  et  $YFeO_3$  [145]. En effet, sous champ saturant, ces oxydes ont un moment magnétique moyen par atome de respectivement 0.006 et 0.01  $\mu_B$  [146, 147], soit un moment négligeable par rapport à celui de la matrice qui vaut 1.84  $\mu_B$  (voir l'annexe 2). Mais le grenat d'yttrium et de fer (YIG)  $Y_3Fe_5O_{12}$  est un contre-exemple d'oxyde fortement ferrimagnétique. Il possède en effet un moment magnétique moyen maximum de 0.25  $\mu_B$  par atome [148, 149]. On ne peut donc

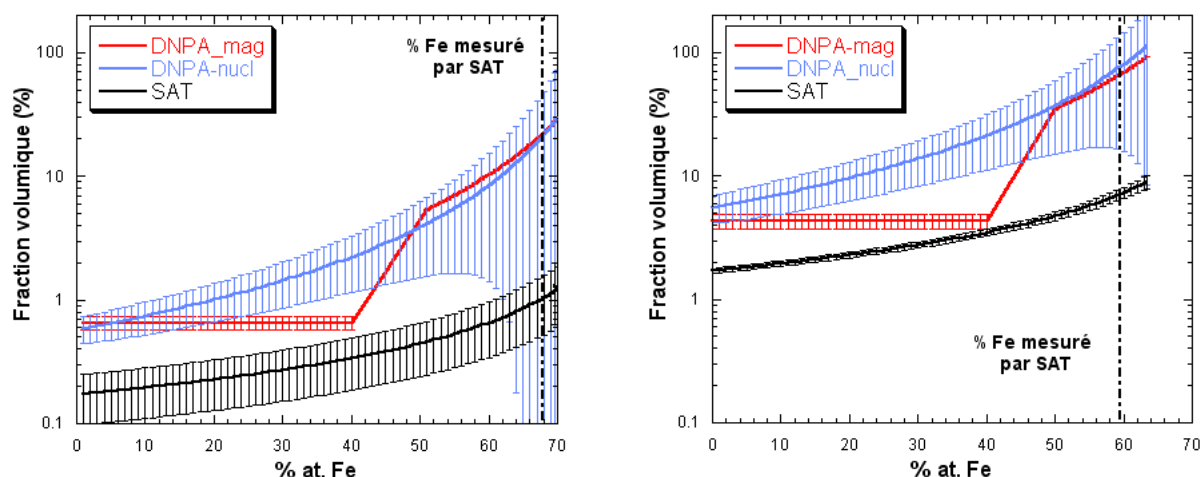
exclure totalement *a priori* la possibilité de l'existence d'une structure complexe  $Y_vTi_wCr_xFe_yO_z$  ferri ou ferromagnétique. Par ailleurs, il est raisonnable de supposer qu'à fortes concentrations en Fe, l'amas sera métallique. En revanche, la limite choisie de 50 % at. est relativement arbitraire. On propose donc un calcul du moment magnétique en fonction de la composition des amas qui est raisonnable par rapport aux comportements des phases connues similaires. Cependant, le magnétisme étant un phénomène très sensible à l'environnement local d'une part et la chimie ainsi que la structure cristallographique des amas n'étant pas connues d'autre part, les hypothèses faites ne peuvent être validées de manière certaine.

Pour la section efficace nucléaire, on calcule le contraste nucléaire à partir des rapports Fe/Cr, Fe/W, Ti/Y et Y/O mesurés dans les amas par SAT et en faisant varier la concentration en Fe. Ensuite, dans les deux cas, la fraction volumique est déduite, comme précédemment, en ajustant la section efficace à un modèle.

Enfin, pour la troisième approche, on se base sur la concentration en Ti, Y et O mesurée dans la matrice et sur les rapports Fe/Cr, Fe/W, Ti/Y et Y/O mesurés dans les amas et on effectue un bilan de matière.

Dans tous les cas, en première approximation, on considère à nouveau que le volume atomique moyen dans les amas est identique à celui de la matrice, soit  $11.77 \text{ \AA}^3$ , ce qui est cohérent si l'amas a une structure proche de la phase pyrochlore  $Y_2Ti_2O_7$ , dont le volume atomique moyen vaut  $11.69 \text{ \AA}^3$ .

Les résultats sont représentés sur la Fig. 4.12. Pour la méthode basée sur la section efficace magnétique, les incertitudes sont liées uniquement aux incertitudes de mesure de DNPA et pas à celles dues au calcul approximatif du moment magnétique, qui est difficilement quantifiable. Elles sont donc probablement sous estimées. Il n'y a d'accord entre les trois approches pour aucune concentration en fer que ce soit pour l'acier ODS-1Ti après broyage ou après recuit.



**Fig. 4.12 : Calcul de la fraction volumique d'amas dans l'acier ODS-1Ti après broyage (à gauche) et après recuit (à droite) à partir (i) de la section efficace magnétique de DNPA, (ii) de la section nucléaire et (iii) des mesures de composition de SAT. Les incertitudes de mesures sont indiquées. Il n'y a d'accord entre les 3 méthodes pour aucune concentration en Fe.**

On revient donc sur l'approximation faite sur le volume atomique moyen dont la fraction volumique dépend fortement, spécialement pour le calcul à partir des mesures de DNPA. En effet, il est envisageable que l'amas ait une structure moins compacte que celle de la matrice, entre autre à cause de la présence d'atomes d'Y au numéro atomique élevé et éventuellement de lacunes, particulièrement après broyage. On augmente donc progressivement le volume atomique moyen des amas par rapport à celui de la matrice. On note  $\delta$  cette augmentation de volume :  $\delta = V_{\text{amas}} - V_{\text{Fe}}$ . Sur la Fig. 4.13, la fraction volumique des amas est tracée en fonction de la concentration en fer pour un volume atomique moyen permettant un accord entre les trois approches. Pour  $\delta = 6 \text{ \AA}^3$  et si on étend le non-magnétisme des amas jusqu'à 50 % at. de Fe, les trois méthodes de calcul concordent pour une concentration en Fe de  $\sim 50$  % at. dans l'acier ODS-1Ti après broyage. Après recuit, cet accord est atteint pour  $\delta = 7 \text{ \AA}^3$  et une concentration en Fe de  $\sim 27$  % at. Si on prend en compte les incertitudes, il y a une zone d'accord entre les trois méthodes à partir d'une augmentation du volume de  $4 \text{ \AA}^3$  qui correspond à une concentration en Fe comprise entre 34 et 52 % at. et 29 et 33% at. respectivement pour l'acier ODS broyé et recuit. La diminution de la concentration en fer avec le recuit est cohérente. L'augmentation de volume nécessaire pour atteindre la concordance entre les trois méthodes est relativement importante. En effet, si  $\delta = 6 \text{ \AA}^3$ , le volume atomique moyen dans l'amas est de  $17.77 \text{ \AA}^3$ , soit 51 % de plus que la matrice. A titre de comparaison, dans la phase  $\text{Y}_2\text{O}_3$  cubique, le volume atomique moyen est de  $14.91 \text{ \AA}^3$ . Cette augmentation est probablement due à une concentration importante de lacunes dans l'amas.

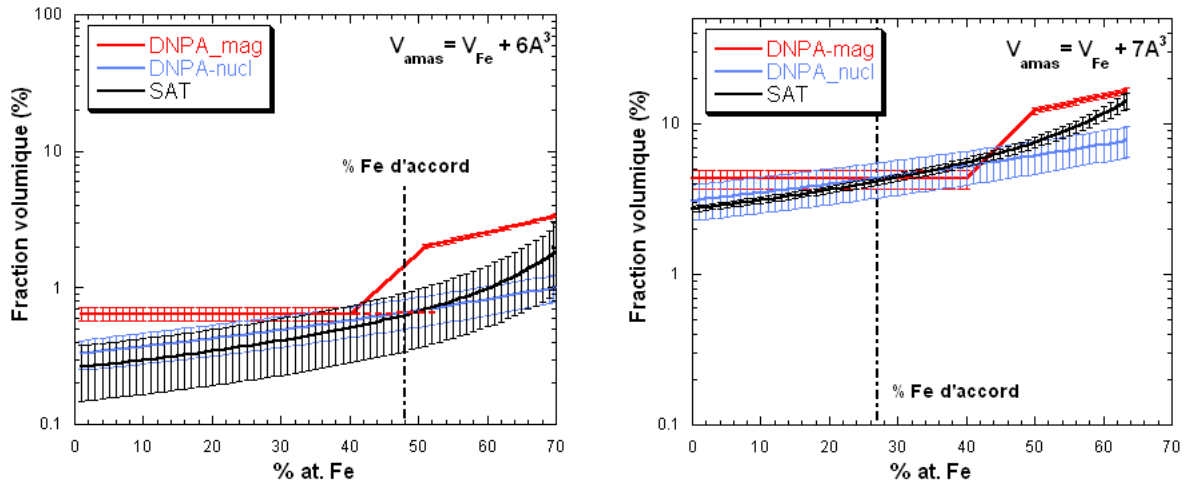


Fig. 4.13 : Calcul de la fraction volumique d'amas en augmentant le volume atomique moyen des amas de  $6 \text{ \AA}^3$  dans l'acier ODS-1Ti après broyage (à gauche) et de  $7 \text{ \AA}^3$  après recuit (à droite). Les trois méthodes de calcul sont en accord pour 50 et 27 % at. de Fe respectivement après broyage et recuit.

En effet, des calculs *ab initio* effectués par Fu *et al.* dans le fer ont montré que l'oxygène en position interstitielle a une très forte affinité pour les lacunes [75]. Ainsi, lorsque les lacunes préexistent comme c'est le cas dans un matériau broyé, l'énergie de formation d'une paire oxygène-lacune est quasiment nulle. De plus, il existe des sites énergétiquement favorables pour Ti et Y autour de cette paire. Un mécanisme de germination basée sur les lacunes est donc envisageable dans les aciers ODS, ce qui justifierait une concentration importante de lacunes dans les amas.

#### 4.3.3.3. Bilan

La fraction volumique des amas a été calculée en fonction de la concentration en Fe dans les amas selon différentes approches combinant les résultats de SAT et de DNPA. On en déduit que :

- il n'y a pas de contradiction entre les résultats de SAT et de DNPA,
- une partie des atomes de la matrice mesurée par SAT dans les amas est due à un artefact de mesure,
- l'hypothèse d'absence d'ordre magnétique dans les amas est très probable, même si elle ne peut être totalement validée. En s'appuyant sur cette hypothèse, la méthode la plus précise pour calculer la fraction volumique est donc d'utiliser la section efficace magnétique mesurée en DNPA en faisant l'hypothèse d'absence d'ordre magnétique,
- les amas ont une structure cristallographique moins compacte que la matrice probablement due à une concentration importante de lacunes,

- les amas contiennent de l'ordre de 50 % at. de Fe après broyage et environ 30 % après recuit. Autrement dit, les amas s'enrichissent significativement en Cr, Ti, Y et O au cours du recuit.

Les caractéristiques des amas sont récapitulées dans le Tableau 4.10.

		ODS-1Ti-B			ODS-1Ti-R		
Composition (% at.)	Fe	38	à	55	21	à	35
	Cr	8.1	à	11.7	5.6	à	9.3
	W	0.1	à	0.2	0.2	à	0.3
	Ti	14.2	à	8.7	20	à	15.1
	Y	19	à	11.7	23.9	à	18.1
	O	20.6	à	12.7	29.3	à	22.2
Volume atomique moyen ( $\text{\AA}^3$ )		~ 13.77			~ 15.27		
Fraction volumique (%)		0.47			4.23		
Rayon (nm)		0.9			1.15		

**Tableau 4.10 : Caractéristiques des amas dans l'acier ODS-1Ti après broyage et recuit. Le %at. de Fe et le volume atomique moyen des amas sont déduits de comparaisons des résultats de SAT et de DNPA. La composition chimique provient des résultats de SAT. La fraction volumique et le rayon ont été calculés par DNPA.**

#### 4.3.4. Mécanisme de formation des amas

A partir des caractérisations par SAT et DNPA, un mécanisme partiel de formation des amas peut être proposé. Lorsque l'on broie FeCrWTi avec  $\text{YFe}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dans ces conditions de broyage spécifiques, le broyage initie la formation d'amas enrichis en Ti, Y, O et Cr avec un rayon moyen de 0.8 nm. A la fin du broyage, la germination est loin d'être terminée. En effet, une partie du titane, de l'yttrium et de l'oxygène appartient effectivement à des amas mais encore 94 % des atomes Ti, Y et O sont dissous dans la matrice. Le rôle du broyage est donc complexe. Il pourrait induire à la fois la dissolution des composés de départ  $\text{YFe}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et la germination des premiers amas. Ensuite, la germination se poursuit majoritairement au cours du recuit. En effet, le nombre d'amas est multiplié par plus de 2 et plus de 4 pour des températures respectivement de 400 et 800°C par rapport à l'état après broyage. De plus, la cinétique de formation est très rapide et ne nécessite pas des températures élevées. En effet, les recuits ont été très brefs (1 et 5 minutes) et à des températures faibles (400 et 800°C) par rapport à celles utilisées pour les traitements thermomécaniques, soit le plus souvent 1150°C (voir chapitre 1). On peut proposer que cette cinétique très rapide ait été favorisée par les nombreux défauts, en particulier les lacunes, créées par le broyage. Enfin, à 800°C, la

croissance de certains amas commence. Par ailleurs, l'enrichissement des amas en Ti, Y, O et Cr augmente significativement avec le recuit.

C'est la première fois qu'un tel mécanisme de formation des amas dans les aciers ODS est observé malgré la vaste littérature sur le sujet. En effet, le mécanisme de formation communément proposé est composé de deux étapes : (i) la dissolution des réactifs dans la matrice pendant le broyage puis (ii) la précipitation des amas au cours du recuit et des traitements thermomécaniques (voir chapitre 1). Plusieurs éléments peuvent expliquer cette différence. Tout d'abord, très peu d'études ont caractérisé des aciers ODS après le broyage. Dans de nombreux aciers ODS, les amas pourraient donc avoir été formés par le même mécanisme que celui proposé ici. Cependant, Alinger *et al.* [101, 102] ont caractérisé un acier ODS après broyage par DNPA. Même si la possibilité que quelques amas soient présents dans ce matériau n'est pas exclue, le rôle attribué au broyage est la dissolution des réactifs. L'origine de ce mécanisme pourrait aussi être dans la nature même des réactifs [101, 102]. En effet, la poudre d' $Y_2O_3$  habituellement utilisée a été remplacée par  $YFe_3$  et  $Fe_2O_3$ . Plus généralement, des conditions spécifiques de broyage ont été utilisées. Or il a été montré que l'état stationnaire de broyage obtenu après un broyage suffisamment long dépend, pour un système donné, de l'intensité et de la température de broyage [111, 150]. L'atmosphère de broyage et la pureté des réactifs, qui influence entre autre la quantité d'oxygène en excès, peuvent également avoir un effet. Ces nouveaux réactifs et ces conditions de synthèse spécifiques pourraient être à l'origine du nouveau mécanisme de formation observé.

Une dispersion d'amas enrichis en Ti, Y, O et Cr a donc été observée dans l'acier ODS-1Ti après broyage et après recuit. Ces amas semblent de même nature que ceux habituellement observés dans la littérature. Pour confirmer qu'il s'agit bien des oxydes durcissant recherchés, on étudie maintenant les propriétés mécaniques.

#### 4.4. Influence de la concentration en Ti, Y et O

Un acier ODS de composition Fe-14Cr-2W-0.25Ti-0.2Y-0.05O (%mass.), soit 4 fois moins concentré en Ti, Y et O que l'acier ODS-1Ti, a été synthétisé dans les mêmes conditions. Ce matériau est noté ODS-0.25Ti. Des caractérisations par microsonde électronique, DRX et DNPA ont été réalisées comme précédemment. L'objectif est de mettre en évidence une éventuelle influence de la composition sur la formation des oxydes.



#### 4.4.1. Caractérisation micrométrique

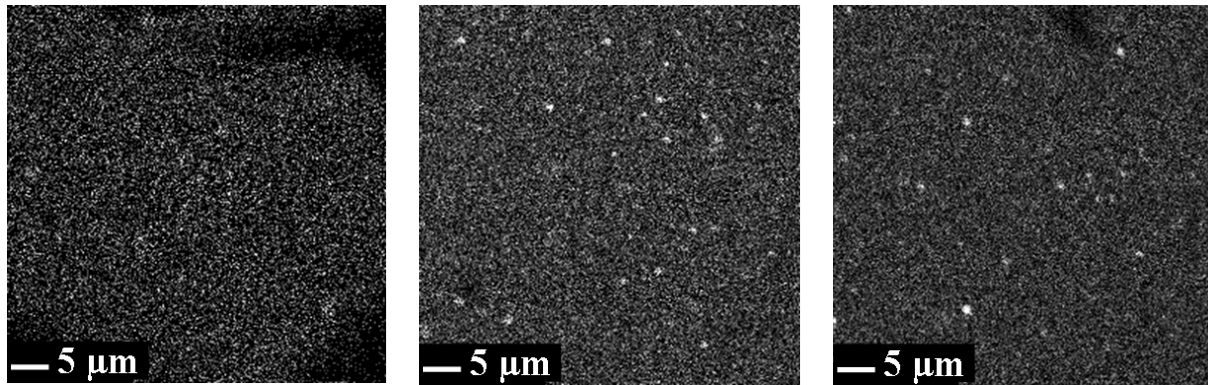
Tout d'abord, la composition moyenne et l'écart-type ont été mesurés pour tous les échantillons, soit l'acier ODS-0.25Ti après broyage et recuits à 400 ou 800 °C pendant 1 ou 5 minutes (notés respectivement ODS-0.25Ti-B, ODS-0.25Ti-R1, ODS-0.25Ti-R2, ODS-0.25Ti-R3, ODS-0.25Ti-R). Les compositions sont données dans le Tableau 4.11.

Noms	Conditions de synthèse	Fe	Cr	W	Ti	Y	O
ODS-0.25Ti-B	Broyé	83.4 ± 0.8	13.9 ± 0.3	2.3 ± 0.7	0.3 ± 0.03	0.1 ± 0.05	0.00 ± 0.0
ODS-0.25Ti-R1	Broyé + recuit 400°C 1'	82.3 ± 1.0	14.2 ± 0.2	2.4 ± 0.6	0.3 ± 0.04	0.1 ± 0.03	0.7 ± 0.3
ODS-0.25Ti-R2	Broyé + recuit 400°C 5'	82.4 ± 0.5	14.2 ± 0.2	2.4 ± 0.5	0.3 ± 0.03	0.1 ± 0.02	0. ± 0.2
ODS-0.25Ti-R3	Broyé + recuit 800°C 1'	82.1 ± 1.4	14.3 ± 0.3	2.7 ± 0.3	0.4 ± 0.04	0.1 ± 0.02	0.4 ± 0.1
ODS-0.25Ti-R	Broyé + recuit 400°C 5'	81.7 ± 0.6	14.6 ± 0.2	2.7 ± 0.3	0.4 ± 0.04	0.1 ± 0.02	0.5 ± 0.1

Tableau 4.11 : Composition moyenne et écart-type (% mass.) mesurés par microsonde électronique de l'acier ODS-0.25Ti après broyage et différents recuits.

Tout d'abord, après broyage, la composition moyenne d'Y est environ deux fois inférieure à la composition nominale. Cela peut être dû à une mauvaise incorporation d' $YFe_3$  dans la matrice FeCrW au cours du broyage mais aussi aux limites de détection de la microsonde. C'est pourquoi il est plus difficile de mesurer la composition moyenne de l'ODS-0.25Ti que de l'ODS-1Ti. De même, après broyage, l'oxygène n'est pas détecté car la composition nominale est inférieure à la limite de détection par la microsonde. En revanche, la concentration en Ti est légèrement supérieure à la composition nominale (~ 0.3 au lieu de 0.25 % mass.).

Comme pour l'acier ODS-1Ti, le recuit engendre une oxydation du matériau qui se traduit par une augmentation de la concentration en O et la formation de précipités de titane micrométriques (voir Fig. 4.14). Ces précipités sont en quantité moins importante que dans l'ODS-1Ti.



ODS-0.25Ti-B                      ODS-0.25Ti-R2                      ODS-0.25Ti-R

**Fig. 4.14 :** Images de répartition de Ti par microsonde électronique de l'acier ODS-0.25Ti après broyage et différents recuits. Des précipités micrométriques de Ti se forment au cours du recuit, comme pour l'acier ODS-1Ti mais leur densité est plus faible.

Le paramètre de maille et la taille des cristallites de l'acier ODS-0.25Ti-B et 0.25Ti-R sont donnés dans le Tableau 4.12. Le paramètre de maille n'évolue pas avec le recuit et est identique à celui de l'ODS-1Ti. Les tailles des cristallites des deux ODS après broyage sont également similaires. Après recuit, les cristallites de l'ODS-0.25Ti sont de 50 nm. Leur taille est donc comprise entre celle de la matrice M, de 130 nm, et celle de l'ODS-1Ti de 18 nm. L'ancrage des joints de grains par les amas a donc été moins important pour l'acier ODS-0.25Ti que pour l'ODS-1Ti.

Noms	Paramètre de maille (nm)	Taille de cristallites (nm)
ODS-0.25Ti-B	$0.2877 \pm 0.0002$	20
ODS-0.25Ti-R	$0.2877 \pm 0.0002$	50

**Tableau 4.12 :** Paramètres de maille et tailles des cristallites calculés à partir des spectres de DRX de l'acier ODS-0.25Ti après broyage (B) et après un recuit à 800°C pendant 5 minutes (R). La taille des cristallites augmente avec le recuit.

#### 4.4.2. Caractérisation nanométrique

L'acier ODS-0.25Ti a été caractérisé par DNPA après broyage et après les différents recuits (voir Fig. 4.15). Qualitativement, les sections efficaces sont similaires à celles de l'acier ODS-1Ti. En effet, la section efficace de l'ODS-0.25Ti-B est supérieure, en particulier dans le domaine des grands  $q$ , à celle de la matrice broyée. Une population d'amas nanométriques est donc présente. Cette différence est cependant beaucoup moins nette que dans le cas de l'acier ODS-1Ti. Il est donc important d'effectuer un traitement des données précis pour minimiser les incertitudes. Ensuite, avec le recuit, l'intensité de la section efficace augmente avec une pente pratiquement constante, ce qui signifie que la densité d'amas présents croît. Cependant, les intensités des sections efficaces de l'ODS-0.25Ti sont plus faibles que celles de l'ODS-1Ti, ce qui signifie que les fractions volumiques des amas sont moins importantes.

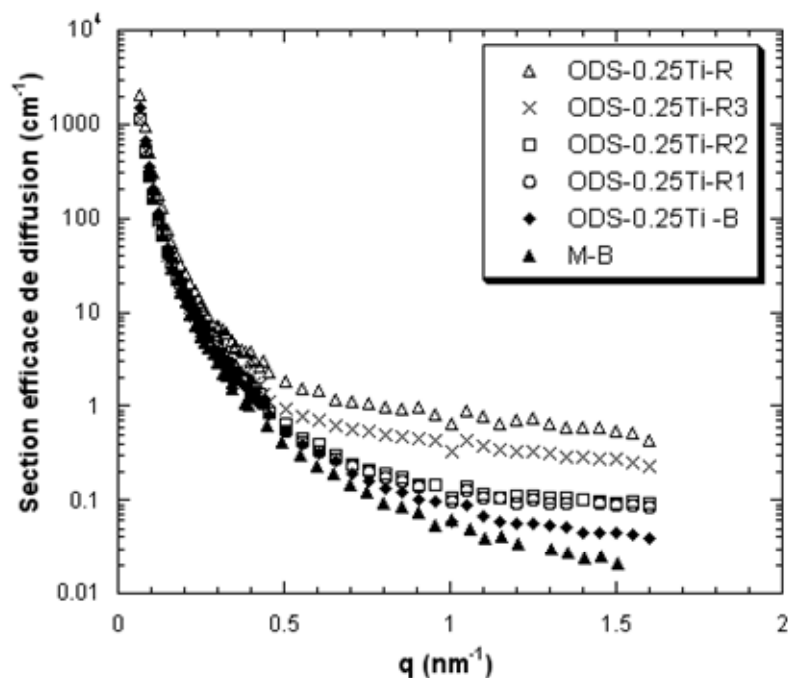


Fig. 4.15 : Sections efficaces de diffusion (composante perp) de la matrice M après broyage et de l'acier ODS-0.25Ti après broyage et différents recuits. Les sections efficaces sont qualitativement équivalentes à celles de l'acier ODS-1Ti mais l'intensité est plus faible.

Le rayon moyen, la largeur de la distribution de taille, la fraction volumique et le rapport A des amas dans l'ODS-0.25Ti après broyage et recuits sont indiqués dans le Tableau 4.13. Les rayons moyens et les largeurs de distribution de taille sont identiques à ceux des amas dans l'ODS-1Ti (voir Tableau 4.6). Les rapports A sont également identiques, ce qui va dans le sens d'une composition chimique identique. Il faut néanmoins rappeler que plusieurs compositions peuvent donner le même rapport A. La fraction volumique mesurée dans l'ODS-0.25Ti est inférieure à celle dans l'ODS-1Ti. Mais la fraction volumique d'amas n'évolue pas de la même manière entre les deux compositions. En effet, le recuit multiplie par plus de 30 la fraction volumique d'amas par rapport à celle mesurée après broyage dans l'acier ODS-0.25Ti tandis que pour l'acier ODS-1Ti, la fraction volumique n'est multipliée que par environ 8 entre le broyage et le recuit. Autrement dit, après broyage, la fraction volumique dans l'ODS-1Ti est 7 fois supérieure à celle de l'ODS-0.25Ti alors qu'après recuit, elle n'est plus que 1.7 fois supérieure. Il semblerait donc qu'il y ait un phénomène de saturation de la germination des amas pour une concentration de 1 % mass. en Ti. Enfin, on n'a pas détecté de deuxième population d'amas de quelques nanomètres de rayon dans l'ODS-0.25Ti, contrairement à l'ODS-1Ti. La saturation de la germination des amas au cours du recuit dans l'ODS-1Ti pourrait donc être due au début de la croissance des amas qui n'a pas encore commencé dans l'ODS-0.25Ti. Il est également possible qu'une concentration de 1 % mass. en Ti soit trop importante pour permettre une germination totale, c'est-à-dire une précipitation de tout Ti, Y et O dans les amas.

Noms	$R_m$ (nm)	$\Delta R$ (nm)	f (%)	N ( $10^{24} \text{ m}^{-3}$ )	A
ODS-0.25Ti-B	$0.92 \pm 0.05$	$0.5 \pm 0.02$	$0.08 \pm 0.01$	$0.12 \pm 0.02$	$2.3 \pm 0.4$
ODS-0.25Ti-R	$1.2 \pm 0.06$	$0.48 \pm 0.02$	$2.49 \pm 0.4$	$2.3 \pm 0.3$	$2.15 \pm 0.2$

**Tableau 4.13 : Rayon moyen ( $R_m$ ), largeur à mi-hauteur ( $\Delta R$ ), fraction volumique (f), densité (N) et rapport A des amas pour l'acier ODS-0.25Ti après broyage et recuit obtenus par DNPA. Les dimensions et les rapports A des amas sont similaires dans les ODS-1Ti et 0.25Ti. Mais la fraction volumique des amas est plus importante dans l'ODS-1Ti.**

#### 4.4.3. Bilan

On a étudié l'effet d'une division par quatre de la concentration en Ti, Y et O sur la formation des oxydes dans un acier ODS. Deux aciers ODS de composition Fe-14Cr-2W-0.25Ti-0.2Y-0.05O et Fe-14Cr-2W-1Ti-0.8Y-0.2O (% mass.), notés respectivement ODS-0.25Ti et ODS-1Ti, ont donc été synthétisés dans les mêmes conditions puis caractérisés. Il en ressort tout d'abord que la caractérisation de l'acier ODS-0.25Ti, moins concentré en Ti, Y et O, est plus délicate. En effet, la concentration moyenne en Y et O est proche de la limite de détection de la microsonde électronique. Il en est de même pour la fraction volumique des amas dans le cas de la DNPA. Ensuite, la concentration en Ti, Y et O n'a globalement pas d'influence sur la nature des oxydes. En effet, dans les deux cas, les aciers ODS sont composés après recuit d'oxydes de titane micrométriques et d'une population d'amas nanométriques enrichis en Ti, Y et O. La densité d'amas dans l'ODS-1Ti est plus grande étant donné la concentration plus élevée en Ti, Y et O. En revanche, la concentration influence le mécanisme de formation des amas. En effet, dans les deux cas, la germination des amas commence au cours du broyage et est amplifiée par le recuit. Mais dans le cas de l'acier ODS le plus concentré en Ti, Y et O, la croissance des amas débute également pendant le recuit à 800°C.

Étant donné qu'une dispersion d'amas plus fine est plus favorable du point de vue des propriétés mécaniques, on se concentrera à présent sur la composition Fe-14Cr-2W-0.25Ti-0.2Y-0.05O (% mass.), c'est-à-dire la moins concentrée en Ti, Y et O. Les résultats obtenus seront ainsi plus facilement comparables à ceux de la littérature, dans laquelle les aciers ODS étudiés ont des concentrations en Ti de l'ordre de 0.3 % mass.

## 4.5. Conclusion

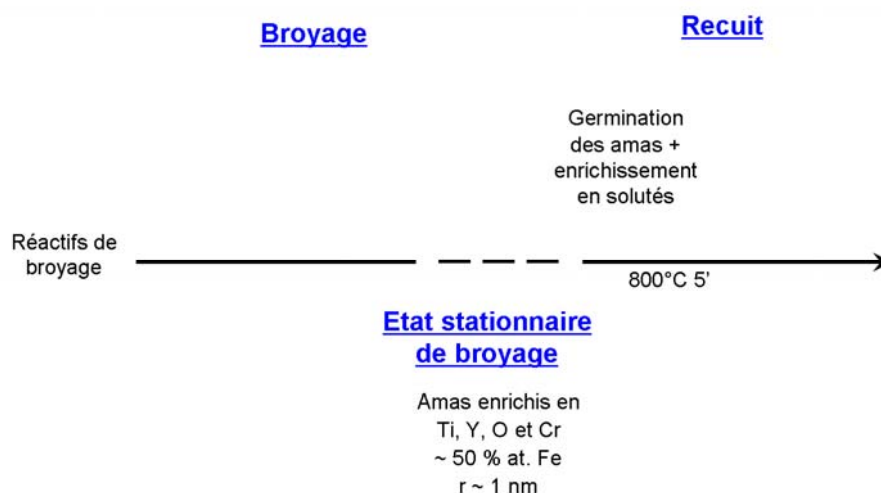
Un acier ODS a été synthétisé par broyage et recuit en s'inspirant du broyage réactif, c'est-à-dire, en utilisant  $YFe_3$  et  $Fe_2O_3$  à la place d' $Y_2O_3$ . Ce matériau a été décrit dans l'état broyé et dans l'état recuit par une caractérisation multi-échelle.

On a montré que cette nouvelle voie de synthèse est efficace puisqu'elle permet la formation d'une dispersion dense de nano-oxydes durcissants. Plus précisément, la combinaison des résultats de sonde atomique tomographique et de diffusion des neutrons aux petits angles a montré que ces nano-oxydes sont non-stœchiométriques, enrichis en Ti, Y, O et Cr par rapport à la matrice et qu'ils contiennent environ 50 % at. de fer après broyage. On parle alors d'amas. Après recuit, les amas s'appauvrissent en Fe jusqu'à 30 % et l'enrichissement en Ti, Y, O et Cr s'accroît.

Un deuxième type d'oxydes, des oxydes de titane micrométriques, précipitent au cours du recuit. Ces oxydes sont néfastes pour les propriétés mécaniques, en particulier de rupture. Mais malgré un contrôle poussé des conditions de synthèse pour minimiser l'oxydation, leur formation n'a pu être évitée.

Par ailleurs, pour une concentration nominale de 1 % mass. en Ti, 0.8 en Y et 0.2 en O, la croissance des nano-oxydes commence au cours du recuit, ce qui n'est pas le cas pour une concentration de 0.25 % mass. en Ti, 0.2 en Y et 0.05 en O. Afin de favoriser une dispersion d'oxydes la plus fine possible, on se concentrera maintenant sur une concentration de 0.25 % mass.

Enfin, un nouveau mécanisme de formation des amas a été mis en évidence (voir Fig. 4.16). En effet, dans ces conditions spécifiques, la germination des amas commence au cours du broyage. Le rôle du broyage est donc plus complexe qu'une simple dissolution des réactifs, comme cela est le plus souvent proposé. Avec le recuit, la germination est amplifiée et accompagnée d'un enrichissement en Ti, Y, O et Cr des amas. Il faut souligner que l'augmentation du nombre d'amas avec le recuit est très rapide et ne nécessite pas des températures élevées, probablement grâce à la structure métastable créée par le broyage.



**Fig. 4.16 : Mécanisme de formation des amas au cours du procédé de synthèse des aciers ODS déduit des résultats du chapitre 4. Contrairement à ce qui est habituellement proposé, des amas sont déjà présents à l'état stationnaire de broyage. Leur densité augmente fortement avec le recuit.**

Suite à la mise en évidence de ce nouveau mécanisme, deux questions se posent. Tout d'abord, quelle est l'origine de cette différence de mécanisme ? Est-elle due aux réactifs utilisés, aux conditions spécifiques de broyage et de recuit ? Ensuite, comment se forment les amas au cours du broyage et surtout comment peut-on contrôler leurs caractéristiques grâce aux paramètres de synthèse ? On étudiera donc l'influence des réactifs puis des conditions de broyage et recuit sur la formation des oxydes respectivement dans les chapitres 5 et 6.

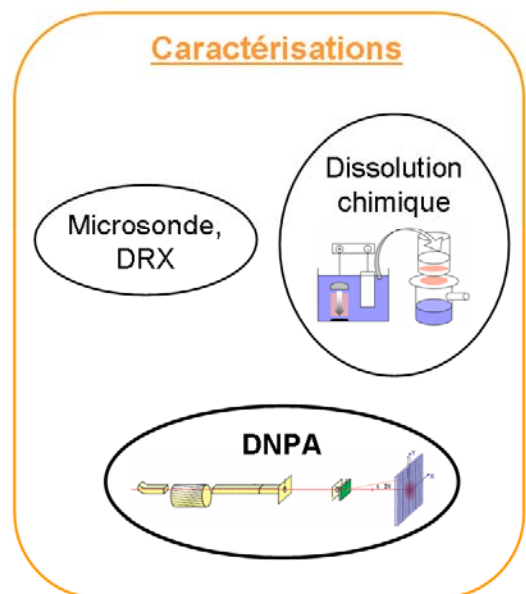
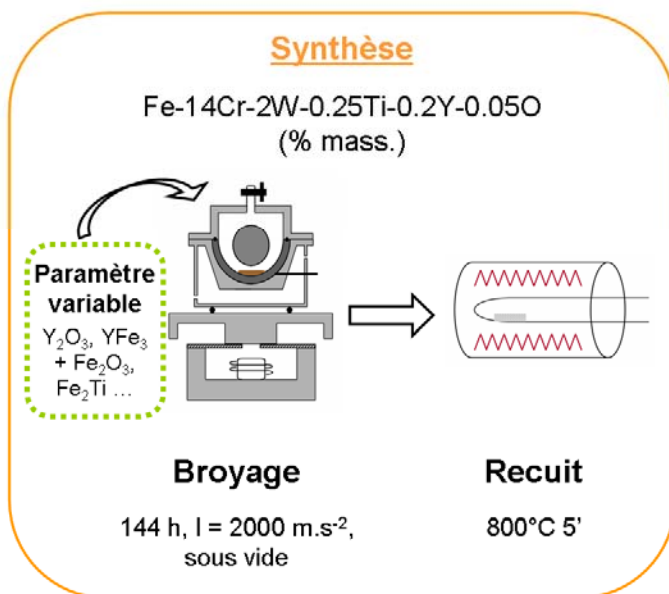
#### 4.6. Références bibliographiques du chapitre 4

- [143] W. Lefebvre, F. Danoix, G. Da Costa, F. De Geuser, H. Hallern, A. Deschamps and M. Dumont, *Surface And Interface Analysis*, 39: 206, **2007**.
- [144] B. Radiguet, A. Barbu and P. Pareige, *Journal Of Nuclear Materials*, 360: 104, **2007**.
- [145] S. Dudarev, *Communication personnelle*, **2010**.
- [146] P.J. Flanders and S. Shtrikman, *Solid State Communications*, 3: 285, **1965**.
- [147] H. Shen, J. Xu, A. Wu, J. Zhao and M. Shi, *Materials Science and Engineering: B*, 157: 77, **2009**.
- [148] J.F. Dillon, *Physical Review*, 105: 759, **1957**.
- [149] A. Hakola, <http://www.tkk.fi/Units/AES/projects/prlaser/yig.htm>, **2008 (dernière mise à jour)**.
- [150] P. Pochet, E. Tominez, L. Chaffron and G. Martin, *Physical Review B*, 52: 4006, **1995**.



# 5. Etude de l'influence des réactifs de broyage sur les caractéristiques des oxydes dans un acier ODS

Objectif : Déterminer l'influence de la nature des réactifs de broyage sur les caractéristiques des oxydes





<b>5.1.</b>	<b>Description des réactifs</b> .....	<b>157</b>
<b>5.2.</b>	<b>Caractérisation à l'échelle nanométrique par DNPA</b> .....	<b>157</b>
<b>5.3.</b>	<b>Caractérisation à l'échelle micrométrique</b> .....	<b>160</b>
5.3.1.	<i>Influence des réactifs introduisant le titane</i> .....	160
5.3.2.	<i>Influence de la concentration en Ti, Y et O</i> .....	163
5.3.3.	<i>Bilan</i> .....	163
<b>5.4.</b>	<b>Discussion sur le choix des réactifs</b> .....	<b>164</b>
<b>5.5.</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>166</b>
<b>5.6.</b>	<b>Références</b> .....	<b>167</b>

L'objectif de ce chapitre est de déterminer s'il y a une différence entre les caractéristiques des oxydes d'aciers ODS obtenus par une synthèse inspirée du broyage réactif ou par une synthèse classique. Plus généralement, on souhaite savoir, à composition constante, quelle est l'influence de la forme et de la nature des réactifs de départ sur les caractéristiques des oxydes.

Pour cela, on synthétise des aciers ODS avec une composition nominale et des conditions de synthèse identiques pour tous les échantillons mais à partir de réactifs distincts. On a choisi des composés de départ permettant (i) de comparer la voie classique et la synthèse inspirée du broyage réactif, (ii) d'introduire le titane de plusieurs façons, et enfin (iii) de tester l'influence de la granulométrie de la poudre  $Y_2O_3$ . Les réactifs sont introduits dans des proportions telles que la composition nominale soit Fe-14Cr-2W-0.25Ti-0.2Y-0.05O (% mass.). On choisit cette composition plutôt que celle Fe-14Cr-2W-1Ti-0.8Y-0.2O (% mass.) utilisée dans le chapitre précédent, afin de faciliter la comparaison avec la littérature. En effet, la première composition est plus proche des compositions habituellement utilisées et on a montré dans le chapitre 4 que les mécanismes de formation des oxydes n'étaient pas tout à fait équivalents dans les deux cas. Ensuite un broyage de 144 h est effectué avec une intensité de  $2000 \text{ m.s}^{-2}$ . Il est suivi par un recuit à  $800^\circ\text{C}$  pendant 5 minutes. On a conservé les conditions de synthèse décrites dans le chapitre 4.

Ensuite, tous les échantillons sont caractérisés après broyage et après recuit par DNPA. Cette technique fournit une caractérisation à l'échelle nanométrique tout en permettant l'analyse d'un nombre important d'échantillons. On utilise également la microsonde électronique ainsi que la dissolution préférentielle couplée à la DRX et à la microsonde électronique afin d'observer d'éventuels oxydes plus gros, tels que les oxydes micrométriques de titane observés dans l'acier ODS-1Ti après un recuit à  $800^\circ\text{C}$  pendant 5 minutes.

## 5.1. Description des réactifs

Le Tableau 5.1 présente l'ensemble des échantillons synthétisés. Ils ont tous la même composition mais ils sont préparés à partir de réactifs différents. Le titane est introduit soit via la matrice ferritique Fe-14Cr-2W-0.25Ti (% mass.) dans laquelle il est en solution solide soit via l'intermétallique Fe<sub>2</sub>Ti. L'yttrium et l'oxygène sont introduits soit de manière classique grâce à une poudre d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soit en s'inspirant du broyage réactif, c'est-à-dire sous la forme des composés YFe<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Enfin, on a utilisé des poudres d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec deux granulométries différentes : quelques micromètres et quelques dizaines de nanomètres. On note cette dernière Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nm. Plus de détails sur les réactifs sont exposés dans le chapitre 2.

Les dénominations des échantillons sont également indiquées dans le Tableau 5.1. On ajoutera la lettre B pour l'état broyé et la lettre R pour le recuit à 800°C pendant 5 minutes.

