



HAL
open science

Étude des évolutions microstructurales à haute température en fonction des teneurs initiales en Y, Ti et O et, de leur incidence sur les hétérogénéités de déformation dans les aciers ODS Fe-14Cr1W

Sheng-Yi Zhong

► **To cite this version:**

Sheng-Yi Zhong. Étude des évolutions microstructurales à haute température en fonction des teneurs initiales en Y, Ti et O et, de leur incidence sur les hétérogénéités de déformation dans les aciers ODS Fe-14Cr1W. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2012. Français. NNT : 2012PA112122 . tel-00737497

HAL Id: tel-00737497

<https://theses.hal.science/tel-00737497>

Submitted on 2 Oct 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.

UNIVERSITE PARIS-SUD
ÉCOLE DOCTORALE : Chimie
DISCIPLINE : Chimie des Matériaux

THÈSE DE DOCTORAT

Soutenue le 12 juillet 2012

Par

Sheng-Yi ZHONG

**Étude des évolutions microstructurales à haute température en
fonction des teneurs initiales en Y, Ti et O et, de leur incidence sur les
hétérogénéités de déformation dans les aciers ODS Fe-14Cr1W**

Composition du jury :

M. Vincent Ji
M. Alexandre Legris
M. Michel Perez
M. Yann de Carlan
M. Sébastien Garnier
Mme. Marie-Hélène Mathon
M. Vincent Klosek

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directrice de thèse
Invité

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire Léon Brillouin (CEA/CNRS) et je remercie vivement Christiane Alba-Simionesco de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Marie-Hélène Mathon pour avoir encadré ce travail de thèse pendant trois ans. Je la remercie pour son aide, toujours avec dynamisme, patience bonne humeur et encouragements.

Je souhaite également remercier Vincent Klosek qui a co-encadré ma thèse et qui, grâce à sa sympathie, a rendu ce travail fort agréable.

De nombreuses collaborations ont fortement enrichi ce travail.

Je remercie sincèrement Yann de Carlan, Vincent Ji et Olivier Castelnau, qui ont toujours répondu avec beaucoup d'enthousiasme à mes nombreuses questions.

Ce manuscrit contient de nombreux résultats obtenus en MET : c'est grâce à Joël Ribis; nos fréquentes discussions et son investissement au niveau expérimental auront été très instructifs et motivants. Je n'oublie pas Nicolas Lochet, sans qui, je n'aurais pas pu mener à bien la fabrication des échantillons. J'ai eu la chance d'utiliser la dureté et la microscopie optique, je remercie Véronique Rabeau d'avoir effectué toutes les analyses. Je remercie également Thierry Baudin pour s'être intéressé à mon sujet et avoir réalisé des analyses par EBSD.

Je remercie également Alexandre Legris et Michel Perez qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ce manuscrit ainsi que Sébastien Garnier pour sa participation au jury.

J'exprime aussi ma gratitude à Nita Dragoë, pour m'avoir accueillie au sein de l'Ecole chimie d'Université Paris Sud XI.

Je voudrais également remercier les autres doctorants, qui sont aussi mes amis, Louise Toualbi-Benevise, Marie Loyer, Mathieu Couvrat, Fang Weiqing, Matthieu Dubois, Thomas Maurer, Xavier Boulnat etc. Grace à tous ma vie de thésarde au CEA a été cosmopolite et animée.

Enfin, un grand merci à mes parents qui m'ont toujours beaucoup aidé et soutenu et à mon ami Zhe Chen qui a su me m'épauler, m'encourager et me conseiller tout au long de ce travail de thèse.

Table des matières

Introduction	5
1. Études bibliographiques	9
1.1. Procédé d'élaboration des aciers ODS.....	11
1.1.1. Études des conditions de broyage	12
1.1.2. Études des conditions de consolidation	13
1.2. Corrélation entre la taille des particules et les propriétés mécaniques	14
1.3. Effet de la composition initiale de l'acier	16
1.3.1. Le rôle des éléments.....	16
1.3.2. Les compositions chimiques des nano oxydes.....	17
1.3.3. Recristallisation des aciers ODS	20
2. Matériaux et Techniques expérimentales	23
2.1. Synthèse des matériaux.....	23
2.1.1. Matériau de référence.....	23
2.1.2. Matériaux dérivés.....	26
2.2. Techniques expérimentales	27
2.2.1. Diffusion des Neutrons aux Petits Angles.....	27
2.2.2. Diffraction des neutrons	36
2.2.3. Microscopie électronique en transmission.....	46
2.2.4. Dureté.....	47
2.2.5. EBSD	47
3. Étude microstructurale des matériaux consolidés	49
3.1. Caractérisation des oxydes par DNPA	49
3.1.1. Poudre brut de broyage	49
3.1.2. Etat consolidé.....	50
3.2. Caractérisation de la microstructure par MET	54
3.3. Détermination de la texture par diffraction des neutrons.....	58
3.4. Mesures de dureté Vickers	63
3.5. Conclusion	63
4. Étude de la stabilité thermique des matériaux	65
4.1. Étude de la stabilité thermique du système avec un rapport de Ti/Y>1	66
4.1.1. Étude de la cinétique de coalescence	66
4.1.2. Étude de la recristallisation	74

4.1.3. Conclusion	78
4.2. Étude de la stabilité thermique du système avec un rapport de $Ti/Y \leq 1$	79
4.2.1. Cinétique de précipitation des oxydes	80
4.2.2. Étude de la recristallisation	85
4.2.3. Conclusion	92
4.3. Discussion	93
5. Étude du comportement mécanique	99
5.1. Caractérisation du comportement en traction	99
5.2. Modélisation du durcissement	105
5.2.1. Introduction	105
5.2.2. Contributions des durcissements	106
5.2.3. Calcul des durcissements	112
5.2.4. Discussion	116
5.3. Étude des hétérogénéités de déformation par diffraction des neutrons <i>in situ</i> ...	118
5.4. Conclusion	129
Conclusion et perspective	131
Références	135
Annexe 1 : Configuration des recuit	145
Annexe 2 : Méthode de mesure de la densité de dislocations	146
Annexe 3 : Publications et Conférences	147

Introduction

L'industrie électronucléaire requiert le développement de matériaux à très hautes caractéristiques capables de supporter les conditions de service des réacteurs ainsi que des conditions accidentelles. Pour les réacteurs de génération IV, certains constituants comme les gaines de combustible dans les réacteurs à neutrons rapides (RNR) ou les premières parois des réacteurs à fusion nécessitent des matériaux présentant une excellente résistance au gonflement sous irradiation ainsi qu'une grande stabilité des propriétés mécaniques à haute température. Les aciers ferritiques ou martensitiques sont envisagés car la structure cubique centrée de la matrice (base Fe 9-14%Cr) leur confère une excellente résistance au gonflement et au fluage sous irradiation. En revanche, étant impératif d'améliorer leurs propriétés mécaniques à hautes températures, le renforcement de ces matériaux par une dispersion fine d'oxydes de type Y_2O_3 a ouvert de nombreuses perspectives d'applications de ces aciers ODS (Oxide Dispersion Strengthening). Ces systèmes sont élaborés par mécanosynthèse (mechanical alloying). Il est acquis que ce procédé permet d'obtenir ces matériaux nanostructurés avec mise en solution des atomes d'yttrium et d'oxygène introduits sous forme de nano composés durant le co-broyage, ce qui permet ensuite de contrôler la phase de précipitation des particules durcissantes.

Depuis une quinzaine d'années, de nombreuses études sont menées, en particulier au CEA, pour maîtriser l'élaboration et les propriétés finales d'aciers ODS Fe 9-18%Cr obtenus par mécanosynthèse. Les propriétés mécaniques, en particulier de fluage, de ce type de matériau sont corrélées à la nano dispersion obtenue en fin d'élaboration. Il est donc primordial de maîtriser la formation et l'évolution de ces nano renforts au cours des traitements thermomécaniques. Aujourd'hui, suite à de nombreux travaux, les conditions de broyage (durée, énergie, température) et de consolidation sont, en grande partie optimisées. La composition chimique des alliages reste un paramètre ajustable déterminant pour la nature et la cinétique de précipitation des oxydes. En particulier, il a été démontré que l'ajout de titane affine la taille des oxydes et qu'en fait c'est le rapport des teneurs initiales titane/ yttrium qui serait le paramètre clef pour l'obtention de fines particules. Néanmoins, l'effet de la composition chimique initiale sur les mécanismes et les cinétiques de précipitation reste mal connu. Par ailleurs, il est également très important de comprendre et de contrôler l'évolution des nanostructures obtenues à haute température. Ainsi, l'étude de la stabilité de ces matériaux à très haute température reste relativement peu explorée.

Un des objectifs de ce travail a été de préciser l'effet sur la microstructure au sens large du terme, d'une variation des teneurs en oxygène, titane et en yttrium autour des valeurs qui font référence et qui sont usuellement utilisées. La démarche était double : préciser les cinétiques de précipitation ainsi que les conditions de recristallisation. Le matériau choisi comme référence est un alliage ferritique Fe-14Cr-1W-0,3Ti-0,3Y₂O₃, largement étudié et très prometteur pour les applications nucléaires. Ce matériau a été décliné en 4 autres nuances présentant des teneurs en Ti, Y et O différentes. L'analyse expérimentale de ces alliages s'est focalisée sur la microstructure obtenue après l'étape de consolidation et son évolution à des températures comprises entre 850°C et 1450°C. Dans le but d'obtenir une caractérisation la plus fine possible des oxydes de taille nanométrique, les techniques de diffusion de neutrons aux petits angles et la microscopie électronique en transmission ont été couplées.