Nom de l'échantillon	Réactifs	Composition
ODS-0.25Ti	FeCrWTi + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti- 0.2Y-0.05O (% mass.)
ODS-Fe <sub>2</sub> Ti	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeCrWTi + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nm	FeCrWTi + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nm	
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> Ti	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nm-Fe <sub>2</sub> Ti	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nm	

**Tableau 5.1 : Noms des échantillons ODS synthétisés et réactifs de broyage utilisés. Tous les échantillons ont la même composition nominale. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fait référence à une poudre de granulométrie micrométrique tandis qu'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nm fait référence à une poudre de dimension nanométrique.**

## 5.2. Caractérisation à l'échelle nanométrique par DNPA

Les sections efficaces de diffusion de la matrice M après broyage et d'aciers ODS également après broyage préparés avec différents réactifs sont représentées sur la Fig. 5.1. Tout d'abord, les intensités de diffusion des aciers ODS sont toutes supérieures à celle de l'échantillon M-B dans le domaine des grands vecteurs de diffusion  $q$  ( $> 0.6 \text{ nm}^{-1}$ ). Cela indique l'existence d'une population d'objets nanométriques dans les aciers ODS qui n'est pas présente dans la matrice. On identifie cette population aux amas enrichis en Ti, Y et O mis en évidence par SAT et DNPA dans le chapitre 4. Ensuite, les sections efficaces de tous les aciers ODS, en particulier dans le domaine des grands  $q$ , sont équivalentes. Pour la clarté du graphe, les échantillons Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>Ti-B et Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>nm-Fe<sub>2</sub>Ti-B ne sont pas représentés mais leurs sections efficaces sont similaires aux autres échantillons. Quantitativement, le rayon moyen des amas

des différents aciers ODS est compris entre  $0.9 \pm 0.05$  nm (pour ODS-0.25Ti-B) et  $1.1 \pm 0.06$  nm (pour ODS-Fe<sub>2</sub>Ti-B et Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B) tandis que leur fraction volumique est comprise entre  $0.08 \pm 0.01$  % (pour ODS-0.25Ti-B) et  $0.18 \pm 0.03$  % (pour Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>Ti-B).

Le Tableau 5.2 indique les rapports A déduits des sections efficaces de chaque échantillon. Le rapport A varie en fonction de la composition chimique, de la structure cristallographique et de l'ordre magnétique des amas. Les valeurs des rapports A des aciers ODS broyés présentent une certaine dispersion sans qu'il y ait une tendance en fonction des réactifs. Par exemple, le rapport A de l'échantillon Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>Ti-B est supérieur à celui de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>nm-Fe<sub>2</sub>Ti-B alors que les rapports A de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B et Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>nm-B sont identiques. Si on prend en compte les incertitudes, on peut considérer que tous les rapports A sont équivalents. Cependant, c'est une condition nécessaire mais pas suffisante pour que les populations d'amas des échantillons soient de même nature (voir Annexe 2).

Pour une composition nominale et des conditions de synthèse identiques, la forme des réactifs n'a donc pas d'influence sur les nano-oxydes présents à l'état stationnaire de broyage. Il est donc probable que le mécanisme de formation soit le même quels que soient les réactifs. Entre autre, le broyage classique, utilisant Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et le broyage inspiré du broyage réactif, utilisant YFe<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, induirait le même mécanisme de formation et par conséquent, le broyage d'YFe<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'engendrerait pas un mécanisme de type réactif, c'est-à-dire avec réaction chimique à l'interface des composés broyés. Ceci sera précisé au chapitre 6.

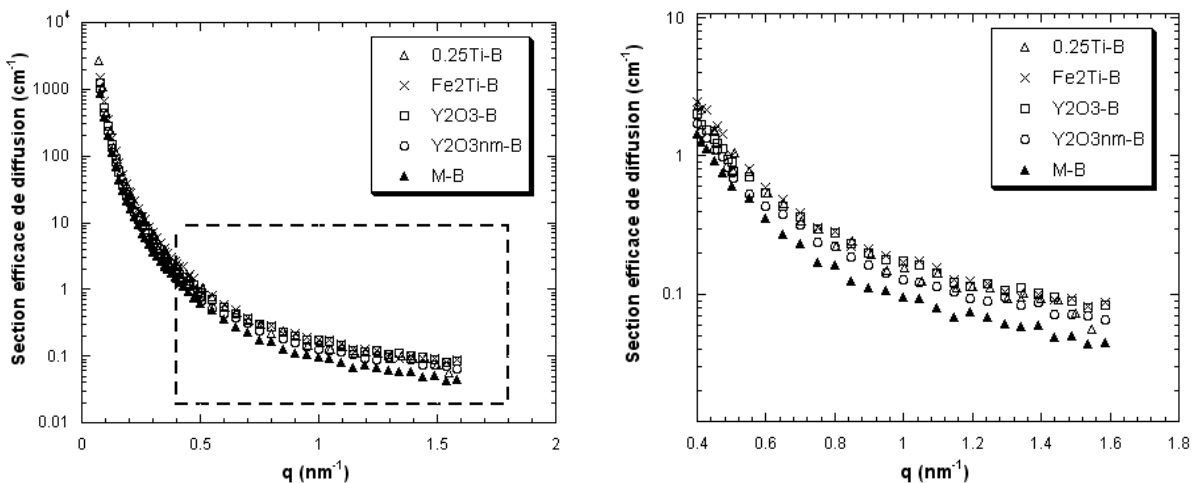
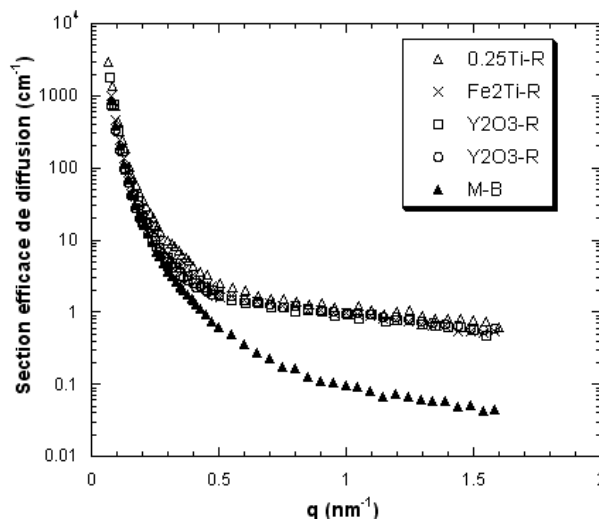


Fig. 5.1 : Sections efficaces de diffusion (composante perp) après broyage de la matrice M et d'aciers ODS préparés avec différents réactifs. La zone encadrée sur le graphe de gauche est agrandie sur celui de droite. Les sections efficaces des aciers ODS sont équivalentes quels que soient les réactifs utilisés.

Nom	Rapport A	
	Broyage	Recuit 800°C 5'
ODS-0.25Ti	2.3 ± 0.4	2.2 ± 0.2
ODS-Fe <sub>2</sub> Ti	2.0 ± 0.2	2.4 ± 0.2
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.9 ± 0.1	2.4 ± 0.2
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nm	1.9 ± 0.3	2.3 ± 0.1
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> Ti	2.3 ± 0.2	2.4 ± 0.2
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nm-Fe <sub>2</sub> Ti	1.9 ± 0.2	2.3 ± 0.1

**Tableau 5.2 : Rapports A mesurés par DNPA pour des aciers ODS préparés à partir de différents réactifs après broyage et recuit à 800°C pendant 5 minutes. Les incertitudes correspondent à l'écart-type entre les valeurs du rapport A pour chaque vecteur de diffusion  $q$ .**

La Fig. 5.2 représente les sections efficaces de la matrice broyée et des aciers ODS après un recuit à 800°C pendant 5 minutes. A nouveau, les sections efficaces sont équivalentes quels que soient les réactifs, y compris pour Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>Ti et Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>nm-Fe<sub>2</sub>Ti qui ne sont pas représentés sur les graphes pour plus de lisibilité. Après un recuit à 800°C pendant 5 minutes, le rayon moyen des amas des différents aciers ODS est compris entre 1.0 ± 0.05 nm (pour Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>Ti) et 1.2 ± 0.06 nm (pour ODS-0.25Ti). Leur fraction volumique varie entre 1.6 ± 0.2 % (pour Fe<sub>2</sub>Ti) et 2.5 ± 0.4 % (pour ODS-0.25Ti). Quant aux rapports A, ils sont tous identiques après les recuits à 800°C pendant 5 minutes.



**Fig. 5.2 : Sections efficaces de diffusion (composante perp) de la matrice M après broyage et d'aciers ODS préparés avec différents réactifs après un recuit à 800°C pendant 5 minutes. Comme après broyage, les différences de réactifs n'ont pas d'influence sur la section efficace des aciers ODS après recuit.**

A composition et conditions de synthèse constante, la forme des réactifs n'a aucune influence sur le rayon et la fraction volumique des amas formés après broyage et après recuit. La forme des réactifs peut donc être choisie en fonction d'autres critères, tels que le coût ou le contrôle de la pureté. Cependant, les caractérisations par DNPA ne permettent pas d'exclure des différences de composition des amas selon les réactifs choisis. Par ailleurs, pour le broyage, les amas sont identiques à l'état stationnaire, c'est-à-dire après un broyage suffisamment long et intense. Cependant, il est possible que la durée nécessaire pour atteindre cet état stationnaire diffère selon les réactifs.

### **5.3. Caractérisation à l'échelle micrométrique**

Dans le chapitre 4, la formation d'oxydes de titane micrométriques au cours du recuit a été mise en évidence dans les aciers ODS-1Ti-R et ODS-0.25Ti-R par des caractérisations par microsonde électronique, dissolution chimique et DRX. L'objectif est maintenant de déterminer si la nature des réactifs introduisant le titane dans l'acier ODS a une influence sur la présence de tels oxydes. Pour cela, en utilisant les mêmes techniques de caractérisation, on a d'abord comparé l'acier ODS-0.25Ti, pour lequel Ti a été introduit via FeCrWTi, et l'acier ODS-Fe<sub>2</sub>Ti, pour lequel on a utilisé Fe<sub>2</sub>Ti. Ensuite, on a comparé ces deux échantillons avec l'ODS-1Ti, plus concentré en Ti, Y et O, pour déterminer si la concentration a une influence sur les oxydes micrométriques.

#### ***5.3.1. Influence des réactifs introduisant le titane***

Les aciers ODS-0.25Ti et ODS-Fe<sub>2</sub>Ti ont été caractérisés par microsonde électronique après broyage et recuit à 800°C pendant 5 minutes (voir Fig. 5.3). Après broyage, les deux matériaux sont chimiquement homogènes à l'échelle micrométrique. Après recuit, l'ODS-0.25Ti-R contient des précipités de titane de l'ordre d'1 µm et quelques précipités de chrome, de plusieurs micromètres. L'acier ODS-Fe<sub>2</sub>Ti-R contient également ces mêmes précipités de Cr mais leur densité est nettement plus importante. En revanche, aucun précipité de Ti n'a été détecté.

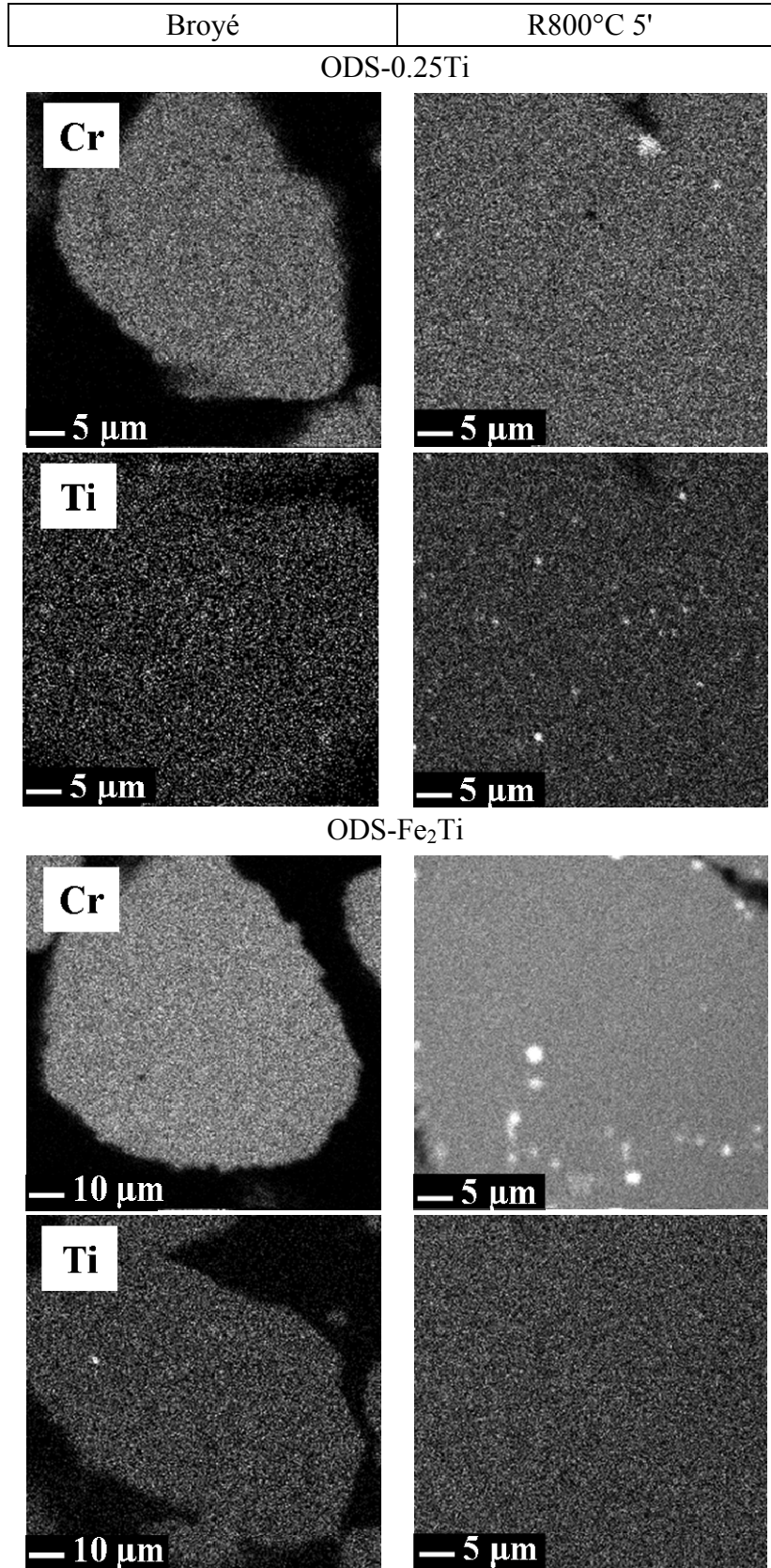


Fig. 5.3 : Images de répartition de Cr et Ti par microsonde électronique des aciers ODS-0.25Ti et ODS-Fe<sub>2</sub>Ti après broyage et recuit. Avec le recuit, des précipités micrométriques de Ti et de Cr se forment dans l'acier ODS-0.25Ti tandis que dans l'acier ODS-Fe<sub>2</sub>Ti, il y a des précipités de Cr avec une densité plus importante mais aucun précipité de Ti.

Pour identifier la nature des précipités de Cr, une dissolution chimique préférentielle de l'acier ODS Fe<sub>2</sub>Ti est réalisée après broyage et après recuit. Les spectres de DRX des précipités extraits sont présentés sur la Fig. 5.4. L'augmentation globale de l'intensité diffractée vers les petits angles est due au filtre sur lequel les précipités sont déposés. Après broyage, tous les pics de diffraction correspondent au carbure de tungstène, ce qui révèle une contamination par les outils de broyage. A partir du spectre de diffraction de l'acier ODS après recuit, plusieurs phases sont identifiées (i) le WC, comme précédemment, (ii) la phase Fe- $\alpha$ , qui correspond à la matrice ferritique et enfin (iii) l'oxyde rhomboédrique Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Certains pics (à 44, 67.5 et 91°) n'ont pas pu être indexés. Comme cela avait déjà été observé lors de la dissolution de l'acier ODS-1Ti-R, la dissolution de la matrice n'a pas été totale. De plus, les précipités de Cr détectés par microsonde électronique sont des oxydes.

Les analyses des précipités extraits par microsonde électronique confirment qu'ils sont composés principalement de Cr et de W. De plus, ces deux éléments apparaissent le plus souvent couplés. Comme le diagramme de phase Cr-W ne présente aucune phase intermétallique stable [151], on peut supposer que les précipités de WC présents après broyage ont servi de sites de germination pour les oxydes de chrome. Il serait intéressant d'utiliser des outils de broyage en acier plutôt qu'en WC pour limiter la contamination et de voir si la formation d'oxydes de chrome est également limitée.

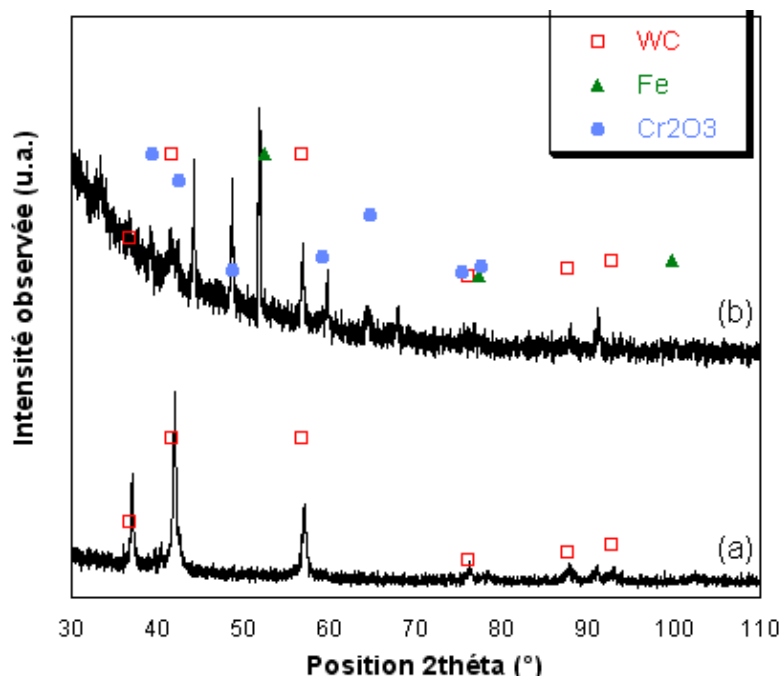


Fig. 5.4 : Spectres DRX des précipités extraits par dissolution chimique préférentielle de l'acier ODS Fe<sub>2</sub>Ti (a) après broyage et (b) après un recuit à 800°C pendant 5 minutes. Après broyage, les seuls précipités de plus de 15 nm sont du WC. Après les deux recuits, des oxydes de chrome, du fer et du WC sont détectés.

### 5.3.2. Influence de la concentration en Ti, Y et O

D'après le paragraphe précédent, la forme des réactifs introduisant le titane influence les caractéristiques des oxydes micrométriques. Pour déterminer si la concentration nominale en Ti, Y et O influence elle aussi la formation de ces oxydes, on compare maintenant les précipités micrométriques d'une part de l'acier ODS-1Ti et d'autre part des aciers ODS-0.25Ti et ODS-Fe<sub>2</sub>Ti. L'ODS-1Ti a été préparé avec les mêmes réactifs que l'ODS-0.25Ti mais avec des concentrations nominales en Ti, Y et O 4 fois plus élevées. D'après la Fig. 5.5, ce matériau ne contient aucun précipité de Cr, ni après broyage, ni après le recuit à 800°C pendant 5 minutes. En revanche, après recuit, des précipités de Ti se sont formés. Dans le chapitre 4, par dissolution chimique préférentielle puis DRX, ils avaient été identifiés comme des oxydes. Ils sont de taille légèrement supérieure à ceux observés dans l'ODS-0.25Ti et surtout leur densité est beaucoup plus élevée.

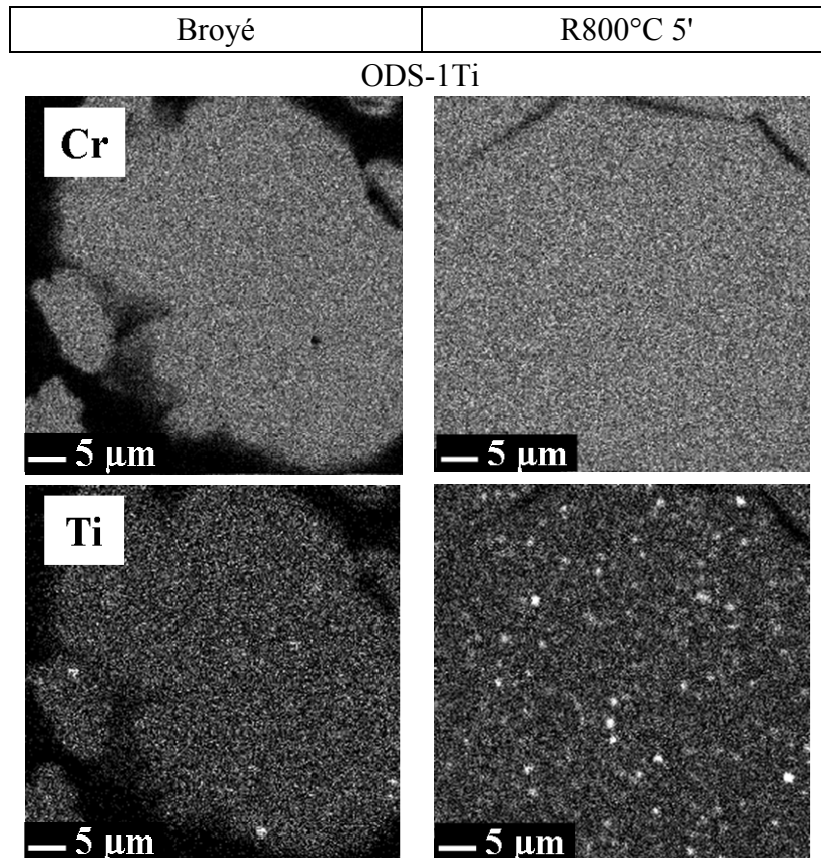


Fig. 5.5 : Images de répartition de Cr et Ti par microsonde électronique de l'acier ODS-1Ti après broyage et recuit. Au cours du recuit, de nombreux précipités micrométriques de Ti se forment. En revanche, aucun précipité de Cr n'apparaît.

### 5.3.3. Bilan

La formation des oxydes de titane dépend donc de la concentration nominale en Ti et de la forme des réactifs de broyage introduisant le titane. Pour limiter la formation des ces



précipités, il est préférable d'avoir une concentration nominale en Ti de 0.25 % mass. plutôt que de 1 % mass. et d'utiliser comme réactifs de broyage FeCrW + Fe<sub>2</sub>Ti plutôt que FeCrWTi. Dans le chapitre 4, il a été montré que le broyage n'a initié que le début de la germination des amas enrichis en Ti, Y et O et qu'il reste une quantité importante de ces éléments en solution dans la matrice. Du titane est donc disponible pour précipiter sous forme d'oxydes micrométriques au cours du recuit. De plus, toujours d'après le chapitre 4, la fraction volumique d'amas dans l'acier ODS-1Ti-R n'est qu'environ 2 fois supérieure à celle des amas dans l'acier ODS-0.25Ti-R alors que l'ODS-1Ti contient 8 fois plus de solutés Ti, Y et O (en % mass.). Il y a donc d'autant plus de titane disponible pour former des oxydes micrométriques dans l'acier ODS-1Ti. Ceci est cohérent avec la densité d'oxydes micrométriques de titane beaucoup plus importante observée dans l'ODS-1Ti par rapport à l'ODS-0.25Ti.

Il est plus difficile d'expliquer pourquoi, pour des compositions nominales identiques, l'ODS Fe<sub>2</sub>Ti-R ne présente aucun oxyde de titane contrairement à l'ODS-0.25Ti-R. Tout d'abord, cela signifie que les matériaux après broyage ne sont pas strictement équivalents. Aucune différence n'a pourtant été mise en évidence entre l'ODS-0.25Ti-B et Fe<sub>2</sub>Ti-B ni par microsonde électronique à l'échelle micrométrique ni par DNPA à l'échelle nanométrique. On peut suggérer que les répartitions sub-micrométriques de Ti ne soient pas équivalentes ou que les liaisons chimiques des atomes de Ti avec leur environnement soient de force différente.

Enfin, les formations des oxydes de Ti et Cr sont corrélées. En effet, moins il y a d'oxydes de Ti, plus il y a d'oxydes de Cr. Autrement dit, si les oxydes de Ti formés ne suffisent pas à capter tout l'oxygène piégé au cours du recuit, des oxydes de Cr précipitent. Il s'agit alors de déterminer s'il est plus néfaste d'avoir des oxydes de Cr ou de Ti du point de vue des propriétés mécaniques.

#### **5.4. Discussion sur le choix des réactifs**

On a mis en évidence que, pour un broyage suffisamment long, la nature des réactifs de broyage n'a aucune influence sur la taille et la fraction volumique des nano-oxydes après broyage et après recuit. En revanche, la nature des réactifs apportant le titane impacte la formation d'oxydes micrométriques de Ti et de Cr.

Le choix de la forme des réactifs peut donc être fait principalement en fonction de critères industriels. Le premier critère est le coût des réactifs. De ce point de vue, il sera préférable d'utiliser de la poudre Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micrométrique, beaucoup moins chère que de la poudre Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanométrique qui doit être préparée par atomisation. A titre d'exemple, 500 g de poudre

d' $Y_2O_3$  avec une granulométrie de 5 à 10  $\mu m$  coûtent 327 euros chez le fournisseur Goodfellow [152] tandis que 500 g de poudre d' $Y_2O_3$  avec une granulométrie de quelques dizaines de nanomètres sont vendus 700 euros par Nanotek [153]. Il faut également prendre en compte les difficultés d'approvisionnement en réactifs. Par exemple, l'intermétallique  $YFe_3$  n'est actuellement pas disponible sur le marché. Il faut donc le préparer par fusion à partir de métaux purs. Ensuite, il est avantageux de diminuer la durée du broyage pour des questions de coûts mais également pour limiter la contamination de la poudre par les outils de broyage. Il serait intéressant de tester si le temps d'incorporation de certains réactifs dans la matrice est significativement plus court. La granulométrie des réactifs influence également la durée de broyage. En effet, une poudre d' $Y_2O_3$  nanométrique sera plus rapidement incorporée dans la matrice qu'une poudre micrométrique. Là encore, la différence de durée n'a pas été quantifiée. D'autres aspects sont spécifiques à la synthèse des aciers ODS. Tout d'abord, limiter la contamination par de l'oxygène favorise la formation d'une dispersion de nano-oxydes plus fine et plus dense et améliore ainsi les propriétés mécaniques [52, 53]. Pour cela, on peut par exemple utiliser des poudres de granulométrie plus élevée diminuant la densité de surface par unité de volume, qui est le plus souvent oxydée. Dans cette optique, on préférera les poudres d' $Y_2O_3$  micrométriques plutôt que celles nanométriques. Par ailleurs, en utilisant les réactifs  $YFe_3$  et  $Fe_2O_3$ , on peut faire varier indépendamment la concentration en Y et O, contrairement au broyage classique. Entre autre, cela pourrait être exploité pour diminuer le rapport nominal O/Y. Enfin, des difficultés pour contrôler la concentration nominale en titane sont souvent rencontrées, le niveau atteint étant inférieur à celui visé. Ainsi, Miller *et al.* ont étudié l'acier ODS 14YWT préparé en co-broyant un alliage Fe-14Cr-3W-0.4Ti (% mass.) avec 0.3 % mass. d' $Y_2O_3$  [41]. La concentration moyenne de Ti mesurée dans l'acier obtenu à la fin du procédé est de 0.22 % mass. Il y a donc eu une perte de presque la moitié du titane introduit. L'origine de ces pertes n'est pas connue. Introduire le titane via d'autres composés, tels que  $Fe_2Ti$ , pourrait aider à maîtriser ce problème et à améliorer la reproductibilité des procédés industriels.

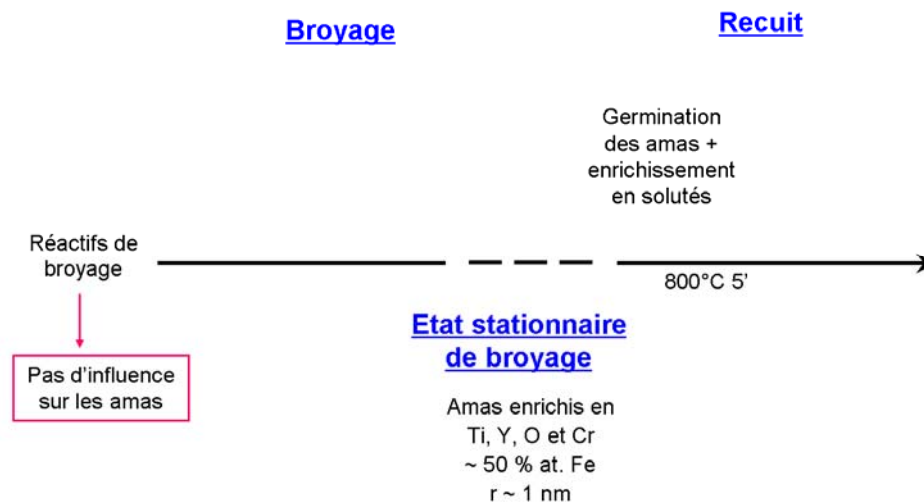
Pour optimiser une production industrielle d'aciers ODS, il sera donc judicieux de tester l'impact de la forme des réactifs sur la durée de broyage minimale nécessaire, sur la contamination par de l'oxygène et sur le contrôle de la composition nominale. En revanche, il ne sera pas nécessaire de vérifier l'impact sur la formation des nano-oxydes, qui nécessite des techniques de caractérisation compliquées. Les résultats dépendront très probablement du type de broyeur utilisé et des paramètres de broyage tels que l'atmosphère ou l'intensité. Etant dans des conditions de synthèse assez éloignées d'un procédé industriel, avec en particulier l'utilisation d'un broyeur de type Pulvérisette P0, l'influence de la forme des réactifs sur ces aspects n'a pas été étudiée ici. Pour la suite de cette étude, on a choisi les réactifs FeCrW +

$\text{Fe}_2\text{Ti} + \text{YFe}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  car les trois éléments clés pour la formation des nano-oxydes, c'est-à-dire Ti, Y et O, sont introduits indépendamment. Le suivi du mécanisme de formation des nano-oxydes au cours du broyage en sera facilité.

## 5.5. Conclusion

Des aciers ODS ont été synthétisés à partir de différents réactifs de broyage ( $\text{YFe}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  micrométrique ou nanométrique,  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ ,  $\text{FeCrWTi}$ ) avec une composition nominale et des conditions de synthèse identiques. Ils ont ensuite été caractérisés par DNPA et microsonde électronique après broyage et recuit à  $800^\circ\text{C}$  pendant 5 minutes.

Tout d'abord, on a montré que, quand les conditions de synthèse et la composition nominale sont identiques, la forme des réactifs de broyage n'a aucune influence sur les caractéristiques des nano-oxydes ni dans l'état stationnaire de broyage, ni après recuit. En particulier, l'utilisation de poudres nanométriques n'est pas nécessaire pour obtenir une dispersion de nano-oxydes. On peut donc compléter le mécanisme de formation des amas proposé au chapitre 4 (voir Fig. 5.6). Des caractérisations supplémentaires seraient nécessaires pour confirmer qu'il n'y a pas de différences de composition chimique des amas. En revanche, la forme des réactifs fournissant le titane influence la formation d'oxydes micrométriques. En effet, en utilisant  $\text{FeCrWTi}$ , des oxydes micrométriques de titane et de chrome précipitent au cours du recuit alors qu'en utilisant  $\text{FeCrW} + \text{Fe}_2\text{Ti}$ , seuls des oxydes de chrome se forment, en plus grand nombre. Il serait intéressant d'étudier les conséquences de cette différence sur les propriétés mécaniques finales et, suivant les résultats, d'en tenir compte dans le choix du moyen d'introduire le titane dans le matériau. Pour le reste, le choix des réactifs peut être fait principalement en fonction de critères industriels tels que le coût, la durée minimale de broyage ou encore le contrôle de la pollution. Pour cette étude, dans l'optique d'approfondir l'étude de la formation des nano-oxydes, les réactifs  $\text{FeCrW} + \text{Fe}_2\text{Ti} + \text{YFe}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  ont été choisis car ils permettent d'introduire indépendamment les solutés Ti, Y et O.



**Fig. 5.6 : Mécanisme de formation des amas au cours du procédé de synthèse des aciers ODS déduit des résultats des chapitres 4 et 5. La nature des réactifs de broyage, à composition constante, n'influence pas la formation des amas.**

La présence de nano-oxydes dans la poudre ODS après broyage mise en évidence dans le chapitre 4 et qui n'a jamais été reportée dans la littérature, n'est donc pas due à l'utilisation des réactifs spécifiques  $YFe_3$  et  $Fe_2O_3$ . Cela pourrait provenir de différences dans les conditions de synthèse. C'est pourquoi on va maintenant faire varier les conditions de synthèse avec des réactifs et une composition constante et étudier l'impact sur les caractéristiques des oxydes formés.

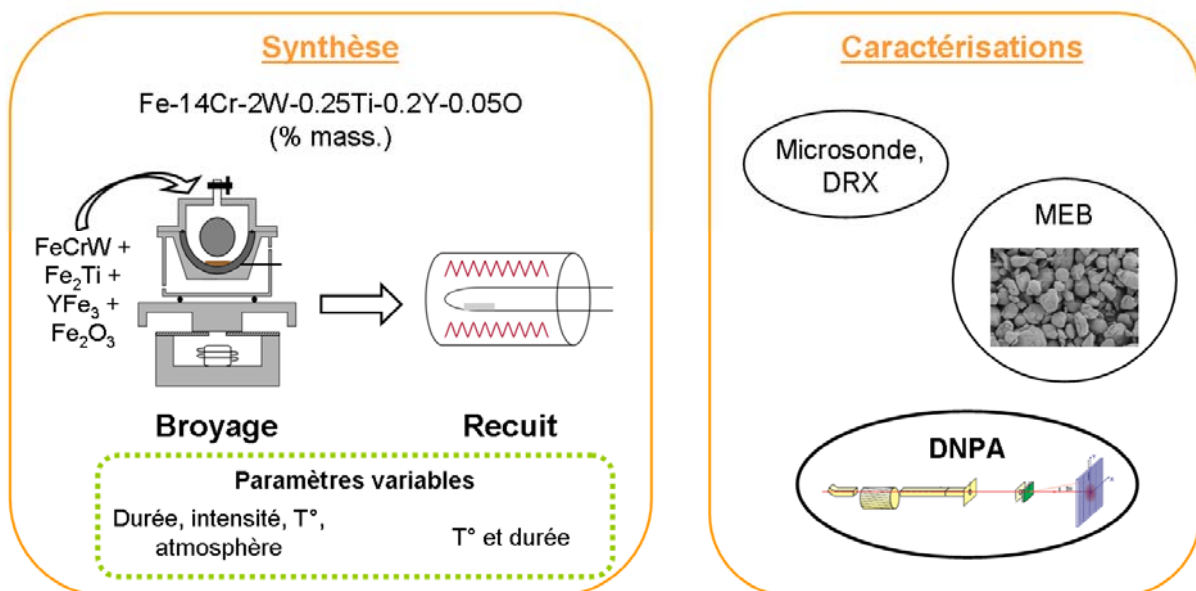
## 5.6. Références bibliographiques du chapitre 5

- [151] K. Gupta, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 27: 178, 2006.
- [152] Goodfellow, <https://www.goodfellow.com/homees.aspx>, consulté le 22/06/2010.
- [153] Nanotek, *fournisseur du LTMEX, Prix de l'année 2010*.



## 6. Etude de l'influence des conditions de broyage et de recuit sur les caractéristiques des nano-oxydes dans un acier ODS

Objectif : Déterminer l'influence des conditions de broyage et de recuit sur les caractéristiques des oxydes



<b>6.1. Durée de broyage et mécanisme de formation des nano-oxydes.....</b>	<b>172</b>
6.1.1. <i>Evolution de la microstructure.....</i>	172
6.1.1.1. Taille et morphologie des grains de poudre .....	172
6.1.1.2. Paramètre de maille et taille des cristallites de la matrice.....	174
6.1.2. <i>Incorporation des réactifs <math>Fe_2Ti</math>, <math>YFe_3</math> et <math>Fe_2O_3</math> dans la matrice <math>FeCrW</math>.....</i>	174
6.1.3. <i>Formation des nano-oxydes .....</i>	177
6.1.3.1. Diffusion des neutrons aux petits angles.....	177
6.1.3.2. Sonde atomique tomographique.....	181
6.1.4. <i>Bilan et perspectives.....</i>	182
<b>6.2. Influence de l'intensité, de la température et de l'atmosphère de broyage sur les caractéristiques des nano-oxydes .....</b>	<b>184</b>
6.2.1. <i>Influence de l'intensité de broyage.....</i>	185
6.2.2. <i>Influence de la température de broyage.....</i>	187
6.2.3. <i>Influence de l'atmosphère de broyage.....</i>	189
6.2.4. <i>Bilan et perspectives.....</i>	192
<b>6.3. Influence du recuit sur les caractéristiques des nano-oxydes .....</b>	<b>194</b>
6.3.1. <i>Evolution des nano-oxydes formés par broyage au cours d'un recuit à 800°C pendant 5 minutes.....</i>	194
6.3.1.1. Influence de la durée de broyage.....	194
6.3.1.2. Influence de la température de broyage .....	195
6.3.1.3. Influence de l'intensité de broyage.....	196
6.3.2. <i>Influence de la température et de la durée du recuit .....</i>	196
6.3.3. <i>Bilan et perspectives.....</i>	200
<b>6.4. Conclusion.....</b>	<b>202</b>
<b>6.5. Références bibliographiques du chapitre 6.....</b>	<b>204</b>

Dans le chapitre 4, la formation des nano-oxydes a été suivie dans des conditions de synthèse fixes. On a ainsi montré que la germination des nano-oxydes commence pendant le broyage puis qu'elle se poursuit au cours du recuit. L'objectif est maintenant de déterminer comment maîtriser les caractéristiques finales des nano-oxydes, telles que le rayon moyen, la largeur de la distribution de taille ou encore la fraction volumique. D'après le chapitre 5, la forme des réactifs n'a pas d'influence sur ces caractéristiques. C'est pourquoi on étudie maintenant l'influence des conditions de synthèse. On se focalisera, comme précédemment, sur le broyage et le recuit.

Pour cela, on a synthétisé un acier ODS de composition Fe-14Cr-2W-0.25Ti-0.2Y-0.05O (% mass.) en broyant FeCrW + Fe<sub>2</sub>Ti + YFe<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans différentes conditions. Ces réactifs ont été choisis, entre autres, pour suivre de manière indépendante l'évolution de Ti, Y et O, qui sont les éléments clés pour la formation des nano-oxydes. Les conditions de référence sont un broyage sous vide, à 30°C et une intensité de 2000 m.s<sup>-2</sup>, c'est-à-dire les conditions qui ont été utilisées dans les chapitres 4 et 5. On fait varier les paramètres de broyage, c'est-à-dire l'intensité, la température et l'atmosphère, un par un par rapport à cet état de référence. On fait également varier la durée de broyage pour suivre la cinétique d'évolution du système. Pour être capable de contrôler les paramètres de broyage, on a utilisé un broyeur instrumenté de type pulvérisette P0 dont on sait régler l'intensité et dont l'échauffement pendant le broyage est faible et connu. On a également mis en place un dispositif permettant d'augmenter la température de broyage et un système de mesure de la température. De plus, on a broyé dans certaines conditions caractéristiques une matrice Fe-14Cr-2W (% mass.), c'est-à-dire un matériau non ODS, qui sert de référence. Chaque échantillon broyé a ensuite été recuit à 800°C pendant 5 minutes. Enfin, on a réalisé des recuits plus longs à températures plus élevées.

Les échantillons sont caractérisés en plusieurs étapes. Tout d'abord on mesure la taille des cristallites, le paramètre de maille de la matrice et la granulométrie respectivement par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage. Ces éléments ne sont pas directement corrélés à la formation des nano-oxydes mais ils sont simples à mesurer et nous informent sur la progression du broyage de manière générale. Ensuite on suit l'incorporation progressive des réactifs Fe<sub>2</sub>Ti, YFe<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la matrice à l'échelle micrométrique par microsonde électronique. Enfin on analyse les caractéristiques des nano-oxydes par diffusion des neutrons aux petits angles pour tous les échantillons et par sonde atomique tomographique pour les échantillons présentant un intérêt particulier selon la DNPA.

Ce chapitre correspond aux derniers travaux réalisés au cours de la thèse dont certains effectués lors du stage de fin d'études d'Aurore Mascaro. Tous les aspects n'ont pas pu être approfondis d'où l'importance des perspectives qui seront exposées.



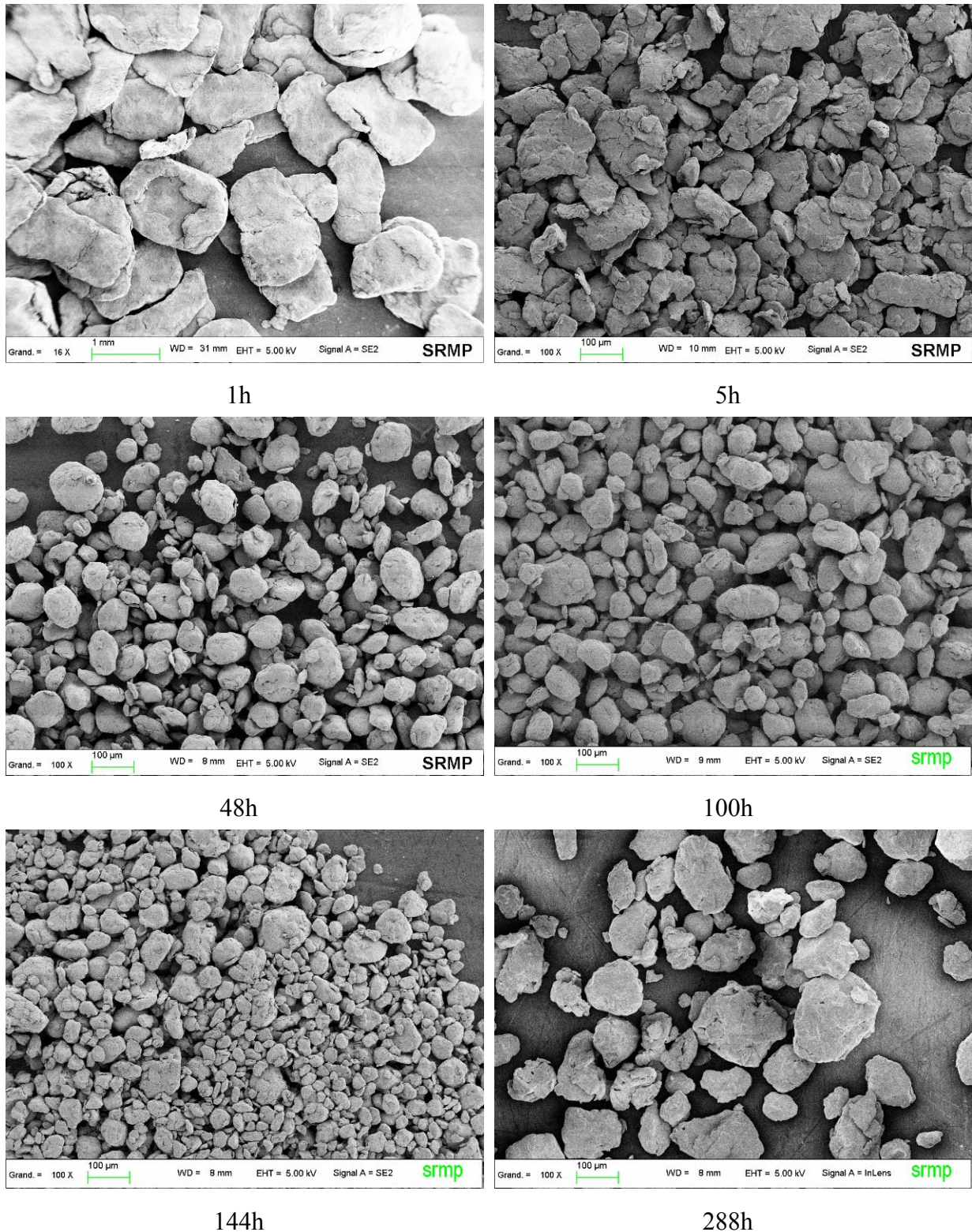
## **6.1. Durée de broyage et mécanisme de formation des nano-oxydes**

Dans le chapitre 4, on a montré que des amas étaient présents dans un acier ODS après 144 h de broyage. L'objectif de cette partie est de déterminer comment ces amas se sont formés au cours du broyage. Pour cela, on prépare le matériau nommé ODS-Fe<sub>2</sub>Ti en broyant les réactifs FeCrW + Fe<sub>2</sub>Ti + YFe<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pendant différentes durées (1, 5, 10, 24, 48, 72, 100, 144 et 288 heures). Tous les autres paramètres sont constants : le broyage est opéré sous vide à une température d'environ 30°C et l'intensité de broyage est de 2000 m.s<sup>-2</sup>. L'échantillon de référence, broyé 144 h et étudié dans le chapitre 5, est noté ODS-Fe<sub>2</sub>Ti-B. Les autres sont notés ODS-BXh où X est la durée de broyage. On note de même M-BXh les échantillons de référence non ODS broyés X heures dans les mêmes conditions d'intensité, de température et d'atmosphère. On étudie d'abord l'évolution de la microstructure puis l'incorporation des réactifs dans la matrice et enfin la formation des nano-oxydes.

### ***6.1.1. Evolution de la microstructure***

#### **6.1.1.1. Taille et morphologie des grains de poudre**

La granulométrie et la morphologie des grains de poudre broyés ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB). On peut distinguer trois phases (voir Fig. 6.1). Premièrement, les grains s'affinent et se rapprochent de plus en plus d'une forme sphérique. Après 1 h de broyage, ils sont encore très aplatis et leur plus grande dimension est de l'ordre de 1 mm. Leur morphologie est semblable à celle du composé de départ FeCrW (voir chapitre 2). Après 5 h de broyage, la longueur des grains est de l'ordre de 250 µm puis de 70 µm après 48 h de broyage. Deuxièmement, entre 48 et 100 h, l'aspect des grains n'évolue pas. Enfin, à partir de 144 h, des grains de poudre s'agglomèrent, avec pour conséquence un élargissement de la distribution de taille. Malgré une phase de stabilisation, la granulométrie de la poudre ne montre pas l'atteinte d'un état stationnaire.



**Fig. 6.1 :** Images MEB (grandissement 100) de l'acier ODS-Fe<sub>2</sub>Ti après 1, 5, 48, 100, 144 et 288 h de broyage avec une intensité de 2000 m.s<sup>-2</sup>, sous vide et à la température ambiante. La granulométrie des grains de poudre s'affine, puis se stabilise à partir de 48 h de broyage et finalement croît à partir de 144 h.

### 6.1.1.2. Paramètre de maille et taille des cristallites de la matrice

Les spectres de diffraction des rayons X de tous les aciers ODS présentent uniquement trois pics de diffraction correspondant à ceux du fer- $\alpha$  légèrement décalés (voir chapitre 4). Autrement dit, seule la matrice FeCrW diffracte. On déduit donc de ces spectres le paramètre de maille et la taille des cristallites de la matrice dans l'acier ODS pour différentes durées de broyage et on les compare avec ceux obtenus pour la matrice de référence non ODS broyée pendant les mêmes durées (voir Fig. 6.2). La taille des cristallites de l'ODS diminue de 40 nm à 15 nm entre 1 h et 48 h de broyage puis elle se stabilise. Quant au paramètre de maille, il est sensiblement constant au cours du broyage, il vaut  $0.2875 \pm 0.0002$  nm. La matrice de référence a un comportement tout à fait semblable.

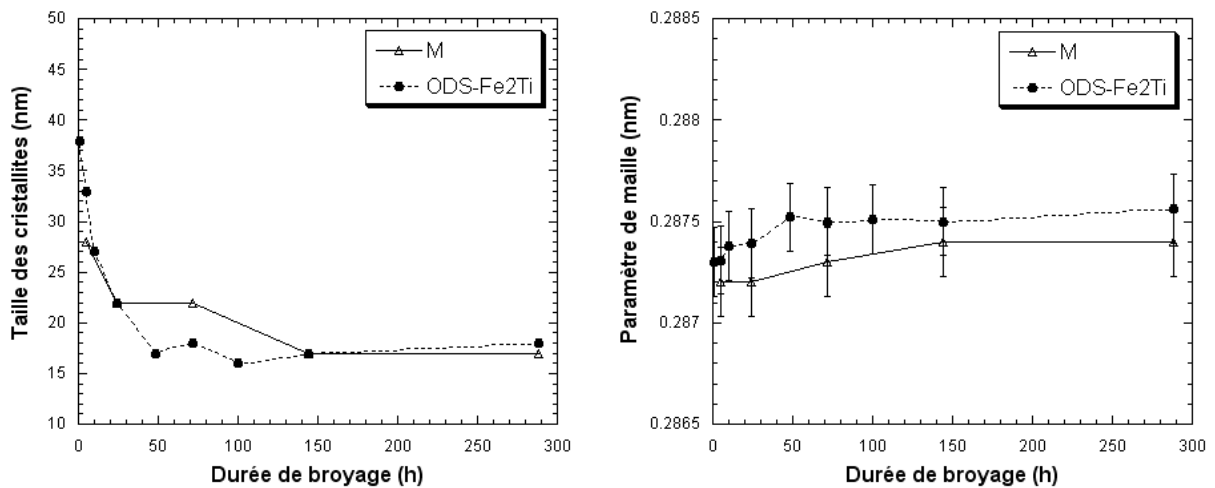


Fig. 6.2 : Evolution en fonction de la durée de broyage de la taille des cristallites et du paramètre de maille de la matrice FeCrW calculés à partir des spectres de DRX de la matrice de référence M et de l'acier ODS-Fe<sub>2</sub>Ti. Les deux matériaux évoluent de manière équivalente : la taille des cristallites diminue avec la durée de broyage puis se stabilise tandis que le paramètre de maille est sensiblement constant.

La taille des cristallites et le paramètre de maille atteignent donc un état stationnaire vers 50 h de broyage.

### 6.1.2. Incorporation des réactifs Fe<sub>2</sub>Ti, YFe<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la matrice FeCrW

On suit l'évolution des réactifs Fe<sub>2</sub>Ti, YFe<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à l'échelle micrométrique au cours du broyage. On se focalise sur Fe<sub>2</sub>Ti et YFe<sub>3</sub> car l'oxygène, et donc Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sont difficilement détectables par les techniques utilisées, c'est-à-dire par MEB couplé à l'EDS (Energy Dispersive Spectrometer) et par microsonde électronique.

Après 1 h de broyage, les grains de Fe<sub>2</sub>Ti et d'YFe<sub>3</sub> sont collés à la surface des grains de FeCrW. En effet, la Fig. 6.3 montre des grains de quelques micromètres enrichis soit en Ti soit en Y à la surface d'un grain de plus de 100  $\mu$ m correspondant à la matrice FeCrW.



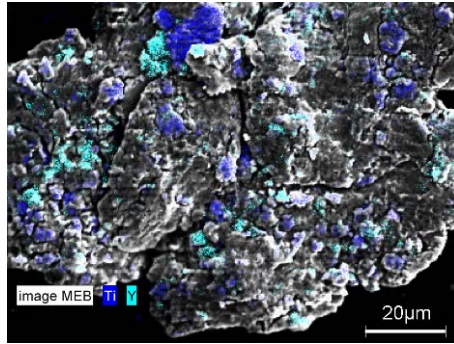


Fig. 6.3 : Image MEB-EDS d'un grain de poudre de l'acier ODS-B1h, broyé 1 h, avec une intensité de  $2000 \text{ m.s}^{-2}$ , sous vide et à la température ambiante. Des grains de  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  et  $\text{YFe}_3$  sont collés à la surface d'un gros grain de FeCrW.

Dès 5 h de broyage, par collage et déformation des grains de FeCrW, des fragments d' $\text{YFe}_3$  et de  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  sont incorporés dans la matrice FeCrW. En effet, les images de microsonde électronique montrent des précipités micrométriques de Ti et d'Y à l'interface entre deux grains de FeCrW soudés entre eux (voir Fig. 6.4). Un enrichissement local en O est également observé à l'interface. Ce mécanisme d'incorporation est favorisé par les différences entre les propriétés mécaniques des composés de départ. En effet, l'alliage FeCrW étant ductile, les grains de poudre sont préférentiellement déformés plastiquement et soudés entre eux tandis que les grains d' $\text{YFe}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ , fragiles, sont plutôt fracturés. Ce type de microstructure est habituellement observé lorsque des composés ductiles et fragiles sont co-broyés [9]. Quantitativement, on détecte à l'intérieur des grains de FeCrW de nombreuses zones dépourvues de Ti et d'Y et au contraire des zones très enrichies en Ti et Y (voir Fig. 6.6).

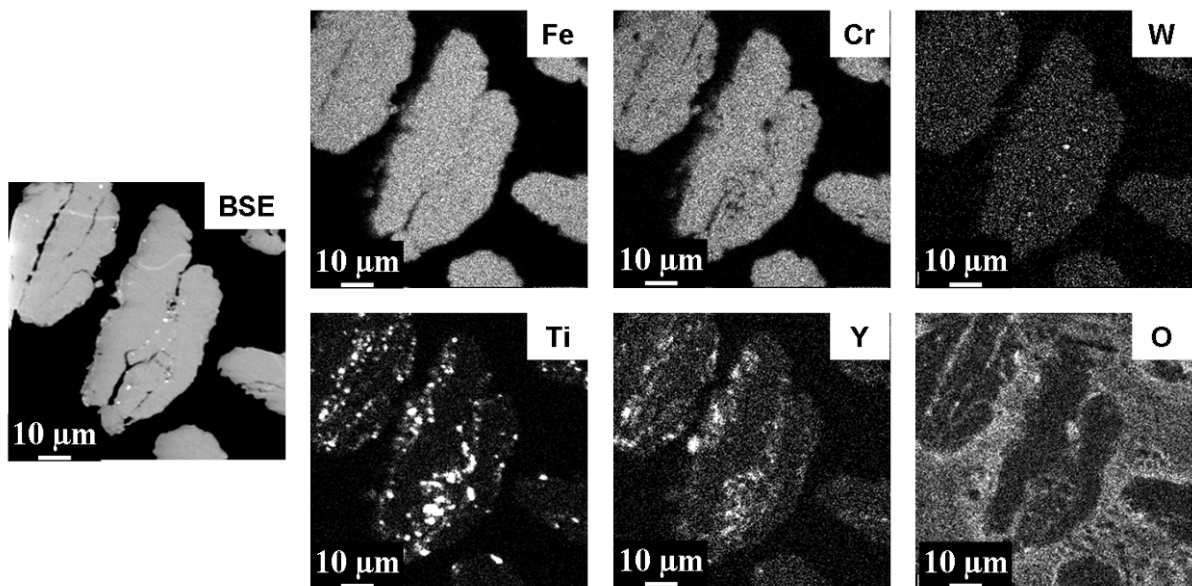
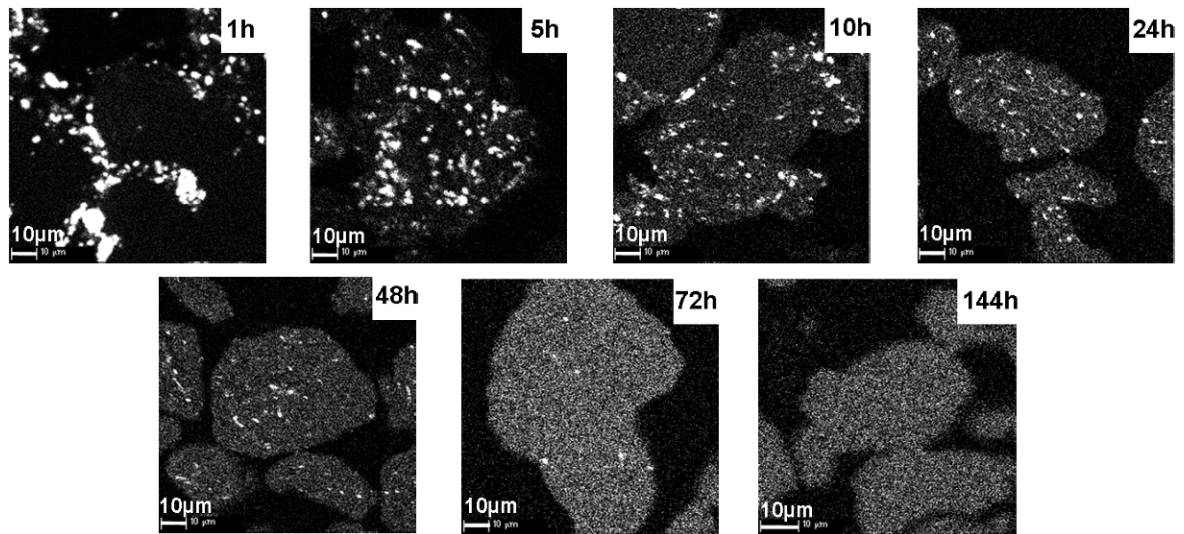
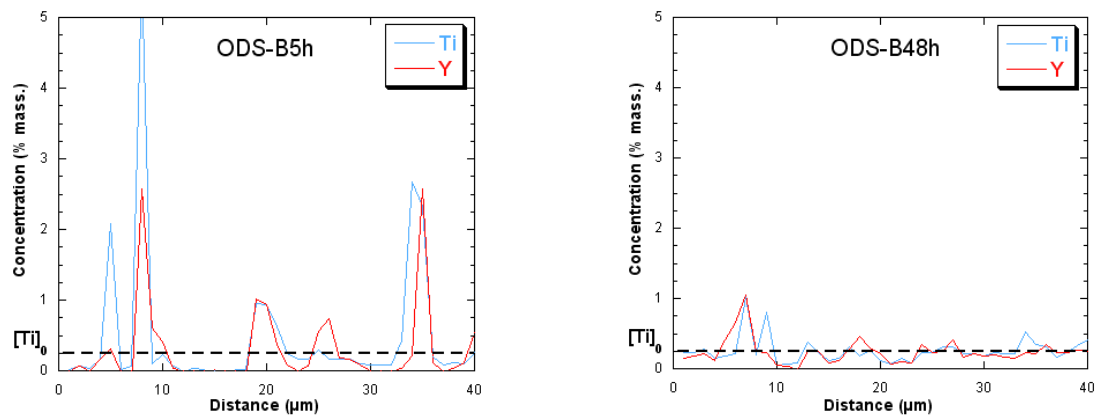


Fig. 6.4 : Images BSE et de répartition de Fe, Cr, W, Ti, Y et O par microsonde électronique de l'acier ODS-B5h broyé pendant 5 h, avec une intensité de  $2000 \text{ m.s}^{-2}$ , sous vide et à la température ambiante. Des précipités de Ti et Y sont présents à l'interface entre deux grains de FeCrW soudés entre eux. Les grains de poudre sont enrobés dans une résine (en noir sur l'image BSE).

Ensuite, les réactifs  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  et  $\text{YFe}_3$  sont progressivement dissous et la poudre s'homogénéise. En effet, la Fig. 6.5 montre la diminution de la taille des précipités de Ti puis leur disparition progressive lorsque la durée de broyage augmente. Les images de répartition d'Y sont analogues à celles de Ti. Les mesures de concentration montrent qu'après 48 h de broyage, il n'existe quasiment plus de zones ne contenant ni Ti ni Y, que les fluctuations de composition sont moins importantes et qu'il existe des zones dont la concentration en Ti et Y est égale à la composition nominale (voir Fig. 6.6).



**Fig. 6.5 :** Images de répartition de Ti par microsonde électronique dans l'ODS- $\text{Fe}_2\text{Ti}$  broyé pendant différentes durées. Les précipités de Ti sont d'abord en surface des grains de FeCrW, puis ils sont progressivement incorporés à l'intérieur des grains et affinés jusqu'à atteindre une répartition homogène de Ti à l'échelle micrométrique.



**Fig. 6.6 :** Mesures de la concentration en Ti et Y par microsonde électronique dans les aciers ODS-B5h (à gauche) et ODS-B48h (à droite). Les points de mesures sont effectués le long d'une ligne avec un espacement d'1 µm. La ligne en pointillés représente la concentration nominale en Ti soit 0.25 % mass. Après 5 h de broyage, il existe des zones sans Ti ni Y ainsi que des précipités de Ti ou d'Y. Après 48 h de broyage, la répartition à l'échelle micrométrique de Ti et Y s'est homogénéisée.

A partir de 72 h de broyage, la poudre est homogène à l'échelle micrométrique et une composition moyenne peut être mesurée par microsonde électronique. Les compositions moyennes après 72 h et 144 h de broyage sont indiquées dans le Tableau 6.1. Les compositions des deux poudres broyées sont équivalentes. Les concentrations en Fe, Cr et Ti sont égales aux concentrations nominales si on prend en compte les incertitudes. La concentration en W mesurée est légèrement supérieure à la composition nominale, à cause d'une contamination par les outils de broyage en WC. Dans les deux poudres, la concentration en Y est significativement inférieure à la composition nominale (0.12 - 0.13 au lieu de 0.20 % mass.). A la fin du broyage, il n'y avait pas de poudre collée sur les billes ou les parois du creuset. Il n'y a donc pas eu de pertes de matière. Par conséquent, cette valeur faible de la concentration en Y est probablement due au fait que la concentration est proche de la limite de détection de la microsonde électronique. Pour finir, la concentration en O est nettement supérieure à la composition nominale. Cela peut être attribué aux difficultés de mesure des éléments légers par microsonde et à la méthode de préparation de l'échantillon qui amplifie le signal de l'oxygène. Une contamination au cours du broyage ou lors des manipulations de la poudre est également possible.

% mass.	Nominale	ODS-B72h	ODS-Fe <sub>2</sub> Ti-B
Fe	83.5	82.9 ± 1.4	82.4 ± 0.8
Cr	14	13.8 ± 0.2	14.3 ± 0.2
W	2	2.5 ± 0.2	2.6 ± 0.6
<b>Ti</b>	<b>0.25</b>	<b>0.26</b> ± 0.03	<b>0.24</b> ± 0.01
<b>Y</b>	<b>0.20</b>	<b>0.13</b> ± 0.02	<b>0.12</b> ± 0.02
<b>O</b>	<b>0.05</b>	<b>0.45</b> ± 0.2	<b>0.38</b> ± 0.07

Tableau 6.1 : Compositions moyennes et écart-types (% mass.) mesurés par microsonde électronique de l'acier ODS-Fe<sub>2</sub>Ti après 72 h de broyage (ODS-B72h) et après 144 h de broyage (ODS-Fe<sub>2</sub>Ti-B). La composition nominale est également indiquée à titre de comparaison.

### 6.1.3. Formation des nano-oxydes

Les échantillons broyés de 24 à 144 h ont été caractérisés par DNPA. Ensuite, un échantillon présentant un intérêt particulier a été identifié et caractérisé par SAT.

#### 6.1.3.1. Diffusion des neutrons aux petits angles

Les sections efficaces de diffusion des neutrons de l'acier ODS-Fe<sub>2</sub>Ti broyé pendant différentes durées sont présentés sur les Fig. 6.7 et Fig. 6.8. Les rapports A correspondant sont donnés dans le Tableau 6.2. On rappelle que le rapport A dépend, entre autre, de la

composition chimique des objets diffusants. On déduit des spectres et des rapports A que le broyage se décompose en deux étapes : (i) de 0 à 72 h, l'intensité de diffusion et le rapport A diminuent, puis (ii) de 72 à 144 h, l'intensité et le rapport A augmentent.

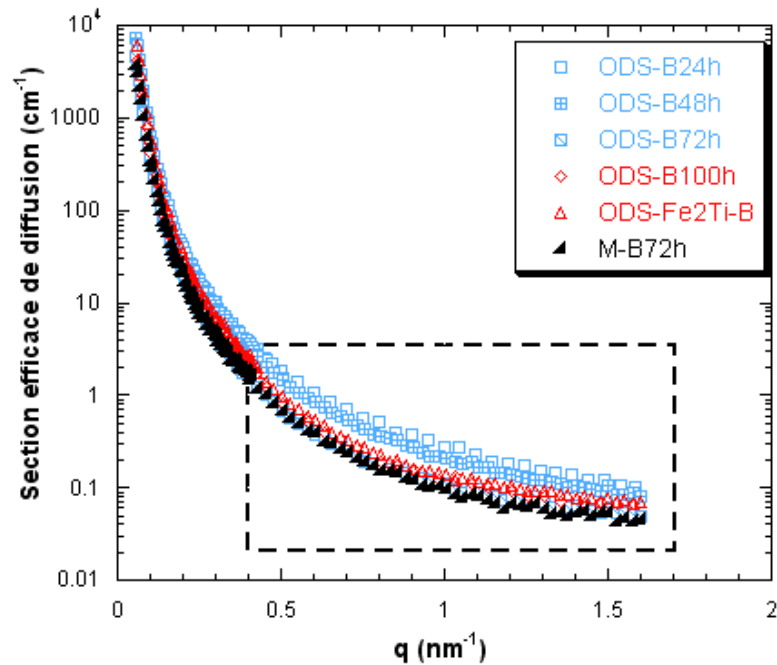


Fig. 6.7 : Sections efficaces de diffusion (composantes perp) de la matrice M après 72 h de broyage et de l'acier ODS-Fe<sub>2</sub>Ti broyé différentes durées (de 24 à 144 h). La zone encadrée est agrandie sur la Fig. 6.8.

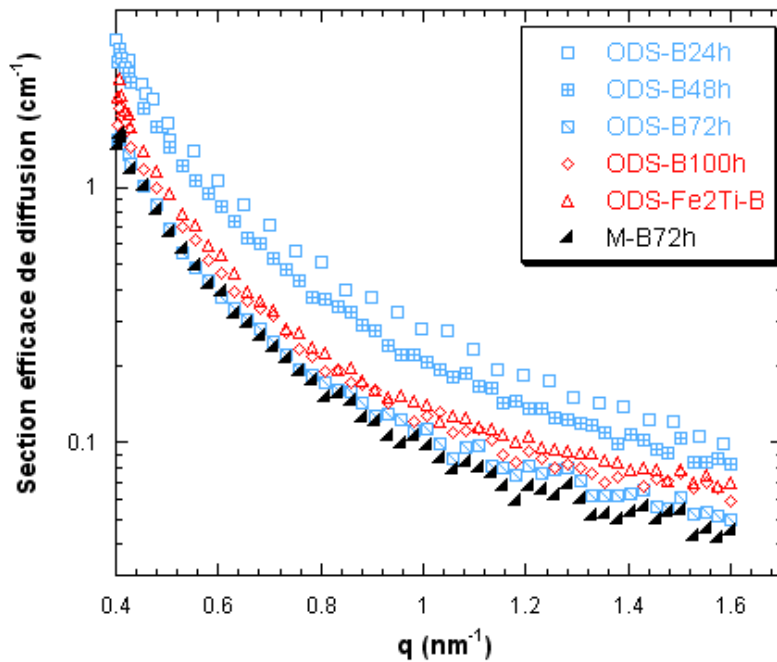
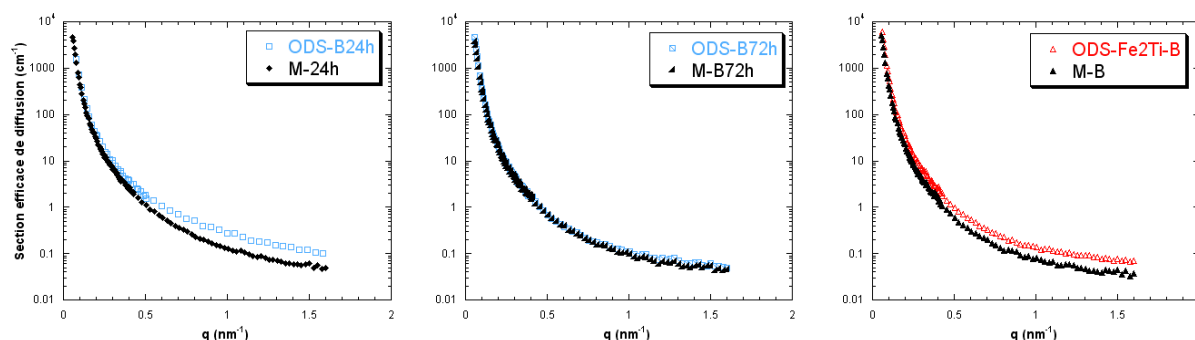


Fig. 6.8 : Agrandissement de la Fig. 6.7. On distingue deux étapes : (i) de 0 à 72 h (en bleu), l'intensité de diffusion diminue, cela correspond à la dissolution des réactifs dans la matrice ; (ii) de 72 à 144 h (en rouge), l'intensité augmente, ce qui correspond au début de la germination des amas. L'ODS-Fe<sub>2</sub>Ti broyé 72 h a la même section efficace de diffusion que la matrice M de référence.

Noms	ODS-B24h	ODS-B48h	ODS-B72h	ODS-B100h	ODS-Fe <sub>2</sub> Ti-B
Rapport A	2.4 ± 0.1	2.3 ± 0.2	1.9 ± 0.2	2.2 ± 0.2	2.3 ± 0.2

**Tableau 6.2 : Rapports A des amas mesurés par DNPA pour l'acier ODS-Fe<sub>2</sub>Ti après différentes durées de broyage. Le rapport A diminue entre 24 et 72 h de broyage puis augmente.**

Pour interpréter ces données, on compare les spectres avec ceux des échantillons de référence, c'est-à-dire la matrice broyée pendant 24, 72 et 144 h (voir Fig. 6.9), ainsi qu'avec les résultats des autres techniques de caractérisation. L'intensité de diffusion de la matrice de référence M diminue elle aussi avec la durée de broyage. Cela signifie que la fraction volumique de nanopores diminue (voir chapitre 2). En effet, elle passe de 0.15 % après 24 h de broyage, à 0.1 % après 72 h de broyage puis enfin à 0.09 % après 144 h de broyage.



**Fig. 6.9 : Sections efficaces de diffusion (composante perp) de la matrice M et de l'ODS-Fe<sub>2</sub>Ti après (de gauche à droite) 24 h, 72 h et 144 h de broyage. L'acier ODS-B72h a un spectre de diffusion équivalent à celui de la matrice M-B72h tandis que les aciers ODS-B24h et ODS-Fe<sub>2</sub>Ti-B contiennent des objets nanométriques supplémentaires par rapport à la matrice broyée pendant la même durée.**

Pour 72 h de broyage, la section efficace de diffusion de l'acier ODS-Fe<sub>2</sub>Ti est égale à celle de la matrice M broyée la même durée. Il n'y a donc pas d'hétérogénéités nanométriques autres que des pores dans l'ODS-B72h. Il est très probable que Ti, Y et O sont en solution solide dans la matrice FeCrW. Si l'intégralité d'Y et O est en solution solide (soit respectivement 0.13 et 0.17 % at.), alors cette solution solide est sursaturée. En effet, les limites de solubilité d'Y et O dans Fe à 800°C sont respectivement de 0.029 et 0.06 % at. [137, 138]. Ces limites ne sont pas connues à la température ambiante mais il est raisonnable de supposer qu'elles sont inférieures ou égales à celles à 800°C.

En revanche, pour 24 et 144 h de broyage, les spectres de l'acier ODS sont globalement plus intenses que celui de la matrice. Les aciers ODS contiennent donc des objets nanométriques autres que des pores. D'après les observations faites à la microsonde électronique, entre 0 et 72 h, les réactifs Fe<sub>2</sub>Ti, YFe<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont progressivement fracturés et dissous dans la matrice. Sachant qu'après 72 h de broyage, une solution solide de Ti, Y et O est formée, on peut supposer que les objets nanométriques présents dans la poudre broyée 24 h sont des



fragments des réactifs qui n'ont pas encore été totalement dissous. Les objets nanométriques pourraient aussi être des embryons instables d'amas enrichis en Ti, Y et O. Les caractérisations par DNPA ne permettent pas de trancher entre ces deux hypothèses.

Par ailleurs, les caractérisations par SAT ont montré que l'ODS broyé 144 h contient des amas enrichis en Ti, Y et O (voir chapitre 4). La deuxième étape du broyage correspond donc très probablement au début de la germination des amas à partir de la solution solide de Ti, Y et O.

Le Tableau 6.3 indique les rayons, les largeurs de distribution de taille et les fractions volumiques des objets nanométriques détectés par DNPA. Ces résultats ont été obtenus en ajustant la contribution magnétique des sections efficaces de diffusion sur un modèle fondé sur une population ayant une distribution de taille gaussienne et en faisant l'hypothèse que les amas sont non magnétiques. Puis on a soustrait aux fractions volumiques ainsi calculées les fractions volumiques de nanopores des échantillons de référence M-B24h, M-B72h et M-B. Les incertitudes sont estimées à 5 % du rayon moyen ( $R_m$ ) et de la largeur à mi-hauteur ( $\Delta R$ ) et à 15 % de la fraction volumique en prenant en compte les incertitudes de mesure de la section efficace et d'ajustement sur le modèle choisi (voir chapitre 2). Les incertitudes sur l'adéquation du modèle choisi et sur l'hypothèse d'absence d'ordre magnétique dans les amas ne sont pas estimées.

L'ODS-B24h contient une population d'objets dont le rayon moyen et la fraction volumique valent respectivement 1.85 nm et 0.16 %. Dans l'ODS-B48h, le rayon et la fraction volumique sont plus faibles. Ils valent respectivement 1.1 nm et 0.13 %. Après 72 h de broyage, il reste exclusivement de la nanoporosité. La section efficace de l'ODS-B100h n'a pu être ajustée. En effet, l'intensité de diffusion est faible et si des amas sont présents en plus de la nanoporosité, leur fraction volumique est à la limite de détection de la DNPA. Enfin, dans l'ODS-Fe<sub>2</sub>Ti-B, une population d'objets de rayon moyen de 1.1 nm et de fraction volumique de 0.24 % est présente. Ils correspondent aux amas enrichis en Ti, Y et O.

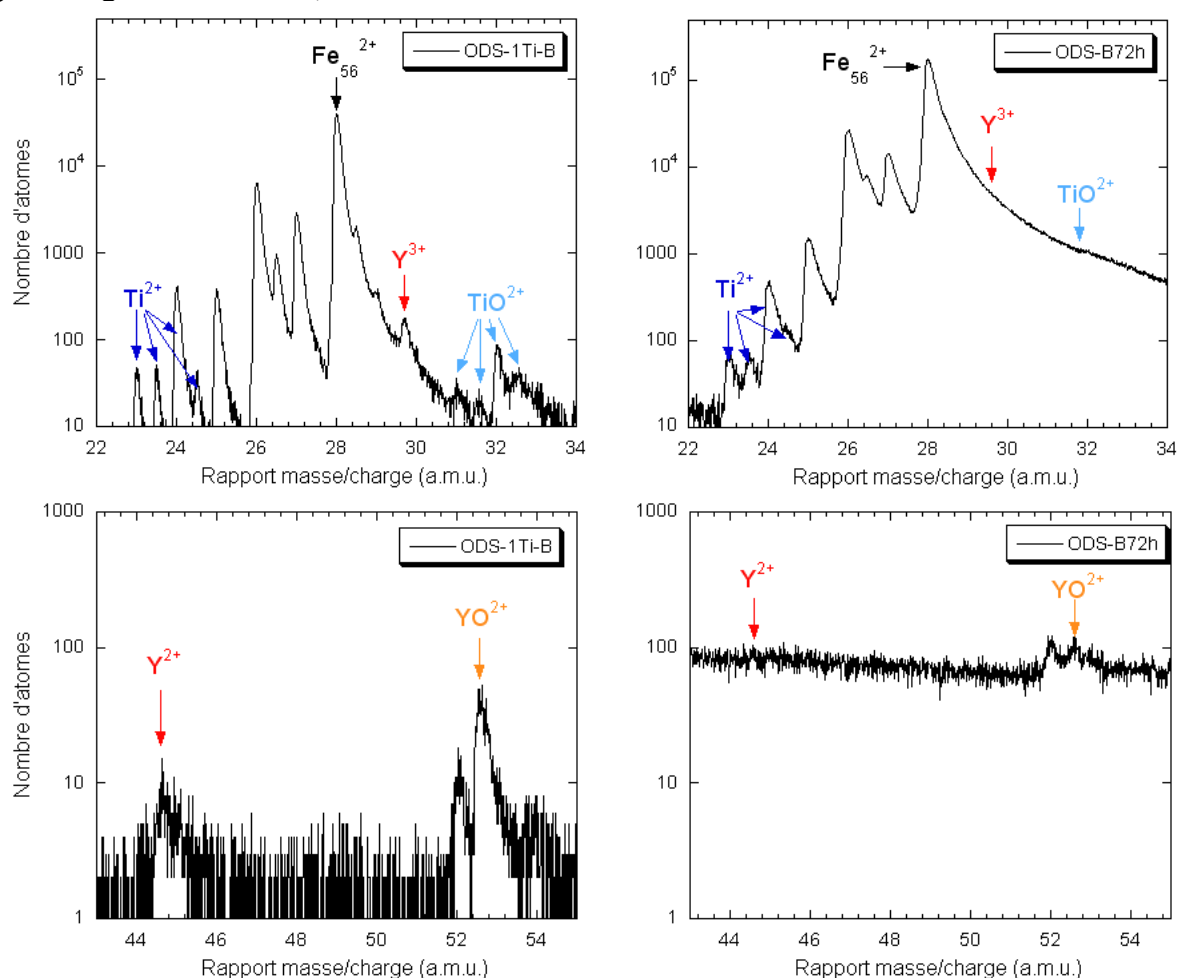
Noms	$R_m$ (nm)	$\Delta R$ (nm)	f (%)	N ( $10^{23} \text{ m}^{-3}$ )	Nature
ODS-B24h	$1.85 \pm 0.09$	$0.3 \pm 0.02$	$0.16 \pm 0.02$	$0.55 \pm 0.08$	Fragments des réactifs
ODS-B48h	$1.1 \pm 0.06$	$0.4 \pm 0.02$	$0.13 \pm 0.02$	$1.7 \pm 0.3$	
ODS-Fe <sub>2</sub> Ti-B	$1.1 \pm 0.06$	$0.2 \pm 0.01$	$0.24 \pm 0.04$	$3.8 \pm 0.6$	Amas

**Tableau 6.3 : Rayon moyen ( $R_m$ ), largeur à mi-hauteur ( $\Delta R$ ), fraction volumique (f), densité (N) et nature des objets de 1 à 2 nm mesurés par DNPA pour l'acier ODS-Fe<sub>2</sub>Ti après différentes durées de broyage.**

Pour vérifier qu'après 72 h de broyage, Ti, Y et O sont effectivement en solution solide dans la matrice ferritique, l'acier ODS-B72h est caractérisé par sonde atomique tomographique

## 6.1.3.2. Sonde atomique tomographique

La sonde atomique tomographique grand angle a été utilisée afin d'analyser un volume du matériau plus important. En effet, l'analyse a permis de caractériser un volume de  $2 \times 10^5 \text{ nm}^3$  tandis que pour l'acier ODS-1Ti-B, une analyse par SAT classique n'avait caractérisé qu'un volume de  $10^4 \text{ nm}^3$ , soit 20 fois plus petit. Mais, pour cette analyse en sonde grand angle, qui a mal fonctionné, le spectre de masse obtenu a une résolution en masse nettement moins bonne que ceux obtenus par SAT classique (voir Fig. 6.10). Les pics, tout particulièrement celui de l'ion  $\text{Fe}_{56}^{2+}$ , sont plus larges et le bruit de fond est plus important. La conséquence est que les ions évaporés  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{TiO}^{2+}$  et  $\text{Y}^{2+}$  sont difficilement détectables par l'analyse en SAT grand angle. En revanche, les ions  $\text{Ti}^{2+}$  et  $\text{YO}^{2+}$  restent identifiables.



**Fig. 6.10** : Portions du spectre de masse de l'ODS-1Ti-B broyé 144 h et analysé par SAT classique (à gauche) et de l'ODS-B72h broyé 72 h et analysé par SAT grand angle (à droite). Le spectre de masse de l'ODS-B72h a une résolution nettement moins bonne et ne permet pas une détection précise des ions évaporés  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{2+}$  et  $\text{TiO}^{2+}$ .

La composition moyenne de l'acier ODS-B72h mesurée par SAT est donnée dans le Tableau 6.4. La concentration en Y est supérieure à celle mesurée par microsonde électronique et même à la concentration nominale. Cette valeur est très sensible à la manière dont le bruit de

fond est traité. Ceci est dû à la mauvaise détection des ions évaporés  $Y^{3+}$ ,  $Y^{2+}$  et, dans une moindre mesure,  $YO^{2+}$ . Au contraire, la concentration en O mesurée par SAT est inférieure à la concentration nominale et à celle mesurée par microsonde électronique. Lors de l'analyse par SAT de l'acier ODS-1Ti-B, de nombreux ions évaporés minoritaires correspondaient à des oxydes. Pour l'ODS-B72h, certains ne sont pas du tout détectés, comme FeO, CrO ou TiO, et d'autres le sont partiellement, comme  $YO^{2+}$ . Cela pourrait être à l'origine d'une sous-estimation de la concentration en O. La résolution limitée du spectre de masse de l'ODS-B72h ne permet donc pas une mesure précise de la composition chimique.

% at.	Nominale	Microsonde électronique		SAT	
Fe	83.7	82.6	$\pm 1.3$	85.46	$\pm 0.02$
Cr	15.1	14.7	$\pm 0.3$	13.53	$\pm 0.02$
W	0.61	0.75	$\pm 0.07$	0.43	$\pm 0.004$
<b>Ti</b>	<b>0.29</b>	<b>0.30</b>	$\pm 0.04$	<b>0.28</b>	$\pm 0.003$
<b>Y</b>	<b>0.12</b>	<b>0.08</b>	$\pm 0.01$	<b>0.18</b>	$\pm 0.003$
<b>O</b>	<b>0.18</b>	<b>1.57</b>	$\pm 0.7$	<b>0.10-0.16</b>	$\pm 0.002$
C	0	-		0.02	$\pm 0.001$

**Tableau 6.4 : Compositions moyennes (en % at.) mesurées par microsonde électronique et par sonde atomique tomographique de l'acier ODS-Fe<sub>2</sub>Ti après 72 h de broyage (ODS-B72h). La composition nominale est également indiquée. Les concentrations mesurées par SAT, en particulier pour Y et O, diffèrent significativement de celles mesurées par microsonde et de la composition nominale.**

Comme pour l'acier ODS-1Ti-B (voir chapitre 4), des tests de distribution de fréquence (voir l'annexe 3) ont été effectués sur les formes de solutés évaporés bien identifiées sur le spectre de masse, c'est-à-dire Ti, O et YO. D'après ces tests, la répartition des ions évaporés Ti, O et YO dans le volume analysé est aléatoire alors que pour l'acier ODS-1Ti-B broyé 144 h, la répartition de TiO, Y, YO et O n'est pas aléatoire. Ces résultats sont donc en accord avec les analyses de DNPA et confirment que Ti, Y et O sont en solution solide après 72 h de broyage. Néanmoins, il serait préférable d'effectuer des analyses supplémentaires par SAT classique afin d'obtenir des spectres de masse de meilleure résolution.

#### **6.1.4. Bilan et perspectives**

On a identifié deux étapes au cours du broyage des composés FeCrW + Fe<sub>2</sub>Ti + YFe<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La première étape, jusqu'à 72 h de broyage, consiste en la dissolution des réactifs Fe<sub>2</sub>Ti, YFe<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la matrice FeCrW et en l'affinement de la taille des cristallites. Après 72 h de broyage, le matériau est homogène aux échelles micrométrique et

nanométrique : Ti, Y et O ont formé une solution solide sursaturée dans la matrice FeCrW. La deuxième étape correspond au début de la germination des amas nanométriques enrichis en Ti, Y et O.