Le deuxième objectif était d'appréhender l'impact d'une évolution microstructurale sur les propriétés mécaniques. Dans un premier temps, les propriétés en traction ainsi que l'évolution de la dureté de ces matériaux ont été analysées et modélisées en fonction de la distribution de taille des nanoparticules. Par ailleurs, ces matériaux étant très anisotropes du fait de leur mode d'élaboration, une étude des phénomènes de déformation à l'échelle microscopique des grains a été menée dans le but de déterminer les hétérogénéités de déformation en fonction de l'orientation cristallographique des grains. Cette étude, réalisée sur plusieurs nuances en corrélation avec la distribution de taille de nanoparticules, s'est basée sur la technique de diffraction des neutrons pour l'analyse des déformations et des textures cristallographiques. Ces comportements ont également été confrontés à une modélisation.

Ce manuscrit s'articule en cinq chapitres. Le premier chapitre présente une étude bibliographique assez générale sur les aciers ODS. Dans le deuxième chapitre, sont décrites les nuances étudiées et leur synthèse ainsi que les techniques expérimentales de caractérisation mises en œuvre pour appréhender la microstructure et la nanostructure, ainsi que les propriétés mécaniques. Nous y explicitons, en autres, la technique de diffusion de neutrons aux petits angles qui est un outil très puissant d'analyse des particules à l'échelle nanométrique. Les données obtenues ont un caractère statistique et sont complémentaires des observations directes en Microscopie Électronique en Transmission qui fournit des informations plus locales et plus fines. La diffraction des neutrons pour la détermination des textures cristallographiques ainsi que des déformations est également présentée.

Les résultats des analyses expérimentales font l'objet des chapitres 3 et 4 qui présentent les

caractéristiques microstructurales respectivement à l'état initial (après consolidation) et après traitements thermiques à hautes températures. Y sont présentées les descriptions de la microstructure granulaire ainsi que de la nano dispersion et leur évolution. Également, la texture cristallographique et la dureté de chacun de ces alliages à l'état initial et recuit, sont présentées. L'incidence des teneurs en Y, Ti et O sur la microstructure des alliages et leur comportement à haute température ainsi que les mécanismes mis en jeu font l'objet d'une discussion en fin de chapitre 4.

Enfin, le chapitre 5 est consacré à une étude du comportement mécanique de ces différents matériaux afin de corréliser la population des nano renforts avec l'anisotropie cristallographique et les propriétés en traction. Le durcissement structural induit par la nano dispersion a été évalué et modélisé. Par ailleurs, l'hétérogénéité des déformations avec l'orientation cristallographique a fait également l'objet d'une analyse expérimentale lors d'essais *in situ* de traction uniaxiale ainsi que d'une modélisation.

1. Études bibliographiques

L'énergie nucléaire peut contribuer à répondre aux défis énergétiques soulevés par la demande mondiale croissante en énergie. Pour cette raison, des nouvelles générations de réacteurs nucléaires fondées sur la fission dans le cas de réacteur à neutrons rapides mais également sur la fusion thermonucléaire, sont en cours de développement. Pour cette 4^{ème} génération de réacteur, il est nécessaire de disposer de matériaux capables de résister à des températures et des niveaux d'irradiation plus élevés, les deux principaux critères à remplir étant une bonne résistance mécanique à hautes températures et une bonne résistance au gonflement sous irradiation. Plusieurs types d'aciers sont déjà maîtrisés ou en développement selon les réacteurs et les conditions de service associées. Le Tableau 1-1 donne quelques exemples d'aciers utilisés ou envisagés comme matériaux de structure.

Pour les réacteurs à neutrons rapides, dans les années 1970, les premiers aciers utilisés pour les structures et en particulier pour les gaines de combustible étaient des aciers inoxydables austénitiques; ces aciers contenant 17-18% de chrome, présentent un gonflement sous irradiation important. Les derniers développements de ces nuances ont abouti à un alliage de durée de vie doublée qui pourrait être retenu pour constituer les gaines de combustible dans les filières RNR-sodium. Par ailleurs, les aciers ferritiques/martensitiques avec 9% et 12% en poids de Cr, de structure cubique centrée et déjà utilisés couramment dans les centrales thermiques du fait de leurs caractéristiques favorables du point de vue du dimensionnement en fatigue thermique (forte conductivité thermique et faible dilatation thermique), présentent une grande stabilité sous irradiation et une bonne résistance au gonflement [Corwin 06] [Garner 00]. La structure c.c. facilite certainement la recombinaison des défauts d'irradiation et dans le cas des aciers martensitiques, cette propriété se combine à la grande densité de puits de défauts qui aide également à leur élimination. Ces matériaux ont été également largement développés avec l'apparition de nuances à activation réduite. Ils sont limités du fait d'une faible résistance au fluage thermique à des utilisations à des températures inférieures à 650°C. Ils peuvent être envisagés comme matériau de cuve et de circuits pour les prochaines générations. Pour des applications à plus hautes températures, une façon d'améliorer leurs propriétés jusqu'à 700-750°C, a été de renforcer ces aciers par une dispersion d'oxydes (acier ODS).

Noms	Cr	W	Ti	Al	Y ₂ O ₃	Autres	Ref
<i>Aciers inoxydables austénitiques</i>							
316	17,7	-	-	-	-	13,2Ni 2,5Mo 1,7Mn 0,3Co 0,1Cu 0,2Si 0,02C	[Seifert 12]
304	19	-	-	-	-	10,3Ni 0,1Mo 1,8Mn 0,03Co 0,2Cu 0,2Si 0,03C	[Seifert 12]
<i>Aciers ferritiques / martensitiques</i>							
T22	2,25	-	-	-	-	1Mo, 0,45Mn, 0,3Si 0,1C	[Masuyama 99]
HT9	12	0,5	-	-	-	1Mo 0,6Mn 0,5Ni 0,2C 0,4Si 0,25V	[Rosenwasser 79]
F82H	7,5	2	-	-	-	0,2V 0,4Ta 0,1C	[Klueh 02]
ORNL	9	2	-	-	-	0,25V 0,4Mn 0,3Si 0,07Ta 0,1C	[Klueh 89]
Eurofer	8,8	1,1	-	-	-	0,2V 0,14Ta 0,42Mn 0,11C	[Lindau 01]
<i>Aciers ODS ferritiques / martensitiques</i>							
MA956	20	-	0,5	5	0,5		[Chao 98]
MA957	14	-	0,9	-	0,25	0,3Mo	[Miller 04]
F1, F2, F3, F4	11,8	1,92-1,94	0,13-0,22	-	0,08-0,24		[Ukai 00]
12YW	12,3	3	-	-	0,24		[Miller 03]
12YWT	12,3	3	0,39	-	0,25		[Miller 03]
14YWT	14	3	0,4	-	0,25		[Miller 06]
PM2000	19	-	0,5	5,5	0,5		[Alinger 04]
K1	18,4	0,29	0,28	-	0,37		[Kasada 07]
K3	16	1,82	0,28	4,6	0,37		[Yutani 07]
K4	18,9	1,83	0,28	4,6	-		[Kasada 07]
CEA-9Cr	9	1	0,2	-	0,3	0,3Mn, 0,3Si 0,15Ni, 0,1C	[Dubuisson 11]
CEA-14Cr	14	1	0,3	-	0,3	0,3Mn, 0,3Si 0,15Ni	
CEA-18Cr	18	1	0,4	-	0,5	0,3Mn, 0,3Si 0,15Ni	

Tableau 1-1 : Compositions nominales (wt.%, Fe balance) des aciers de structure des réacteurs nucléaires.

Le développement des nuances ODS ferritiques a débuté dans les années 1980. Ce type de

nuances a rapidement été identifié comme prometteur et de nombreux programmes de R&D ont été lancés à des échelles nationales et internationales pour améliorer les performances de ces matériaux, leur fabricabilité et leur homogénéité.

Les aciers ODS présentent en effet des propriétés de fluage fortement améliorées [Ukai 02] [Ukai 03] [Toloczko 04] [Alamo 04] [Lindau 05] [Klueh 07] alliées à une bonne résistance à l'irradiation [Schaublin 06] [Kishimoto 07] [Yutani 07] [Yamashita 07] [Yoshitake 04] par rapport aux aciers classiques ferritiques / martensitiques. Ces propriétés supérieures sont obtenues grâce à une haute densité de particules d' Y_2O_3 de taille nanométrique dispersées dans la matrice. Ces oxydes de taille nanométrique sont très stables sous irradiation et à des températures élevées. Par conséquent, de nombreuses travaux de recherches ont été menés pour optimiser la nano-dispersion de particules d'oxyde dans la matrice en jouant sur la composition chimique, les procédés d'élaboration et les traitements thermomécaniques de ces matériaux [Miller 03] [Ohtsuka 04] [Sakasegawa 08] [Ratti 09] [Ohtsuka 09] .