Au cours des premières heures de broyage, par fractures et soudages successifs, des échanges de matière entre les grains de poudre ont lieu et les composés de départ sont mélangés. Le Caër *et al.* ont défini une durée de broyage caractéristique, appelée durée de mélange chimique [154]. Il s'agit de la durée de broyage minimale à partir de laquelle tous les grains de poudre ont une composition chimique moyenne équivalente. Le Caër *et al.* ont développé une méthode quantitative pour déterminer cette durée. Dans notre cas, qualitativement, on peut estimer que la durée de mélange chimique est comprise entre 24 et 48 h. A l'issue du mélange chimique, les grains de poudre peuvent être hétérogènes à l'échelle atomique et continuer à évoluer. C'est le cas ici. En effet, entre 24 et 72 h de broyage, une solution solide sursaturée en Y et O est formée. La théorie des alliages forcés permet d'expliquer comment cette solution solide a été formée malgré la très faible solubilité d'Y et O dans Fe (respectivement 0.029 et 0.06 % at. à 800°C dans le fer [137, 138]).

La théorie des alliages forcés, développée pour expliquer les phénomènes d'irradiation [155], peut être appliquée au broyage [111, 150, 156]. En effet, au cours d'un broyage, deux phénomènes dynamiques sont en compétition : (i) des sauts ballistiques induits par un cisaillement intraparticulaire et (ii) des sauts activés thermiquement. Autrement dit, il y a compétition entre d'une part une force mécanique qui désordonne le système mais aussi qui crée des défauts, en particulier des lacunes, et d'autre part une force thermodynamique qui ramène le système vers l'équilibre. Ici, l'équilibre de ces deux forces résulte en la formation d'une solution solide qui, d'un point de vue thermodynamique, a tendance à la démixtion. Ceci aurait pu être l'état stationnaire de broyage. Mais ce n'est pas le cas. En effet, entre 72 h et 144 h, la germination d'amas enrichis en solutés débute. Un autre mécanisme permet d'expliquer cette évolution.

Fu *et al.* ont montré, à partir de calculs *ab initio* dans le fer, que les atomes d'oxygène en position interstitielle ont une très forte affinité pour les lacunes. Si ces dernières préexistent, l'énergie de formation des paires O - lacune devient très faible [75]. De plus, dans l'environnement d'une paire O - lacune, certains sites du réseau sont favorables d'un point de vue énergétique aux atomes d'yttrium et de titane. Après 72 h de broyage, notre système comporte des atomes d'O, de Ti et d'Y en solution solide et des lacunes. Dans ces conditions, le mécanisme de formation de paires O-lacunes décrit par Fu *et al.* devient possible. Ainsi des amas de paires O-lacunes germent et les solutés Ti et Y sont attirés vers ces amas.

Après 144 h de broyage, on peut considérer que l'état stationnaire de broyage est atteint, c'est-à-dire que le système a atteint un équilibre dynamique et que, globalement, il n'évolue plus. En effet, l'évolution du système est faible entre 100 et 144 h de broyage (voir Fig. 6.8). Analyser par DNPA un acier ODS broyé plus de 144 h confirmerait de manière définitive que l'état stationnaire est atteint après 144 h de broyage.

Le mécanisme en deux étapes explique les résultats du chapitre 5. En effet, il a été mis en évidence que, pour une composition nominale et des conditions de synthèse identiques, la nature des composés de départ broyés n'a pas d'influence sur les amas formés au cours du broyage. Ceci est cohérent avec le fait que le matériau broyé passe par un état de solution solide avant le début de la germination des amas. Après 72 h de broyage, la poudre broyée est donc identique, quelle que soit la forme des composés de départ utilisés. Au chapitre 5, il n'avait pu être prouvé que la composition chimique des amas présents à l'état stationnaire était équivalente quels que soient les réactifs. D'après les résultats de ce chapitre, cela semble très probable.

Pour préciser ces résultats, des caractérisations supplémentaires sont nécessaires. Tout d'abord, les caractérisations effectuées ne décrivent pas toutes les échelles. En effet, l'échelle micrométrique est décrite par les observations à la microsonde électronique et le domaine des objets de quelques nanomètres est observé par DNPA. Des caractérisations par MET permettraient d'observer d'éventuels objets de quelques dizaines ou de quelques centaines de nanomètres. Ceci semble particulièrement pertinent pour les échantillons ODS-B24h et ODS-B48h afin de mieux suivre la dissolution des réactifs. Le MET pourrait également aider à identifier les objets nanométriques détectés en DNPA dans ces mêmes échantillons. On peut aussi envisager des caractérisations par SAT mais ces matériaux ne sont pas homogènes à l'échelle micrométrique et par conséquent les faibles volumes analysés par SAT ne seraient pas représentatifs de l'ensemble du matériau.

## **6.2. Influence de l'intensité, de la température et de l'atmosphère de broyage sur les caractéristiques des nano-oxydes**

On s'intéresse ici à l'influence des paramètres de broyage d'une part sur la cinétique du mécanisme en deux étapes établi précédemment (voir 6.1) et d'autre part sur l'état stationnaire de broyage. Pour cela, on broie toujours les mêmes réactifs, c'est-à-dire  $\text{FeCrW} + \text{Fe}_2\text{Ti} + \text{YFe}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ , et on fait varier un paramètre par rapport aux conditions de broyage de référence, qui sont une intensité de  $2000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ , la température ambiante et le vide comme

atmosphère. Les échantillons ODS-BXh, où X est la durée de broyage, et ODS-Fe<sub>2</sub>Ti-B ont été broyés dans les conditions de référence. De plus, l'ODS-Fe<sub>2</sub>Ti-B, broyé pendant 144 h, correspond à l'état stationnaire des conditions de référence.

### 6.2.1. Influence de l'intensité de broyage

L'intensité de référence est de 2000 m.s<sup>-2</sup>. Deux autres intensités (1000 et 4000 m.s<sup>-2</sup>) ont été utilisées pour des durées de broyage de 24, 72 et 144 h. Les échantillons sont notés ODS-IY-BXh où Y vaut 1 ou 3 pour une intensité respectivement de 1000 ou 4000 m.s<sup>-2</sup> et X est égal au nombre d'heures de broyage.

Tout d'abord, les échantillons sont caractérisés par microsonde électronique. Qualitativement, l'incorporation de Fe<sub>2</sub>Ti est d'autant plus rapide que l'intensité de broyage est importante (voir Fig. 6.11).

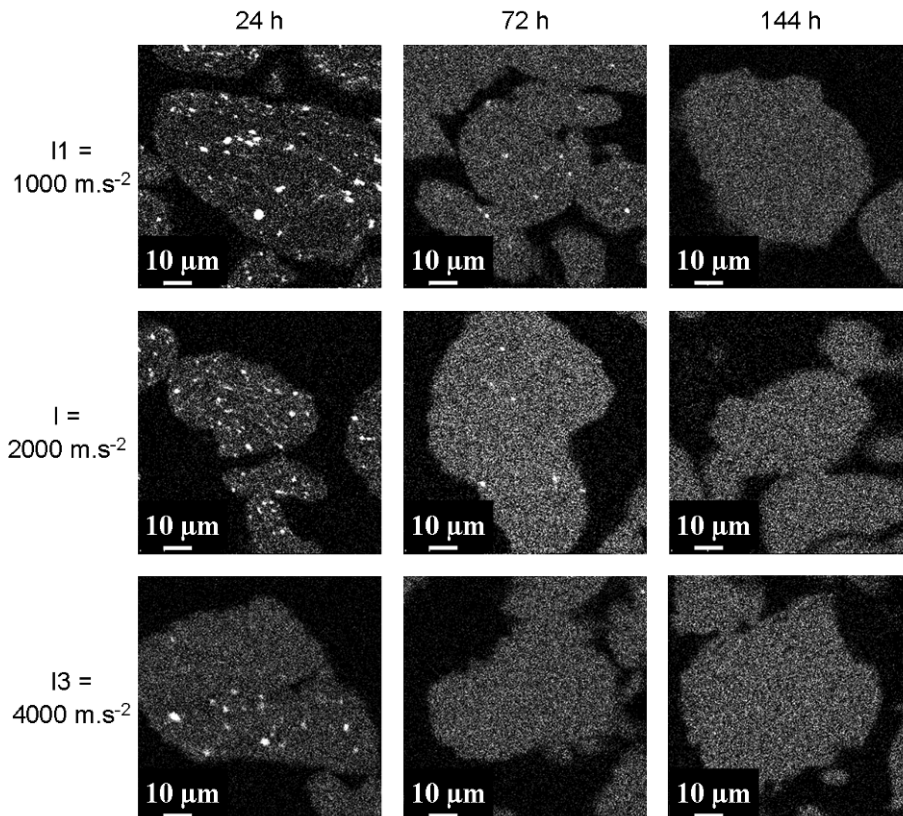


Fig. 6.11 : Images de répartition de Ti par microsonde électronique des aciers ODS-I1, ODS-Fe<sub>2</sub>Ti et ODS-I3 broyés avec différentes intensités (1000, 2000 et 4000 m.s<sup>-2</sup>) et pendant différentes durées (24, 72 et 144 h) . La vitesse d'incorporation de Ti dans les grains de FeCrW augmente avec l'intensité de broyage.

Ensuite, les échantillons ont été caractérisés par DNPA (voir Fig. 6.12). Les spectres de diffusion sont compatibles avec le mécanisme en deux étapes identifié pour les conditions de broyage de référence (voir 6.1.3.1). Pour l'intensité I1 = 1000 m.s<sup>-2</sup>, la cinétique de ce

mécanisme est plus lente que pour l'intensité de référence. En effet, l'intensité de diffusion de l'ODS-I1-B72h est supérieure à celle de la matrice M-72h, ce qui signifie que la dissolution des réactifs n'est pas terminée. Au contraire, pour l'intensité  $I3 = 4000 \text{ m.s}^{-2}$ , la cinétique est plus rapide que pour l'intensité de référence. En effet, les sections efficaces des échantillons ODS-I3-B72h et ODS-I3-B sont superposées. L'état stationnaire est donc atteint dès 72 h pour l'intensité I3.

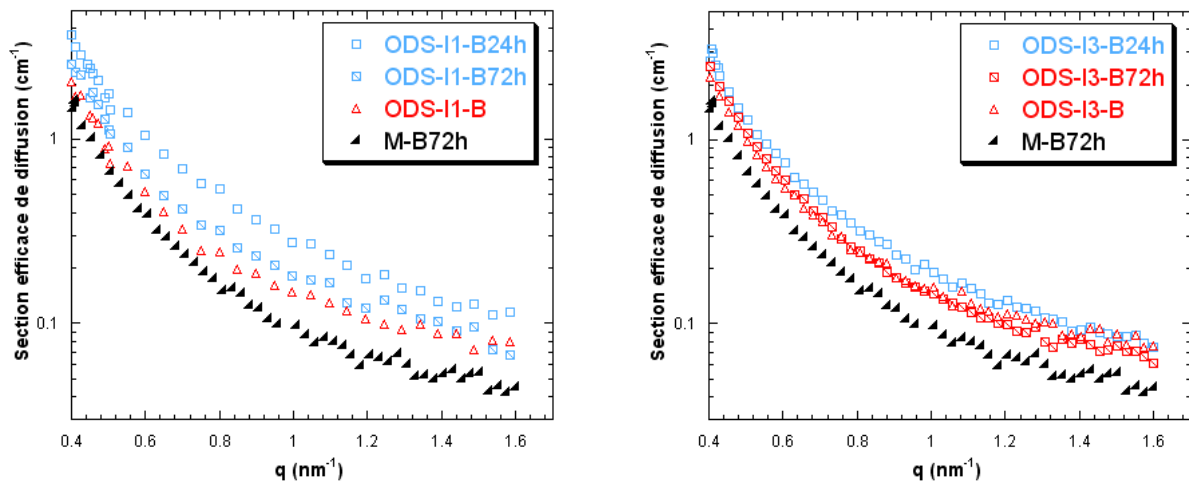


Fig. 6.12 : Sections efficaces de diffusion (composante perp) de la matrice M broyée pendant 72 h et des aciers ODS-I1 (à gauche) et ODS-I3 (à droite) broyés avec deux intensités de broyage ( $1000 \text{ m.s}^{-2}$  et  $4000 \text{ m.s}^{-2}$ ) et pendant différentes durées (24, 72 et 144 h). Seul le domaine des grands q est représenté (ce qui correspond à la zone encadrée sur la Fig. 6.7). Augmenter l'intensité de broyage accélère la cinétique de formation des amas.

On compare maintenant les états stationnaires des aciers ODS broyés avec les trois intensités (voir Fig. 6.13). Les spectres de diffusion sont équivalents. L'intensité de broyage n'a donc pas d'influence sur la taille et la fraction volumique des amas présents à l'état stationnaire de broyage.

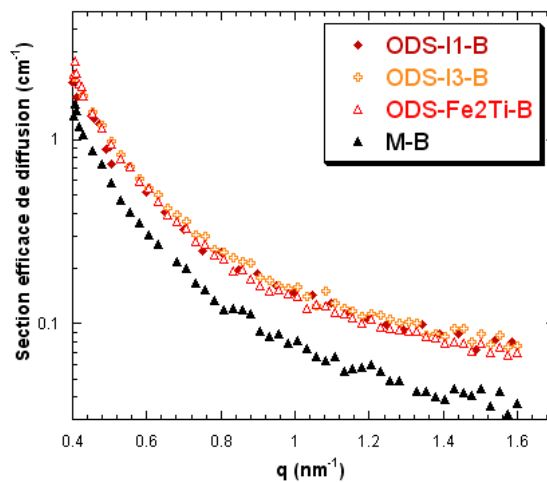


Fig. 6.13 : Sections efficaces de diffusion (composante perp) de la matrice M broyée pendant 144 h et des aciers ODS-I1, ODS-Fe<sub>2</sub>Ti et ODS-I3 broyés avec 3 intensités différentes ( $1000 \text{ m.s}^{-2}$ ,  $2000 \text{ m.s}^{-2}$  et  $4000 \text{ m.s}^{-2}$ ) pendant 144 h. L'intensité de broyage n'a pas d'influence sur l'état stationnaire de broyage.

Dans le domaine d'intensités de broyage testées, on en déduit qu'augmenter l'intensité de broyage accélère la cinétique de dissolution des réactifs et de germination des amas. En revanche, cela ne modifie pas l'état stationnaire de broyage.

### 6.2.2. Influence de la température de broyage

Le broyage de référence a été réalisé sans chauffer l'enceinte de broyage. Etant donné que le broyeur utilisé, une Pulvérisette 0, induit un échauffement limité, on peut considérer que la température moyenne à l'intérieur de l'enceinte est de l'ordre de 30°C. Des augmentations de températures locales, lors des impacts bille/poudre/paroi sont cependant probables. Pour tester l'influence de la température de broyage, on a réalisé des broyages à plus haute température grâce à une résistance électrique placée autour de l'enceinte de broyage. On obtient ainsi une température moyenne de 150°C. Des broyages sous vide, avec une intensité de 2000 m.s<sup>-2</sup> et des durées de 24, 72 et 144 h ont été réalisés dans ces conditions. On note les échantillons ODS-T-Xh avec X la durée du broyage.

Dans un premier temps, les échantillons ont été caractérisés par microsonde électronique (voir Fig. 6.14). La cinétique de dissolution des réactifs est similaire à celle de l'échantillon ODS-Fe<sub>2</sub>Ti broyé à température ambiante (voir Fig. 6.5). La température n'a donc pas d'influence visible à l'échelle micrométrique sur la dissolution des réactifs dans la matrice.

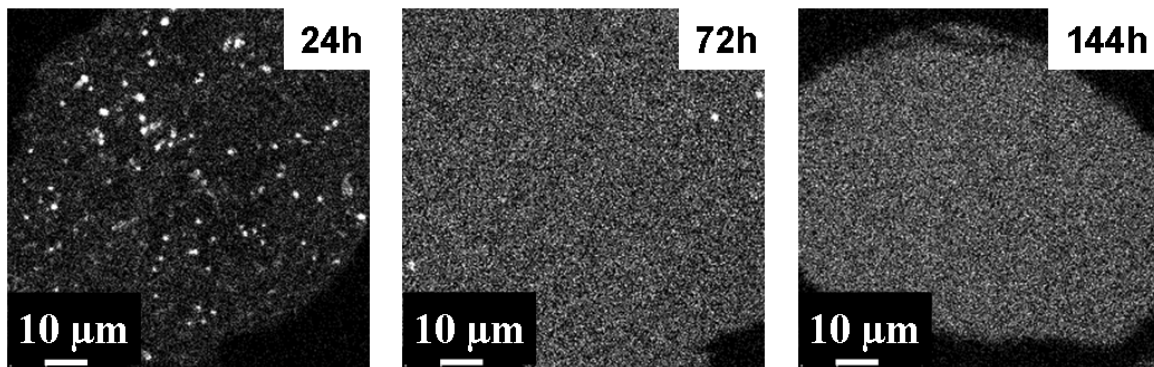
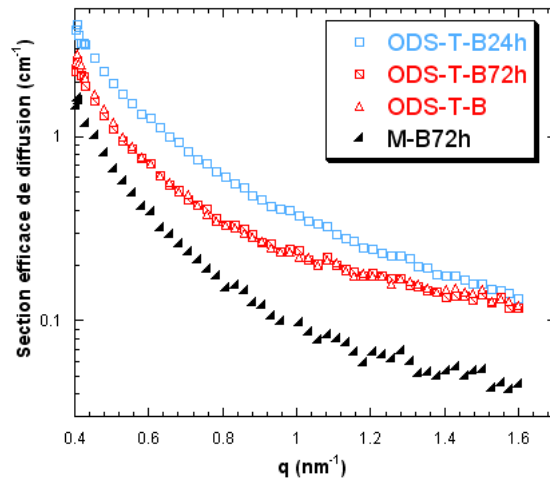


Fig. 6.14 : Images de répartition de Ti par microsonde électronique dans l'ODS-T broyé à une température de 150°C pendant différentes durées (24, 72 et 144 h). L'incorporation progressive du titane dans la matrice a une cinétique équivalente à celle du broyage réalisé à la température ambiante (voir Fig. 6.5).

Ensuite, les échantillons sont caractérisés par DNPA (voir Fig. 6.15). Les spectres de diffusion sont à nouveau compatibles avec le mécanisme en deux étapes observé dans les conditions de référence mais avec une cinétique plus rapide. En effet, les échantillons ODS-T-B72h et ODS-T-B ont les mêmes sections efficaces de diffusion. Cela signifie que l'état stationnaire de broyage est atteint dès 72 h.





**Fig. 6.15** : Sections efficaces de diffusion (composante perp) de la matrice M broyée pendant 72 h et de l'acier ODS-T broyé à une température de 150°C pendant différentes durées (24, 72 et 144 h). L'état stationnaire de broyage est atteint dès 72 h de broyage.

On compare maintenant les spectres de l'ODS-T avec celui de l'ODS-Fe<sub>2</sub>Ti broyé à la température ambiante. Après 24 h de broyage, l'échantillon ODS-T-B24h a une intensité de diffusion supérieure à celle de l'ODS-B24h (voir Fig. 6.16). Il y a donc une différence entre ces deux échantillons à l'échelle nanométrique alors qu'ils étaient semblables à l'échelle micrométrique d'après les caractérisations par microsonde électronique (voir Fig. 6.5 et Fig. 6.14). L'origine de cette différence ne peut être identifiée uniquement à partir des caractérisations par DNPA. Par ailleurs, les échantillons ODS-T-B et ODS-Fe<sub>2</sub>Ti-B, qui correspondent à l'état stationnaire de broyage, sont également différents à l'échelle nanométrique (voir Fig. 6.16). En effet, la fraction volumique des amas dans l'ODS-T-B vaut 0.65 %, soit environ 3 fois supérieure à celle de l'ODS-Fe<sub>2</sub>Ti-B qui ne vaut que 0.24 % (voir Tableau 6.5). De plus, le rayon moyen des amas dans l'ODS-T-B est légèrement inférieur à celui des amas présents dans l'ODS-Fe<sub>2</sub>Ti-B. En résumé, l'ODS-T-B contient une population d'amas plus dense et plus fine que l'ODS-Fe<sub>2</sub>Ti-B. Une augmentation de la température de broyage modifie donc l'état stationnaire de broyage en augmentant le taux de germination des amas, c'est-à-dire le nombre d'amas formés par unité de temps et par unité de volume.

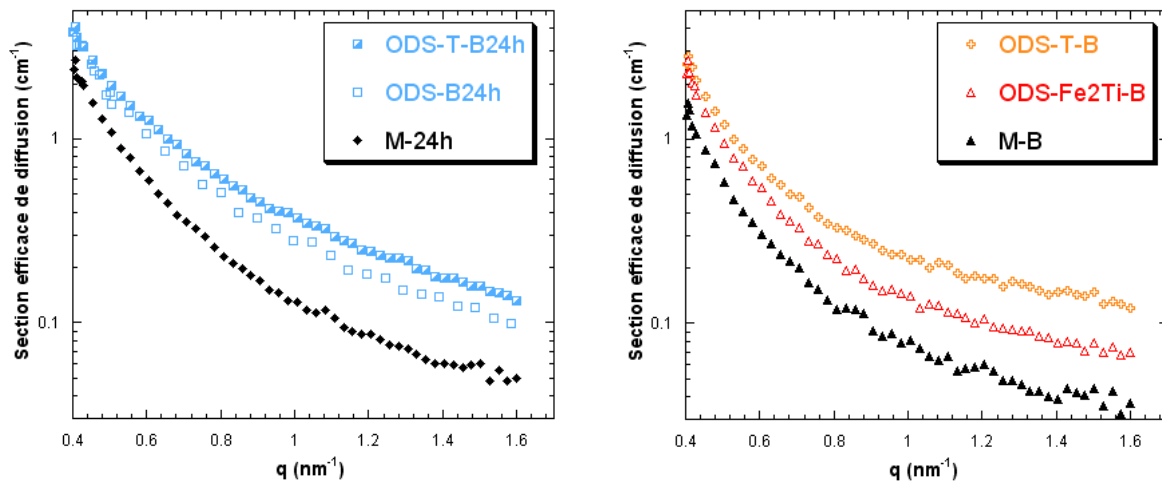


Fig. 6.16 : Comparaison des sections efficaces de diffusion (composante perp) de la matrice M, de l'acier ODS-Fe<sub>2</sub>Ti broyé à température ambiante et de l'ODS-T broyé à 150°C pendant 24 h (à gauche) et 144 h (à droite). La température de broyage modifie la cinétique et l'état stationnaire de broyage.

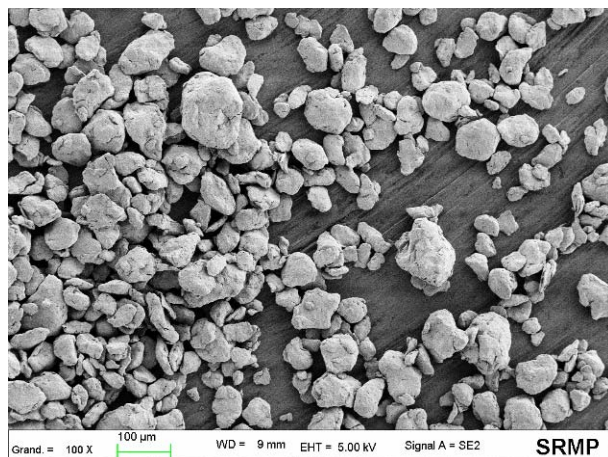
Noms	R <sub>m</sub> (nm)	ΔR (nm)	f (%)	N (10 <sup>24</sup> m <sup>-3</sup> )	Rapport A
ODS-T-B	0.9 ± 0.05	0.3 ± 0.02	0.65 ± 0.1	1.7 ± 0.3	2.8 ± 0.3
ODS-Fe <sub>2</sub> Ti-B	1.1 ± 0.06	0.2 ± 0.01	0.24 ± 0.04	0.38 ± 0.06	2.3 ± 0.2

Tableau 6.5 : Rayon moyen (R<sub>m</sub>), largeur à mi-hauteur (ΔR), fraction volumique (f), densité (N) et rapport A des amas mesurés par DNPA pour l'acier ODS-Fe<sub>2</sub>Ti-B broyé à température ambiante pendant 144 h et pour l'acier ODS-T-B broyé à 150°C pendant 144 h. Augmenter la température de broyage augmente fortement le taux de germination des amas.

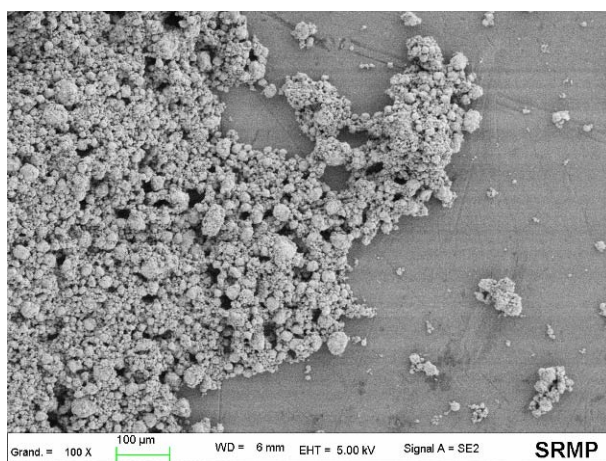
### 6.2.3. Influence de l'atmosphère de broyage

L'atmosphère de référence est le vide. Deux autres atmosphères, c'est-à-dire l'air et l'argon, ont été utilisées pour des broyages de 72 h, à température ambiante et avec une intensité de 2000 m.s<sup>-2</sup>. Ils sont notés respectivement ODS-At1-B72h et ODS-At3-B72h. Etant donné le nombre limité d'échantillons, il s'agit de résultats préliminaires sur l'influence de l'atmosphère.

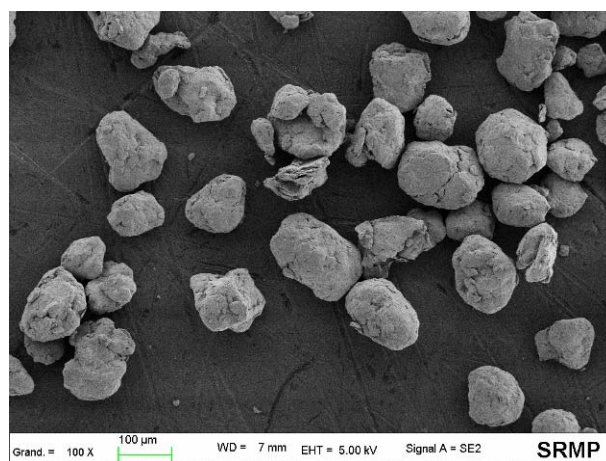
Tout d'abord, les observations par MEB montrent une influence significative de l'atmosphère sur la granulométrie des poudres (voir Fig. 6.17). La poudre broyée sous vide est composée de grains approximativement sphériques de 50 à 60 μm avec une forme légèrement aplatie. La poudre broyée sous argon a une morphologie analogue mais avec des grains plus grands (de 100 à 150 μm). Enfin, la poudre broyée sous air a une granulométrie beaucoup plus fine et une distribution de taille assez large. En effet, elle est constituée de grains de poudre mesurant entre 1 et 15 μm, qui peuvent former des agglomérats mesurant jusqu'à 50 μm. Sous air, les poudres sont donc fracturées plus finement.



Vide : ODS-B72h



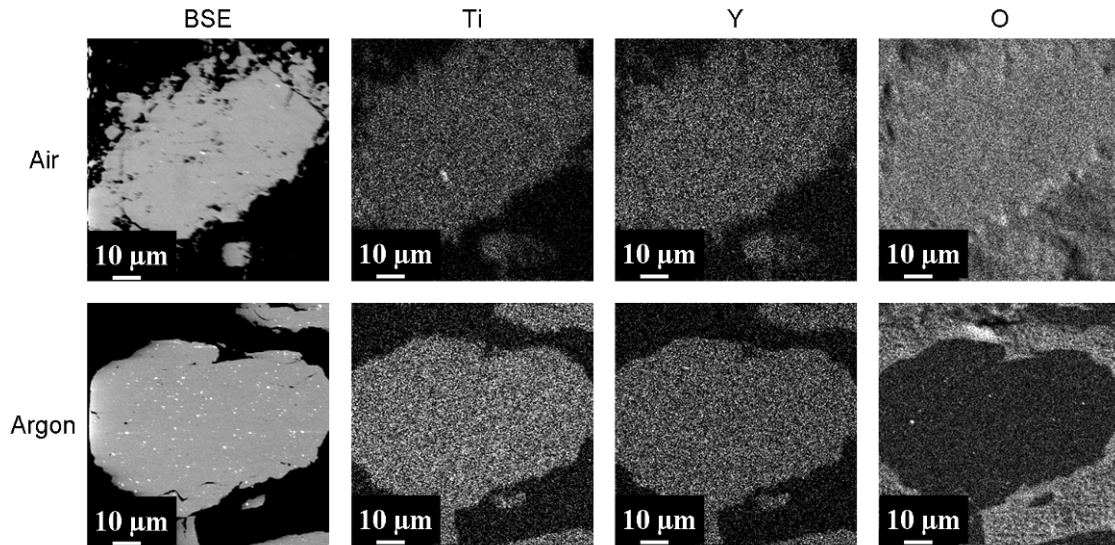
Air : ODS-At1-B72h



Argon : ODS-At3-B72h

**Fig. 6.17 : Images MEB des aciers ODS-B72h, ODS-At1-B72h et ODS-At3-B72h broyés 72 h sous différentes atmosphères (vide, air ou argon). La granulométrie des poudres broyées dépend fortement de l'atmosphère de broyage.**

Les mesures moyennes de composition par microsonde électronique ont révélé une oxydation importante de la poudre broyée sous air. En effet, l'ODS-At1-B72h contient  $1.9 \pm 0.1$  % mass d'O tandis que les ODS-At3-B72h et ODS-B72h en contiennent respectivement  $0.28 \pm 0.05$  et  $0.45 \pm 0.2$  % mass. La contamination par O est homogène à l'échelle micrométrique. En effet, aucun précipité d'O n'est visible sur les images de répartition par microsonde (voir Fig. 6.18). Ces images montrent également que la répartition de Ti, Y et O est homogène à l'échelle micrométrique pour les échantillons ODS-At1-B72h et ODS-At3-B72h, contrairement à l'ODS-B72h (voir Fig. 6.5). L'incorporation des réactifs pourrait donc être légèrement accélérée par des atmosphères telles que l'air ou l'argon.



**Fig. 6.18 : Images BSE et de répartition de Ti, Y et O par microsonde électronique des aciers ODS-At1-B72h (en haut) et ODS-At3-B72h (en bas) broyés pendant 72 h respectivement sous air et sous argon. Les deux échantillons sont totalement homogènes à l'échelle micrométrique.**

Enfin, les échantillons ont été caractérisés par DNPA (voir Fig. 6.19). Les échantillons ODS-At3-B72h et ODS-Fe<sub>2</sub>Ti-B ont les mêmes spectres de diffusion. Autrement dit, un broyage de 72 h sous argon permet de former la même population d'amas qu'un broyage de 144 h sous vide. Le spectre de diffusion de l'échantillon ODS-At1-B72h broyé sous air est totalement différent de celui de l'ODS-At3-B72h et de l'ODS-Fe<sub>2</sub>Ti-B. En effet, les objets nanométriques détectés dans l'ODS-At1-B72h ont un rayon moyen de 1.9 nm et une fraction volumique de 2.7 %, largement supérieurs à ceux des amas présents dans l'ODS-At3-B72h (voir Tableau 6.6). De plus, le rapport A de ces objets vaut 3, soit une valeur nettement supérieure à celle de l'ODS-At3-B72h ou de l'ODS-Fe<sub>2</sub>Ti-B. La nature chimique des objets est donc différente de celle des amas enrichis en Ti, Y et O mais ne peut être déterminée par DNPA. Il est probable qu'il s'agisse d'oxydes. Un broyage sous air induit donc la formation d'oxydes de taille, nature chimique et fraction volumique différentes.

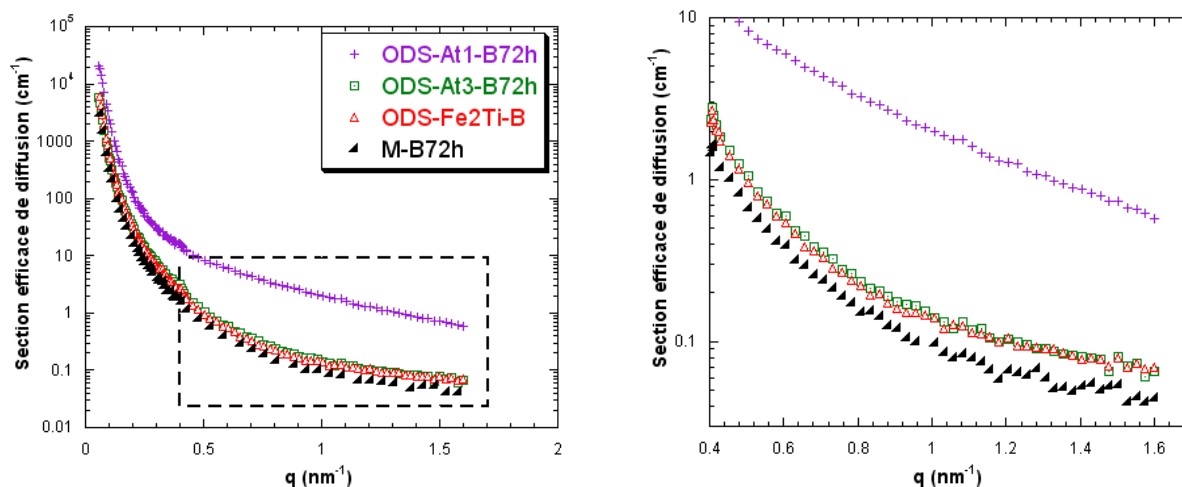


Fig. 6.19 : Sections efficaces de diffusion (composante perp) des aciers ODS-At1-B72h broyé sous air pendant 72 h, de l'ODS-At3-B72h broyé sous argon pendant 72 h, de l'acier ODS-Fe<sub>2</sub>Ti-B broyé sous vide pendant 144 h et de la matrice M-B72h. Un broyage sous air induit la formation d'oxydes de nature, taille et fraction volumique différentes.

Noms	$R_m$ (nm)	$\Delta R$ (nm)	f (%)	N ( $10^{23} \text{ m}^{-3}$ )	Rapport A
ODS-At1-B72h (Air)	$1.9 \pm 0.1$	$0.2 \pm 0.01$	$2.7 \pm 0.4$	$9 \pm 1$	$3.0 \pm 0.1$
ODS-At3-B72h (Argon)	$1.1 \pm 0.06$	$0.2 \pm 0.01$	$0.19 \pm 0.03$	$3.0 \pm 0.5$	$2.4 \pm 0.3$

Tableau 6.6 : Rayon moyen ( $R_m$ ), largeur à mi-hauteur ( $\Delta R$ ), fraction volumique (f), densité (N) et rapport A des objets de 1 à 2 nm mesurés par DNPA pour l'acier ODS-At1-B72h broyé sous air et pour l'ODS-At3-B72h broyé sous argon.

#### 6.2.4. Bilan et perspectives

On a testé l'influence de l'intensité, de la température et de l'atmosphère de broyage sur la cinétique et sur l'état stationnaire du broyage de FeCrW + Fe<sub>2</sub>Ti + YFe<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Augmenter l'intensité de broyage accélère la cinétique de dissolution des réactifs et de germination des amas sans modifier l'état stationnaire. Augmenter la température accélère la dissolution des réactifs et amplifie le taux de germination des amas. La température influence donc la cinétique et l'état stationnaire. Enfin, les premières études sur l'atmosphère de broyage ont mis en évidence une influence importante de ce paramètre. En effet, l'air contamine le matériau par l'apport d'oxygène et modifie ainsi complètement la nature des oxydes formés. L'argon a une influence moins significative qui reste à préciser.

De nombreuses analyses complémentaires sont nécessaires pour préciser certains résultats et en confirmer d'autres. Tout d'abord, l'étude de l'influence de l'atmosphère doit être poursuivie comme cela a été fait pour l'intensité et la température, c'est-à-dire en effectuant d'autres durées de broyage (24 h et 144 h dans un premier temps) puis en caractérisant ces échantillons par MEB, DRX, microsonde électronique et DNPA. On peut aussi envisager de tester l'hydrogène comme atmosphère, souvent utilisée en broyage pour ses capacités de fragilisation des poudres. Ensuite, on a vu que les sections efficaces de diffusion des échantillons ODS-I1, ODS-I3 et ODS-T broyés différentes durées sont compatibles avec le mécanisme en deux étapes, c'est-à-dire la dissolution des réactifs puis la germination des amas, mais des broyages de durées intermédiaires sont nécessaires pour le confirmer. Par ailleurs, il faudrait tester une gamme plus large d'intensités de broyage, en particulier des intensités plus faibles. Pour cela, l'utilisation d'autres types de broyeurs, tels que des attriteurs ou des broyeurs à boulets, est nécessaire tout en sachant que le transfert d'un type de broyeur à un autre modifiera probablement des paramètres autres que l'intensité.

En DNPA, le choix des échantillons de référence est primordial. Or ici, on a utilisé comme référence les matrices M (M-B24h, M-B72h et M-B144h) broyées dans les conditions de référence, c'est-à-dire avec une intensité de  $2000 \text{ m.s}^{-2}$ , sous vide et à la température ambiante. Ceci est une approximation raisonnable dans le cas des échantillons ayant des granulométries et des tailles de cristallites proches de celles de l'ODS-Fe<sub>2</sub>Ti broyé dans les conditions de référence. Pour l'ODS-At1-B72h broyé sous air et dont les grains de poudre sont beaucoup plus fins que ceux de l'ODS-B72h, il semble nécessaire de préparer un autre échantillon de référence, c'est-à-dire la matrice FeCrW broyée sous air pendant 72 h. Il serait également préférable de préparer une matrice FeCrW à 150°C car la température pourrait modifier les nanopores.

La DNPA fournit très peu d'informations sur la composition chimique. En particulier, on ne connaît pas la composition des amas obtenus à l'état stationnaire dans les différentes conditions de broyage. Il serait donc intéressant de caractériser les états stationnaires de broyage par SAT, c'est-à-dire les échantillons ODS-I1-B, ODS-I3-B et ODS-T-B.

Pour finir, en s'appuyant sur ces informations supplémentaires, il faudra expliquer l'influence des paramètres de broyage à partir des mécanismes physiques décrits dans le paragraphe 6.1.4 et éventuellement en proposer d'autres.

### 6.3. Influence du recuit sur les caractéristiques des nano-oxydes

Dans un premier temps, on étudie l'influence d'un même recuit sur des poudres broyées dans des conditions différentes. Dans un deuxième temps, on étudie l'influence des conditions de recuit sur les caractéristiques des nano-oxydes.

#### 6.3.1. Evolution des nano-oxydes formés par broyage au cours d'un recuit à 800°C pendant 5 minutes

On a vu précédemment que, selon les conditions de broyage, telles que l'intensité, la température et l'atmosphère, un acier ODS broyé pouvait présenter des nano-oxydes avec des caractéristiques différentes (voir 6.1 et 6.2). On a également montré que l'acier ODS-1Ti, qui est dans un état métastable après broyage, évolue fortement lors de recuits brefs (voir chapitre 4). L'objectif ici est de déterminer si les différences entre les dispersions des nano-oxydes après broyage sont effacées, conservées ou amplifiées par le recuit. Pour cela, tous les échantillons broyés sont recuits à 800°C pendant 5 minutes. On ajoute la lettre R à leur dénomination. Puis ils sont caractérisés par DNPA.

##### 6.3.1.1. Influence de la durée de broyage

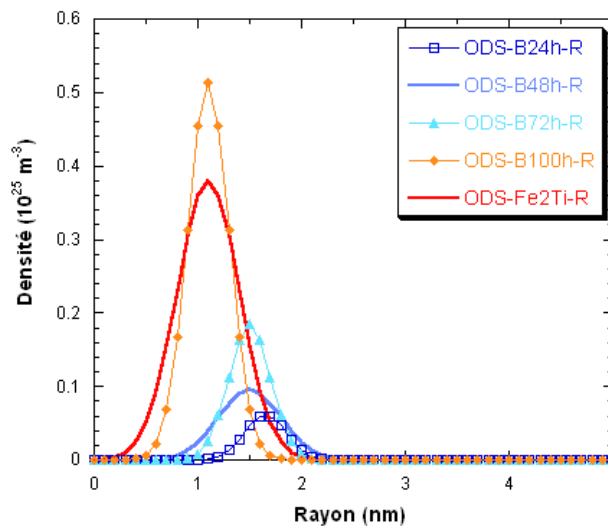
Tout d'abord les échantillons broyés différentes durées, avec une intensité de 2000 m.s<sup>-2</sup>, sont recuits sous vide et à la température ambiante. Les caractéristiques des amas déduits des spectres de diffusion sont données dans le Tableau 6.7 et elles sont représentées graphiquement sur la Fig. 6.20. Plus le matériau a été broyé longtemps, plus la dispersion d'amas après recuit est fine et dense. En effet, le rayon moyen et la fraction volumique valent respectivement 1.65 nm et 0.6 % dans l'ODS-B24h-R tandis qu'ils valent 1.1 nm et 2.0 % dans l'ODS-Fe<sub>2</sub>Ti-R, broyé 144 h. Les échantillons ODS-B100h-R et ODS-Fe<sub>2</sub>Ti-R ont les mêmes rayons moyens et des fractions volumiques proches.

Après broyage, les échantillons broyés moins de 72 h contiennent encore probablement des fragments de réactifs, ceux broyés plus de 72 h comportent déjà une dispersion d'amas nanométriques. Quant à l'échantillon broyé 72 h, il s'agit d'une solution solide de Ti, Y et O dans la matrice (voir 6.1.3). Par conséquent, la germination d'amas pendant le recuit est possible même si la dissolution des réactifs n'est pas terminée mais la dispersion d'amas ainsi formée est moins fine et moins dense. On peut également se demander quel est le devenir au cours du recuit des réactifs qui n'ont pas été dissous pendant le broyage. Mais les caractérisations effectuées ne permettent pas de répondre à cette question. Enfin, des broyages ayant des durées comprises entre 100 et 144 h, pour une intensité de 2000 m.s<sup>-2</sup>, permettent d'obtenir une dispersion de nano-oxydes fine et dense après recuit.



Noms	$R_m$ (nm)	$\Delta R$ (nm)	f (%)	$N$ ( $10^{24} \text{ m}^{-3}$ )	Rapport A
ODS-B24h-R	$1.65 \pm 0.08$	$0.2 \pm 0.01$	$0.06 \pm 0.09$	$0.31 \pm 0.05$	$1.9 \pm 0.2$
ODS-B48h-R	$1.5 \pm 0.08$	$0.3 \pm 0.02$	$1.1 \pm 0.2$	$0.7 \pm 0.1$	$2.3 \pm 0.2$
ODS-B72h-R	$1.5 \pm 0.08$	$0.2 \pm 0.01$	$1.4 \pm 0.2$	$0.9 \pm 0.1$	$2.2 \pm 0.2$
ODS-B100h-R	$1.1 \pm 0.06$	$0.2 \pm 0.01$	$1.6 \pm 0.2$	$2.1 \pm 0.2$	$2.1 \pm 0.2$
ODS-Fe <sub>2</sub> Ti-R	$1.1 \pm 0.06$	$0.3 \pm 0.02$	$2.0 \pm 0.3$	$2.9 \pm 0.4$	$2.2 \pm 0.2$

**Tableau 6.7 : Rayon moyen ( $R_m$ ), largeur à mi-hauteur ( $\Delta R$ ), fraction volumique (f), densité (N) et rapport A des amas mesurés par DNPA pour l'acier ODS-Fe<sub>2</sub>Ti broyé pendant différentes durées puis recuit à 800°C pendant 5 minutes. Les poudres broyées pendant des durées différentes étaient différentes après broyage. C'est également le cas après recuit.**



**Fig. 6.20 : Distributions de taille des amas mesurées par DNPA dans l'acier ODS-Fe<sub>2</sub>Ti broyé différentes durées puis recuit à 800°C pendant 5 minutes. Les distributions sont normalisées par rapport à la densité. Les amas des échantillons broyés moins de 72 h ont des rayons moyens plus grands et des fractions volumiques plus faibles que ceux broyés plus de 72 h.**

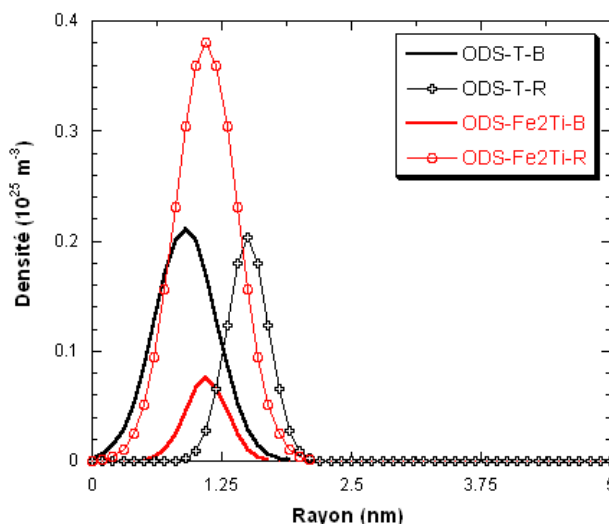
### 6.3.1.2. Influence de la température de broyage

On étudie maintenant l'influence du recuit sur les échantillons broyés 144 h, avec une intensité de  $2000 \text{ m.s}^{-2}$ , sous vide, soit à la température ambiante soit à 150°C. Les résultats de DNPA sont donnés dans le Tableau 6.8 et sur la Fig. 6.21. La dispersion d'amas dans l'ODS broyé à 150°C puis recuit (ODS-T-R) est plus large et légèrement moins dense que celle de l'acier ODS broyé à température ambiante puis recuit (ODS-Fe<sub>2</sub>Ti-R). Or, d'après la Fig. 6.21, la situation était inversée après broyage : la dispersion d'amas est plus fine et nettement plus dense après un broyage à 150°C (ODS-T-B). Il semble donc que si la germination des amas atteint un stade trop avancé à la fin du broyage, la croissance des amas commence pendant le recuit à 800°C pendant 5 minutes.



Noms	$R_m$ (nm)	$\Delta R$ (nm)	f (%)	N ( $10^{24} \text{ m}^{-3}$ )	Rapport A
ODS-T-R	$1.5 \pm 0.08$	$0.2 \pm 0.01$	$1.5 \pm 0.2$	$1.0 \pm 0.2$	$2.3 \pm 0.2$
ODS-Fe <sub>2</sub> Ti-R	$1.1 \pm 0.06$	$0.3 \pm 0.02$	$2.0 \pm 0.3$	$2.9 \pm 0.4$	$2.2 \pm 0.2$

**Tableau 6.8 : Rayon moyen ( $R_m$ ), largeur à mi-hauteur ( $\Delta R$ ), fraction volumique (f), densité (N) et rapport A des amas mesurés par DNPA pour l'acier ODS-Fe<sub>2</sub>Ti-R broyé 144 h à température ambiante puis recuit et pour l'acier ODS-T-R broyé pendant 144 h à 150°C puis recuit. Les dispersions d'amas étaient différentes après broyage. C'est également le cas après recuit.**



**Fig. 6.21 : Distributions de taille des amas mesurées par DNPA dans l'acier ODS-Fe<sub>2</sub>Ti broyé 144 h à température ambiante (en rouge) et de l'acier ODS-T broyé 144 h à 150°C (en noir). Sont représentées les distributions de taille après broyage (B) et après recuit (R).**

### 6.3.1.3. Influence de l'intensité de broyage

Pour finir, on étudie l'influence du recuit sur les échantillons broyés 144 h, sous vide, à la température ambiante et avec une intensité de 1000, 2000 ou 4000  $\text{m.s}^{-2}$ . Après 144 h de broyage, les trois échantillons ODS-I1-B, ODS-Fe<sub>2</sub>Ti-B et ODS-I3-B ont les mêmes sections efficaces de diffusion. C'est également le cas après un recuit à 800°C pendant 5 minutes. Autrement dit, des poudres ayant des dispersions d'oxydes identiques après broyage ont également les mêmes dispersions d'oxydes après recuit.

Aucun recuit n'a été effectué sur les échantillons broyés sous air (ODS-At1-B72h) et sous argon (ODS-At3-B72h).

### 6.3.2. Influence de la température et de la durée du recuit

L'acier ODS-Fe<sub>2</sub>Ti-B broyé dans les conditions de broyage de référence, c'est-à-dire pendant 144 h, avec une intensité de 2000  $\text{m.s}^{-2}$ , à la température ambiante et sous vide, a ensuite été recuit dans différentes conditions : à 800°C pendant 5 minutes (ODS-Fe<sub>2</sub>Ti-R) et 60 minutes (ODS-Fe<sub>2</sub>Ti-R5) puis à 1100°C pendant 5 minutes (ODS-Fe<sub>2</sub>Ti-R6) et 60 minutes (ODS-

Fe<sub>2</sub>Ti-R7). Tous ces échantillons ont ensuite été caractérisés par DNPA. Les spectres de diffusion sont représentés sur les Fig. 6.22 et Fig. 6.23. Le Tableau 6.9 donne les caractéristiques de la distribution d'amas déduites des spectres de DNPA. Ces données sont représentées graphiquement sur la Fig. 6.24. Elles ont été obtenues avec la même méthode que dans le paragraphe 6.1.3.1. On a utilisé comme échantillons de référence les matrices M-B, M-R et M-R5 qui contiennent des porosités dont les fractions volumiques valent respectivement 0.09, 0.09 et 0.15 %. On ne dispose pas de référence pour les recuits R6 et R7. Mais la soustraction de la fraction volumique de pores est significative principalement pour les échantillons broyés alors que pour les échantillons recuits, la fraction volumique d'amas étant nettement plus importante, la fraction volumique de pores est de l'ordre de l'incertitude. Enfin, pour les échantillons ODS-Fe<sub>2</sub>Ti-R6 et R7, une deuxième population d'objets, d'un rayon moyen d'environ 5 nm, a été identifiée. Son signal de diffusion est dans le domaine des vecteurs de diffusion  $q$  intermédiaires (entre 0.3 et 0.6 nm<sup>-1</sup>). Or dans ce domaine, d'autres éléments de la microstructure, tout particulièrement les interfaces, diffusent. La contribution des interfaces a donc été extraite en utilisant la loi de Porod [135].

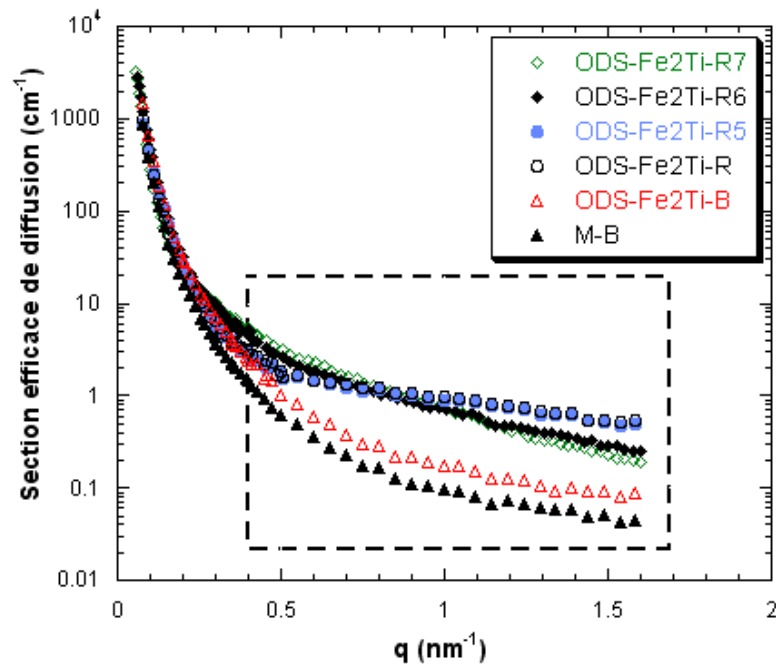
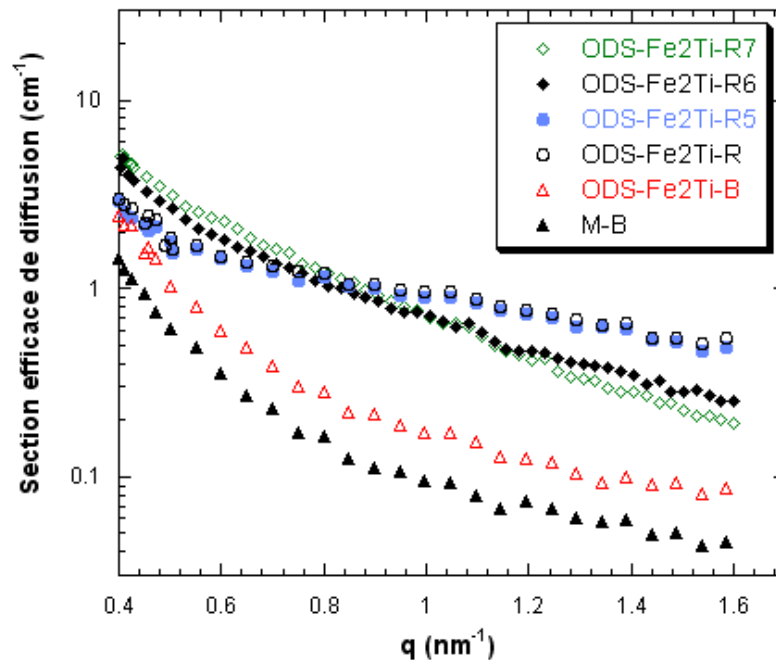


Fig. 6.22 : Sections efficaces de diffusion (composantes perp) de la matrice M après 144 h de broyage (M-B) et de l'acier ODS-Fe<sub>2</sub>Ti après 144 h de broyage (B) et après recuit à 800°C pendant 5 (R) et 60 minutes (R5) et à 1100°C pendant 5 (R6) et 60 minutes (R7). La zone encadrée est agrandie sur la Fig. 6.23.



**Fig. 6.23 : Agrandissement de la Fig. 6.22. La germination des amas commence au cours du broyage et elle se poursuit sans croissance si le recuit est effectué à 800°C. En revanche, si le recuit est effectué à 1100°C, il y a germination et croissance des amas.**

Comme cela a été montré dans le chapitre 4, des amas enrichis en Ti, Y et O de 1 nm de rayon sont présents dans l'acier ODS après broyage et leur nombre augmente fortement au cours du recuit à 800°C pendant 5 minutes tandis que leur rayon reste environ constant. Ici on constate en plus que le rayon et la fraction volumique des amas n'évoluent pas au cours du recuit à 800°C pendant 60 minutes par rapport au recuit de 5 minutes. En effet, les sections efficaces des échantillons ODS-Fe<sub>2</sub>Ti-R et ODS-Fe<sub>2</sub>Ti-R5 sont strictement identiques. Les échantillons ODS-B72h, ODS-I1-B72h, ODS-I1-B présentés dans les paragraphes 6.1 et 6.2.1 ainsi que les échantillons Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>nm, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>Ti et Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>nm-Fe<sub>2</sub>Ti présentés dans le chapitre 5 ont également été recuits à 800°C pendant 5 et 60 minutes puis caractérisés par DNPA. Le même résultat a été observé : les sections efficaces de diffusion des échantillons R et R5 sont strictement identiques. La cinétique de germination des amas est donc très rapide puisqu'elle est terminée après un recuit à 800°C de seulement 5 minutes. Même si les rapports A des échantillons R et R5 sont égaux, on ne peut cependant écarter la possibilité d'une évolution de la composition des amas après les 5 premières minutes de recuit, par exemple la poursuite de l'enrichissement en Ti, Y et O.

L'évolution des amas est différente quand l'échantillon broyé est recuit à 1100°C pendant 5 minutes. En effet, par rapport à l'état après broyage, le rayon, la largeur de la distribution de taille et la fraction volumique augmentent. En effet, dans l'ODS-Fe<sub>2</sub>Ti-R6, le rayon moyen vaut 1.5 nm, la largeur à mi-hauteur de la distribution de taille vaut 0.4 nm et la fraction volumique vaut 0.85 %. De plus, une deuxième population dont le rayon moyen vaut 5 nm et

la fraction volumique 0.11 % apparaît. Cette seconde population d'objets est probablement issue de la croissance de certains amas enrichis en Ti, Y et O présents dans l'ODS broyé. Elle n'est pas visible sur la Fig. 6.24 car sa fraction volumique est trop faible. Ensuite, lors du recuit à 1100°C pendant 60 minutes, la même tendance se poursuit : le rayon moyen des amas augmente jusqu'à 1.9 nm, la distribution de taille s'élargit jusqu'à une largeur à mi-hauteur de 0.5 nm et la fraction volumique de la deuxième population augmente jusqu'à 0.16 %.

On compare maintenant les mécanismes de formation des amas au cours d'un recuit à 800°C et d'un recuit à 1100°C. A 800°C, il y a uniquement la poursuite de la germination des amas d'environ 1 nm de rayon moyen pendant les 5 premières minutes du recuit puis le rayon et la fraction volumique des amas n'évoluent plus pendant les 55 minutes suivantes. A 1100°C, la germination des amas se poursuit également mais elle est accompagnée d'un début de croissance de ces amas. Le système évolue fortement au cours des 5 premières minutes puis il continue à évoluer, plus lentement, lors de la suite du recuit. La durée et la température du recuit sont donc des paramètres qui influencent les caractéristiques des nano-oxydes.

Noms	$R_m$ (nm)	$\Delta R$ (nm)	f (%)	N ( $10^{23} \text{ m}^{-3}$ )	Rapport A
ODS-Fe <sub>2</sub> Ti-B	1.1 ± 0.06	0.2 ± 0.01	0.24 ± 0.04	3.8 ± 0.6	2.2 ± 0.2
ODS-Fe <sub>2</sub> Ti-R	1.1 ± 0.06	0.3 ± 0.02	2.0 ± 0.3	29 ± 4	2.2 ± 0.2
ODS-Fe <sub>2</sub> Ti-R5	1.1 ± 0.06	0.3 ± 0.02	1.8 ± 0.3	26 ± 4	2.2 ± 0.2
ODS-Fe <sub>2</sub> Ti-R6	1.5 ± 0.08	0.4 ± 0.02	0.85 ± 0.1	5.0 ± 0.7	2.1 ± 0.1
	5.0 ± 0.2	0.6 ± 0.03	0.11 ± 0.02	0.02 ± 0.003	-
ODS-Fe <sub>2</sub> Ti-R7	1.9 ± 0.1	0.5 ± 0.03	0.72 ± 0.1	2.1 ± 0.3	2.1 ± 0.1
	5.2 ± 0.3	1.1 ± 0.06	0.16 ± 0.03	0.02 ± 0.003	-

**Tableau 6.9 : Rayon moyen ( $R_m$ ), largeur à mi-hauteur ( $\Delta R$ ), fraction volumique (f), densité (N) et rapport A des amas mesurés par DNPA pour l'acier ODS-Fe<sub>2</sub>Ti après 144 h de broyage et différents recuits. Au cours du broyage et des recuits à 800°C (R et R5), la fraction volumique des amas augmente tandis que le rayon moyen est constant. Pour les recuits à 1100°C (R6 et R7), le rayon moyen augmente, la distribution de taille s'élargit, la fraction volumique diminue et une deuxième population d'amas, d'environ 5 nm de rayon, se forme. Tous les rapports A sont équivalents.**

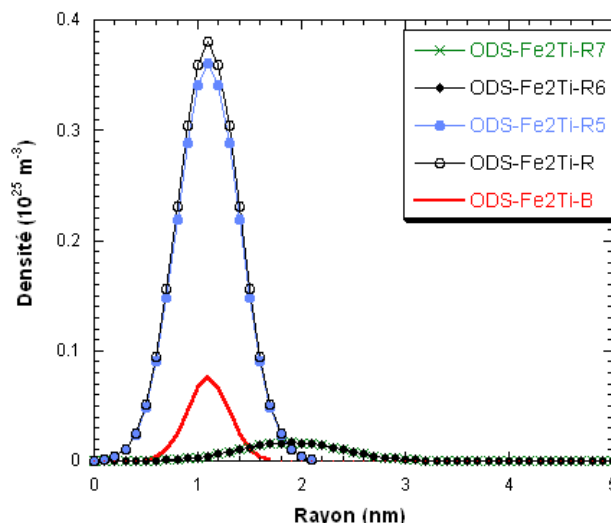


Fig. 6.24 : Distributions de taille des amas mesurées par DNPA dans l'acier ODS-Fe<sub>2</sub>Ti après broyage et différents recuits. Les distributions de taille des ODS-Fe<sub>2</sub>Ti-R6 et R7 sont superposés.

### 6.3.3. Bilan et perspectives

On a étudié l'influence du recuit sur les caractéristiques des nano-oxydes d'un acier ODS tout d'abord en effectuant des recuits identiques (800°C pendant 5 minutes) de poudres broyées dans des conditions différentes puis en réalisant des recuits avec des durées et températures différentes à partir d'une poudre broyée dans les conditions de référence (144 h, vide, intensité de 2000 m.s<sup>-2</sup>, température ambiante). Tout d'abord, on a montré que si des poudres sont différentes après broyage, elles le sont également après recuit. Autrement dit, même si l'état du matériau après broyage est métastable et qu'il évolue fortement au cours du recuit, les différences issues du broyage ne peuvent être effacées par le recuit. Le choix des conditions de broyage est donc primordial pour obtenir une dispersion de nano-oxydes fine et dense à l'état final du matériau. Plus précisément, il semble qu'il faille pour cela que la germination des amas ait commencé au cours du broyage mais qu'elle n'ait pas atteint un stade trop avancé. Il faut donc effectuer un broyage suffisamment long (supérieur ou égal à 100 h pour une intensité de 2000 m.s<sup>-2</sup>) et à la température ambiante. Les broyeurs induisant un fort échauffement sont donc à proscrire.

Il faut également souligner que, quelles que soient les conditions de broyage, une dispersion de nano-oxydes est formée après recuit. Il est donc "facile" de synthétiser un acier ODS quelconque alors que pour obtenir un acier ODS avec une dispersion fine et dense de nano-oxydes, il est nécessaire de contrôler les conditions de broyage.

Ensuite, les conditions de recuit influencent également les caractéristiques des nano-oxydes. En effet, un recuit à 800°C amplifie la germination des amas tandis qu'un recuit à 1100°C initie leur croissance. Par ailleurs, à 800°C, la germination des amas est très rapide : elle est terminée après 5 minutes de recuit. Le choix de ces conditions de recuit est très important car

une fois formés, les amas sont stables. En effet, Miller *et al.* ont effectué un vieillissement thermique du MA 957 à 1300°C pendant 1 h et 24 h et, d'après des caractérisations par SAT, la dispersion d'amas évolue très peu [71]. On peut donc envisager, après le broyage, de commencer par un recuit à 800°C pour terminer la germination des amas et obtenir une dispersion fine et dense. Ensuite, on peut effectuer d'autres traitements thermiques, éventuellement à des températures plus élevées, qui n'affecteront pas la dispersion d'oxydes.

On peut proposer une explication qualitative des évolutions des nano-oxydes au cours du recuit. Tout d'abord, quand la germination des amas n'a pas commencé au cours du broyage, cela signifie que la dissolution des réactifs n'est pas terminée et que l'état de solution solide de Ti, Y et O dans la matrice FeCrW n'a pas été atteint. On peut donc supposer que la répartition hétérogène de Ti, Y et O ne permet pas de former une dispersion fine et dense de nano-oxydes. Par ailleurs, comme on l'a déjà proposé dans le chapitre 4, il est probable que lors des premières minutes du recuit, les lacunes thermiques et surtout les nombreuses lacunes issues du broyage permettent une diffusion lacunaire rapide. C'est pourquoi la germination des amas est fortement amplifiée à 800°C pendant 5 minutes. Mais après 5 minutes de recuit, on peut supposer que la plupart des lacunes issues du broyage ont été annihilées, diminuant la concentration totale en lacunes. Cela expliquerait pourquoi la germination s'arrête après 5 minutes de recuit à 800°C. En revanche, à 1100°C, la concentration en lacunes thermiques est beaucoup plus importante. Cela permet donc d'initier la croissance des amas et de la poursuivre même après 5 minutes de recuit, à la suite desquelles la plupart des lacunes issues du broyage ont été annihilées.

Les résultats obtenus sont en accord avec les études de la littérature ayant étudié l'influence du recuit sur les caractéristiques des nano-oxydes. En effet, Alinger *et al.* ont caractérisé par DNPA l'acier ODS U14 YWT après des recuits à 850, 1000 et 1150°C [102]. Ils en déduisent que quand la température augmente, le rayon des amas augmente légèrement (de 1.2 à 1.7 nm) et que la fraction volumique diminue (de 2.2 à 0.9 %). Hoelzer *et al.* ont caractérisé par SAT et MET l'ODS 14 YWT filé à 850 et 1175°C [7]. Leurs résultats de SAT sont en accord avec ceux d'Alinger *et al.* et ceux de cette étude. Par MET, ils ont également observé dans l'ODS filé à 1175°C des oxydes stœchiométriques  $Y_2Ti_2O_7$  d'environ 20 nm, qui ne peuvent être détectés par DNPA.

Enfin, comme pour l'étude des conditions de broyage, il est nécessaire de compléter ces résultats par des caractérisations par sonde atomique tomographique pour déterminer la composition chimique des amas et par microscopie électronique à transmission pour détecter d'éventuels oxydes stœchiométriques de quelques dizaines de nanomètres. Il serait

particulièrement intéressant de caractériser l'ODS-Fe<sub>2</sub>Ti-R5 par SAT et les ODS-T-R, ODS-Fe<sub>2</sub>Ti-R6 et ODS-Fe<sub>2</sub>Ti-R7 par MET. Pour finir, il semble prioritaire de recuire à 1100°C l'échantillon ODS-Fe<sub>2</sub>Ti-R5, c'est-à-dire l'ODS recuit à 800°C pendant 60 minutes, puis de le caractériser pour vérifier la stabilité des nano-oxydes formés à 800°C.

#### **6.4. Conclusion**

Des aciers ODS ont été synthétisés en broyant FeCrW + Fe<sub>2</sub>Ti + YFe<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et en faisant varier les conditions de broyage et de recuit. Ils ont ensuite été caractérisés par microsonde électronique, par DRX et par MEB pour l'échelle micrométrique et par DNPA pour l'échelle nanométrique.

On a ainsi mis en évidence que le broyage se décompose en deux étapes. Tout d'abord, les réactifs Fe<sub>2</sub>Ti, YFe<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont dissous dans la matrice FeCrW jusqu'à former une solution solide de Ti, Y et O sursaturée. Ensuite, la germination d'amas nanométriques enrichis en Ti, Y et O commence. Par ailleurs, on a montré qu'augmenter l'intensité de broyage accélèrait la cinétique du broyage sans modifier son état stationnaire. Une augmentation de la température de broyage accélère et amplifie la germination des amas. Enfin, l'atmosphère de broyage peut jouer un rôle significatif qui n'a pas encore été clairement identifié. L'état de la poudre après broyage dépend donc fortement des conditions de broyage.

Ensuite, on a montré que, si des poudres sont différentes après broyage, elles le sont également après recuit. Autrement dit, le choix des conditions de broyage influence l'état final du matériau. L'évolution de la dispersion d'amas avec le recuit en fonction de l'état après broyage est assez complexe. Globalement, pour obtenir une dispersion d'amas fine et dense, il faut que la germination des amas ait commencé au cours du broyage mais sans avoir atteint un stade trop avancé. La durée et la température du recuit influencent également les caractéristiques des nano-oxydes. Un recuit à température modérée, de l'ordre de 800°C, permet d'éviter la croissance des nano-oxydes. Pour cette température, la germination des amas est très rapide et un recuit bref est donc suffisant.

Le mécanisme de formation des amas et l'influence de chaque paramètre pendant le procédé sont récapitulés sur la Fig. 6.25.

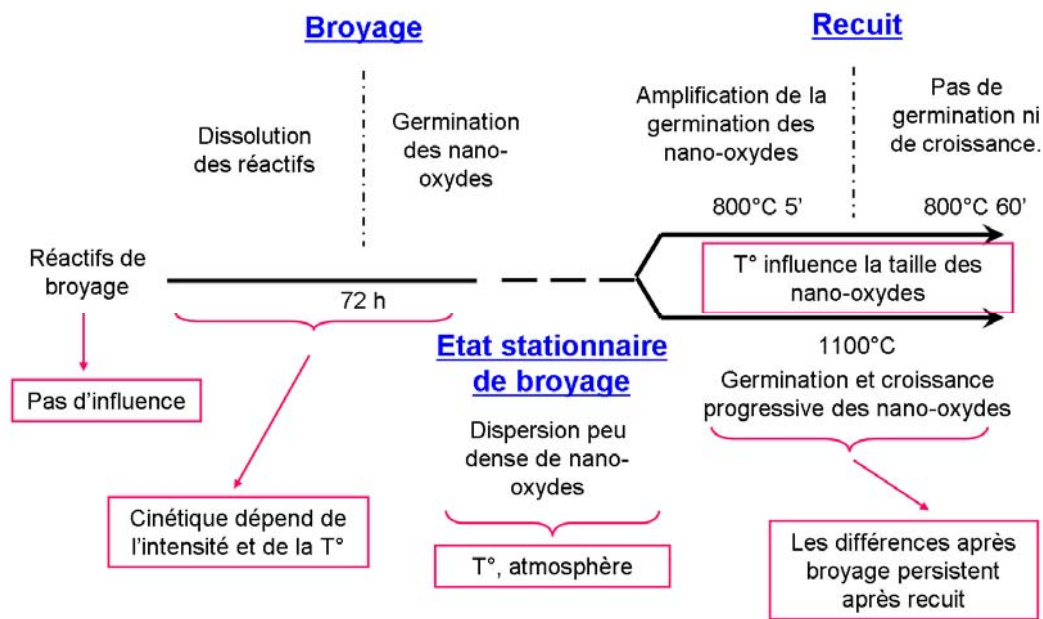


Fig. 6.25 : Mécanisme de formation des amas au cours du procédé de synthèse des aciers ODS déduit des résultats de l'ensemble de la thèse. Les paramètres de broyage et de recuit influencent les caractéristiques des amas.

A partir de ces résultats, on peut proposer une amélioration du procédé de synthèse des aciers ODS permettant d'obtenir une dispersion fine et dense de nano-oxydes (voir Fig. 6.26). Les trois points nouveaux par rapport au procédé de synthèse classique sont : (i) le choix des réactifs en fonction de critères tels que le coût ou le contrôle de la contamination, (ii) le contrôle des conditions de broyage et (iii) l'ajout d'une étape de recuit à 800°C avant les traitements de mise en forme.

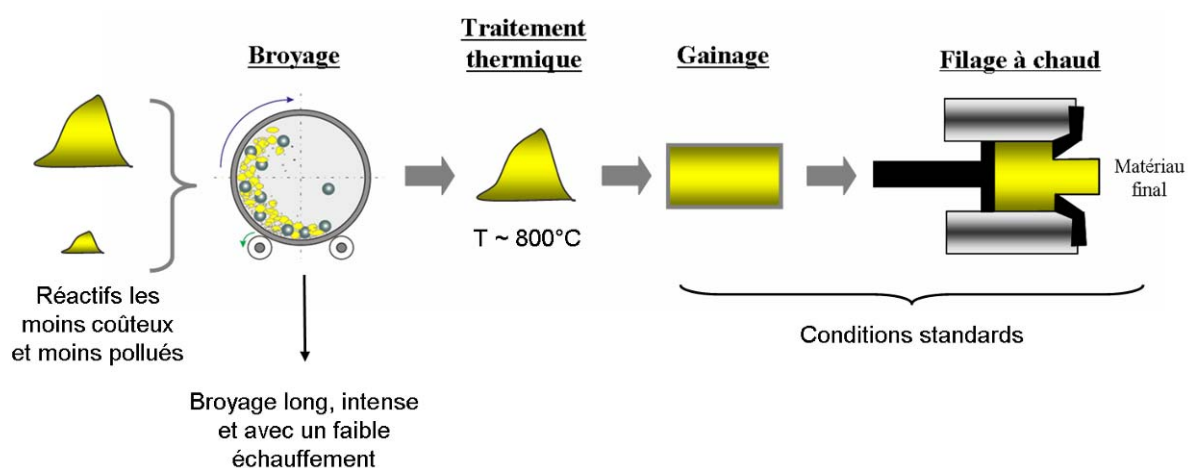


Fig. 6.26 : Proposition d'un procédé de synthèse amélioré pour les aciers ODS. Les changements par rapport au procédé classique sont : (i) un choix des réactifs en fonction de leur coût et de leur contamination, (ii) un broyage dans des conditions contrôlées et (iii) une étape supplémentaire, c'est-à-dire le traitement thermique de la poudre à 800°C.



Pour compléter ces résultats, des caractérisations supplémentaires sont nécessaires. En particulier, il faudrait effectuer de la microscopie électronique en transmission pour suivre la dissolution des réactifs jusqu'à l'échelle nanométrique et la croissance des nano-oxydes quand elle a lieu. L'utilisation de la sonde atomique tomographique est également nécessaire pour déterminer la composition chimique des amas. A plus long terme, l'objectif est de quantifier les conditions de broyage et de recuit optimales pour obtenir une dispersion d'amas dense, fine et homogène en s'appuyant sur l'influence de chaque paramètre définie dans ce chapitre.

### **6.5. Références bibliographiques du chapitre 6**

- [154] G. Le Caër, T. Ziller, P. Delcroix and C. Bellouard, *Hyperfine Interactions*, 130: 45, **2000**.
- [155] P. Bellon, F. Soisson and G. Martin, *Journal de physique IV*, 3: 1977, **1993**.
- [156] P. Pochet, P. Bellon, L. Chaffron and G. Martin, *Materials Science Forum*, 225-227: 207, **1996**.

# Conclusion générale

Nous avons mis en évidence six résultats principaux relatifs à la synthèse des aciers renforcés par une dispersion de nano-oxydes ou ODS (Oxide Dispersion Strengthened) :

1. Il est nécessaire de combiner plusieurs techniques pour caractériser de manière complète les aciers ODS,
2. Un procédé inspiré du broyage réactif permet de synthétiser un acier ODS,
3. La germination des nano-oxydes commence au cours du broyage et se poursuit avec une cinétique très rapide pendant le recuit,
4. La forme des réactifs de broyage n'influence pas les caractéristiques des nano-oxydes,
5. On peut contrôler les caractéristiques des nano-oxydes en faisant varier les paramètres de broyage et de recuit,
6. Il est nécessaire de contrôler les conditions de broyage pour maîtriser l'état final d'un acier ODS.

Tout d'abord, on a mis en place les méthodes de caractérisation. Etant donné la complexité des aciers ODS, nous avons d'abord synthétisé un nanocomposite Fe-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, composé d'uniquement trois éléments et plus concentré en oxyde d'yttrium que les aciers ODS. Lors de cette étude, des techniques de caractérisation adaptées aux poudres, avec en particulier la sonde atomique tomographique pour l'échelle nanométrique, ont été mises en place. Le système étant stoechiométrique, le spectre de masse de SAT a pu être traité précisément. Par ailleurs, la comparaison des résultats de SAT avec ceux de spectrométrie Mössbauer a mis en évidence des artefacts de reconstruction à l'interface métal/oxyde. Ensuite, les caractérisations du matériau après broyage et après recuit ont montré que le broyage avait formé des phases métastables (amorphe, nanostructurée, solution solide sursaturée) puis que le recuit avait fortement modifié ces phases pour les ramener vers l'état d'équilibre.

Dans un deuxième temps, un acier ODS a été synthétisé par un procédé inspiré du broyage réactif, c'est-à-dire en remplaçant Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par YFe<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Puis il a été décrit dans l'état broyé et dans l'état recuit par une caractérisation multi-échelle. On a ainsi mis en évidence que cette nouvelle voie de synthèse est efficace pour la synthèse des aciers ODS puisqu'elle permet de former une dispersion fine et dense de nano-oxydes durcissants. De plus, grâce à la combinaison des résultats de sonde atomique tomographique et de diffusion des neutrons aux

petits angles, on a montré que ces nano-oxydes sont non-stœchiométriques, enrichis en Ti, Y, O et Cr par rapport à la matrice et qu'ils contiennent un pourcentage élevé en fer. On appelle ce type de nano-oxydes des amas. On a également observé des oxydes micrométriques de titane qui sont néfastes pour les propriétés de rupture. Malgré de nombreuses précautions pour limiter l'oxydation au cours de la synthèse, on n'a pas pu éviter leur précipitation au cours du recuit.

Enfin, un nouveau mécanisme de formation des amas a été mis en évidence. En effet, on a observé que la germination des amas commence au cours du broyage. Le rôle du broyage est donc plus complexe qu'une simple dissolution des réactifs, comme cela est le plus souvent proposé. Ensuite, au cours du recuit, les amas s'enrichissent en Ti, Y, O et Cr et leur densité augmente fortement et très rapidement.

Puis l'influence de la nature des réactifs de broyage sur les caractéristiques des oxydes a été évaluée. Pour cela, des aciers ODS ont été synthétisés à partir de réactifs de broyage de différentes formes ( $YFe_3$  et  $Fe_2O_3$ ,  $Y_2O_3$  micrométrique ou nanométrique,  $FeCrWTi$ ,  $Fe_2Ti$ ) mais avec une composition nominale et des conditions de synthèse identiques. Par des caractérisations à l'échelle nanométrique, on a montré que la forme des réactifs n'avait aucune influence sur la distribution de taille et la densité des nano-oxydes ni après broyage, ni après recuit. La germination des nano-oxydes au cours du broyage n'est donc pas due à l'utilisation des réactifs spécifiques  $YFe_3$  et  $Fe_2O_3$ . En revanche, la formation des oxydes micrométriques dépend de la forme des réactifs sous laquelle le titane est introduit. En effet, lorsque l'on utilise  $FeCrWTi$ , des oxydes de chrome et de titane précipitent tandis qu'en utilisant  $FeCrW + Fe_2Ti$ , seuls des oxydes de chrome sont formés.

Pour finir, on a étudié l'influence des conditions de broyage et de recuit sur les caractéristiques des nano-oxydes. On a ainsi montré que le broyage se décomposait en deux étapes avec tout d'abord (i) la dissolution des réactifs  $Fe_2Ti$ ,  $YFe_3$  et  $Fe_2O_3$  dans la matrice  $FeCrW$  jusqu'à atteindre une solution solide en Ti, Y et O sursaturée puis (ii) le début de la germination d'amas enrichis en Ti, Y, O et Cr par diffusion. Par ailleurs, on a mis en évidence qu'augmenter l'intensité de broyage accélère la cinétique mais ne modifie pas l'état stationnaire. Une augmentation de la température de broyage accélère et amplifie la germination des amas. Enfin, l'atmosphère de broyage a un rôle significatif. Un broyage sous air ne permet pas d'obtenir une dispersion fine de nano-oxydes. L'état de la poudre après broyage dépend donc fortement des conditions de broyage.

Ensuite, on a montré que le choix des conditions de broyage influence l'état final du matériau, en particulier la dispersion de nano-oxydes. En effet, si des poudres sont différentes après broyage, elles le sont également après recuit. L'évolution des nano-oxydes avec le recuit en

fonction de l'état après broyage est complexe. Globalement, pour obtenir une dispersion fine et dense de nano-oxydes, il faut que leur germination ait commencé au cours du broyage mais sans avoir atteint un stade trop avancé. Dans cette optique, le broyage doit être suffisamment long et intense mais avec un échauffement limité. Enfin, la durée et la température du recuit sont d'autres paramètres permettant de contrôler les caractéristiques des nano-oxydes. A une température modérée, de l'ordre de 800°C, la germination est très rapidement terminée et il n'y a pas de croissance ultérieure. En revanche, à une température plus élevée, il y a germination et croissance simultanée des nano-oxydes. Un recuit à température modérée est donc préférable pour obtenir une dispersion fine et dense de nano-oxydes.

Une explication de la formation des nano-oxydes au cours du procédé de synthèse des aciers ODS peut être proposée en s'appuyant sur plusieurs mécanismes. Au cours des premières heures de broyage, les réactifs fragiles de broyage, tels que  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ ,  $\text{YFe}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , sont incorporés dans les grains de poudre de la matrice ductile. C'est le mélange chimique des réactifs. Ensuite, les réactifs fragiles sont complètement dissous dans la matrice jusqu'à former une solution solide sursaturée en Y et O. La compétition, telle que décrite par la théorie des alliages forcés, entre les forces de cisaillement, qui créent des lacunes et désordonnent le système, et les forces thermiques rend possible la formation de cette solution solide ayant tendance à la démixtion. Pour finir, une fois que la solution solide sursaturée est formée, des nano-oxydes enrichis en Ti, Y et O germent. Cette germination peut être expliquée par un mécanisme lacunaire basé sur la formation de paires oxygène-lacune puis sur l'attraction vers ces paires des solutés ayant une forte affinité pour O, tels que Ti et Y. Ce mécanisme peut intervenir dans du fer lorsqu'il contient de l'oxygène en position interstitielle, de nombreuses lacunes et des solutés. Ensuite, pendant les premières minutes d'un recuit à température modérée, la densité d'amas augmente fortement. Les lacunes thermiques ainsi que les nombreuses lacunes issues du broyage permettent une diffusion rapide et donc un taux de germination des nano-oxydes élevé. Après quelques minutes de recuit, les lacunes issues du broyage s'annihilent et la germination s'arrête.

Enfin, l'ensemble de ces résultats a pu être obtenu grâce à une démarche expérimentale originale. En effet, on a fait le choix d'étudier en détail l'étape du broyage. Pour cela, les synthèses ont été réalisées avec un broyeur de laboratoire permettant de contrôler et de faire varier la plupart des paramètres. Ensuite, des méthodes de préparation des échantillons adaptées aux matériaux pulvérulents ont été développées pour permettre la caractérisation des matériaux après broyage. Le deuxième point clé de la démarche a été de combiner les techniques expérimentales. D'une part, on a effectué des caractérisations multi-échelles qui ont permis de détecter différents types d'oxydes dans les aciers ODS, tels que des oxydes

micrométriques de titane et de chrome ou des amas enrichis en solutés. D'autre part, des techniques complémentaires ont été utilisées pour caractériser l'échelle nanométrique. Ainsi, grâce à la spectrométrie Mössbauer, on a mis en évidence des artefacts de reconstruction des interfaces en sonde atomique tomographique. De plus, en combinant sonde atomique tomographique et diffusion des neutrons aux petits angles, on a pu décrire la nature chimique d'objets d'un nanomètre de rayon.

## **Perspectives**

Dans la continuité directe de ce travail de thèse, on peut proposer plusieurs orientations de recherche.

Dans le chapitre 4, en combinant des caractérisations par SAT et par DNPA, on a décrit la composition chimique d'amas enrichis en solutés au début de leur formation, c'est-à-dire après broyage et après un recuit bref. Ces amas sont à l'origine des très bonnes propriétés de résistance au fluage des aciers ODS. Pourtant, leur structure reste mal connue. Il serait donc intéressant de combiner de la même manière la SAT et la DNPA pour décrire les amas après des recuits plus longs. On pourrait également effectuer du MET haute résolution pour décrire la structure cristallographique.