1.1. Procédé d'élaboration des aciers ODS

Depuis une trentaine d'années, les matériaux nanostructurés (ou nanomatériaux) connaissent un intérêt grandissant, en raison des propriétés physico-chimiques particulières que leur confèrent la taille nanométrique des cristallites et l'important volume d'interfaces (jusqu'à 50 %). En parallèle, de nouveaux procédés de synthèse tels que le broyage à haute énergie ont été développés pour optimiser l'élaboration de ces matériaux. La mécanosynthèse ou broyage à haute énergie, permet d'élaborer directement à l'état cristallin des solutions solides hors d'équilibre. En métallurgie, cette technique a surtout permis la production de matrices métalliques renforcées par des nanoparticules (insertion d'oxydes dans les superalliages, [Benjamin 70]) pour en améliorer les propriétés mécaniques. Puis cette technique a été étendue à la fabrication de nanomatériaux, dont la taille des grains se situe entre 1 et 100 nm et dont la microstructure est impossible à obtenir par les voies classiques d'élaboration. En effet, le broyage à haute énergie offre la possibilité d'amorphiser des alliages, d'obtenir des solutions solides sursaturées à partir d'éléments immiscibles à l'équilibre thermodynamique, des alliages métalliques désordonnés,...

De façon générale, l'élaboration de ce type de matériaux nécessite les étapes suivantes :

l'atomisation de l'acier mère, le co-broyage mécanique avec ajout de l'oxyde d' Y_2O_3 , le gainage de poudres broyées, la consolidation par extrusion à chaud et le traitement thermique final (voir la Figure 1-1). Pour finir, des traitements thermomécaniques, comme du laminage à chaud ou à froid et des traitements thermiques, sont réalisés lors de la mise en forme du matériau pour compenser l'anisotropie créée par le filage. Une étude des procédés d'élaboration des ODS est proposée par Lulewicz *et al.* [Lulewicz 10].

1.1.1. Études des conditions de broyage

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 billes et la poudre sont donnés plutôt que l'intensité et la température.

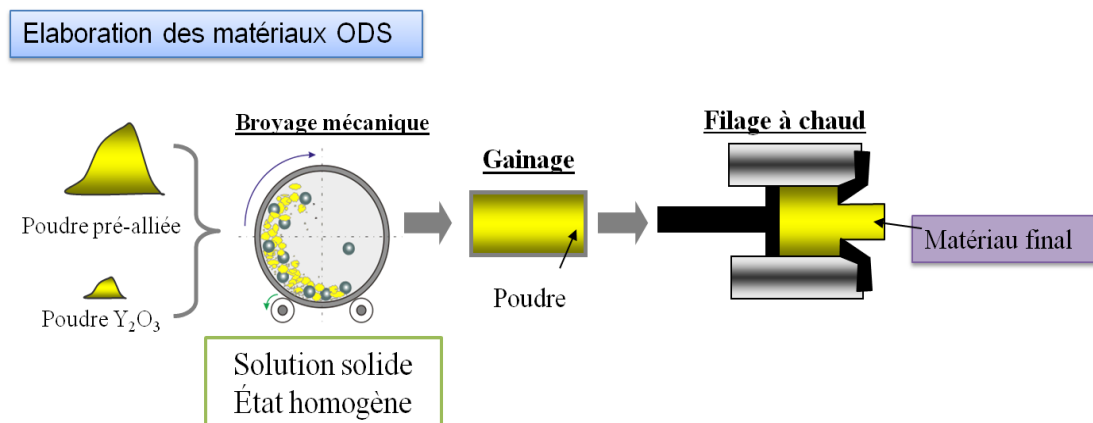


Figure 1-1 : Schéma de principe de l'élaboration d'un acier renforcé par dispersion d'oxydes

Les broyages sont usuellement réalisés dans un attriteur ou dans un broyeur à boulets sous atmosphère inerte d'argon ou réductrice d'hydrogène. Ces types de broyeurs induisent des modes de sollicitations différents avec des énergies mises en jeux différentes. La quantité de poudre produite est variable aussi. Une comparaison du type de broyeur entre l'attriteur et le broyeur à boulets a été réalisée par Ahn [Ahn 08]. Il a constaté qu'il était possible d'obtenir un matériau ODS identique (à l'échelle de caractérisation du MET) par ces deux procédés, seule la durée pour l'atteindre varie. Il a été montré qu'un état stationnaire est atteint après une certaine durée de broyage. M. Brocq *et al.* [Brocq 10] ont varié le temps de broyage entre 24h et 144h d'un acier ODS de Fe-14Cr-2W-0,25Ti (% en poids). 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. Le système est alors 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 [Brocq 2012]. L'état stationnaire n'est pas modifié avec l'augmentation de l'intensité de broyage, mais la cinétique de dissolution des réactifs est plus rapide. En revanche, augmenter la température accélère la dissolution des réactifs et amplifie le taux de germination des amas.

La présence de petits agrégats après broyage avait été montrée par Okuda *et al.* [Okuda 95] qui ont synthétisé un acier ODS Fe-13Cr-3Ti-3Y₂O₃ (% en poids.) plus concentré en Ti et Y₂O₃ qu'habituellement afin de faciliter la détection des nano-oxydes. Des caractérisations par Diffraction des Rayons-X et par Microscopie Electronique en Transmission après un broyage de 48 h n'avaient révélé la présence d'aucun oxyde. Par contre, le SAXS (Small Angle X-Ray Scattering) montre que la plupart des objets détectés après broyage sont inférieurs à 1 nm.

1.1.2. Études des conditions de consolidation

Lors de la consolidation du matériau, les oxydes dissous durant le co-broyage peuvent re-précipiter de façon fine et homogène dans la matrice. Selon à la fois les paramètres de consolidation, la qualité du broyage et la composition chimique des poudres, une précipitation de taille nanométrique peut être obtenue. Il est généralement considéré que lors de cette étape, le matériau subit une recristallisation primaire. M.K. Miller a montré par MET et par Sonde Atomique Tomographique sur dans matériaux consolidés Fe-18Cr contenant du titane, après consolidation, la formation de clusters riches en (Y, Ti et O) dont la taille est voisine du nanomètre [Miller 04]. Avant de maîtriser les conditions de consolidation, la précipitation des oxydes sous traitement thermique a été étudiée afin d'être capable de contrôler la taille des particules. M. Ratti [Ratti 10] *et al.* ont étudié la précipitation sous recuit à différentes températures dans un acier ODS de Fe-18Cr-0,8Ti +0,3Y₂O₃ (% en poids). Ils ont montré une augmentation importante de la fraction volumique (Figure 1-2) des précipités dans des poudres broyées 48 heures, et recuites une heure à 850°C. La taille moyenne des précipités est très petite, inférieure à 2nm. Après un recuit de 1h à 1100°C, une population importante de nano-oxydes de taille moyenne proche de 2 nm reste présente. En revanche, après un recuit de 1h à 1300°C, la taille des précipités augmente jusqu'à environ 10 nm. Ces travaux ont montré

l'importance de ne pas dépasser 1100°C environ durant le processus de consolidation par les méthodes d'extrusion à chaud couramment utilisées.

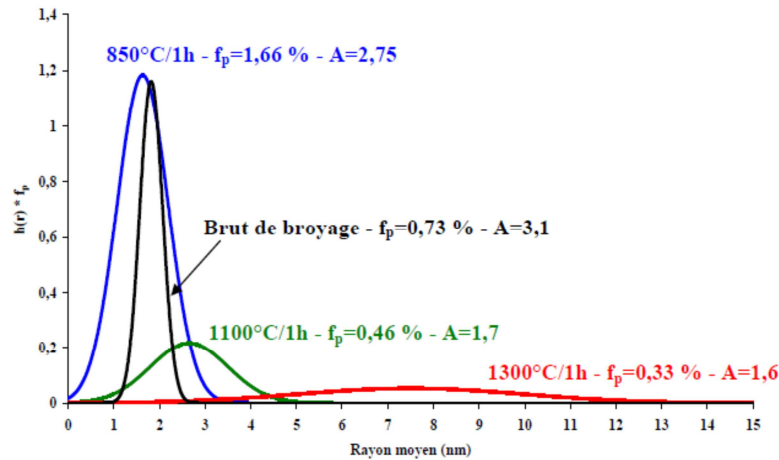


Figure 1-2 : Evolution de la distribution en taille des nano-phases après recuits, caractérisée par DNPA dans la nuance Fe-18Cr-0,8Ti-0,3Y₂O₃ [Ratti 10].

1.2. Corrélation entre la taille des particules et les propriétés mécaniques

Avec une taille nanométrique et une très grande stabilité thermique, ces renforts constituent des obstacles très efficaces à la déformation, et permettent donc d'augmenter considérablement la résistance au fluage du matériau obtenu. Les propriétés mécaniques sont étroitement liées à la nano dispersion obtenue en fin de processus d'élaboration. Seulement quelques aciers ODS ont été produits à l'échelle industrielle. Les plus connus sont le MA956 et le MA957 (Fe-14%Cr) (produit par l'industriel IncoAlloy), le PM2000 (Fe-20%Cr) élaboré par Plansee. Cette première génération d'alliage présentant une distribution d'oxydes assez hétérogène, était très coûteuse à produire. Les utilisations industrielles de ces matériaux constituaient des niches technologiques dont les principales sont l'armement et certaines pièces de turbines.

Depuis quelques années, l'amélioration de ces alliages ODS est devenue un axe important de recherche au niveau international. De nouveaux alliages expérimentaux apparaissent présentant des propriétés themomécaniques (tenue au fluage) très supérieures aux aciers

conventionnels (Figure 1-3). Le plus remarquable est l'acier ferritique 12YWT (Fe-12Cr-3W-0.4Ti+0.25 % Y₂O₃) produit par NCF Steels au Japon.

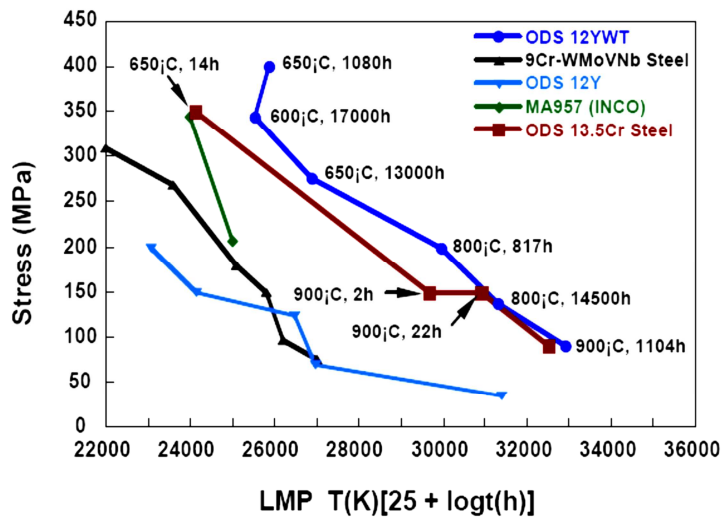


Figure 1-3 : Résistance au fluage : Contrainte de rupture en fonction des paramètres de Larson-Miller pour divers alliages ODS ferritiques ou martensitiques renforcés.

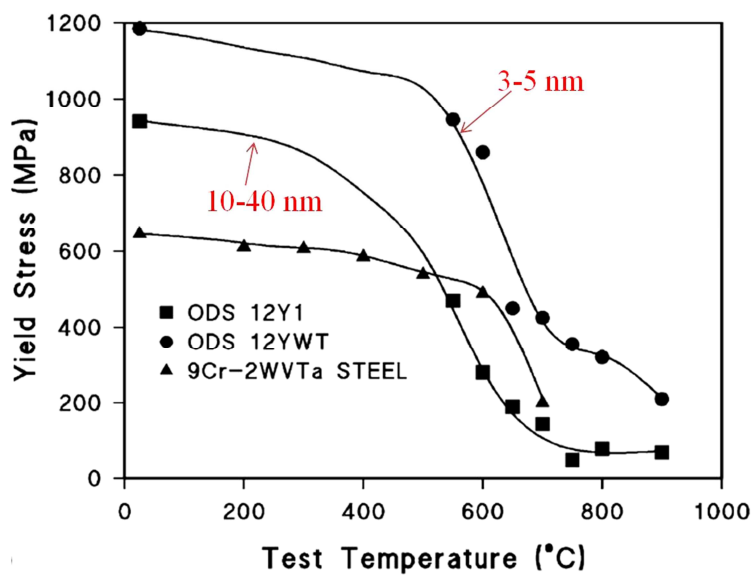


Figure 1-4 : Comparaison de la limite d'élasticité des aciers ODS 12Y1, 12YWT et l'acier 9Cr-2ZVTa.

Klueh *et al.* [Klueh 02], ont étudié la résistance au fluage de deux aciers ODS Fe-12%Cr (12Y1 et 12YWT). L'alliage 12YWT présente une résistance bien supérieure au 12Y1 (Figure 1-4) du fait de la différence de microstructure entre les deux matériaux. En effet,

l'alliage 12Y1, contenant des oxydes de grosses taille (10-40 nm) présente une limite d'élasticité plus élevée que celle de l'acier martensitique 9Cr-2WVTa mais jusqu'à 550°C. L'alliage 12YWT renforcé avec des oxydes de tailles plus fines (3-5 nm) continue à montrer une excellente résistance même à haute température.

Il est clair que la formation de particules les plus fines possibles est le paramètre clé pour engendrer une grande limite d'élasticité et une forte résistance au fluage de ces matériaux.

1.3. Effet de la composition initiale de l'acier

1.3.1. Le rôle des éléments

La Figure 1-5 présente le diagramme d'équilibre du système binaire fer/chrome, la ligne rouge verticale schématise la teneur de 14%Cr de nos aciers. Pour les aciers de teneurs en chrome inférieures à 11% en masse, le domaine de phase austénitique γ est accessible. Pour des teneurs supérieures à 12% en chrome, l'acier est toujours dans le domaine ferritique (phase α). A basse température, la phase α' , également cubique centrée, est une phase riche en chrome qui résulte de la décomposition de la phase α □ quand on franchit les limites de la lacune de miscibilité. Au dessus de cette limite de solubilité, les atomes de chrome sont en substitution dans le réseau des atomes de fer et l'effet de taille des atomes est très faible. Entre des teneurs de 11% et 12% de chrome, l'acier est biphasé ferritique/austénite dans certains domaines de température. Pour les aciers à haute teneur en chrome, par exemple 18%Cr, la formation de martensite peut être obtenue par trempe.

Les aciers contenant 14%Cr restent ferritique (cubique centré) dans toute la plage de température. Concernant la présence de titane comme élément d'alliage, il a clairement été montré que la présence de cet élément garantit une précipitation de particules très fines [Ukai 93] [Larson 01] [Miller 03] [Klimiankou 04] et que le titane rentre dans la composition des oxydes. L'affinement de la taille des particules est un avantage majeur pour le contrôle des propriétés de fluage du matériau. Ratti *et al.* [Ratti 09] ont également montré que les nano-phases formées dans les alliages dopés en titane sont beaucoup plus résistantes au grossissement que les phases formées dans un même matériau sans titane.

Un excès (concentration supérieure à la stœchiométrie à la teneur initiale en Y_2O_3) d'oxygène mène au grossissement des particules et à la détérioration de la résistance à haute température [Ukai 03]. Il a été aussi indiqué par des observations en Microscopie Électronique en Transmission (MET) [Ohtsuka 04] que la taille des particules d'oxyde dépend de la quantité d'oxygène. Des résultats équivalents ont été obtenus par DNPA et DXPA [Ohnuma 09] ; ainsi il s'est avéré que le contrôle de l'excès d'oxygène est le moyen le plus efficace pour obtenir des particules ultrafines en forte densité. L'effet de tungstène sur la microstructure est plus discret que celui d'un excès en oxygène et du titane, mais il semble qu'il ait un effet favorable sur la réduction de la taille, et l'augmentation du nombre de nanoparticules d'oxydes.

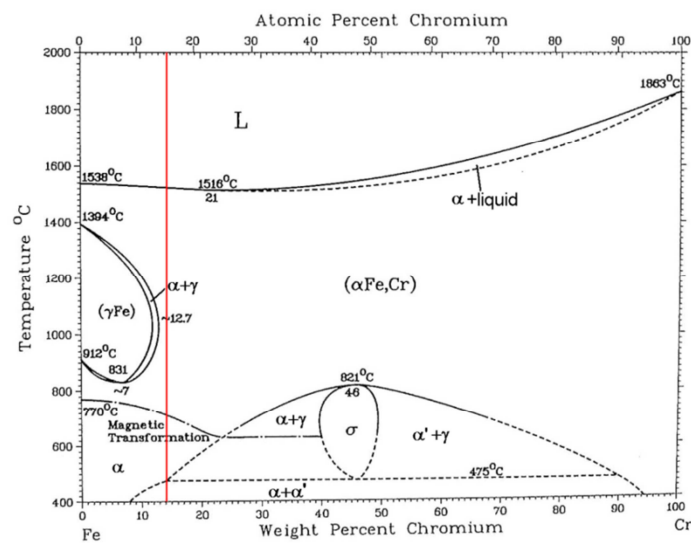


Figure 1-5 : Diagramme de phases binaire fer-chrome

1.3.2. Les compositions chimiques des nano oxydes

Les compositions chimiques des oxydes dans les matériaux ODS reportées dans la littérature sont très variables et dépendent du matériau étudié ainsi que du stade de précipitation. En général, elles sont obtenues par des analyses en Sonde Atomique Tomographique. Il est indéniable que les oxydes sont des amas riches en Ti, Y et O. Selon certaines équipes, après broyage ou aux premiers stades de la précipitation, le fer entrerait dans la composition de ces amas même en forte teneur. Cette dernière contribution serait le résultat d'un artefact de mesures et Williams *et al.* [Williams 10] observent des variations importantes de compositions entre les oxydes ainsi que la présence d'une structure cœur-coquille. En général, les atomes de titane et d'yttrium sont largement majoritaires et des éléments comme le chrome, le fer, le manganèse etc... peuvent être trouvés en faibles teneurs.