Dans le chapitre 6, on a montré que les paramètres de broyage, c'est-à-dire l'intensité, la température et l'atmosphère, influençaient les caractéristiques des nano-oxydes formés au cours du broyage. Concernant l'atmosphère, on a uniquement réalisé une étude préliminaire qui a déjà mis en évidence un effet très significatif de ce paramètre. Il convient donc de définir plus précisément le rôle de l'atmosphère dans la formation des nano-oxydes. Par ailleurs, dans ce même chapitre, on a établi que si des poudres sont différentes après broyage, elles le sont également après recuit. Par une étude plus systématique, nous devons établir précisément comment évoluent les nano-oxydes au cours du recuit en fonction de l'état après broyage. Ensuite, il faudrait effectuer des caractérisations par sonde atomique tomographique pour déterminer l'influence des conditions de broyage et de recuit sur la composition chimique des nano-oxydes et de la matrice. Caractériser les états stationnaires de broyage obtenus avec différentes conditions de broyage ainsi qu'un acier ODS après un recuit long semble particulièrement pertinent. Au final, une gamme de conditions de broyage et de recuit permettant de former une dispersion fine et dense de nano-oxydes pourra être définie.

On peut également envisager des perspectives d'études plus larges dans l'optique d'une synthèse industrielle des aciers ODS.

Dans un premier temps, il sera nécessaire d'utiliser un broyeur permettant de synthétiser de plus grandes quantités de matériau et dont les conditions sont plus proches d'une synthèse industrielle. Comme la définition de l'intensité n'est pas la même selon les types de broyeurs, une étude paramétrique devra être faite pour fixer les conditions de broyage permettant de former une dispersion adéquate de nano-oxydes. Connaissant l'évolution au cours du recuit en fonction de l'état après broyage, on peut envisager de recuire de manière identique tous les matériaux broyés et de les caractériser uniquement après recuit. Le travail de caractérisation sera ainsi simplifié.

Ensuite, avec ce nouveau type de broyeur, on pourra approfondir l'étude de l'influence de la nature des réactifs. On a déjà montré, dans le chapitre 5, que la nature des réactifs n'a pas d'influence sur les caractéristiques des nano-oxydes. En revanche, il serait intéressant de déterminer si la nature des réactifs peut avoir une influence significative sur la durée de broyage nécessaire pour atteindre l'état stationnaire, sur la limitation de la contamination des poudres par de l'oxygène ou encore sur le contrôle de la composition nominale, particulièrement en titane.

Enfin, grâce à des quantités de matière plus importantes, des tests mécaniques pourraient être effectués. L'objectif serait de déterminer le lien entre les propriétés mécaniques et les différents aspects de la microstructure, tels que les caractéristiques des nano-oxydes, la présence d'oxydes micrométriques ou encore la composition de la matrice.

# Annexe 1. Etude de la cinétique du broyage d' $\text{YFe}_3$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3$

1.1. Cinétique .....	211
1.2. Comportement thermique de la poudre.....	215
1.3. Evolution de la microstructure au cours du broyage.....	217
1.4. Conclusion.....	219
1.5. Références .....	220

Considérons la réaction  $2 \text{YFe}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 8 \text{Fe} + \text{Y}_2\text{O}_3$ . Cette réaction est favorable d'un point de vue thermodynamique puisque son enthalpie de réaction vaut  $-1.01 \times 10^6 \text{ J.mol}^{-1}$  [36, 157]. Mais comme c'est une réaction à l'état solide, elle peut être ralentie jusqu'à être quasiment bloquée pour des raisons cinétiques. En effet, dans un premier temps, les produits se forment à l'interface entre les réactifs. Ensuite, les réactifs doivent diffuser à travers les produits formés pour être à nouveau en contact et ce sur des distances de plus en plus longues. Sans des températures élevées, la diffusion devient trop lente pour permettre la propagation de la réaction. Le broyage, par les fractures et collages successifs qu'il induit, crée continuellement de nouvelles interfaces entre les réactifs où la réaction peut se propager. On parle alors de broyage réactif ou de mécanosynthèse [10, 158, 159]. Dans le chapitre 3, on a caractérisé l'état final d'un nanocomposite Fe- $\text{Y}_2\text{O}_3$  obtenu par le broyage d' $\text{YFe}_3$  et de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Le broyage a duré 280 h et son intensité était de  $2000 \text{ m.s}^{-1}$  (avec une bille et un creuset en carbure de tungstène). Deux phases nanométriques ont été mises en évidence : du fer cubique centré et un oxyde complexe d'yttrium, probablement amorphe. L'objectif de cette annexe est maintenant de suivre la formation de ces phases au cours du broyage et d'étudier s'il s'agit d'un broyage réactif. Ce travail a été réalisé dans le cadre du stage de fin d'études de Mathieu Couvrat.

Pour cela, dans un premier temps, on a broyé  $\text{YFe}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dans les proportions stoechiométriques de la réaction chimique, comme dans le chapitre 3, et pour plusieurs durées. Ici, l'intensité de broyage était de  $1000 \text{ m.s}^{-2}$ , soit inférieure de moitié à celle du chapitre 3. Ce choix a été fait afin de ralentir la cinétique et donc de pouvoir plus facilement repérer toutes les étapes de la formation des phases. De plus, on utilise ainsi un creuset et une bille en

acier, moins coûteux que le carbure de tungstène utilisé précédemment. Pour compenser la diminution d'intensité, on a effectué des broyages jusqu'à deux fois plus longs.

Ensuite, les poudres obtenues pour chaque durée de broyage ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX), spectrométrie Mössbauer, microsonde électronique et microscopie électronique à balayage couplée à de la spectroscopie d'énergie dispersive (EDS). On a également effectué des analyses thermo-différentielles (ATD) et une mesure de la température pendant le broyage. L'objectif principal de ces caractérisations est de montrer à quel moment se forment les nouvelles phases et comment leur taille évolue au cours du broyage. Etant donné le nombre important d'échantillons à caractériser, on s'est restreint à des techniques relativement simples et rapides à mettre en œuvre.

## 1.1. Cinétique

La Fig. 6.27 présente les spectres de DRX du mélange de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et d' $\text{YFe}_3$  pour des durées de broyage comprises entre 1 et 550 heures. On en déduit trois étapes dans le broyage :

- Entre 0 et 24 h : seuls les réactifs  $\text{YFe}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sont présents. Leurs pics de diffraction s'élargissent avec la durée de broyage (ce qui correspond à une diminution de la taille des cristallites et à des déformations du réseau). C'est donc une étape d'affinement de la microstructure.
- Entre 24 et 30 h : la réaction chimique  $2 \text{YFe}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 8 \text{Fe} + \text{Y}_2\text{O}_3$  a eu lieu. En effet, après 30 h de broyage, les pics de diffraction d' $\text{YFe}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ont été remplacés par ceux du fer- $\alpha$ , cubique centré, et d' $\text{Y}_2\text{O}_3$  cubique. Il y a donc eu une propagation rapide et *a priori* totale de la réaction chimique.
- Au-delà de 30 h : les cristallites de fer s'affinent. La phase  $\text{Y}_2\text{O}_3$  subit une transformation cubique  $\rightarrow$  monoclinique entre 50 et 100 h de broyage (voir Fig. 6.28) puis les pics de diffraction sont toujours présents dans le même domaine angulaire mais ils sont plus larges et donc difficilement identifiables.

Le matériau passe donc par des états intermédiaires complexes entre l'état initial, c'est-à-dire le mélange des poudres  $\text{YFe}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , et l'état stationnaire de broyage, qui correspond à un nanocomposite biphasé composé de fer cubique centré et d'un oxyde complexe d'yttrium. On notera ces états intermédiaires  $p\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-YFe}_3\text{-x}$  où x est la durée du broyage.



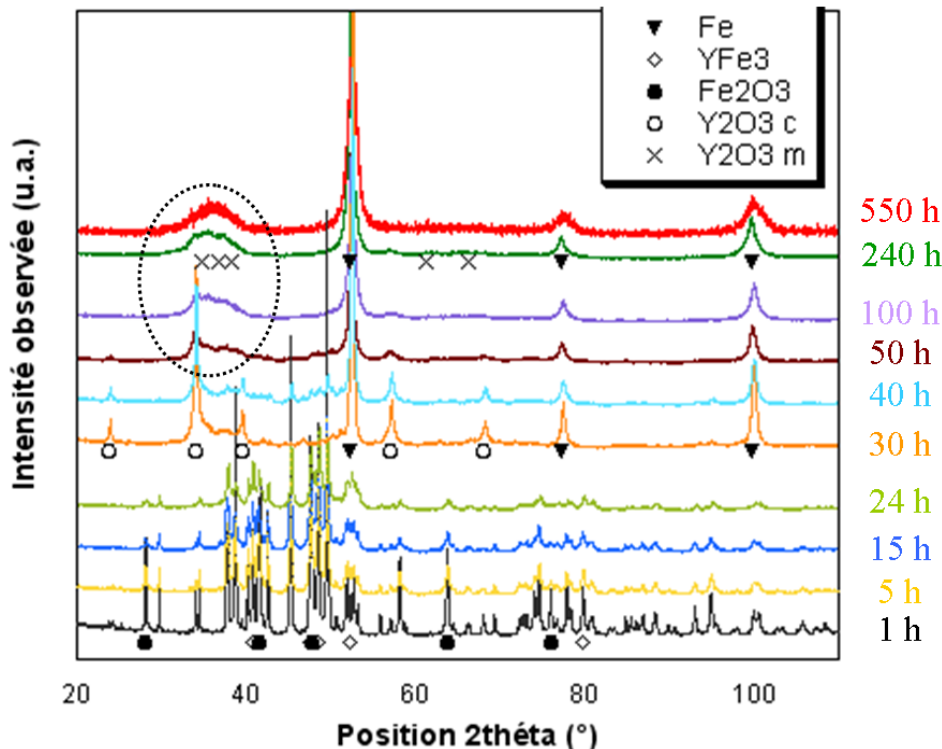


Fig. 6.27 : Spectres DRX du mélange  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-YFe}_3$  après différentes durées de broyage (de 1 à 550 h). Les pics de diffraction correspondent à  $\text{YFe}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  jusqu'à 24h puis, à partir de 30h, au fer et à  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (cubique, puis monoclinique puis non identifié). La zone entourée est agrandie sur la Fig. 6.28.

La phase la plus stable d' $\text{Y}_2\text{O}_3$  est la structure cubique de type bixbyite [136]. Il existe également une forme monoclinique qui est plus dense et qui est la forme observée à haute pression et/ou température. Cette structure permet d'accommoder une sous-stoechiométrie importante en oxygène [160]. Begin-Colin *et al.* ont observé la transformation de phase cubique  $\rightarrow$  monoclinique en broyant  $\text{Y}_2\text{O}_3$  cubique avec des outils de broyage en acier [139]. De plus, un broyage prolongé induit une amorphisation d' $\text{Y}_2\text{O}_3$ , de plus en plus importante au fur et à mesure du broyage. Des résultats similaires, c'est-à-dire transformation de phase et amorphisation, ont également été observés par Gajovic *et al.* [161] et Michel *et al.* [162]. Ceci est donc en accord avec la transformation de phase progressive observée entre 50 et 280 h (voir Fig. 6.28). Par ailleurs, à 550 h, seul un large pic est présent dans le domaine angulaire 30-45°. Il pourrait s'agir d'une phase amorphe. Ce spectre à 550 h est similaire à celui de 280 h avec du WC. Il y a donc un ralentissement de la cinétique avec la diminution de l'intensité de broyage. Pour un broyage avec des outils en acier, l'état stationnaire est atteint après 550 h de broyage.

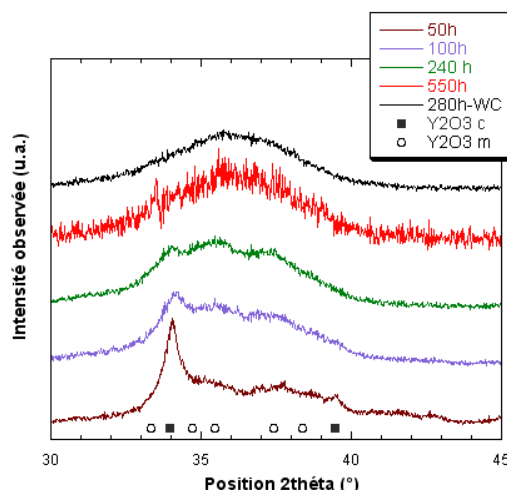
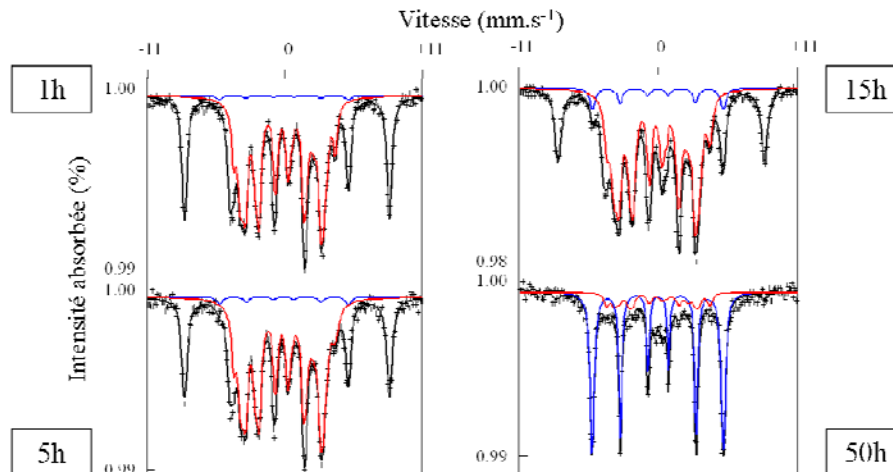


Fig. 6.28 : Zoom sur les spectres DRX du mélange p-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YFe<sub>3</sub> broyé 50, 100, 280 et 550 h avec bille et creuset en acier et 280 h avec bille et creuset en WC. Les pics de diffraction correspondant aux phases Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubique et monoclinique sont représentés.

D'après la DRX, la réaction chimique  $2 \text{YFe}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 8 \text{Fe} + \text{Y}_2\text{O}_3$  s'est donc propagée rapidement et *a priori* totalement entre 24 et 30 h. Pour vérifier cette hypothèse, les mêmes échantillons ont été analysés par spectrométrie Mössbauer. Les spectres sont présentés sur la Fig. 6.29. Le Tableau 6.10 donne les paramètres hyperfins des contributions utilisées pour ajuster les spectres, soit la phase Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rhomboédrique, la phase Fe- $\alpha$  et le "lingot YFe<sub>3</sub>". En effet, le lingot YFe<sub>3</sub> est triphasé et son spectre est ajusté par trois contributions (voir chapitre 2). Qualitativement, on suit sur les spectres l'apparition de la phase Fe- $\alpha$  et la disparition de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et du lingot YFe<sub>3</sub>. Plus précisément, sur le spectre correspondant à 50 h de broyage, la partie centrale du spectre, c'est-à-dire autour de 0 mm.s<sup>-1</sup>, n'est ajustée par aucune contribution. Il peut s'agir d'une faible quantité de fer paramagnétique ce qui pourrait correspondre soit à du fer en solution solide dans l'oxyde d'yttrium soit à un oxyde ternaire de fer et d'yttrium. Les analyses Mössbauer ne permettent pas de trancher.

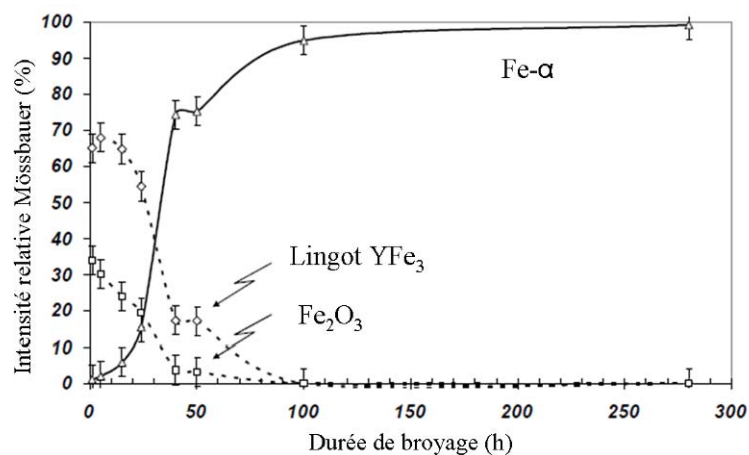
Contribution	$\delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$2\varepsilon, \Delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	B(T)	d (mm.s <sup>-1</sup> )
Lingot YFe <sub>3</sub>	$-0.11 \pm 0.05$	$0.12 \pm 0.05$	$19.1 \pm 0.5$	$0.22 \pm 0.02$
	$-0.13 \pm 0.05$	$0.06 \pm 0.05$	$21.1 \pm 0.5$	$0.22 \pm 0.02$
	$0.07 \pm 0.05$	$0.00 \pm 0.05$	$25.9 \pm 0.5$	$0.22 \pm 0.02$
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$0.37 \pm 0.02$	$-0.15 \pm 0.02$	$51.8 \pm 0.2$	$0.23 \pm 0.02$
Fe- $\alpha$	$0.04 \pm 0.02$	0.00 (fixé)	$32.8 \pm 0.2$	$0.24 \pm 0.02$

Tableau 6.10 : Paramètres hyperfins des contributions utilisées pour ajuster les spectres Mössbauer des réactifs et du mélange p-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YFe<sub>3</sub> après différents temps de broyage. Le déplacement isomérique, la séparation quadripolaire, le déplacement quadripolaire, l'induction magnétique hyperfine et la largeur des raies à mi-hauteur sont notés respectivement  $\delta$ ,  $\Delta$ ,  $\varepsilon$ , B et d. Les erreurs sur les paramètres hyperfins sont estimées à partir de l'erreur statistique  $2\sigma$  donnée par le logiciel d'ajustement.



**Fig. 6.29 : Spectres d'absorption Mössbauer du mélange  $\text{p-Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{YFe}_3$  après différentes durées de broyage (en noir). Sont également représentées les contributions du  $\text{Fe-}\alpha$  (bleu) et du lingot  $\text{YFe}_3$  (rouge) utilisées pour ajuster les spectres. Les deux pics les plus extérieurs correspondent à  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .**

La Fig. 6.30 représente les intensités Mössbauer relatives des trois contributions. La formation de  $\text{Fe-}\alpha$  commence dès 15 h, puis s'accélère jusqu'à 40 h et enfin se termine plus lentement jusqu'à 100 h. La réaction chimique permettant la formation de  $\text{Fe-}\alpha$  est donc rapide et a lieu principalement entre 20 et 40 h. Les résultats Mössbauer sont donc plutôt en bon accord avec la DRX si on considère qu'en début et en fin de réaction respectivement les produits et les réactifs sont présents dans des proportions difficilement détectables par la DRX.



**Fig. 6.30 : Evolution avec la durée de broyage des intensités relatives des trois contributions utilisées pour ajuster les spectres Mössbauer. La réaction chimique consommant  $\text{YFe}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et formant  $\text{Fe}$  s'accélère entre 20 et 40 h.**

Selon les conditions de broyage, deux types de cinétiques très différentes sont possibles lors d'un broyage réactif [9] :

- si la réaction s'étend sur un très petit volume à chaque collision, la cinétique est graduelle et donne lieu à des phases nanostructurées,

- si l'enthalpie de la réaction est suffisante, une réaction de combustion auto-propagée peut être initiée. Ce type de réaction est caractérisé par une augmentation de la température au sein de l'enceinte de broyage qui est suivie par la propagation rapide de la réaction chimique. Il en résulte des phases étendues : on n'obtient pas une nanostructuration contrairement au cas précédent.

Ici, la formation des produits a été très rapide, ce qui est cohérent avec l'enthalpie de réaction élevée. Il s'agirait donc d'une réaction de combustion auto-propagée. Pour le vérifier, on étudie maintenant le comportement thermique de la poudre au cours du broyage puis sa microstructure.

## 1.2. Comportement thermique de la poudre

Tout d'abord, on a mesuré la température pendant le broyage (Fig. 6.31). Pour référence, on a également enregistré la température ambiante qui varie sur une période d'une journée (alternance nuit/jour). Le gradient entre la température de broyage et la température ambiante présente deux caractéristiques :

- de 0 à environ 10 h, le gradient augmente de 6°C. Cet échauffement est dû aux chocs induits par le broyage. Ensuite, la température se stabilise.
- Entre 21 et 24 h, le gradient augmente brutalement, d'un peu moins d'un degré. Ce pic est reproductible, à une heure près, pour tous les broyages.

Cette augmentation de température confirme qu'il s'agit d'une réaction de combustion auto-propagée. Elle est relativement faible car on mesure la température de la paroi extérieure du creuset. C'est donc 5 g de poudre qui ont échauffé un creuset en acier de plus de 2 kg.

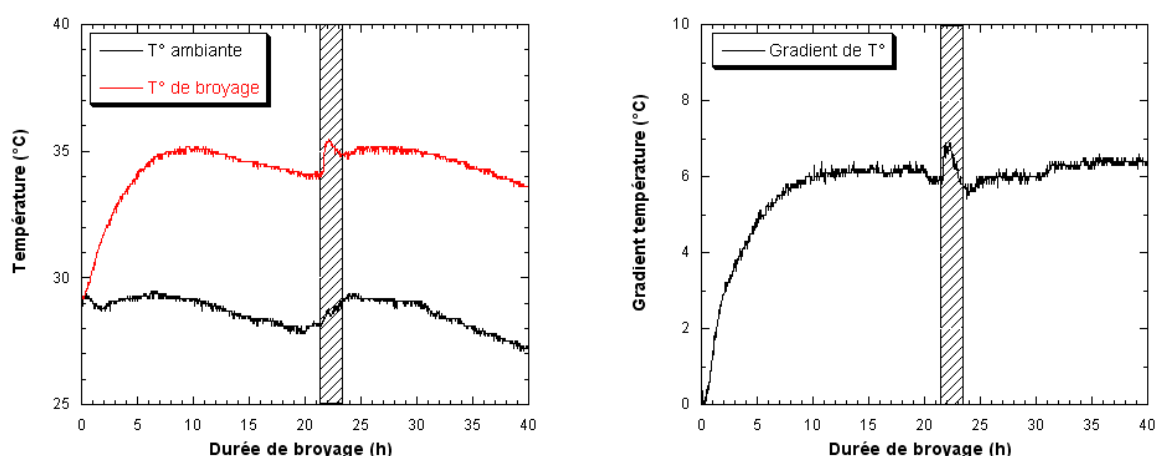


Fig. 6.31 : Enregistrement de la température de broyage et de la température ambiante pendant le broyage du nanocomposite Fe-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (à gauche) et de la différence entre ces deux températures (à droite). La zone grisée délimite l'augmentation de température induite par la propagation de la réaction chimique.

On a également fait une analyse thermique différentielle (ATD) du mélange  $\text{p-Fe}_2\text{O}_3\text{-YFe}_3$  après 5 h, 15 h et 24 h de broyage (voir Fig. 6.32). Les échantillons sont progressivement chauffés jusqu'à  $400^\circ\text{C}$ . Dans les trois cas, une réaction exothermique violente caractérisée par une augmentation de température d'environ  $300^\circ\text{C}$  et un fort dégagement de chaleur a lieu. Malheureusement, le détecteur mesurant le flux de chaleur a été saturé. On ne peut donc comparer les quantités de chaleur dégagées. Plus la durée de broyage est importante, moins l'élévation de température nécessaire pour déclencher le pic exothermique est importante :  $400^\circ\text{C}$  pour 5 h de broyage,  $230^\circ\text{C}$  pour 15 h et  $200^\circ\text{C}$  pour 24 h. Le broyage, par les fractures et collages successifs, a mis en contact les réactifs  $\text{YFe}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  au moins jusqu'à une échelle micrométrique (voir 1.3). Les distances de diffusion à parcourir pour une mise en contact à l'échelle atomique ont donc diminuées de même que l'énergie thermique nécessaire. On peut estimer qu'une température de  $200^\circ\text{C}$  est nécessaire pour induire la réaction chimique dans le système  $2\text{YFe}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  broyé plus de 20 h. Il est tout à fait possible d'atteindre cette température localement au sein du broyeur par l'échauffement causé par les chocs de la bille. Par ailleurs, la même analyse a été effectuée sur un échantillon après 30 h de broyage. Aucun pic exothermique n'est observé. Il faut donc en conclure que la réaction chimique a déjà eu lieu lors du broyage. Ceci peut sembler en désaccord avec les résultats de spectrométrie Mössbauer. En fait l'échantillon broyé 30 h n'a pas été analysé par Mössbauer. Le tracé de la formation de  $\text{Fe-}\alpha$  en fonction du temps de broyage n'est donc qu'approximatif (voir Fig. 6.30) : la pente entre 20 et 40 h, qui correspond à la vitesse de réaction, est plus importante que celle représentée. Par conséquent, c'est entre 20 et 30 h que la réaction chimique se propage principalement.

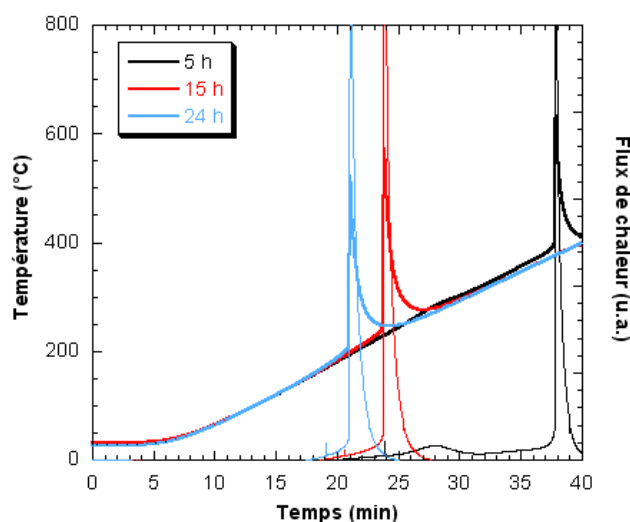


Fig. 6.32 : Température (en traits gras) et flux de chaleur (en traits fins, unité arbitraire) enregistrés lors de l'ATD du mélange  $\text{p-Fe}_2\text{O}_3\text{-YFe}_3$  après 5 h, 15 h et 24 h de broyage.

### 1.3. Evolution de la microstructure au cours du broyage

On a déjà vu, d'après la DRX, que les cristallites d' $\text{YFe}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  puis de Fe et  $\text{Y}_2\text{O}_3$  s'affinaient avec la durée de broyage. On caractérise maintenant le matériau par MEB couplé à de l'EDS. On observe que les réactifs ont été mélangés après 15 h de broyage. Plus précisément, la poudre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  entoure les grains fracturés de lingot  $\text{YFe}_3$  (voir Fig. 6.33).

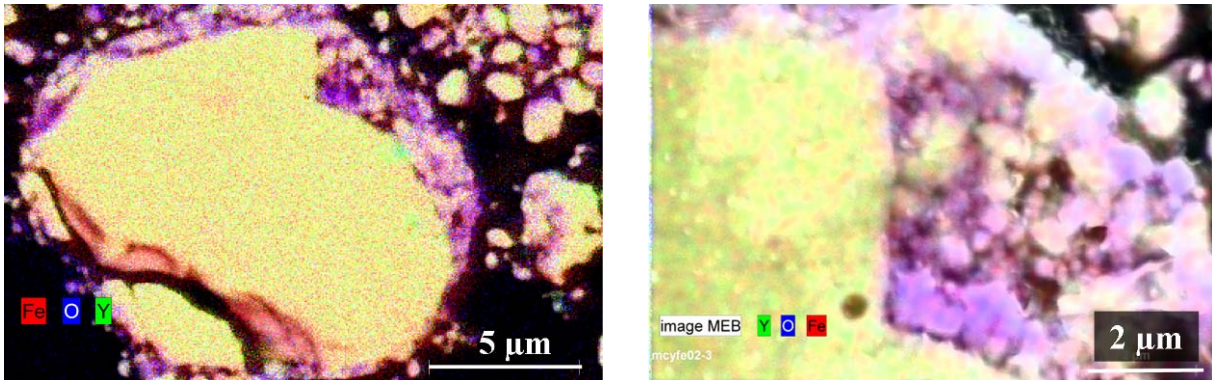


Fig. 6.33 : Images MEB-EDS à deux grossissements du mélange p- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{YFe}_3$  après 15 h de broyage. Les zones en violet correspondent à la poudre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et celles en jaune à des fragments du lingot  $\text{YFe}_3$ .

Ensuite, après 50 h de broyage, les réactifs ont disparu. On observe les produits de la réaction chimique soit du fer et de l'oxyde d'yttrium (voir Fig. 6.34). Les phases sont micrométriques, ce qui était attendu puisqu'elles ont été formées par une combustion auto-propagée. Plus précisément, une couche d'oxyde d'yttrium d'environ 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur entoure des cristallites de fer de 3 à 13  $\mu\text{m}$  de diamètre (voir Fig. 6.35). D'après cette morphologie, on peut supposer que les produits Fe et  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ont commencé par se former à l'interface  $\text{YFe}_3$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , créant ainsi un anneau puis que la réaction s'est propagée par diffusion à travers le fragment d' $\text{YFe}_3$  entouré de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Le mélange intime des réactifs, à l'échelle micrométrique, diminue les distances sur lesquelles la diffusion est nécessaire, rendant ainsi la réaction possible d'un point de vue cinétique. Le lingot  $\text{YFe}_3$  ayant été fracturé en des fragments de différentes tailles au moment où la réaction se propage, cela expliquerait les différences de taille des cristallites de Fe entourées d' $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Certaines zones ont une répartition homogène, à l'échelle du micron, de Fe, Y et O. Leur microstructure micrométrique issue de la réaction chimique a déjà été affinée par les fractures et collages successifs dus au broyage.



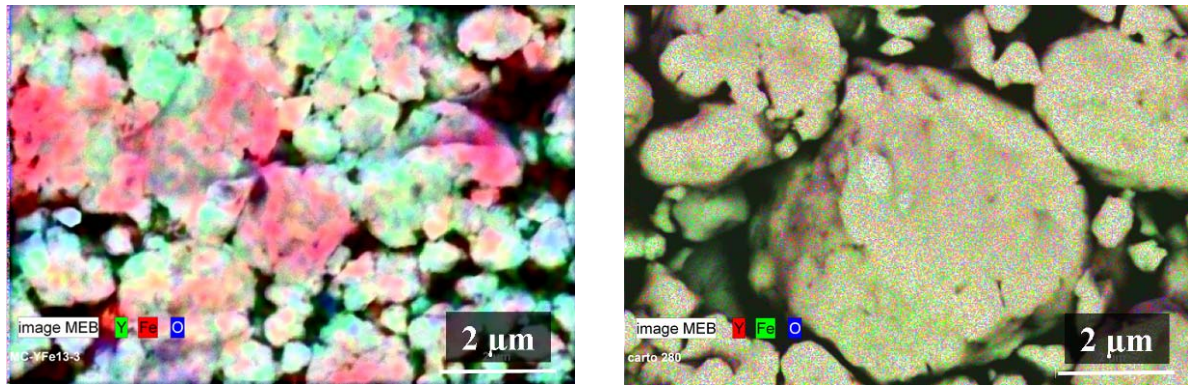


Fig. 6.34 : Images MEB-EDS du mélange p- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{YFe}_3$  après 50 h (à gauche) et 280h (à droite) de broyage. Après 50 h, les zones en rouge correspondent à du fer et celles en vert à de l'oxyde d'yttrium. Après 280 h, la répartition de Fe, Y et O est homogène à cette échelle.

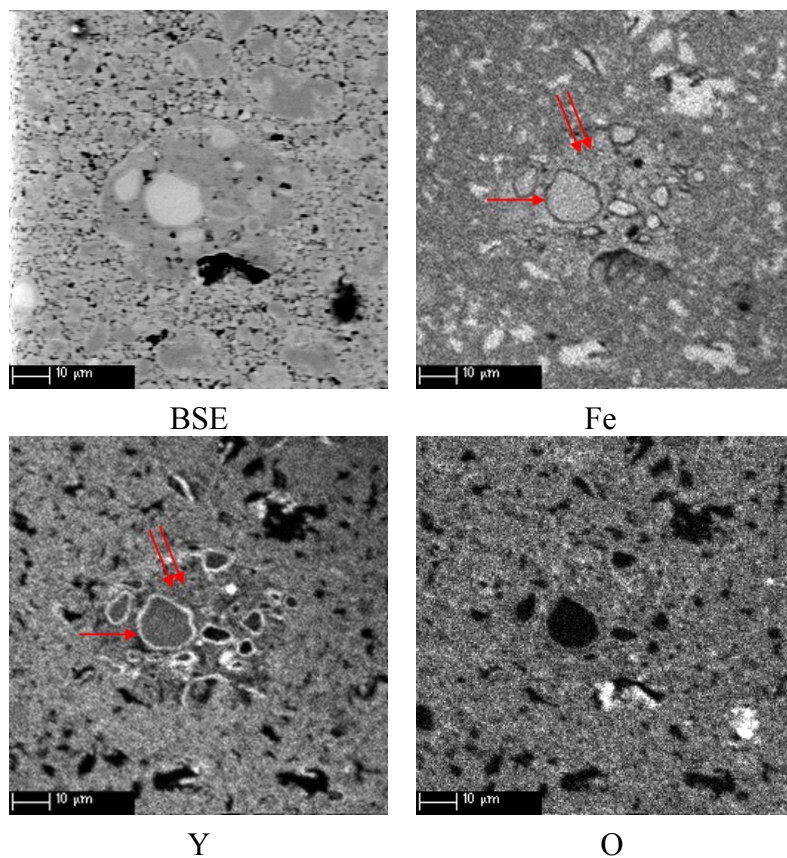


Fig. 6.35 : Images BSE et de répartition de Fe, Y et O en microsonde électronique de poudre compactée du mélange p- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{YFe}_3$  après 50 h de broyage. Des cristallites de fer sont entourées par une couche d'oxyde d'yttrium (indiquée par la flèche rouge). Des zones sont homogènes en Fe, Y et O à l'échelle du micron (indiquées par les deux flèches rouges).

A partir de 280 h de broyage, le matériau est complètement homogène à l'échelle micrométrique : le broyage a affiné les phases formées (voir Fig. 6.34). Les échantillons p- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{YFe}_3$ -t(h) n'ont pas été caractérisés par sonde atomique tomographique. Néanmoins, on peut estimer que les états stationnaires de broyage avec de l'acier ou du WC sont similaires. Autrement l'échantillon NC-B, broyé 280h avec du WC, et l'échantillon p- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{YFe}_3$ -550h,

broyé 550h avec de l'acier, qui correspondent aux états stationnaires, sont comparables. Les caractérisations par SAT de l'échantillon NC-B, broyé 280h avec du WC. Les caractérisations par SAT de NC-B ont montré que le système était toujours bi-phasé : une phase Fe et une phase d'oxyde d'yttrium (voir chapitre 3). La morphologie du système est également conservée mais à une échelle nanométrique. En effet, on a observé que la phase d'oxyde d'yttrium entourait des cristallites de fer (voir Fig. 6.36).

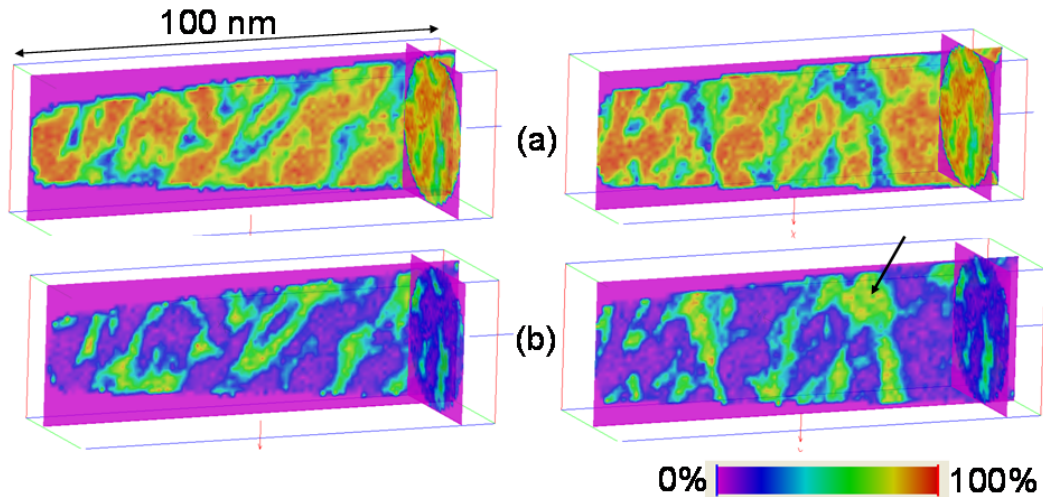


Fig. 6.36 : Cartes d'isoconcentration dans un petit volume du nanocomposite NC-B après 280h de broyage par du WC analysé par SAT. Les isoconcentrations (a) de Fe et (b) de  $YO_x$  sont représentées dans deux plans différents du volume. Les concentrations les plus importantes sont en rouge et les plus faibles en bleu (l'échelle est représentée en bas à droite). La phase YO forme une fine couche autour des cristallites de Fe percolées.

## 1.4. Conclusion

Au cours du broyage d'un mélange d' $YFe_3$  et de  $Fe_2O_3$ , on a identifié plusieurs étapes aboutissant à la formation du nanocomposite Fe- $Y_2O_3$ . Tout d'abord, de 0 à 24 h de broyage, les réactifs sont mis en contact et affinés par les fractures et collages successifs créés par les chocs de la bille. Ensuite, vers 24 h de broyage, un dégagement de chaleur et donc une augmentation de température ont lieu. A partir de ce moment et jusqu'à 30 h de broyage, la réaction chimique  $2 YFe_3 + Fe_2O_3 \rightarrow 8 Fe + Y_2O_3$  se propage rapidement, aboutissant à la formation de phases micrométriques. Ensuite et ce jusqu'à la fin du broyage, la réaction se termine et les chocs dus au broyage induisent un affinement de la microstructure jusqu'à une nanostructuration. De plus, la phase  $Y_2O_3$  subit une transformation de phase puis une probable amorphisation.

Il s'agit donc d'un broyage réactif et plus précisément d'une combustion auto-propagée.



**1.5. Références bibliographiques de l'annexe 1**

- [157] P.R. Subramanian and J.F. Smith, *Calphad*, 8: 295, **1984**.
- [158] N. Lorrain, L. Chaffron, C. Carry, P. Delcroix and G. Le Caer, *Materials Science And Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure And Processing*, 367: 1, **2004**.
- [159] F. Legendre, S. Poissonnet and P. Bonnaille, *Journal Of Alloys And Compounds*, 434: 400, **2007**.
- [160] R.J. Gaboriaud, F. Paumier, F. Pailloux and P. Guerin, *Materials Science And Engineering B-Solid State Materials For Advanced Technology*, 109: 34, **2004**.
- [161] A. Gajovic, N. Tomasic, I. Djerdj, D.S. Sud and K. Furic, *Journal of Alloys and Compounds*, 456: 313, **2008**.
- [162] D. Michel, E. Gaffet and P. Berthet, *Nanostructured Materials*, 6: 667, **1995**.

## **Annexe 2. Composition des amas dans un acier**

### **ODS : comparaison des résultats de SAT**

### **et de DNPA**

<b>2.1. Calcul de la fraction volumique .....</b>	<b>221</b>
2.1.1. <i>Définition des contrastes nucléaire et magnétique .....</i>	222
2.1.2. <i>Méthodes de calcul de la fraction volumique.....</i>	223
2.1.2.1. A partir des résultats de SAT .....	223
2.1.2.2. A partir de la contribution nucléaire de la section efficace de DNPA ...	224
2.1.2.3. A partir de la contribution magnétique de la section efficace de DNPA	225
<b>2.2. Calcul du rapport A .....</b>	<b>226</b>
2.2.1. <i>Calcul du rapport A en fonction de la concentration en fer dans les amas...</i>	227
2.2.2. <i>Rapport A de différentes phases cristallographiques. ....</i>	229
<b>2.3. Références bibliographiques de l'annexe 2 .....</b>	<b>230</b>

L'objectif de cette annexe est de détailler la méthode utilisée dans le chapitre 4 pour déterminer la composition chimique des amas dans l'acier ODS-1Ti. Pour cela, la fraction volumique des amas a été calculée en fonction de la composition chimique en combinant les résultats expérimentaux de sonde atomique tomographique (SAT) et de diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA). En complément, on exploite également les rapports A, qui sont des grandeurs mesurées en DNPA qui dépendent elles aussi de la composition chimique. Dans un premier temps, on exposera donc les différentes méthodes de calcul de la fraction volumique en fonction de la composition chimique. Dans un deuxième temps, on calculera les rapports A de différentes structures.

#### **2.1. Calcul de la fraction volumique**

La composition des amas a été mesurée par SAT. Cependant, des artéfacts difficilement quantifiables peuvent augmenter la composition mesurée en atomes de la matrice, c'est-à-dire en Fe, Cr et W. Afin de déterminer la composition exacte des amas, l'idée consiste à exprimer

la fraction volumique d'amas en fonction de la concentration en Fe dans les amas et à partir des résultats de SAT et de DNPA. On a ainsi trois méthodes de calcul de la fraction volumique. Ensuite, on fait varier la concentration en fer jusqu'à obtenir une concordance entre les différentes méthodes. Les contrastes nucléaires et magnétiques, nécessaires pour calculer la fraction volumique à partir des résultats de DNPA, sont tout d'abord définis. Ensuite, les trois méthodes de calcul sont exposées. Enfin, le cas d'amas possédant des interfaces diffuses est présenté.