Sakasegawa *et al* [Sakasegawa 11] ont étudié l'évolution de la composition chimique des nanoparticules en fonction de leur taille dans un acier ODS. Dans le domaine de taille allant jusqu'à environ 15 nm, le rapport Y/Ti augmente avec la taille de particules, puis sature. Ces petites particules ont été identifiées comme étant des amas riches en Y, Ti, et O avec un rapport Y/Ti < 1. Ces particules sont désignées être de nature $Y_xTi_yO_z$ [Miller 05] (Figure 1-6). Au delà de 15 nm, le rapport Y/Ti est constant et égal à environ 1,4. Les particules ont alors été identifiées comme $Y_2Ti_2O_7$ [Sakasegawa 09]. Ce même acier a été recuit de façon à engendrer le grossissement des particules. Après recuit, la corrélation entre le rapport Y/Ti et la taille des particules $Y_xTi_yO_z$ est identique. Les particules $Y_xTi_yO_z$ s'enrichissent en yttrium lors de leur croissance. Par conséquent, la diffusion de l'yttrium joue un rôle important pour la croissance des amas non stœchiométriques de type $Y_xTi_yO_z$. Concernant les gros oxydes $Y_2Ti_2O_7$, la taille maximale a augmenté de 30 nm à environ 45 nm. Une évolution schématique est proposée sur la Figure 1-7. Au cours de la croissance, les particules de $Y_xTi_yO_z$ continuent à s'enrichir en titane jusqu'à atteindre une teneur suffisante pour devenir des oxydes $Y_2Ti_2O_7$. A certains stades de recuit, les deux types de particules coexistent. Les particules $Y_2Ti_2O_7$ sont stables en composition et grossissent par coalescence.

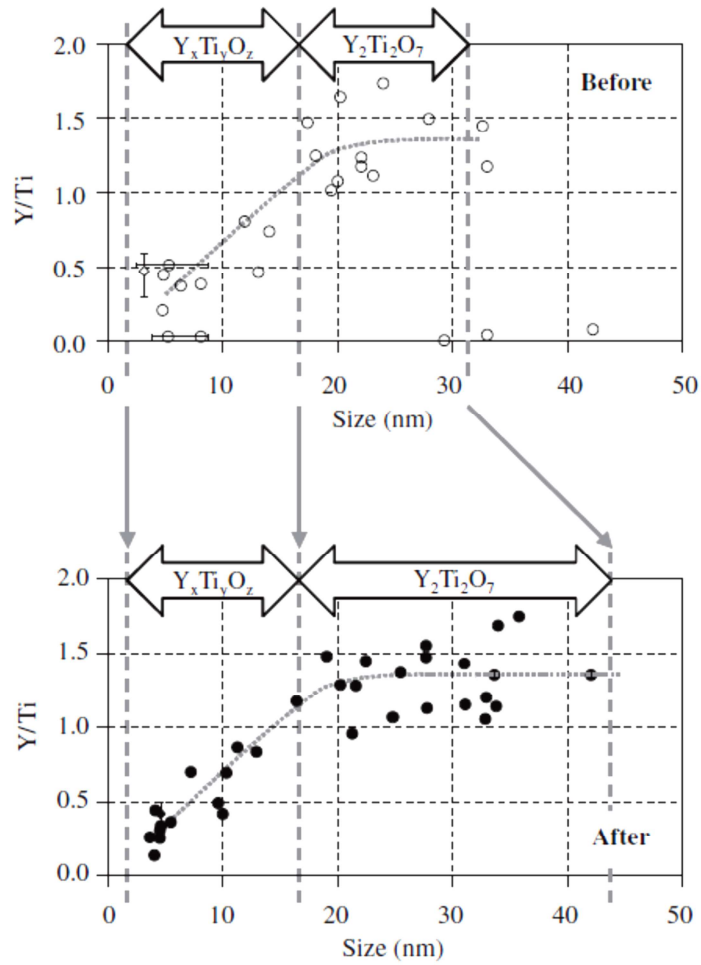


Figure 1-6 : Corrélation entre Y / Ti et la taille des particules avant et après recuit.

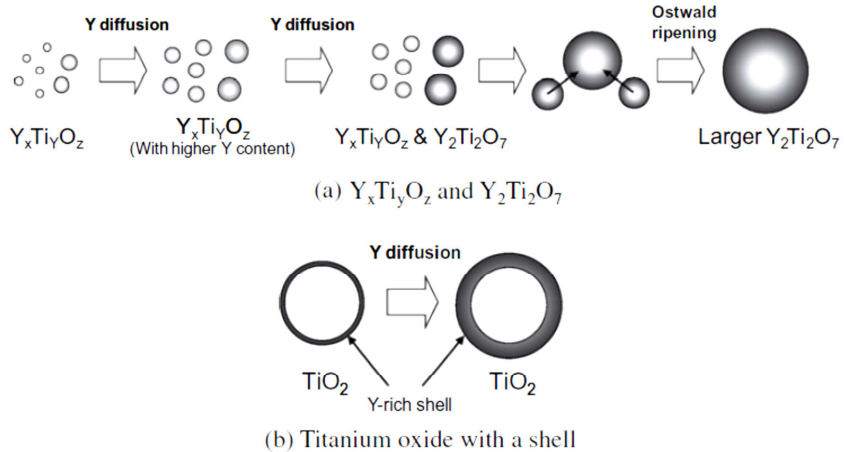


Figure 1-7 : Illustration schématique du mécanisme d'évolution des oxydes.

1.3.3. Recristallisation des aciers ODS

En raison des nanoparticules d'oxydes qui bloquent le glissement des dislocations ainsi que les joints des grains, généralement, la recristallisation des aciers renforcés par dispersion d'oxyde d'yttrium se produit à des températures exceptionnellement élevées de l'ordre de 0,9 de la température de fusion (T_M) [Benjamin 83] [Gessinger 84] [Hack 84]. Cela contraste avec la recristallisation attendue à environ 0,6 T_M dans des nuances d'aciers conventionnels similaires. Normalement, pour les aciers ODS, les grains très fins leur fournissent une dureté très élevée. La dureté Vickers typique avant et après recristallisation, la température de la fusion et la température de recristallisation des aciers ODS MA 957 et MA 956 sont données dans le Tableau 1-2 à titre indicatif. Peu d'études ont été menées jusqu'à présent sur la recristallisation des aciers ODS. Ce phénomène a été observé dans des matériaux dans lesquels la taille des oxydes est suffisamment élevée pour ne plus faire barrage à la mobilité des joints et des dislocations. Ces matériaux présentent une énergie stockée après déformation plus importante que les matériaux conventionnels qui recristallisent à des températures plus faibles; l'énergie stockée sous forme de dislocations étant une force motrice pour la recristallisation, il est clair que les particules sont un frein important à la recristallisation en réduisant très fortement la mobilité des joints et des dislocations. Il a été spéculé que la recristallisation peut être initiée à températures élevées aux quelles la mobilité des joints de grains augmente soudainement [Chou 93].

Aciers	HV avant recristallisation	HV après recristallisation	$T_{\text{fusion}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{recristallisation}} (^{\circ}\text{C})$
MA 957	400-410 [Bhadeshia 97]	230-240 [Bhadeshia 97]	~1527 [Hamilton 00]	1347 [Hamilton 00]
MA 956	250-390 [Bhadeshia 97]	225-245 [Bhadeshia 97]	1482 [Special 03]	1252 [Special 03]

Tableau 1-2 : Dureté Vickers typique avant et après recristallisation, température de fusion et température de recristallisation des aciers ODS MA 957 et MA 956.

Bhadeshia *et al.* [Bhadeshia 97] [Sha 97] ont proposé une explication nouvelle pour la recristallisation des aciers ODS présentant une structure granulaire très fine. L'énergie

d'activation pour la nucléation dans ces aciers devrait en effet être très grande du fait de la taille de grain anormalement petite avant recristallisation. Durant la recristallisation, les germes se développent par gonflement des joints de grains dans les aciers conventionnels, la distance entre les jonctions de joints de grains étant généralement grande. Dans le cas de matériaux nanostructurés, les jonctions de grains, du fait de la faible taille de des grains, agissent comme des lignes d'ancrage vis-à-vis du gonflement des joints de grains (Figure 1-8).

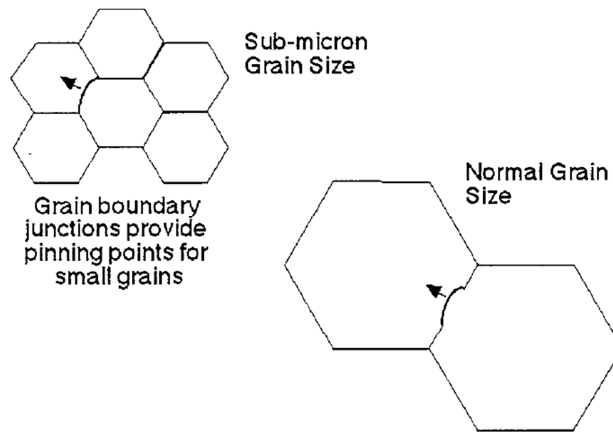


Figure 1-8 : La nucléation de recristallisation se fait par la formation d'un renflement d'un joint de grains.