### 2.1.1. Définition des contrastes nucléaire et magnétique

Le contraste nucléaire entre la matrice et les amas est défini par :

$$\Delta\rho_{nucl} = \frac{b_p}{V_p} - \frac{b_m}{V_m} \quad \text{Eq. 6.1}$$

Avec :

- $b_p$  et  $b_m$  les longueurs de diffusion moyennes respectivement des précipités et de la matrice. Ces longueurs valent :

$$b_p = \sum_i b_i \cdot c_{i,p} \text{ et } b_m = \sum_i b_i \cdot c_{i,m}$$

Avec :  $b_i$  la longueur de diffusion de l'élément  $i$  et  $c_{i,p}$  et  $c_{i,m}$  la concentration de l'élément  $i$  respectivement dans le précipité et dans la matrice.

- $V_p$  et  $V_m$  les volumes atomiques moyens respectivement des précipités et de la matrice.

Les longueurs de diffusion des éléments présents dans l'acier ODS-1Ti sont données dans le Tableau 6.11.

	Fe	Cr	W	Ti	Y	O
Longueur de diffusion ( $10^{-12}$ cm)	0.945	0.3635	0.487	- 0.337	0.775	0.5803

Tableau 6.11 : Longueurs de diffusion des éléments chimiques présents dans l'acier ODS-1Ti [163]

Le contraste magnétique est défini par :

$$\Delta\rho_{mag} = a \cdot \left( \frac{\mu_p}{V_p} - \frac{\mu_m}{V_m} \right) \quad \text{Eq. 6.2}$$

Avec :

- $a = 0.2695 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{\AA}^3$ ,

- $\mu_p$  et  $\mu_m$  les moments magnétiques moyens par atome sous champ magnétique saturant respectivement des précipités et de la matrice.

Le moment magnétique moyen par atome de la matrice ferritique Fe-Cr, qui est ferromagnétique, est défini par [164] :

$$\mu = (2.2 - 2.39 \cdot C_{Cr}) \cdot \mu_B$$

Avec :  $\mu_B$  le magnéton de Bohr et  $C_{Cr}$  la concentration en chrome.

Le moment magnétique moyen par atome de la matrice dans l'acier ODS-1Ti vaut donc 1.84  $\mu_B$ .

Les contrastes nucléaires et magnétiques dépendent donc de la structure cristallographique et respectivement de la composition chimique et de l'ordre magnétique des amas et de la matrice.

### 2.1.2. Méthodes de calcul de la fraction volumique

#### 2.1.2.1. A partir des résultats de SAT

On considère que la concentration en Ti, Y et O dans la matrice ainsi que les rapports de concentration Y/Ti et Y/O dans les amas sont mesurés de manière précise par SAT. Par ailleurs, on considère que l'artefact augmentant la concentration en atomes de la matrice dans les amas n'est pas sélectif par rapport à l'espèce chimique. Autrement dit, la composition de la matrice étant Fe-15.1Cr-0.6W (% at.), si 84.3 atomes de Fe dans les amas sont dus à l'artefact, alors 15.1 atomes de Cr et 0.6 atome de W sont également dus à cet artefact. On note  $x$  la concentration en Fe dans un amas.  $x$  est considéré comme une variable. On peut exprimer la composition de l'amas en fonction de  $x$  :

$$\begin{aligned} [Fe]_p(x) &= x \\ [Cr]_p(x) &= [Cr]_{SAT,p} - \frac{[Cr]_{SAT,m}}{[Fe]_{SAT,m}} \cdot ([Fe]_{SAT,p} - x) \\ [W]_p(x) &= [W]_{SAT,p} - \frac{[W]_{SAT,m}}{[Fe]_{SAT,m}} \cdot ([Fe]_{SAT,p} - x) \\ [Ti]_p(x) &= (100 - [Cr]_p(x) - [W]_p(x)) \cdot \frac{[Ti]_{SAT,p}}{[Ti + Y + O]_{SAT,p}} \\ [Y]_p(x) &= (100 - [Cr]_p(x) - [W]_p(x)) \cdot \frac{[Y]_{SAT,p}}{[Ti + Y + O]_{SAT,p}} \\ [O]_p(x) &= (100 - [Cr]_p(x) - [W]_p(x)) \cdot \frac{[O]_{SAT,p}}{[Ti + Y + O]_{SAT,p}} \end{aligned} \quad \text{Eq. 6.3}$$

Avec :  $[A]_{SAT}$ ,  $[A](x)$ ,  $[A]_m$  et  $[A]_p$  la concentration de l'élément A respectivement mesurée par SAT, calculée en fonction de x, dans la matrice et dans un amas.

Ensuite, en faisant un bilan de matière, on exprime la fraction volumique f d'amas en fonction de x et du volume atomique moyen des amas :

$$f_{SAT}(x) = \frac{[Ti + Y + O]_{SAT} - [Ti + Y + O]_{SAT,m}}{[Ti + Y + O]_p(x) - [Ti + Y + O]_{SAT,m}} \cdot \frac{V_p}{V_m} \quad \text{Eq. 6.4}$$

Avec :  $[Ti + Y + O]_{SAT}$  la concentration moyenne en Ti, Y et O mesurée par SAT

L'incertitude sur la fraction volumique dépend des incertitudes sur les concentrations mesurées par SAT et donc du nombre d'atomes du volume analysé (voir chapitre 2).

### 2.1.2.2. A partir de la contribution nucléaire de la section efficace de DNPA

Sous certaines hypothèses (voir chapitre 2), la contribution purement nucléaire de la section efficace peut être modélisée par :

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{p,para}(q) = \frac{1}{V_{ech}} \cdot f \cdot \Delta\rho_{nucl}^2 \cdot \frac{\int_0^{\infty} h(R) \cdot V^2(R) \cdot F^2(R, \vec{q}) \cdot dR}{\int_0^{\infty} h(R) \cdot V(R) \cdot dR} \quad \text{Eq. 6.5}$$

Avec :

- $\mathbf{q}$  le vecteur de diffusion
- $V_{ech}$  le volume analysé de l'échantillon
- $h$  une fonction gaussienne
- $V(R)$  et  $F(R)$  respectivement le volume et le facteur de forme d'un précipité sphérique de rayon R

Remarque : la section efficace a en fait été ajustée par deux populations, la première rendant compte des interfaces et la deuxième des amas nanométriques, comme présenté dans le chapitre 2. Mais pour plus de clarté, on n'aborde pas ici le cas de la première population.

En ajustant la section efficace mesurée par DNPA à ce modèle, on en déduit une constante  $\varepsilon$  égale au produit  $f \times \Delta\rho_{nucl}^2$ . La fraction volumique vaut alors :

$$f_{DNPA,nucl}(x) = \frac{\varepsilon}{\left( \frac{b_p(x)}{V_p} - \frac{b_m}{V_m} \right)^2} \quad \text{Eq. 6.6}$$

Avec :  $b_p(x) = \sum_a b_a \cdot [A]_p(x)$  où

- A est successivement Fe, Cr, W, Ti, Y et O
- $b_a$  est la longueur de diffusion de l'élément A
- $[A]_p(x)$  est défini par l'Eq. 6.3.

Avec cette méthode de calcul, l'incertitude sur la fraction volumique dépend à la fois des incertitudes sur les compositions mesurées par SAT et des incertitudes sur les mesures de DNPA et leur ajustement sur un modèle (voir chapitre 2).

### 2.1.2.3. A partir de la contribution magnétique de la section efficace de DNPA

La contribution purement magnétique de la section efficace, obtenue en soustrayant les contributions "perp" et "para", peut être modélisée par :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{p, \text{perp}-\text{para}}(q) = \frac{1}{V_{\text{éch}}} \cdot f \cdot \Delta\rho_{\text{mag}}^2 \cdot \frac{\int_0^{\infty} h(R) \cdot V^2(R) \cdot F^2(R, \bar{q}) \cdot dR}{\int_0^{\infty} h(R) \cdot V(R) \cdot dR} \quad \text{Eq. 6.7}$$

En ajustant la section efficace mesurée par DNPA à ce modèle, on en déduit une constante  $\eta$  égale au produit  $f \times \Delta\rho_{\text{mag}}^2$  et on obtient une troisième expression de la fraction volumique :

$$f_{DNPA, \text{mag}}(x) = \frac{\eta}{a^2 \cdot \left(\frac{\mu_p(x)}{V_p} - \frac{\mu_m}{V_m}\right)^2} \quad \text{Eq. 6.8}$$

Il est donc nécessaire d'exprimer le moment magnétique moyen  $\mu$  dans les amas en fonction de la concentration. Pour cela, on fait l'hypothèse que :

- pour  $x > 50$  % at., l'amas est métallique et présente un ordre magnétique équivalent à un alliage FeCr dilué. On a donc :  $\mu_p(x) = (2.2 - 2.39 \cdot C_{Cr}) \cdot \mu_B \cdot \frac{[Fe]_p(x) + [Cr]_p(x)}{100}$
- pour  $x < 40$  % at., l'amas est un oxyde sans ordre magnétique :  $\mu_p(x) = 0$ ,
- pour  $40 < x < 50$  % at., il s'agit d'une zone de transition que l'on ne calcule pas.

Cette définition du moment magnétique moyen s'appuie sur des hypothèses raisonnables. Cependant, on ne peut exclure, entre autre, la possibilité que l'amas soit un oxyde avec un ordre magnétique. De plus, dans le cas où l'amas est considéré métallique, le calcul du moment magnétique est approximatif. Ces résultats sont donc à considérer qualitativement. Pour cette dernière méthode, on considère que l'incertitude est uniquement due aux mesures de DNPA et à l'ajustement au modèle. On ne prend pas en compte l'incertitude sur le calcul du moment magnétique, difficilement quantifiable.

A partir des Eq. 6.4, Eq. 6.6 et Eq. 6.8, on calcule la fraction volumique d'amas en fonction de la concentration en fer dans les amas selon trois méthodes. Les résultats sont présentés en détails dans le chapitre 4. Dans un premier temps, on considère que le volume atomique moyen des amas est égal à celui de la matrice, soit  $11.77 \text{ \AA}^3$ . Mais il n'y a alors aucun accord entre les trois méthodes de calcul pour aucune concentration en fer. C'est pourquoi on considère ensuite que les amas sont moins compacts que la matrice. En augmentant progressivement le volume atomique moyen des amas, on obtient un accord entre les trois méthodes de calcul pour une concentration en Fe de 50 et 27 % at. correspondant à un volume atomique moyen de  $17.77$  et  $18.77 \text{ \AA}^3$  pour l'acier ODS-1Ti respectivement après broyage et après recuit. Ce volume atomique moyen très important reflète probablement une concentration élevée en lacunes dans l'amas.

A partir de l'Eq. 6.3, on déduit la composition chimique moyenne des amas, qui est présentée dans le

Tableau 6.12. On détermine à présent si ces compositions chimiques et ces volumes atomiques moyens sont compatibles avec les rapports A mesurés expérimentalement.

		ODS-1Ti-B		ODS-1Ti-R	
Composition (% at.)	Fe	38	à 55	21	à 35
	Cr	8.1	à 11.7	5.6	à 9.3
	W	0.1	à 0.2	0.2	à 0.3
	Ti	14.2	à 8.7	20	à 15.1
	Y	19	à 11.7	23.9	à 18.1
	O	20.6	à 12.7	29.3	à 22.2
Volume atomique moyen ( $\text{\AA}^3$ )		~ 13.77		~ 15.27	

**Tableau 6.12 : Composition chimique et volume atomique moyen des amas dans l'acier ODS-1Ti après broyage et recuit obtenus en combinant les résultats de SAT et de DNPA et en considérant que les amas sont diffus. La composition chimique indiquée correspond à la moyenne du cœur et de l'interface.**

## 2.2. Calcul du rapport A

Le rapport A est défini par :

$$A = 1 + \frac{\Delta\rho_{mag}^2}{\Delta\rho_{nucl}^2} \quad \text{Eq. 6.9}$$

On peut (i) le mesurer en faisant le rapport des sections efficaces "perp" et "para" ou (ii) le calculer pour des phases de composition chimique, ordre magnétique et structure cristallographique connus en combinant l'Eq. 6.1 et l'Eq. 6.2. On calcule tout d'abord le rapport A pour différentes structures hypothétiques d'amas, comme dans le paragraphe 2.1, puis pour des phases connues. Ensuite, on compare ces valeurs avec les valeurs expérimentales, soit  $2.4 \pm 0.2$  et  $2.1 \pm 0.2$  pour l'acier ODS-1Ti respectivement après broyage et recuit (voir chapitre 4).

### 2.2.1. Calcul du rapport A en fonction de la concentration en fer dans les amas

On calcule le rapport A pour différentes compositions chimiques (en faisant varier la concentration en Fe puis en déduisant la concentration des autres éléments à partir de l'Eq. 6.3), différents volumes atomiques moyens et avec les mêmes hypothèses pour le calcul du moment magnétique moyen que précédemment (voir 2.1.2.3).

Les résultats sont présentés sur la Fig. 6.37. Pour l'acier ODS-1Ti après broyage, en prenant en compte les incertitudes, le rapport A mesuré expérimentalement peut correspondre à : (i) des amas de volume atomique moyen de  $11.77 \text{ \AA}^3$  contenant entre 0 et 11 % at. de Fe, (ii) des amas de volume atomique moyen de  $13.77 \text{ \AA}^3$  contenant entre 12 et 25 % at. de Fe ou encore (iii) des amas de volume atomique moyen de  $14.77 \text{ \AA}^3$  contenant entre 18 et 33 % at. de Fe. Pour l'acier ODS-1Ti après recuit, le rapport A peut correspondre à : (i) des amas de volume atomique moyen de  $11.77 \text{ \AA}^3$  contenant entre 0 et 5 % at. de Fe ou (ii) des amas de volume atomique moyen de  $15.27 \text{ \AA}^3$  contenant entre 8 et 28 % at. de Fe. Pour les deux matériaux et pour tous les volumes atomiques moyens, le rapport A peut également correspondre à un amas ayant une composition en Fe comprise entre 40 et 50 % at. mais que l'on ne peut calculer plus précisément car l'ordre magnétique (et donc le contraste magnétique) est difficilement définissable pour ce domaine de concentration en Fe. En revanche, aucun amas ayant un ordre magnétique selon nos hypothèses, c'est-à-dire à des concentrations en Fe supérieures à 50 % at., ne présente un rapport A en accord avec celui mesuré expérimentalement, quelque soit le volume atomique moyen choisi.

Il n'est donc pas possible de déterminer la structure et la composition chimique de l'amas uniquement à partir du rapport A.

On compare maintenant ces résultats à ceux déduits de l'étude de la fraction volumique (voir Tableau 6.12). La Fig. 6.38 représente l'évolution du rapport A en fonction de la concentration en Fe pour des volumes atomiques moyens de  $13.77$  et  $15.27 \text{ \AA}^3$  pour l'acier ODS-1Ti respectivement après broyage et après recuit, soient ceux déterminés à partir de l'étude de la fraction volumique. Comme le rapport A est calculé entre autre à partir des compositions des amas mesurées par SAT, les incertitudes de mesure de composition par SAT ont été ajoutées.



D'après l'étude de la fraction volumique, la concentration en Fe dans les amas est comprise entre 38 et 55 % at. et 21 et 35 % at. pour l'acier ODS-1Ti respectivement après broyage et après recuit. Ces domaines sont indiqués sur la Fig. 6.38. Si on prend en compte les incertitudes, il y a accord entre le rapport A mesuré et celui calculé à partir des volumes atomiques moyens et des concentrations déterminés précédemment et ce, pour l'acier ODS-1Ti après broyage et après recuit. Plus précisément, l'accord est meilleur pour les concentrations en fer plus faibles à l'intérieur de ce domaine.

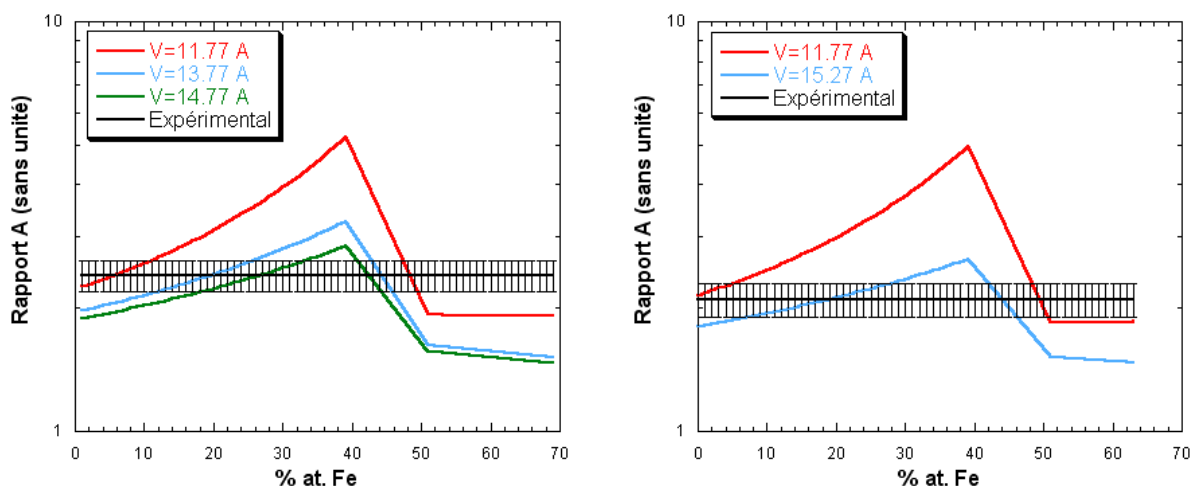


Fig. 6.37 : Rapports A calculés à partir des compositions de SAT pour différents volumes atomiques moyens (en rouge, bleu et vert) et mesurés expérimentalement par DNPA (en noir) pour l'acier ODS-1Ti après broyage (à gauche) et après recuit (à droite). Les incertitudes sur les mesures de DNPA sont indiquées. Le rapport A n'est pas calculé entre 40 et 50 % at. de fer.

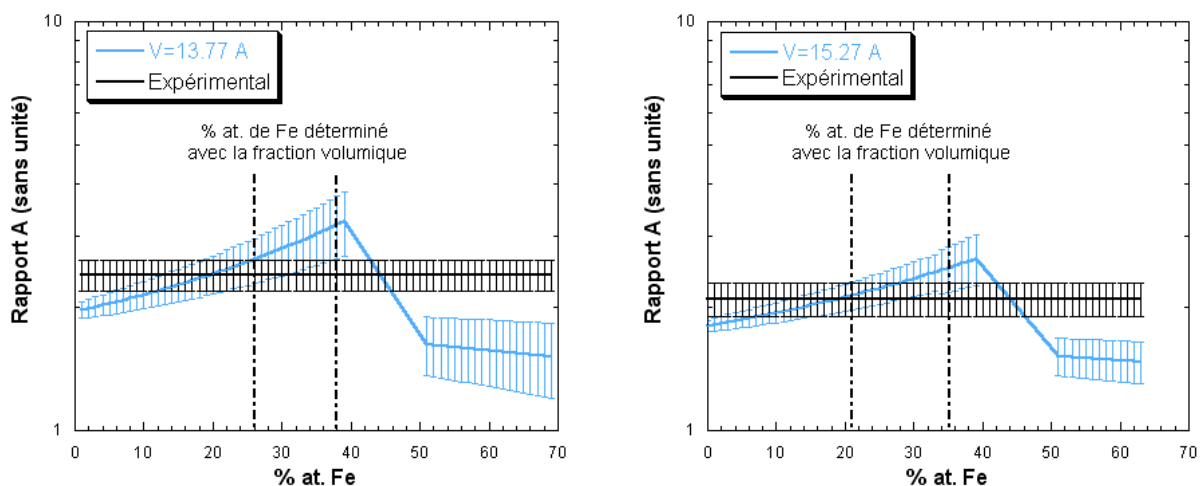


Fig. 6.38 : Rapports A calculés à partir des compositions de SAT (en bleu) et mesurés expérimentalement par DNPA (en noir) pour l'acier ODS-1Ti après broyage (à gauche) et après recuit (à droite). Les incertitudes de mesure de DNPA et de SAT sont indiquées. Le domaine de concentration en fer des amas déterminé par l'étude de la fraction volumique est indiqué.

### 2.2.2. Rapport A de différentes phases cristallographiques.

L'objectif est de calculer les rapports A de phases prévues par les diagrammes de phases et qui pourraient constituer les amas. On considère donc les réactifs de broyage et différents oxydes d'yttrium. Le Tableau 6.13 présente les données cristallographiques, et en particulier les volumes atomiques moyens par atome, de ces phases.

Le Tableau 6.14 donne, pour ces mêmes phases, la longueur de diffusion moyenne, le contraste nucléaire, le moment magnétique moyen par atome, le contraste magnétique et enfin le rapport A.

Là encore, on constate que des phases différentes peuvent avoir des rapports A très proches, comme  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ ,  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et  $\text{Y}_2\text{TiO}_5$ . On ne peut donc pas déterminer la phase des amas en comparant le rapport A expérimental à des rapports A théoriques. En revanche, certaines phases peuvent être clairement éliminées. C'est le cas des réactifs  $\text{YFe}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mais aussi des oxydes  $\text{Y}_2\text{O}_3$  cubique et monoclinique, d' $\text{YFeO}_3$  et de l'oxyde magnétique  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ .

Phases	Structure	Angles $\alpha, \beta, \gamma$ (°)	Paramètre de maille (Å)			$N_{\text{at}}$	V (Å <sup>3</sup> )
			a	b	c		
Fe- $\alpha$	Cubique centré	90, 90, 90	2.866	2.866	2.866	2	11.77
$\text{Fe}_2\text{Ti}$ [165]	Hexagonal	90, 90, 120	4.787	4.787	7.815	12	12.92
$\text{YFe}_3$ [165]	Hexagonal	90, 90, 120	5.133	5.133	5.133	36	15.59
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ [165]	Rhombhoédrique	90, 90, 120	5.034	5.034	13.747	10	30.17
$\text{Y}_2\text{O}_3$ -c [136, 165]	Cubique (bixbyite)	90, 90, 90	10.60	10.60	10.60	80	14.90
$\text{Y}_2\text{O}_3$ -m [161]	Monoclinique	90, 100.09, 90	13.88	3.51	8.63	30	13.81
$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [166]	Cubique	90, 90, 90	10.604	10.604	10.604	88	11.69
$\text{Y}_2\text{TiO}_5$ [167]	Orthorhombique	90, 90, 90	10.35	3.7	11.25	32	13.46
$\text{YFeO}_3$ [165, 168]	Orthorhombique	90, 90, 90	5.282	5.596	7.605	5	44.95
$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [169]	Cubique centré	90, 90, 90	12.36	12.36	12.36	160	11.80

Tableau 6.13 : Données cristallographiques des réactifs de broyage des aciers ODS-1Ti et ODS- $\text{Fe}_2\text{Ti}$  et de différents oxydes d'yttrium.  $N_{\text{at}}$  est le nombre d'atomes par maille et V est le volume atomique moyen.

Phases	Longueur de diffusion moyenne ( $10^{-12}$ cm)	Contraste nucléaire (( $10^{-12}$ cm.Å <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> )	Moment magnétique moyen par atome (μB)	Contraste magnétique (( $10^{-12}$ cm.Å <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> )	Rapport A
Fe <sub>2</sub> Ti	0.518	$1.062 \times 10^{-3}$	0	$1.777 \times 10^{-3}$	2.67
YFe <sub>3</sub>	0.902	$2.176 \times 10^{-4}$	1.225 [170]	$4.401 \times 10^{-4}$	3.02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.726	$2.359 \times 10^{-3}$	0.01 [146]	$1.769 \times 10^{-3}$	1.75
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -c	0.658	$8.113 \times 10^{-4}$	0	$1.777 \times 10^{-3}$	3.19
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -m	0.658	$6.238 \times 10^{-4}$	0	$1.777 \times 10^{-3}$	3.85
Y <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.449	$1.172 \times 10^{-3}$	0	$1.777 \times 10^{-3}$	2.52
Y <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	0.514	$1.186 \times 10^{-3}$	0	$1.777 \times 10^{-3}$	2.50
YFeO <sub>3</sub>	0.692	$3.277 \times 10^{-3}$	0.006 [147]	$1.774 \times 10^{-3}$	1.54
Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	0.701	$1.759 \times 10^{-4}$	0.2 [149]	$1.413 \times 10^{-3}$	9.03

**Tableau 6.14 : Longueur de diffusion, contraste nucléaire, moment magnétique par atome, contraste magnétique et rapport A des réactifs de broyage et de différents oxydes d'yttrium. Les calculs ont été effectués à partir des longueurs de diffusion atomique du Tableau 6.11 et des volumes atomiques moyens du Tableau 6.13.**

Pour conclure, l'étude du rapport A est en accord avec l'hypothèse d'absence d'ordre magnétique dans les amas de l'acier ODS-1Ti. Le rapport A mesuré est compatible avec le volume atomique moyen et la composition chimique déterminés à partir des calculs de fraction volumique. Enfin, pour des systèmes complexes comme ici, où ni la composition chimique ni la structure cristallographique ne sont connues *a priori*, l'étude du rapport A seule ne permet pas de caractériser la nature des amas. Alinger *et al.* ont caractérisés l'ODS 14YWT par DNPA et sont arrivés à cette même conclusion sur la difficulté d'exploitation du rapport A [102].

### 2.3. Références bibliographiques de l'annexe 2

- [163] V.F. Sears, *Thermal-neutron scattering lengths and cross sections for condensed-matter research*. . Atomic Energy of Canada: Limited report AECL-8490, **1984**.
- [164] A.T. Aldred, B.D. Rainford, J.S. Kouvel and T.J. Hicks, *Physical Review B*, 14: 228, **1976**.
- [165] P. Villars and L.D. Calvert, *Pearson's Handbook of crystallographic data for intermetallic phases*. Vol. 2 & 3. American Society for Metals, **1985**.
- [166] Y. Jiang, J.R. Smith and G. Robert Odette, *Acta Materialia*, 58: 1536, **2010**.

- [167] W.G. Mumme and A.D. Wadsley, *Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography And Crystal Chemistry*, B 24: 1327, **1968**.
- [168] P. Coppens and Eibschut.M, *Acta Crystallographica*, 19: 524, **1965**.
- [169] F. Bertaut and F. Forrat, *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences*, 242: 382, **1956**.
- [170] C.A. Bechman, K.S.V.L. Narasimhan, W.E. Wallace, R.S. Craig and R.A. Butera, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 37: 245, **1976**.

## **Annexe 3. Détection et analyse des amas par sonde atomique tomographique**

Les amas présents dans les aciers ODS sont nanométriques (1 à quelques nanomètres de rayon) et enrichis en solutés par rapport à la matrice (15% at. ou plus de Ti, Y et O). Ils peuvent donc passer inaperçus dans les reconstructions 3D obtenus par sonde atomique tomographique. L'objectif de cette annexe est de décrire les méthodes qui ont été utilisées pour détecter et analyser les amas lors des caractérisations par sonde atomique tomographique. Elles ont été appliquées pour l'étude des échantillons ODS-1Ti-B, ODS-1Ti-R et ODS-B72h. Les résultats de ces caractérisations sont donnés dans les chapitres 4 et 6. Ces méthodes sont détaillées dans d'autres ouvrages [[113](#), [171](#), [172](#)].

\_Toc282978515

<b>3.1. Détection des amas .....</b>	<b>232</b>
3.1.1. <i>Distribution de fréquence.....</i>	232
3.1.2. <i>Détection des amas.....</i>	233
<b>3.2. Analyse des amas.....</b>	<b>235</b>
<b>3.3. Conclusion.....</b>	<b>235</b>
<b>3.4. Références bibliographiques de l'annexe 3.....</b>	<b>235</b>

### **3.1. Détection des amas**

Dans un premier temps, on détermine si les solutés sont répartis de manière hétérogène dans la matrice. Le cas échéant, un algorithme est alors utilisé pour détecter les amas.

#### ***3.1.1. Distribution de fréquence***

Pour déterminer si des atomes de soluté dans un volume sont distribués de manière homogène ou hétérogène, leur distribution est comparée à celle d'une distribution théorique purement aléatoire. Pour cela, on utilise un algorithme qui calcule la fréquence de distribution d'un soluté dans un volume choisi. Plus précisément, l'algorithme partage le volume à analyser en blocs contenant un nombre fixé d'atomes et compte dans chaque bloc le nombre d'atomes du soluté étudié. Enfin, l'algorithme classe les blocs en fonction du nombre de solutés qu'ils contiennent et compte combien chaque classe comporte de blocs. On compare ensuite la

distribution ainsi obtenue avec une distribution aléatoire en utilisant le test statistique du  $\chi^2$ . Le test du  $\chi^2$  mesure l'écart entre le nombre expérimental de blocs dans une classe donnée et le nombre aléatoire prévu par la statistique de Bernouilli puis teste si cet écart peut être imputable à des erreurs d'échantillonnage. Généralement, on considère que l'hypothèse d'une distribution homogène de solutés dans un volume ne peut pas être rejetée si le résultat du test du  $\chi^2$  est inférieur à 0.05. Dans le cas contraire, la distribution est considérée hétérogène. Dans cette étude, on a choisi une taille de blocs de 200 atomes et on a toujours analysé des volumes de 340 000 atomes, afin d'avoir des résultats comparables.

### 3.1.2. Détection des amas

Un algorithme de détection d'amas, développé au sein du Groupe de Physique des Matériaux, a été utilisé pour traiter les données. Cet algorithme permet d'identifier les atomes appartenant à un amas de solutés. Ainsi la détection des amas s'effectue de manière systématique d'une analyse à l'autre.

La méthode de détection d'amas est schématisée sur la Fig 3. 1. En voici le principe. Considérons un alliage binaire constitué d'un soluté, B, dans un solvant, A. Afin de déterminer si un atome (A ou B) appartient à un amas riche en B, un petit volume sonde (une sphère de rayon  $R_0$ ) est placé sur chacun des atomes A et B du volume reconstruit. La composition chimique est mesurée dans cette petite sphère. Si la teneur en B, notée  $C_B$ , est supérieure ou égale à un seuil fixé ( $C_B^0$ ), on considère alors que l'atome sur lequel est centré le volume sonde appartient à un amas. Dans le cas contraire, l'atome sur lequel est centré le volume sonde appartient à la matrice. L'ensemble des atomes du volume est ainsi réparti en deux catégories: atomes de la matrice ou atomes situés dans un amas. Il convient alors de déterminer si deux atomes situés dans un amas appartiennent au même amas ou bien à deux amas différents. Pour cela, lorsqu'un atome est étiqueté comme appartenant à un amas, on considère que, s'il se situe à l'intérieur de la sphère centrée sur un second atome appartenant lui aussi à un amas, alors ils font tout deux partie du même amas. Dans le cas contraire, ils appartiennent à deux amas différents.

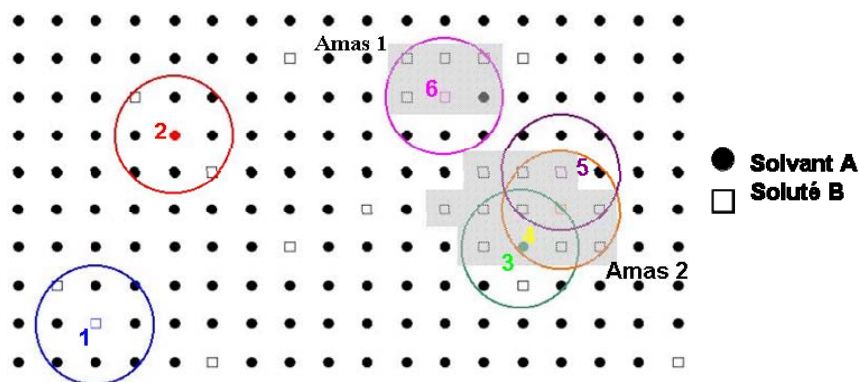


Fig 3. 1 : Schéma de principe de la détection d'amas de solutés. Le "volume" sonde est ici un cercle contenant neuf atomes. On suppose que la concentration seuil est atteinte lorsque quatre atomes de solutés (carrés) sont présents dans le cercle. Plusieurs cas de figures sont représentés afin d'expliquer le principe.

Dans les cas (1) et (2), le volume sonde est centré sur atome de soluté et de solvant respectivement. La concentration à l'intérieur de chacun de ces volumes est inférieure au seuil. Ces deux atomes appartiennent donc à la matrice. Dans les cas (3), (4) et (5), le volume sonde est centré sur atome de solvant (3) ou de soluté (4 et 5). Dans les trois cas la concentration en B à l'intérieur des cercles est supérieure au seuil. Ces atomes appartiennent donc à un amas de soluté. De plus, l'atome 3 se situe à l'intérieur du cercle centré sur l'atome 4, et réciproquement. Ces deux atomes appartiennent donc au même amas. De même, les atomes 4 et 5 appartiennent également au même amas. Par conséquent, les atomes 3 et 5 se situent tout deux dans le même amas (amas 2). Ce n'est pas le cas de l'atome 6 qui appartient à un autre amas (amas 1). En effet, dans le cas (6), la concentration en soluté dans le volume sonde est égale au seuil fixé (4 atomes de solutés), mais aucun atome de l'amas dans lequel se situent les atomes 3, 4 et 5 n'est inclus dans le cercle 6.

Cette méthode permet de détecter de très petits amas de solutés présents au sein d'un échantillon. Mais, l'algorithme peut également détecter des fluctuations statistiques de composition. Pour chaque amas, un profil de concentration a donc été tracé dans un cylindre traversant l'amas. Dans le cas où l'augmentation de la concentration correspondant à l'amas détecté est équivalente aux fluctuations de composition dans le reste du cylindre, l'amas est rejeté. Les amas comportant moins de 10 atomes de solutés ont également été rejetés.

De plus, afin de ne pas « manquer » d'amas, les seuils de concentration utilisés sont inférieurs à la concentration de l'amas. De ce fait des atomes de la matrice situés à proximité d'un amas sont identifiés comme appartenant à l'amas. Par conséquent, la taille des amas est surestimée et la composition chimique mesurée ne correspond pas à leur composition réelle. C'est pourquoi des algorithmes d'érosion, permettant d'enlever les couches atomiques en périphérie de l'amas détecté et correspondant à la matrice, sont habituellement utilisés. Cependant, pour les amas étudiés, probablement à cause de leur forme diffuse et irrégulière, les algorithmes d'érosion se sont révélés inadaptés. Ils n'ont donc pas été utilisés et on a mis en place des méthodes particulières d'analyse des amas.

Dans cette étude, la détection d'amas a été réalisée sur les ions Y, O, Ti, YO, TiO. Une sphère de 8 Å de rayon et un seuil de concentration de 4 % at. ont été utilisés pour l'échantillon ODS-1Ti-B et une sphère de 6 Å de rayon et un seuil de concentration de 3 % at. ont été

utilisés pour l'échantillon ODS-1Ti-R. De plus, les profils de concentration ont été effectués dans des cylindres de 20 Å de rayon et les concentrations ont été mesurées dans des blocs cylindriques de 10 Å de côté et de 20 Å de rayon.

### **3.2. Analyse des amas**

Pour pallier l'absence d'érosion, les amas ont été analysés de la manière suivante :

- le rayon est mesuré en considérant uniquement les solutés de l'amas,
- la composition de chaque amas est mesurée dans un petit volume placé au coeur de l'amas et n'incluant pas les interfaces puis l'ensemble de ces mesures est moyenné,
- la composition de la matrice est mesurée puis moyennée dans plusieurs volumes ne contenant pas d'amas.

### **3.3. Conclusion**

Les tests de distribution de fréquence et l'algorithme de détection des amas ont permis d'analyser précisément des amas de très petites dimensions (1 à 2 nm de rayon), diffus et de forme irrégulière. Cependant, étant donné les spécificités des amas, certains traitements, comme le profil de concentration pour vérifier que l'amas détecté n'est pas une fluctuation de composition ou la mesure de la composition au coeur de l'amas, ont dû être effectués sur les amas un par un. Le traitement d'un volume caractérisé par SAT est donc très important. Pour ce type d'amas, il serait donc d'un grand intérêt de développer de nouveaux algorithmes afin de pouvoir analyser des volumes plus importants, comme ceux obtenus par sonde atomique tomographique à grand angle.

### **3.4. Références bibliographiques de l'annexe 3**

- [171] B. Radiguet, Etude de la formation d'amas diffus de solutés sous irradiation dans des alliages modèles ferritiques, Thèse de doctorat, Université de Rouen, Rouen, 2004.
- [172] E. Meslin-Chiffon, Mécanismes de fragilisation sous irradiation aux neutrons d'alliages modèles ferritiques et d'un acier de cuve, Thèse de doctorat, Université de Rouen, Rouen/Paris, 2007.



## **Annexe 4. Liste des échantillons**

L'objectif de cette annexe est de lister l'ensemble des échantillons étudiés et de donner leur nom, leur composition, leurs conditions de synthèse (broyage et recuit), les techniques utilisées pour les caractériser et les chapitres dans lesquels ils sont mentionnés.

Les abréviations suivantes sont utilisées :

- WC : carbure de tungstène,
- $\mu$ sonde : microsonde électronique,
- DRX : diffraction des rayons X,
- MEB : microscopie électronique à balayage,
- Mössbauer : spectroscopie Mössbauer,
- DC : dissolution chimique couplée à des caractérisations par DRX et microsonde électronique,
- SAT : sonde atomique tomographique,
- DNPA : diffusion des neutrons aux petits angles,
- Nm-dureté : nano-indentation.

Par ailleurs, lorsque des caractérisations ont été effectuées mais ne sont pas présentées dans ce manuscrit, les techniques concernées sont mises entre parenthèses.

Nom	Composition (% mass.)	Broyage						Recuit		Caractérisations	Chapitres
		Réactifs	Durée (h)	Outils de broyage	Intensité (m. s <sup>-2</sup> )	Température (°C)	Atmosphère	Température (°C)	Durée (minutes)		
<b>NC-B</b>	Fe-26.4Y-7.10	YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	288	WC	2000	30	Vide	-	-	μsonde, DRX, Mössbauer, SAT	3
<b>NC-R</b>	Fe-26.4Y-7.10	YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	288	WC	2000	30	Vide	800	1	μsonde, DRX, Mössbauer, SAT	3
<b>p-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YFe<sub>3</sub>-1h</b>	Fe-26.4Y-7.10	YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	Acier	1000	30	Vide	-	-	μsonde, DRX, Mössbauer	Annexe 1
<b>p-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YFe<sub>3</sub>-5h</b>	Fe-26.4Y-7.10	YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	Acier	1000	30	Vide	-	-	μsonde, DRX, Mössbauer	Annexe 1
<b>p-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YFe<sub>3</sub>-15h</b>	Fe-26.4Y-7.10	YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	Acier	1000	30	Vide	-	-	μsonde, EDS, DRX, Mössbauer, ATD	Annexe 1
<b>p-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YFe<sub>3</sub>-24h</b>	Fe-26.4Y-7.10	YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	Acier	1000	30	Vide	-	-	EDS, DRX, Mössbauer, ATD	Annexe 1
<b>p-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YFe<sub>3</sub>-30h</b>	Fe-26.4Y-7.10	YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	Acier	1000	30	Vide	-	-	μsonde, EDS, DRX, ATD	Annexe 1
<b>p-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YFe<sub>3</sub>-40h</b>	Fe-26.4Y-7.10	YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40	Acier	1000	30	Vide	-	-	μsonde, DRX, Mössbauer, ATD	Annexe 1
<b>p-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YFe<sub>3</sub>-50h</b>	Fe-26.4Y-7.10	YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	Acier	1000	30	Vide	-	-	μsonde, EDS, DRX, Mössbauer, ATD	Annexe 1
<b>p-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YFe<sub>3</sub>-100h</b>	Fe-26.4Y-7.10	YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	Acier	1000	30	Vide	-	-	μsonde, EDS, DRX, Mössbauer, ATD	Annexe 1
<b>p-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YFe<sub>3</sub>-240h</b>	Fe-26.4Y-7.10	YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	240	Acier	1000	30	Vide	-	-	EDS, DRX, ATD	Annexe 1
<b>p-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YFe<sub>3</sub>-550h</b>	Fe-26.4Y-7.10	YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	Acier	1000	30	Vide	-	-	DRX	Annexe 1

Nom	Composition (% mass.)	Broyage						Recuit		Caractérisations	Chapitres
		Réactifs	Durée (h)	Outils de broyage	Intensité (m.s <sup>-2</sup> )	Température (°C)	Atmosphère	Température (°C)	Durée (minutes)		
<b>M-B5h</b>	Fe-14Cr-2W	FeCrW	5	WC	2000	30	Vide	-	-	DRX	6
<b>M-B24h</b>	Fe-14Cr-2W	FeCrW	24	WC	2000	30	Vide	-	-	DRX, μsonde, DNPA	2, 6
<b>M-B72h</b>	Fe-14Cr-2W	FeCrW	72	WC	2000	30	Vide	-	-	DRX, μsonde, DNPA	2, 6
<b>M-B288h</b>	Fe-14Cr-2W	FeCrW	288	WC	2000	30	Vide	-	-	DRX	6
<b>M-B</b>	Fe-14Cr-2W	FeCrW	144	WC	2000	30	Vide	-	-	DRX, μsonde, DNPA, nm-dureté	2, 4, 5, 6
<b>M-R</b>	Fe-14Cr-2W	FeCrW	144	WC	2000	30	Vide	800	5	DRX, μsonde, DNPA, nm-dureté	2, 4
<b>M-R5</b>	Fe-14Cr-2W	FeCrW	144	WC	2000	30	Vide	800	60	DNPA	2, 6
<b>ODS-1Ti-B</b>	Fe-14Cr-2W-1Ti-0.8Y-0.2O	FeCrWTi + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	144	WC	2000	30	Vide	-	-	μsonde, DC, DRX, SAT, DNPA, nm-dureté	4
<b>ODS-1Ti-R1</b>	Fe-14Cr-2W-1Ti-0.8Y-0.2O	FeCrWTi + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	144	WC	2000	30	Vide	400	1	μsonde, DNPA	4
<b>ODS-1Ti-R2</b>	Fe-14Cr-2W-1Ti-0.8Y-0.2O	FeCrWTi + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	144	WC	2000	30	Vide	400	5	μsonde, DNPA	4
<b>ODS-1Ti-R3</b>	Fe-14Cr-2W-1Ti-0.8Y-0.2O	FeCrWTi + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	144	WC	2000	30	Vide	800	1	μsonde, DNPA	4
<b>ODS-1Ti-R</b>	Fe-14Cr-2W-1Ti-0.8Y-0.2O	FeCrWTi + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	144	WC	2000	30	Vide	800	5	μsonde, DC, DRX, SAT, DNPA, nm-dureté	4

Nom	Composition (% mass.)	Broyage						Recuit		Caractérisations	Chapitres
		Réactifs	Durée (h)	Outils de broyage	Intensité (m.s <sup>-2</sup> )	Température (°C)	Atmosphère	Température (°C)	Durée (minutes)		
<b>ODS-0.25Ti-B</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti-0.2Y-0.05O	FeCrWTi + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	144	WC	2000	30	Vide	-	-	µsonde, DRX, DNPA	4, 5
<b>ODS-0.25Ti-R1</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti-0.2Y-0.05O	FeCrWTi + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	144	WC	2000	30	Vide	400	1	µsonde, DNPA	4
<b>ODS-0.25Ti-R2</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti-0.2Y-0.05O	FeCrWTi + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	144	WC	2000	30	Vide	400	5	µsonde, DNPA	4
<b>ODS-0.25Ti-R3</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti-0.2Y-0.05O	FeCrWTi + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	144	WC	2000	30	Vide	800	1	µsonde, DNPA	4
<b>ODS-0.25Ti-R</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti-0.2Y-0.05O	FeCrWTi + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	144	WC	2000	30	Vide	800	5	µsonde, DRX, DNPA	4, 5
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti-0.2Y-0.05O	FeCrWTi + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	144	WC	2000	30	Vide	-	-	µsonde, DNPA	5
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti-0.2Y-0.05O	FeCrWTi + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	144	WC	2000	30	Vide	800	5	DNPA	5
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R5</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti-0.2Y-0.05O	FeCrWTi + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	144	WC	2000	30	Vide	800	60	DNPA	6
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>nm-B</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti-0.2Y-0.05O	FeCrWTi + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nm	144	WC	2000	30	Vide	-	-	µsonde, DNPA	5
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>nm-R</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti-0.2Y-0.05O	FeCrWTi + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nm	144	WC	2000	30	Vide	800	5	DNPA	5
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>nm-R5</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti-0.2Y-0.05O	FeCrWTi + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nm	144	WC	2000	30	Vide	800	60	DNPA	6
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>Ti-B</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti-0.2Y-0.05O	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	144	WC	2000	30	Vide	-	-	µsonde, DNPA	5

Nom	Composition (% mass.)	Broyage						Recuit		Caractérisations	Chapitres
		Réactifs	Durée (h)	Outils de broyage	Intensité (m.s <sup>-2</sup> )	Température (°C)	Atmosphère	Température (°C)	Durée (minutes)		
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>Ti-R</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti- 0.2Y-0.05O	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	144	WC	2000	30	Vide	800	5	DNPA	5
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>Ti-R5</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti- 0.2Y-0.05O	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	144	WC	2000	30	Vide	800	60	DNPA	6
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>nm-Fe<sub>2</sub>Ti-B</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti- 0.2Y-0.05O	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nm	144	WC	2000	30	Vide	-	-	µsonde, DNPA	5
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>nm-Fe<sub>2</sub>Ti-R</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti- 0.2Y-0.05O	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nm	144	WC	2000	30	Vide	800	5	DNPA	5
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>nm-Fe<sub>2</sub>Ti- R5</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti- 0.2Y-0.05O	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nm	144	WC	2000	30	Vide	800	60	DNPA	6
<b>ODS-Fe<sub>2</sub>Ti-B</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti- 0.2Y-0.05O	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	144	WC	2000	30	Vide	-	-	µsonde, DC, DRX, MEB, DNPA	5, 6
<b>ODS-Fe<sub>2</sub>Ti-R</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti- 0.2Y-0.05O	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	144	WC	2000	30	Vide	800	5	µsonde, DC, DRX, DNPA	5, 6
<b>ODS-Fe<sub>2</sub>Ti-R5</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti- 0.2Y-0.05O	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	144	WC	2000	30	Vide	800	60	DNPA, (µsonde, DC)	6
<b>ODS-Fe<sub>2</sub>Ti-R6</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti- 0.2Y-0.05O	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	144	WC	2000	30	Vide	1100	5	DNPA, (µsonde, DC)	6
<b>ODS-Fe<sub>2</sub>Ti-R7</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti- 0.2Y-0.05O	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	144	WC	2000	30	Vide	1100	60	DNPA, (µsonde, DC)	6
<b>ODS-B4h</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti- 0.2Y-0.05O	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	WC	2000	30	Vide	-	-	MEB, µsonde, DRX	6
<b>ODS-B5h</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti- 0.2Y-0.05O	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	WC	2000	30	Vide	-	-	MEB, µsonde, DRX	6

Nom	Composition (% mass.)	Broyage						Recuit		Caractérisations	Chapitres
		Réactifs	Durée (h)	Outils de broyage	Intensité (m. s <sup>-2</sup> )	Température (°C)	Atmosphère	Température (°C)	Durée (minutes)		
<b>ODS-B10h</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti- 0.2Y-0.05O	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	WC	2000	30	Vide	-	-	MEB, μsonde, DRX	6
<b>ODS-B24h</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti- 0.2Y-0.05O	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	WC	2000	30	Vide	-	-	MEB, μsonde, DRX, DNPA	6
<b>ODS-B48h</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti- 0.2Y-0.05O	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48	WC	2000	30	Vide	-	-	MEB, μsonde, DRX, DNPA	6
<b>ODS-B48h-R</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti- 0.2Y-0.05O	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48	WC	2000	30	Vide	800	5	DNPA	6
<b>ODS-B72h</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti- 0.2Y-0.05O	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72	WC	2000	30	Vide	-	-	MEB, μsonde, DRX, DNPA, SAT	6
<b>ODS-B72h-R</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti- 0.2Y-0.05O	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72	WC	2000	30	Vide	800	5	DNPA	6
<b>ODS-B72h-R5</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti- 0.2Y-0.05O	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72	WC	2000	30	Vide	800	60	DNPA	6
<b>ODS-B100h</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti- 0.2Y-0.05O	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	WC	2000	30	Vide	-	-	MEB, μsonde, DRX, DNPA	6
<b>ODS-B100h-R</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti- 0.2Y-0.05O	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	WC	2000	30	Vide	800	5	DNPA	6
<b>ODS-B288h</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti- 0.2Y-0.05O	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	288	WC	2000	30	Vide	-	-	MEB, μsonde, DRX	6
<b>ODS-I1-B24h</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti- 0.2Y-0.05O	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	WC	1000	30	Vide	-	-	μsonde, (MEB, DRX), DNPA	6
<b>ODS-I1-B72h</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti- 0.2Y-0.05O	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72	WC	1000	30	Vide	-	-	μsonde, (MEB, DRX), DNPA	6

Nom	Composition (% mass.)	Broyage						Recuit		Caractérisations	Chapitres
		Réactifs	Durée (h)	Outils de broyage	Intensité (m. s <sup>-2</sup> )	Température (°C)	Atmosphère	Température (°C)	Durée (minutes)		
<b>ODS-I1-B72h-R</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti-0.2Y-0.05O	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72	WC	1000	30	Vide	800	5	(DNPA)	6
<b>ODS-I1-B72h-R5</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti-0.2Y-0.05O	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72	WC	1000	30	Vide	800	60	DNPA	6
<b>ODS-I1-B</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti-0.2Y-0.05O	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	144	WC	1000	30	Vide	-	-	sonde, (MEB, DRX), DNPA	6
<b>ODS-I1-B-R</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti-0.2Y-0.05O	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	144	WC	1000	30	Vide	800	5	DNPA	6
<b>ODS-I1-B-R5</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti-0.2Y-0.05O	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	144	WC	1000	30	Vide	800	60	DNPA	6
<b>ODS-I3-B24h</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti-0.2Y-0.05O	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	WC	4000	30	Vide	-	-	sonde, (MEB, DRX), DNPA	6
<b>ODS-I3-B24h-R</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti-0.2Y-0.05O	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	WC	4000	30	Vide	800	5	(DNPA)	6
<b>ODS-I3-B72h</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti-0.2Y-0.05O	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72	WC	4000	30	Vide	-	-	sonde, (MEB, DRX), DNPA	6
<b>ODS-I3-B72h-R</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti-0.2Y-0.05O	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72	WC	4000	30	Vide	800	5	(DNPA)	6
<b>ODS-I3-B</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti-0.2Y-0.05O	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	144	WC	4000	30	Vide	-	-	sonde, (MEB, DRX), DNPA	6
<b>ODS-I3-B-R</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti-0.2Y-0.05O	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	144	WC	4000	30	Vide	800	5	DNPA	6
<b>ODS-T-B24h</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti-0.2Y-0.05O	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	WC	2000	150	Vide	-	-	sonde, (MEB, DRX), DNPA	6

Nom	Composition (% mass.)	Broyage						Recuit		Caractérisations	Chapitres
		Réactifs	Durée (h)	Outils de broyage	Intensité (m.s <sup>-2</sup> )	Température (°C)	Atmosphère	Température (°C)	Durée (minutes)		
<b>ODS-T-B24h-R</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti-0.2Y-0.05O	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	WC	2000	150	Vide	800	5	(DNPA)	6
<b>ODS-T-B72h</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti-0.2Y-0.05O	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72	WC	2000	150	Vide	-	-	µsonde, (MEB, DRX), DNPA	6
<b>ODS-T-B72h-R</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti-0.2Y-0.05O	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72	WC	2000	150	Vide	800	5	(DNPA)	6
<b>ODS-T-B</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti-0.2Y-0.05O	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	144	WC	2000	150	Vide	-	-	µsonde, (MEB, DRX), DNPA	6
<b>ODS-T-B-R</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti-0.2Y-0.05O	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	144	WC	2000	150	Vide	800	5	DNPA	6
<b>ODS-A11-B72h</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti-0.2Y-0.05O	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72	WC	2000	0	Air	-	-	µsonde, MEB, DRX, DNPA	6
<b>ODS-A13-B72h</b>	Fe-14Cr-2W-0.25Ti-0.2Y-0.05O	FeCrW + Fe <sub>2</sub> Ti + YFe <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72	WC	2000	0	Argon	-	-	µsonde, MEB, DRX, DNPA	6



## Annexe 5. Publications et communications issues de ce travail

### 5.1. Publications

- M. Brocq, B. Radiguet, J.M. Le Breton, F. Cuvilly, P. Pareige and F. Legendre. *Nanoscale characterisation and clustering mechanism in an Fe-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> model ODS alloy processed by reactive ball milling and annealing*. Acta Mater., 58: 1806, **2010**.
- M. Brocq, B. Radiguet, S. Poissonnet, F. Cuvilly, P. Pareige and F. Legendre. *Nanoscale characterizations and formation mechanism of nanoclusters in an ODS steel elaborated by reactive-inspired ball-milling and annealing*. J. Nucl. Mater., In Press, Corrected Proof: doi:10.1016/j.jnucmat.2010.09.011..
- M. Brocq, M.H. Mathon, H. Sakasegawa, B. Radiguet, S. Poissonnet, F. Cuvilly, P. Pareige and F. Legendre. *Multi-sacle characterization of oxides in an ODS steel processed by reactive-inspired ball-milling*. **in preparation**.
- M. Brocq, A. Mascaro, M.H. Mathon, B. Radiguet, S. Poissonnet, P. Bonnaille and F. Legendre. *Influence of ball-milling and annealing conditions on nano-oxides formation in an ODS steel*. **in preparation**.
- H. Sakasegawa, L. Chaffron, F. Legendre, M. Brocq, L. Boulanger, S. Poissonnet, Y. de Carlan, J. Bechade, T. Cozzika and J. Malaplate. *Evaluation of threshold stress of the MA957 ODS ferritic alloy*. J. Nucl. Mater., 386-388: 511, **2009**.
- 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., 384: 115, **2009**.
- M. Couvrat, M. Brocq, F. Legendre, L. Chaffron, S. Poissonnet and O. Leseigneur. *Kinetics and formation mechanism of a Fe-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ODS model alloy processed by reactive ball-milling and annealing*. **in preparation**.

### 5.2. Présentations dans des conférences nationales et internationales

#### 5.2.1. Communications orales

- M. Brocq, F. Legendre, M.H. Mathon, B. Radiguet, F. Cuvilly and P. Pareige. *Nano-oxide nucleation in a 14Cr-ODS steel elaborated by reactive ball-milling: APT and SANS characterizations*, in EC-IAEA joint meeting, Barcelone, **2009**.
- M. Brocq, F. Legendre, B. Radiguet, M. Couvrat, F. Cuvilly, P. Pareige and J.-M. Lebreton. *Elaboration and nanoscale characterization of a Fe-38%atY<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite prepared by reactive ball-milling and annealing*, in E-MRS Fall meeting, Varsovie, **2009**.

- M. Brocq, F. Legendre, B. Radiguet, M. Couvrat, F. Cuvilly, P. Pareige and J.-M. Lebreton. *Deep nanoscale characterization of a nanostructured Fe-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite material*, in TMS, Seattle, **2010**.
- M. Brocq, F. Legendre, B. Radiguet, M. Couvrat, F. Cuvilly, P. Pareige and J.-M. Lebreton. *Elaboration and nanoscale characterization of a Fe-38%atY<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite prepared by reactive ball-milling and annealing*, in TMS, Seattle, **2010**.
- M. Brocq, F. Legendre, M.H. Mathon, B. Radiguet, F. Cuvilly and P. Pareige. *Multi-scale characterizations and formation mechanism in an ODS steel elaborated by reactive ball-milling and annealing*, in TMS, Seattle, **2010**.
- M. Brocq, F. Legendre, B. Radiguet, M. Couvrat, F. Cuvilly, P. Pareige and J.-M. Lebreton. *Fe-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite prepared by reactive ball-milling: competition between thermal and forced processes*, in PTM, Avignon, **2010**.

### 5.2.2. Posters

- M. Brocq, B. Radiguet and F. Legendre. *Caractérisation par sonde atomique tomographique d'une poudre nanostructurée Fe/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> préparée par broyage réactif*, in JMC, Strasbourg, **2008**.
- M. Brocq, F. Legendre, M.H. Mathon, B. Radiguet, F. Cuvilly and P. Pareige. *Mécanisme de formation de nano-oxydes dans un acier ODS 14Cr préparés par broyage et frittage réactifs*, in Congrès de la SFP, Palaiseau, **2009**.
- M. Brocq, F. Legendre, M.H. Mathon, B. Radiguet, F. Cuvilly and P. Pareige. *Multi-scale characterization and formation mechanism of nano-oxides in an ODS steel*, in PTM, Avignon, **2010**.

# Références bibliographiques

- [1] US DOE and GIF, <http://www.gen-4.org/Technology/roadmap.htm>, 2002.
- [2] S.J. Zinkle and J.T. Busby, *Materials Today*, 12: 12, 2009.
- [3] R.L. Klueh, J.P. Shingledecker, R.W. Swindeman and D.T. Hoelzer, *Journal Of Nuclear Materials*, 341: 103, 2005.
- [4] S. Ukai, S. Mizuta, M. Fujiwara, T. Okuda and T. Kobayashi, *Journal Of Nuclear Science And Technology*, 39: 778, 2002.
- [5] D.J. Larson, P.J. Maziasz, I.-S. Kim and K. Miyahara, *Scripta Materialia*, 44: 359, 2001.
- [6] M.K. Miller, E.A. Kenik, K.F. Russell, L. Heatherly, D.T. Hoelzer and P.J. Maziasz, *Materials Science And Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure And Processing*, 353: 140, 2003.
- [7] D.T. Hoelzer, J. Bentley, M.A. Sokolov, M.K. Miller, G.R. Odette and M.J. Alinger, *Journal Of Nuclear Materials*, 367: 166, 2007.
- [8] H. Sakasegawa, L. Chaffron, F. Legendre, M. Brocq, L. Boulanger, S. Poissonnet, Y. de Carlan, J. Bechade, T. Cozzika and J. Malaplate, *Journal of Nuclear Materials*, 386-388: 511, 2009.
- [9] C. Suryanarayana, *Progress In Materials Science*, 46: 1, 2001.
- [10] P. Matteazzi and G. Le Caër, *Materials Science And Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure And Processing*, 156: 229, 1992.
- [11] L. Chaffron, Y. Chen and G. Martin, *Annales De Chimie-Science Des Materiaux*, 18: 395, 1993.
- [12] M. Brocq, B. Radiguet, J.M. Le Breton, F. Cuvilly, P. Pareige and F. Legendre, *Acta Materialia*, 58: 1806, 2010.
- [13] M. Brocq, B. Radiguet, S. Poissonnet, F. Cuvilly, P. Pareige and F. Legendre, *Journal of Nuclear Materials*, In Press, Corrected Proof: doi:10.1016/j.jnucmat.2010.09.011
- [14] M. Brocq, M.H. Mathon, H. Sakasegawa, B. Radiguet, S. Poissonnet, F. Cuvilly, P. Pareige and F. Legendre, **in preparation**.
- [15] M. Brocq, A. Mascaró, M.H. Mathon, B. Radiguet, S. Poissonnet, P. Bonnaille and F. Legendre, **in preparation**.
- [16] G. Capus, *Clefs CEA*, 55: 17, 2007.
- [17] IAEA, TECDOC-1639, 2010.
- [18] CEA, *Quatrième génération : vers un nucléaire durable*, D. d. presse, 2010.
- [19] CEA, <http://www-fusion-magnetique.cea.fr/>, 2010 (dernière consultation).
- [20] <http://www.iter.org/proj/iterhistory>, 2010 (dernière consultation).
- [21] J.L. Seran, *Document technique DMN*, DMN/DIR/NT/2006-004/A, 2006.
- [22] F. Tavassoli, *Document technique DMN*, DMN/DIR/NT/2008, 2008.
- [23] C. Lemaignan, *Science des matériaux pour le nucléaire*, ed. C.G. atomique. EDP Sciences, 2004.

- [24] G.R. Odette, M.J. Alinger and B.D. Wirth, *Annual Review Of Materials Research*, 38: 471, **2008**.
- [25] D. François, A. Pineau and A. Zaoui, *Comportement mécanique des matériaux*. Paris: Hermès, **1995**.
- [26] P. Yvon and F. Carré, *Journal of Nuclear Materials*, 385: 217, **2009**.
- [27] K.L. Murty and I. Charit, *Journal Of Nuclear Materials*, 383: 189, **2008**.
- [28] L.R. Scharfstein, *Effects of composition, structure, and heat treatment on the corrosion resistance of stainless steels*, in *Handbook of stainless steels*. M.-H.B. Company editor, p. 15, **1977**.
- [29] D. Peckner and I.M. Bernstein, *Mechanical properties of stainless steels at elevated temperatures*, in *Handbook of stainless steels*. M.-H.B. Company editor, p. 6, **1977**.
- [30] E.A. Little, *Journal of Nuclear Materials*, 87: 25, **1979**.
- [31] D. Nguyen-Manh, A.P. Horsfield and S.L. Dudarev, *Physical Review B*, 73: 020101, **2006**.
- [32] C.-C. Fu, J.D. Torre, F. Willaime, J.-L. Bocquet and A. Barbu, *Nature Materials*, 4: 68, **2005**.
- [33] E.A. Little, *Journal of Nuclear Materials*, 87: 11, **1979**.
- [34] M.J. Alinger, *On the formation and stability of nanometer scale precipitates in ferritic alloys during processing and high temperature service*, PhD thesis, University of California, Santa Barbara, **2004**.
- [35] J.S. Benjamin, *Metallurgical Transactions*, 1: 2943, **1970**.
- [36] W.F. Gale and T.C. Totemeier, *Smithells metals reference book (8th Edition)*. Vol. 8-24. Oxford: Elsevier, **2004**.
- [37] M.K. Miller, D.T. Hoelzer, E.A. Kenik and K.F. Russell, *Journal of Nuclear Materials*, 329-333: 338, **2004**.
- [38] S. Ukai, S. Mizuta, T. Yoshitake, T. Okuda, M. Fujiwara, S. Hagi and T. Kobayashi, *Journal of Nuclear Materials*, 283-287: 702, **2000**.
- [39] R. Kasada, N. Toda, K. Yutani, H.S. Cho, H. Kishimoto and A. Kimura, *Journal of Nuclear Materials*, 367-370: 222, **2007**.
- [40] K. Yutani, H. Kishimoto, R. Kasada and A. Kimura, *Journal of Nuclear Materials*, 367-370: 423, **2007**.
- [41] M.K. Miller, K.F. Russell and D.T. Hoelzer, *Journal Of Nuclear Materials*, 351: 261, **2006**.
- [42] R. Schaeublin, T. Leguey, P. Spatig, N. Baluc and M. Victoria, *Journal of Nuclear Materials*, 307-311: 778, **2002**.
- [43] R. Lindau, A. Moslang, M. Schirra, P. Schlossmacher and M. Klimenkov, *Journal of Nuclear Materials*, 307-311: 769, **2002**.
- [44] P. Hosemann, H.T. Thau, A.L. Johnson, S.A. Maloy and N. Li, *Journal Of Nuclear Materials*, 373: 246, **2008**.
- [45] B.A. Pint and I.G. Wright, *Journal of Nuclear Materials*, 307-311: 763, **2002**.
- [46] J.S. Lee, C.H. Jang, I.S. Kim and A. Kimura, *Journal of Nuclear Materials*, 367-370: 229, **2007**.
- [47] S. Ukai, M. Harada, H. Okada, M. Inoue, S. Nomura, S. Shikakura, K. Asabe, T. Nishida and M. Fujiwara, *Journal Of Nuclear Materials*, 204: 65, **1993**.
- [48] Y. de Carlan, J.L. Bechade, P. Dubuisson, J.L. Seran, P. Billot, A. Bougault, T. Cozzika, S. Doriot, D. Hamon, J. Henry, M. Ratti, N. Lochet, D. Nunes, P. Olier, T. Leblond and M.H. Mathon, *Journal of Nuclear Materials*, 386-388: 430, **2009**.

- [49] M. Ratti, D. Leuvrey, M.H. Mathon and Y. de Carlan, *Journal of Nuclear Materials*, 386-388: 540, **2009**.
- [50] A. Ramar, N. Baluc and R. Schäublin, *Journal of Nuclear Materials*, 386-388: 515, **2009**.
- [51] M. Klimiankou, R. Lindau and A. Moslang, *Journal Of Nuclear Materials*, 329: 347, **2004**.
- [52] S. Ohtsuka, S. Ukai, M. Fujiwara, T. Kaito and T. Narita, *Journal of Nuclear Materials*, 329-333: 372, **2004**.
- [53] M. Ohnuma, J. Suzuki, S. Ohtsuka, S.W. Kim, T. Kaito, M. Inoue and H. Kitazawa, *Acta Materialia*, 57: 5571, **2009**.
- [54] P. Miao, G.R. Odette, J. Gould, J. Bernath, R. Miller, M. Alinger and C. Zanis, *Journal of Nuclear Materials*, 367-370: 1197, **2007**.
- [55] F. Legendre, S. Poissonnet, P. Bonnaille, L. Boulanger and L. Forest, *Journal of Nuclear Materials*, 386-388: 537, **2009**.
- [56] M.H. Mathon, V. Klosek, Y. de Carlan and L. Forest, *Journal of Nuclear Materials*, 386-388: 475, **2009**.
- [57] S. Yamashita, S. Ohtsuka, N. Akasaka, S. Ukai and S. Ohnuki, *Philosophical Magazine Letters*, 84: 525, **2004**.
- [58] T. Okuda and M. Fujiwara, *Journal Of Materials Science Letters*, 14: 1600, **1995**.
- [59] M. Klimenkov, R. Lindau and A. Möslang, *Journal of Nuclear Materials*, 386-388: 557, **2009**.
- [60] M. Klimiankou, R. Lindau and A. Möslang, *Journal of Nuclear Materials*, 367-370: 173, **2007**.
- [61] N. Baluc and P. Unifantowicz. *Optimising the manufacturing route and conditions, production of 1kg batches*, in *EFDA meeting*, San Sebastian, **2010**.
- [62] D.A. McClintock, M.A. Sokolov, D.T. Hoelzer and R.K. Nanstad, *Journal of Nuclear Materials*, 392: 353, **2009**.
- [63] S. Feng, W. Han, H.-l. Luo, G. Karin and C.-h. Li, *Journal of Iron and Steel Research, International*, 17: 74, **2010**.
- [64] Y. Liu, J. Fang, D. Liu, Z. Lu, F. Liu, S. Chen and C.T. Liu, *Journal of Nuclear Materials*, 396: 86, **2010**.
- [65] J.H. Schneibel and S. Shim, *Materials Science and Engineering: A*, 488: 134, **2008**.
- [66] V.V. Sagaradze, A.V. Litvinov, V.A. Shabashov, N.F. Vil'danova, A.G. Mukoseev and K.A. Kozlov, *The Physics of Metals and Metallography*, 101: 566, **2006**.
- [67] D. Sakuma, S. Yamashita, K. Oka, S. Ohnuki, L.E. Rehn and E. Wakai, *Journal of Nuclear Materials*, 329-333: 392, **2004**.
- [68] C.C. Eiselt, M. Klimenkov, R. Lindau, A. Möslang, H.R.Z. Sandim, A.F. Padilha and D. Raabe, *Journal of Nuclear Materials*, 385: 231, **2009**.
- [69] M. Klimiankou, R. Lindau and A. Möslang, *Micron*, 36: 1, **2005**.
- [70] H. Sakasegawa, L. Chaffron, F. Legendre, L. Boulanger, T. Cozzika, M. Brocq and Y. de Carlan, *Journal Of Nuclear Materials*, 384: 115, **2009**.
- [71] M.K. Miller, D.T. Hoelzer, E.A. Kenik and K.F. Russell, *Intermetallics*, 13: 387, **2005**.
- [72] C.A. Williams, E.A. Marquis, A. Cerezo and G.D.W. Smith, *Journal of Nuclear Materials*, 400: 37, **2010**.
- [73] M. Klimenkov, R. Lindau and A. Möslang, *Journal of Nuclear Materials*, 386-388: 553, **2009**.
- [74] E.A. Marquis, *Applied Physics Letters*, 93, **2008**.

- [75] C.L. Fu, M. Krcmar, G.S. Painter and X.-Q. Chen, *Physical Review Letters*, 99: 225502, **2007**.
- [76] J. Xu, C.T. C. T. Liu, M.K. M. K. Miller and H. Chen, *Physical Review B* 79: 020204, **2009**.
- [77] S. Lozano-Perez, V. de Castro Bernal and R.J. Nicholls, *Ultramicroscopy*, 109: 1217, **2009**.
- [78] M.J. Alinger, S.C. Glade, B.D. Wirth, G.R. Odette, T. Toyama, Y. Nagai and M. Hasegawa, *Materials Science and Engineering: A*, 518: 150, **2009**.
- [79] S. Yamashita, N. Akasaka, S. Ukai and S. Ohnuki, *Journal of Nuclear Materials*, 367-370: 202, **2007**.
- [80] S. Yamashita, N. Akasaka and S. Ohnuki, *Journal of Nuclear Materials*, 329-333: 377, **2004**.
- [81] H. Kishimoto, K. Yutani, R. Kasada, O. Hashitomi and A. Kimura, *Journal of Nuclear Materials*, 367-370: 179, **2007**.
- [82] P. Pareige, M.K. Miller, R.E. Stoller, D.T. Hoelzer, E. Cadel and B. Radiguet, *Journal of Nuclear Materials*, 360: 136, **2007**.
- [83] T.R. Allen, J. Gan, J.I. Cole, M.K. Miller, J.T. Busby, S. Shutthanandan and S. Thevuthasan, *Journal of Nuclear Materials*, 375: 26, **2008**.
- [84] T.R. Allen, J. Gan, J.I. Cole, S. Ukai, S. Shutthanandan and S. Thevuthasan, *Nuclear Science and Engineering*, 151: 305, **2005**.
- [85] I. Monnet, P. Dubuisson, Y. Serruys, M.O. Ruault, O. Kaitasov and B. Jouffrey, *Journal of Nuclear Materials*, 335: 311, **2004**.
- [86] A. Alamo, J.L. Bertin, V.K. Shamardin and P. Wident, *Journal of Nuclear Materials*, 367-370: 54, **2007**.
- [87] T. Kaito, S. Ohtsuka, M. Inoue, T. Asayama, T. Uwaba, S. Mizuta, S. Ukai, T. Furukawa, C. Ito, E. Kagota, R. Kitamura, T. Aoyama and T. Inoue, *Journal of Nuclear Materials*, 386-388: 294, **2009**.
- [88] T. Yoshitake, Y. Abe, N. Akasaka, S. Ohtsuka, S. Ukai and A. Kimura, *Journal of Nuclear Materials*, 329-333: 342, **2004**.
- [89] D.A. McClintock, D.T. Hoelzer, M.A. Sokolov and R.K. Nanstad, *Journal of Nuclear Materials*, 386-388: 307, **2009**.
- [90] J. Henry, X. Averty, Y. Dai, J.P. Pizzanelli and J.J. Espinas, *Journal of Nuclear Materials*, 386-388: 345, **2009**.
- [91] I.S. Kim, J.D. Hunn, N. Hashimoto, D.L. Larson, P.J. Maziasz, K. Miyahara and E.H. Lee, *Journal of Nuclear Materials*, 280: 264, **2000**.
- [92] L.L. Hsiung, M.J. Fluss, S.J. Tumej, B.W. Choi, Y. Serruys, F. Willaime and A. Kimura, *Physical Review B*, 82: 184103, **2010**.
- [93] A. Ramar, P. Spätig and R. Schäublin, *Journal of Nuclear Materials*, 382: 210, **2008**.
- [94] M.A. Sokolov, H. Tanigawa, G.R. Odette, K. Shiba and R.L. Klueh, *Journal Of Nuclear Materials*, 367: 68, **2007**.
- [95] T. Hayashi, P.M. Sarosi, J.H. Schneibel and M.J. Mills, *Acta Materialia*, 56: 1407, **2008**.
- [96] P. Miao, G.R. Odette, T. Yamamoto, M. Alinger and D. Klingensmith, *Journal of Nuclear Materials*, 377: 59, **2008**.
- [97] B. Baudelet. *Initiation et propagation des fissures de clivage*, in *La rupture des métaux*, Colle sur Loup, **1970**.
- [98] N. Okuda, R. Kasada and A. Kimura, *Journal of Nuclear Materials*, 386-388: 974, **2009**.

- [99] M.J. Alinger, G.R. Odette and G.E. Lucas, *Journal of Nuclear Materials*, 307-311: 484, **2002**.
- [100] Z. Oksiuta and N. Baluc, *Journal of Nuclear Materials*, 386-388: 426, **2009**.
- [101] M.J. Alinger, G.R. Odette and D.T. Hoelzer, *Journal of Nuclear Materials*, 329-333: 383, **2004**.
- [102] M.J. Alinger, G.R. Odette and D.T. Hoelzer, *Acta Materialia*, 57: 392, **2009**.
- [103] C. Hin and B.D. Wirth, *Journal of Nuclear Materials*, In Press, Accepted Manuscript,
- [104] C.C. Eiselt, M. Klimenkov, R. Lindau and A. Möslang, *Journal of Nuclear Materials*, 386-388: 525, **2009**.
- [105] Y. Ortega, V. de Castro, M.A. Monge, A. Munoz, T. Leguey and R. Pareja, *Journal Of Nuclear Materials*, 376: 222, **2008**.
- [106] Y. Ortega, M.A. Monge, V. de Castro, A. Muñoz, T. Leguey and R. Pareja, *Journal of Nuclear Materials*, 386-388: 462, **2009**.
- [107] H. Sakasegawa, S. Ohtsuka, S. Ukai, H. Tanigawa, M. Fujiwara, H. Ogiwara and A. Kohyamada, *Fusion engineering and design*, 81: 1013, **2006**.
- [108] S. Ohtsuka, S. Ukai, A. Fujiwara, T. Kaito and T. Narita, *Journal Of Physics And Chemistry Of Solids*, 66: 571, **2005**.
- [109] S. Ukai, T. Kaito, S. Ohtsuka, T. Narita, M. Fujiwara and T. Kobayashi, *ISIJ International*, 43: 2038, **2003**.
- [110] G. Develey, *Techniques de l'ingénieur*, D 5937: 1, **2000**.
- [111] Y. Chen, M. Bibole, R. Lehazif and G. Martin, *Physical Review B*, 48: 14, **1993**.
- [112] A.G. Maddock, *Mössbauer Spectroscopy*, ed. H.C.S. Series. Horwood Publishing Limited, **1997**.
- [113] M.K. Miller *Atom probe tomography : analysis at the atomic level*. New York: Kluwer Academic / Plenum publishers, **2000**.
- [114] M.K. Miller and R.G. Forbes, *Materials Characterization*, 60: 461, **2009**.
- [115] F. Vurpillot, *Etude de la fonction de transfert pointe-image de la sonde atomique tomographique*, Thèse de doctorat, Université de Rouen, Rouen, **2001**.
- [116] G. Da Costa, F. Vurpillot, A. Bostel, M. Bouet and B. Deconihout, *Review Of Scientific Instruments*, 76, **2005**.
- [117] B. Gault, F. Vurpillot, A. Vella, M. Gilbert, A. Menand, D. Blavette and B. Deconihout, *Review Of Scientific Instruments*, 77, **2006**.
- [118] B. Gault, A. Menand, F. de Geuser, B. Deconihout and R. Danoix, *Applied Physics Letters*, 88: 114101, **2006**.
- [119] C. Oberdorfer, P. Stender, C. Reinke and G. Schmitz, *Microscopy and microanalysis*, 13: 342, **2007**.
- [120] A. Vella, F. Vurpillot, B. Gault, A. Menand and B. Deconihout, *Physical Review B*, 73: 165416, **2006**.
- [121] A. Vella, B. Deconihout, L. Marrucci and E. Santamato, *Physical Review Letters*, 99: 046103, **2007**.
- [122] B. Gault, A. Vella, F. Vurpillot, A. Menand, D. Blavette and B. Deconihout, *Ultramicroscopy*, 107: 713, **2007**.
- [123] P. Bas, A. Bostel, B. Deconihout and D. Blavette, *Applied Surface Science*, 87-88: 298, **1995**.
- [124] B. Gault, M.P. Moody, F. de Geuser, G. Tsafnat, A. La Fontaine, L.T. Stephenson, D. Haley and S.P. Ringer, *Journal Of Applied Physics*, 105, **2009**.
- [125] D. Blavette, E. Cadel, A. Fraczkiewicz and A. Menand, *Science*, 286: 2317, **1999**.
- [126] G. Sha and A. Cerezo, *Ultramicroscopy*, 102: 151, **2005**.

- [127] F. Vurpillot, A. Bostel and D. Blavette, *Applied Physics Letters*, 76: 3127, **2000**.
- [128] J.F. Ziegler, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 219-220: 1027, **2004**.
- [129] G.E. Bacon, *Neutron diffraction*. 3rd ed. Monographs on the physics and chemistry of materials. Oxford: Clarendon Press, **1975**.
- [130] G. Kostorz, *Small angle scattering and its application to materials science*, in *Neutron scattering*, p. 523, **1979**.
- [131] M.H. Mathon, *Etude de la précipitation et des mécanismes microscopiques de durcissement sous irradiation dans des alliages ferritiques dilués*, Thèse de doctorat, Centre d'études de Saclay, Paris, **1995**.
- [132] J.P. Cotton, *Journal de physique IV*, 9: 21, **1999**.
- [133] G.D. Wignall and F.S. Bates, *Journal Of Applied Crystallography*, 20: 28, **1987**.
- [134] A. Brulet, D. Lairez, A. Lapp and J.P. Cotton, *Journal Of Applied Crystallography*, 40: 165, **2007**.
- [135] L. Auvray and P. Auroy, *Scattering by interfaces: variations on Porod's law*, in *Neutron, X-Ray and Light Scattering: Introduction to an Investigative Tool for Colloidal and Polymeric Systems*. P. Lindner, T. Zemb editors. Elsevier Science Amsterdam, p. 199, **1991**.
- [136] F. Hanic, M. Hartmanova, G.G. Knab, A.A. Urusovskaya and K.S. Bagdasarov, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, 40: 76, **1984**.
- [137] M. Hansen, *Constitution of binary alloys*. Metallurgy and metallurgical engineering series. **1958**.
- [138] L. Li and Z. Xing, *Acta Metallurgica Sinica*, 29: A136, **1993**.
- [139] S. Begin-Colin, G. Le Caer, M. Zandona, E. Bouzy and B. Malaman, *Journal of alloys and compounds*, 227: 157, **1995**.
- [140] Y. Kimura, S. Takaki, S. Suejima, R. Uemor and H. Tamehiro, *ISIJ International*, 39: 176, **1999**.
- [141] J. Bentley, D.T. Hoelzer, L. Chaffron, D.W. Coffey and K.A. Yarborough, *Microscopy and microanalysis*, 10: 594, **2004**.
- [142] D. Djurovic, M. Zinkevich and F. Aldinger, *Computer coupling of phase diagrams and thermochemistry*, 31: 560, **2007**.
- [143] W. Lefebvre, F. Danoix, G. Da Costa, F. De Geuser, H. Hallern, A. Deschamps and M. Dumont, *Surface And Interface Analysis*, 39: 206, **2007**.
- [144] B. Radiguet, A. Barbu and P. Pareige, *Journal Of Nuclear Materials*, 360: 104, **2007**.
- [145] S. Dudarev, *Communication personnelle*, **2010**.
- [146] P.J. Flanders and S. Shtrikman, *Solid State Communications*, 3: 285, **1965**.
- [147] H. Shen, J. Xu, A. Wu, J. Zhao and M. Shi, *Materials Science and Engineering: B*, 157: 77, **2009**.
- [148] J.F. Dillon, *Physical Review*, 105: 759, **1957**.
- [149] A. Hakola, <http://www.tkk.fi/Units/AES/projects/prlaser/yig.htm>, **2008 (dernière mise à jour)**.
- [150] P. Pochet, E. Tominez, L. Chaffron and G. Martin, *Physical Review B*, 52: 4006, **1995**.
- [151] K. Gupta, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 27: 178, **2006**.
- [152] Goodfellow, <https://www.goodfellow.com/homees.aspx>, consulté le 22/06/2010.
- [153] Nanotek, *fournisseur du LTMEEX, Prix de l'année 2010*.
- [154] G. Le Caër, T. Ziller, P. Delcroix and C. Bellouard, *Hyperfine Interactions*, 130: 45, **2000**.
- [155] P. Bellon, F. Soisson and G. Martin, *Journal de physique IV*, 3: 1977, **1993**.



- [156] P. Pochet, P. Bellon, L. Chaffron and G. Martin, *Materials Science Forum*, 225-227: 207, **1996**.
- [157] P.R. Subramanian and J.F. Smith, *Calphad*, 8: 295, **1984**.
- [158] N. Lorrain, L. Chaffron, C. Carry, P. Delcroix and G. Le Caer, *Materials Science And Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure And Processing*, 367: 1, **2004**.
- [159] F. Legendre, S. Poissonnet and P. Bonnaille, *Journal Of Alloys And Compounds*, 434: 400, **2007**.
- [160] R.J. Gaboriaud, F. Paumier, F. Pailloux and P. Guerin, *Materials Science And Engineering B-Solid State Materials For Advanced Technology*, 109: 34, **2004**.
- [161] A. Gajovic, N. Tomasic, I. Djerdj, D.S. Sud and K. Furic, *Journal of Alloys and Compounds*, 456: 313, **2008**.
- [162] D. Michel, E. Gaffet and P. Berthet, *Nanostructured Materials*, 6: 667, **1995**.
- [163] V.F. Sears, *Thermal-neutron scattering lengths and cross sections for condensed-matter research*. . Atomic Energy of Canada: Limited report AECL-8490, **1984**.
- [164] A.T. Aldred, B.D. Rainford, J.S. Kouvel and T.J. Hicks, *Physical Review B*, 14: 228, **1976**.
- [165] P. Villars and L.D. Calvert, *Pearson's Handbook of crystallographic data for intermetallic phases*. Vol. 2 & 3. American Society for Metals, **1985**.
- [166] Y. Jiang, J.R. Smith and G. Robert Odette, *Acta Materialia*, 58: 1536, **2010**.
- [167] W.G. Mumme and A.D. Wadsley, *Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography And Crystal Chemistry*, B 24: 1327, **1968**.
- [168] P. Coppens and Eibschut.M, *Acta Crystallographica*, 19: 524, **1965**.
- [169] F. Bertaut and F. Forrat, *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences*, 242: 382, **1956**.
- [170] C.A. Bechman, K.S.V.L. Narasimhan, W.E. Wallace, R.S. Craig and R.A. Butera, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 37: 245, **1976**.
- [171] B. Radiguet, *Etude de la formation d'amas diffus de solutés sous irradiation dans des alliages modèles ferritiques*, Thèse de doctorat, Université de Rouen, Rouen, **2004**.
- [172] E. Meslin-Chiffon, *Mécanismes de fragilisation sous irradiation aux neutrons d'alliages modèles ferritiques et d'un acier de cuve*, Thèse de doctorat, Université de Rouen, Rouen/Paris, **2007**.