2. Matériaux et Techniques expérimentales

Ce chapitre est dédié à la présentation des matériaux étudiés ; y sont décrites les caractéristiques et conditions d'élaboration ainsi que les motivations à l'origine du choix de ces alliages.

Sont ensuite détaillées, toutes les techniques d'analyse des échantillons mises en œuvre pour caractériser la distribution de taille des précipités, la microstructure, la texture cristallographique, le comportement mécanique et la dureté. L'accent est mis sur les techniques de diffusion et de diffraction des neutrons qui représentent l'essentiel du travail expérimental.

2.1. Synthèse des matériaux

Les cinq alliages ODS de type Fe-14%Cr-1W qui ont fait l'objet de cette étude sont présentés : le matériau de référence ainsi que les 4 nuances dérivées notées A, B, C et D.

2.1.1. Matériau de référence

L'échantillon de référence a été conçu par le CEA (Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives) pour le projet GETMAT (Projet de *Generation IV and Transmutation Materials* dans le cadre du 7ème Programme cadre Euratom 2007-2013).

La composition désignée pour le matériau référence est Fe-14Cr-1W-0.3Ti-0.3 Y₂O₃ (% pds). L'acier mère est ferritique à activation réduite et l'apport d'yttrium se fait par l'ajout de l'oxyde Y₂O₃.

➤ L'atomisation de l'acier mère est effectuée par Aubert & Duval. Sa composition chimique à l'issue de cette phase est donnée dans le Tableau 2-1.

Eléments	Fe	Cr	W	Ti	Mn	Si	Ni
Composition	Balance	13,98	1,03	0,39	0,29	0,32	0,17

Tableau 2-1 : Composition nominative (% en poids) du matériau référence après atomisation par Aubert & Duval.

➤ Le Co-broyage mécanique des poudres de l'acier mère pré-allié et des fines poudres d'oxyde Y_2O_3 (taille de poudres $\sim 24nm$), dont le volume représentant environ 1% du volume total, est réalisé par Plansee sous une atmosphère protectrice d'hydrogène.

Eléments	Fe	Cr	W	Ti	Mn	Ni	Y	O
Composition	Bal	12,8 à 13	0,93 à 1	0,34 à 0,36	0,3 à 0,32	0,16 à 0,17	Non analysé	Non analysé

Tableau 2-2 : Compositions nominatives (% en poids) du matériau référence après Co-broyage mécanique par Plansee.

➤ La consolidation a été réalisée par extrusion à chaud par l'entreprise Cefival. La température de filage à chaud était fixée à $1100^\circ C$. Les poudres ont été gainées par un acier inoxydable 304 (Voir Figure 2-1). Le ratio de filage à chaud était de 10 et la longueur de la barre finale atteignait 3,6 m avec un diamètre de 36 mm. Après l'extrusion à chaud, la barre a été découpée en trois parties. Pour le matériau de référence, en plus de l'état initial (Ref-1), un traitement de détentionnement a été réalisé à $1050^\circ C$ pendant 1,5 heures sous vide secondaire, échantillon nommé Ref-2. Une première caractérisation est faite par Cefival. Avant l'attaque métallographique, le matériau semble homogène, pas de porosités détectées. Après l'attaque métallographique, deux types de zones sont observées (voir Figure 2-2). Les observations métallographiques à plus fort grossissement sont présentées Figure 2-3. Une forte hétérogénéité macroscopique est observée avec apparition de zones claires et foncées visibles dans la section du barreau. Les valeurs de dureté mesurées avec une charge de 10 kg sont assez proches : 380Hv et 400Hv respectivement pour la zone claire et la zone foncée. Il se pourrait qu'il y ait un peu plus de carbures dans une des zones, mais les différences de dureté sont faibles. Cet acier ODS industriel sera considéré homogène.

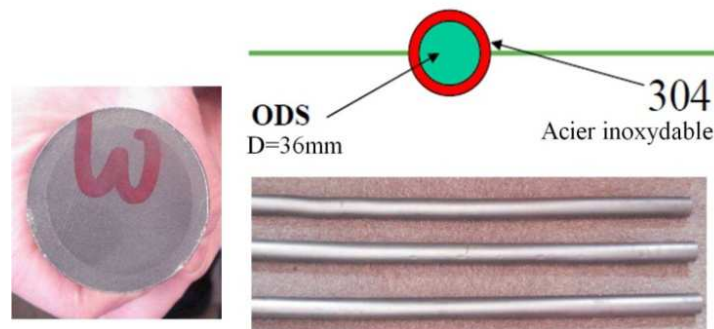


Figure 2-1 : Photographies et schéma de l'acier de référence après consolidation et traitement thermique.

➤ La composition chimique moyenne en poids obtenue sur le matériau est donnée dans le Tableau 2-3, ainsi que celle calculée en % atomique pour des besoins ultérieurs.

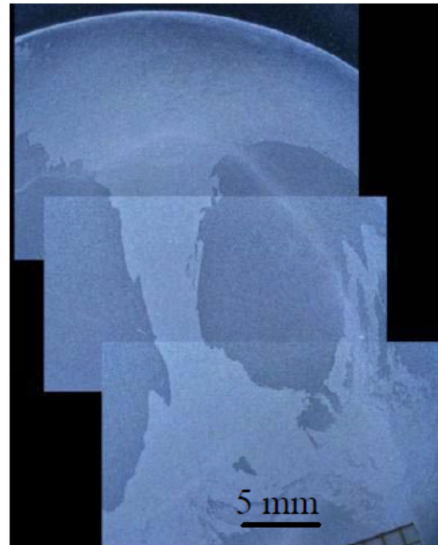


Figure 2-2 : Observations métallographiques du matériau de référence consolidé par Cefival après l'attaque métallographique.

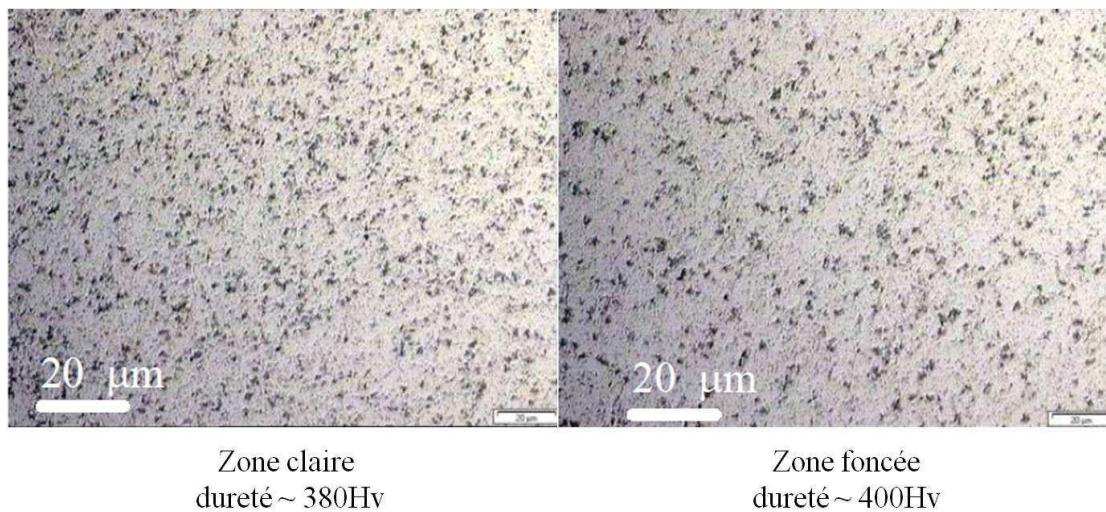


Figure 2-3 : Observations métallographiques et valeurs de dureté des deux types de zones du matériau de référence consolidé par Cefival.

Eléments	Fe	Cr	W	Ti	Mn	Si	Y
Composition (% en poids)	Bal	13,5	0,9	0,4	0,27	0,32	0,22
Composition (% at.)	Bal	14,4	0,27	0,46	0,27	0,63	0,13

Tableau 2-3 : Compositions chimiques (en poids et atomique) du matériau de référence après consolidation par Cefival.

2.1.2. Matériaux dérivés

4 matériaux dérivés A, B, C et D ont été élaborés par la même méthode mais avec un diamètre de barre plus petit, égal à 16 mm (Figure 2-4). L'atomisation de l'acier mère est également effectuée par Aubert et Duval, le Co-broyage mécanique des poudres de l'acier mère et des poudres ajouts (Fe_2O_3 , TiH_2 , Y) ainsi que l'étape de consolidation sont réalisées par le laboratoire SRMA/LTMEX au CEA Saclay.

Le broyage a été réalisé sous argon dans un attriteur pendant une durée de 10 heures et avec une vitesse de 400 tr/min. Le filage a été effectué à 1100°C et les barres obtenues ont été recuites pendant 1 heure à 1050°C puis refroidies à l'air. Les compositions chimiques des échantillons dérivés sont listées dans le Tableau 2-4. Pour l'échantillon A, le dopage en oxygène est assuré par l'ajout de 1% de Fe_2O_3 , le dopage en Ti dans l'échantillon B a été réalisé par addition de 1% de TiH_2 : ce composé a été choisi préférentiellement au Ti pour limiter la teneur en oxygène dans l'acier. Dans les échantillons C et D, les ajouts sont respectivement de 1% Y et 0,3Y%.



Figure 2-4 : Photographies des barres filées des échantillons A, B, C et D.

Echantillon	Compositions chimiques choisies (%wt)					
	Fe	Cr	W	Ti	Y_2O_3	Ajouts
A	Bal	14	1	0,3	0,3	1- Fe_2O_3
B						1- TiH_2
C						1-Y
D						0,3-Y

Tableau 2-4 : Compositions chimiques des échantillons dérivés A – D.

2.2. Techniques expérimentales

Dans ce paragraphe, sont présentées les techniques expérimentales de caractérisation utilisées en abordant les principes de mesures avec les notions théoriques nécessaires à l'interprétation ainsi que les procédures expérimentales.

2.2.1. Diffusion des Neutrons aux Petits Angles

La technique de Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA) est particulièrement intéressante pour caractériser la taille et la distribution des précipités à l'échelle nanométrique. Le choix des neutrons comme rayonnement diffusé présente plusieurs avantages. D'une part, la DNPA permet une analyse non destructive et fournit des données quantitatives moyennées sur des volumes de matière de l'ordre de quelques mm^3 , soit bien plus importants que ceux explorés par diffusion de Rayons X. De plus, elle offre bien souvent un meilleur contraste que les Rayons-X, en particulier pour l'étude des atomes légers (C, N, O) présents dans la plupart des matériaux métalliques, ainsi que pour les matériaux composés d'atomes voisins dans le tableau périodique. Enfin, les neutrons interagissant avec les moments magnétiques des atomes, la DNPA sous champ magnétique permet une analyse séparée des inhomogénéités magnétiques et chimiques dans les matériaux ferromagnétiques (alliages à base de fer ou de nickel).

2.2.1.1. Principe de la mesure

La diffusion des neutrons aux petits angles consiste à envoyer un faisceau de neutrons collimaté et focalisé sur un échantillon et à mesurer la distribution du faisceau diffusé dans un domaine angulaire de petite ouverture (environ 5°), voir Figure 2-5. La section efficace de diffusion cohérente peut être exprimée comme suit :

$$\frac{1}{V_{\text{éch}}} \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right) (\vec{q}) \approx N_p V_p^2 \Delta\rho^2 F^2(\vec{q}, R) S(\vec{q}, R)$$

Où N_p est la densité de particules, V_p est le volume d'une particule. Le vecteur de diffusion q est lié à la longueur d'onde λ et à l'angle de diffusion 2θ ,

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

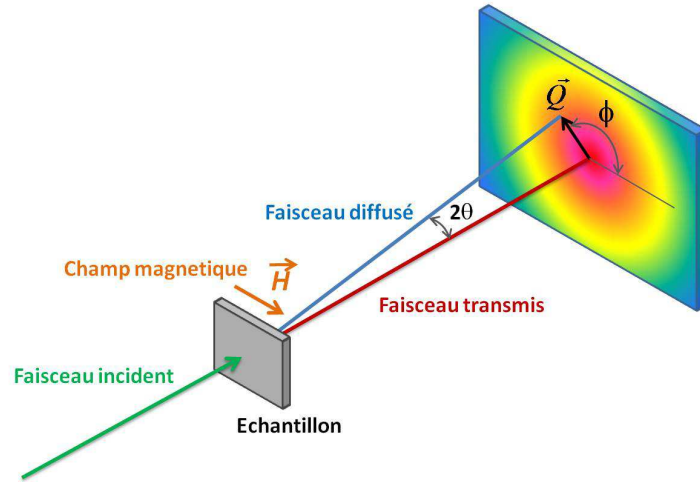


Figure 2-5: Schéma de principe de la technique de diffusion de neutrons aux petits angles sous champ magnétique.

$F(q,R)$ est le facteur de forme des particules considérées; dans le cas de particules sphériques de rayon R , $F(q,R)$ est donné par :

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

Pour certains cas d'études, la forme ellipsoïdale devrait être prise en compte :

$$F(\vec{q}, R) = \int_0^1 F\left(qa\sqrt{1+x^2[(b/a)^2-1]}\right) dx$$

$S(q, R)$ est le facteur de structure, qui prend en compte les interférences entre les précipités. Il n'est pas négligeable pour une fraction volumique de précipités supérieure à quelques pourcents. Il est supposé égal à 1 dans notre cas.

$\Delta\rho$ est le contraste moyen des particules par rapport à la matrice dans les échantillons, donné par:

$$\Delta\rho_{\text{nucl}}^2 = \left(\frac{b^p}{v_{at}^p} - \frac{b^m}{v_{at}^m} \right)^2$$

b est la longueur de diffusion moyenne dans les précipités (p) ou dans la matrice (m), donnée par $b_{\text{nucl}}^{m,p} = \sum b_i[C_i]$, avec i les principaux éléments chimiques de la matrice (ici $i = \text{Fe, Cr, W}$)

ou des particules. $v_{at}^{p,m}$ est le volume atomique des précipités dans la matrice. Dans le cas de matériaux magnétiques, l'intensité diffusée totale dans le cas de neutrons non polarisés est la somme des intensités d'origine nucléaire et magnétique :

$$\frac{1}{V_{éch}} \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{total} = \frac{1}{V_{éch}} \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{nucl} + \frac{1}{V_{éch}} \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{magn}$$

Elle peut être exprimée par :

$$\frac{1}{V_{éch}} \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right) (\vec{q}) \approx N_p V_p^2 (\Delta\rho_{nucl}^2 + \Delta\rho_{mag}^2 \sin^2 \alpha) F^2(\vec{q}, R) S(\vec{q}, R)$$

Ici, α est l'angle entre le moment magnétique des atomes et le vecteur de diffusion. Si l'échantillon est soumis à un champ magnétique horizontal et perpendiculaire au faisceau de neutrons incident (voir Figure 2-5) dans la direction du champ $\alpha=0^\circ$, (moment magnétique des particules // \vec{q}) l'intensité mesurée d'origine magnétique est nulle. Inversement, dans la direction perpendiculaire au champ, $\alpha=90^\circ$ (moment magnétique des particules $\perp \vec{q}$), la contribution magnétique I_{mag} est maximale. Les intensités diffusées dans chacune des directions sont égales :

$$\begin{cases} I_{\perp \vec{H}} = N_p V_p^2 (\Delta\rho_{nucl}^2 + \Delta\rho_{mag}^2) F^2(\vec{q}, R) S(\vec{q}, R) \\ I_{\parallel \vec{H}} = N_p V_p^2 \Delta\rho_{nucl}^2 F^2(\vec{q}, R) S(\vec{q}, R) \end{cases}$$

La différence de ceux deux grandeurs permet d'extraire la contribution magnétique :

$$I_{mag} = I_{\perp \vec{H}} - I_{\parallel \vec{H}} = N_p V_p^2 \Delta\rho_{mag}^2 F^2(\vec{q}, R) S(\vec{q}, R)$$

La contraste magnétique $\Delta\rho_{mag}^2$ est défini par :

$$\Delta\rho_{mag}^2 = \left(\frac{b_{mag}^p}{v_{at}^p} - \frac{b_{mag}^m}{v_{at}^m} \right)^2$$

La longueur de diffusion magnétique est donnée par $b_{mag}^m = -\frac{\gamma r_0}{2} \mu$, où γ est le facteur gyromagnétique du neutron égal à -1,913, r_0 est le rayon de l'électron soit $0,2818 \times 10^{-4} \text{Å}$, et μ est le moment magnétique moyen des atomes. Seuls les atomes de fer dans nos alliages présentent un moment magnétique légèrement influencé par les éléments d'alliage. Une

estimation du moment magnétique moyen du système, en supposant uniquement un système Fe-Cr de concentration atomique de Cr (C_{Cr}), est donnée par Aldred *et al.* [Aldred 76] : $\mu = \mu_{Fe} - 2,39 C_{Cr}$, μ étant exprimé en magnéton de Bohr, μ_{Fe} étant égal à 2,217. En ce qui concerne les oxydes, ils peuvent être considérés comme des particules non magnétiques. En dessous de 40% de fer, le moment magnétique moyen des atomes d'oxydes est égal à zéro [Coey 84]. Ainsi, même si une faible proportion de fer entre dans la composition des oxydes, la longueur de diffusion magnétique b_{mag}^p est nulle. Par conséquent, dans notre étude, le contraste magnétique peut être calculé sans avoir à faire d'hypothèse sur la nature chimique des oxydes. Ceci est primordial par la détermination de la fraction volumique.

L'analyse des contrastes nucléaire et magnétique aussi permet d'obtenir des informations sur la composition chimique des précipités par l'intermédiaire du rapport des intensités diffusées dans les deux directions extrêmes parallèle et perpendiculaire au champ magnétique. Ce rapport A est calculé de la façon suivante :

$$A = \frac{\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{\perp H}}{\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{\parallel H}} = 1 + \frac{\Delta\rho_{mag}^2}{\Delta\rho_{nucl}^2}$$

Le calcul du contraste nucléaire nécessite des hypothèses sur la composition chimique des oxydes (b^p) et sur leur structure cristallographique (V_{at}^p). Les longueurs de diffusion nucléaire des principaux éléments chimiques sont listées dans le Tableau 2-5. Différents types d'oxyde peuvent être attendus des composés stables : Y_2O_3 ou $Y_2Ti_2O_7$ aussi bien que des particules de nature intermédiaire ($Y_xTi_yO_z$). Les particules Y_2O_3 peuvent cristalliser dans une structure cubique centrée avec $a=10,60410 \text{ \AA}$ (le plus fréquent), ou dans une structure monoclinique centrée avec $a=13,89920\text{\AA}$, $b=3,49340\text{\AA}$, $c=8,61180\text{\AA}$, $\alpha=\gamma=90^\circ$ et $\beta=100,27^\circ$. Le volume atomique est alors égal respectivement à $14,905\text{\AA}^3$ et $13,71\text{\AA}^3$. Pour les alliages contenant du titane, la stœchiométrie $Y_2Ti_2O_7$ est généralement observée. Sa structure est cubique à faces centrées avec $a=10,0947\text{\AA}$, et le volume atomique correspondant est égal à $11,690 \text{ \AA}^3$. Le Tableau 2-6 donne un aperçu des contrastes nucléaire et magnétique ainsi que des valeurs théoriques de rapport A calculées pour différentes configurations de composition et de structure cristallographique. Les compositions choisies des oxydes comme exemples pour le calcul du rapport A, correspondent à des phases stables prévues avec ou sans Ti ainsi qu'à des écarts possibles de stœchiométrie autour des phases d'équilibre.

Éléments	Fe	Cr	W	Ti	Y	O
b (10^{-12} cm)	0,945	0,3635	0,486	-0,337	0,775	0,5803

Tableau 2-5 : Longueur de diffusion nucléaire des principaux éléments chimiques présents les alliages étudiés. [Sears 92]

Un exemple de rapport A mesuré sur l'échantillon B recuit 1h à 850°C est présenté Figure 2-6. Il est constant sur tout le domaine angulaire analysé, ce qui est cohérent avec une population de particules de même composition chimique et également, homogènes en volume (pas de variation chimique importante entre le cœur et la périphérie des précipités). Dans ce cas, la valeur moyenne est déterminée; dans notre exemple, elle est égale à $2,2 \pm 0,15$ et peut être comparée aux valeurs théoriques attendues pour des particules de diverses compositions chimiques.

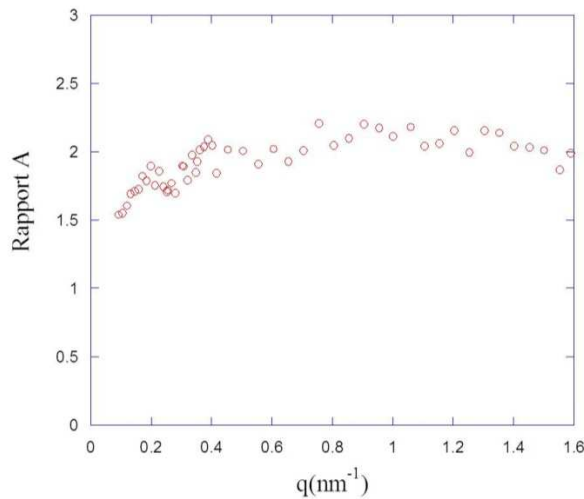


Figure 2-6 : un exemple de rapport A mesuré sur l'échantillon B recuit 1h à 850°C.

Particules	V_{at}^p (\AA^3)	$\Delta\rho^2$ nucléaire $\times 10^{21}$ (cm^{-4})	$\Delta\rho^2$ magnétique $\times 10^{21}$ (cm^{-4})	Rapport A
$Y_2Ti_2O_7$	11,7	1,16	1,78	2,54
Y Ti O	11,7	1,89	1,78	1,90
Y_2O_3	14,9	0,8	1,78	3,20
$(YTi)_2O_3$	14,9	1,9	1,78	1,95
TiO_2	10,5	2,2	1,78	1,80
Porosité	-	5,2	1,78	1,34

Tableau 2-6 : Valeurs des contrastes et du rapport A pour différentes natures de particules.

2.2.1.2. Procédure expérimentale

Les expériences de DNPA ont été réalisées sur l'instrument « PAXY » du Laboratoire Léon Brillouin, CEA Saclay à température ambiante (Voir Figure 2-7). Le multi-détecteur de type BF₃, avec 128 x 128 cellules de taille 5 x 5 mm², peut être positionné dans son tube vide à une distance comprise entre 1 m et 7 m de l'échantillon analysé dans la direction horizontale. Ce tube peut tourner autour de l'axe vertical de l'échantillon afin d'étendre le domaine de q analysé. La longueur d'onde peut être choisie entre 4 et 20 Å.

Dans notre cas, aux premiers stades de la précipitation métallurgie, la taille des particules est d'environ 0,5 nm, et elle atteint au cours de la phase de coalescence la dizaine de nanomètres. Pour couvrir ce domaine de taille, deux configurations (Tableau 2-7) de mesure ont été utilisées. Un champ magnétique saturant ($H = 1,7T$) a été appliqué perpendiculairement à la direction du faisceau incident de neutrons, afin de séparer les intensités de diffusion magnétique et nucléaire.

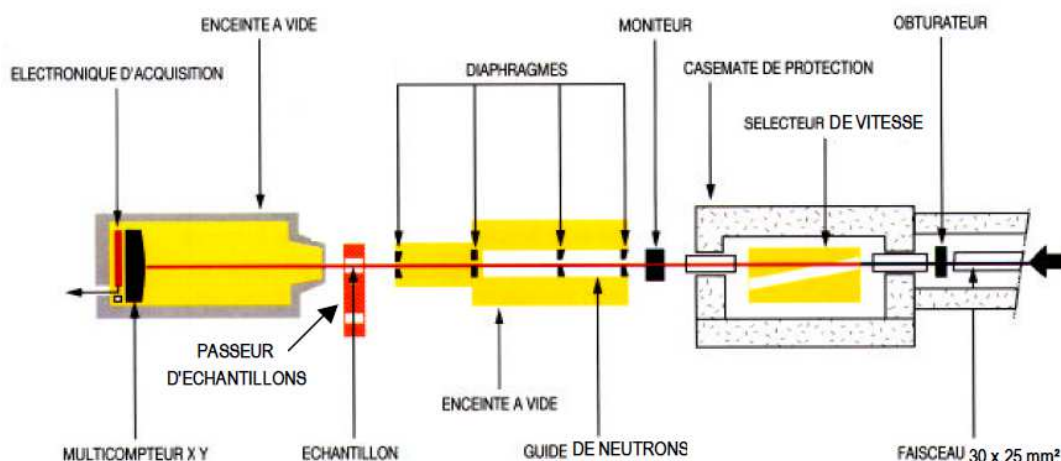


Figure 2-7: Schéma de principe de fonctionnement du spectromètre PAXY pour les expériences de DNPA au LLB.

Configuration	Grande angles	Petites angles
Longueur d'onde	6 Å	9 Å
Distance entre l'échantillon et le détecteur	2 m	5 m
vecteur maximal de diffusion (q)	0,08 nm ⁻¹	1,6 nm ⁻¹

Tableau 2-7 : Configurations de mesures utilisées en DNPA.

L'intensité de diffusion mesurée par les cellules du détecteur, est le nombre d'impulsions

reçues, soit :

$$I_{\text{mesurée}} = \frac{1}{V_{\text{éch}}} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{total}} E(\lambda) \cdot A \cdot e_{\text{éch}} \cdot \varphi(\lambda) \cdot \Omega \cdot T_{\text{éch}} + I_{\text{porte-éch}}$$

A et $e_{\text{éch}}$ sont respectivement la section et l'épaisseur d'échantillon, $E(\lambda)$ l'efficacité des cellules du détecteur, Ω est l'angle solide d'une cellule, $T_{\text{éch}}$ est le facteur de transmission de l'échantillon, $\varphi(\lambda)$ est le flux de neutrons incident, et $\frac{1}{V_{\text{éch}}} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)$ est la section efficace de diffusion cohérente et incohérente par unité de volume de l'échantillon. La détermination de cette grandeur nécessite un traitement préliminaire du signal mesuré afin de s'affranchir des conditions expérimentales et d'obtenir une intensité en barns et, non plus, en nombre de coups. Le protocole est le suivant : les données sont corrigées de la contribution du porte-échantillon, le plexi glass est utilisé pour la correction de l'efficacité des cellules et le calcul du facteur de normalisation permet l'obtention de données en unités absolues (barns). Le calcul est alors :

$$\frac{1}{V_{\text{éch}}} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{total}} = \frac{\frac{I_{\text{més}} - I_{\text{porte-éch}} \times T_{\text{éch}}}{e_{\text{éch}} T_{\text{éch}}}}{\frac{I_{\text{plexi}} - I_{\text{porte-éch}} \times T_{\text{plexi}}}{e_{\text{plexi}} T_{\text{plexi}}}} \times F$$

où I_{plexi} , e_{plexi} et T_{plexi} sont respectivement l'intensité diffusée, l'épaisseur et le facteur de transmission du plexiglas. F est le facteur de normalisation égale à :

$$F = \frac{\left\langle \frac{I_{\text{plexi}} - I_{\text{porte-éch}} \times T_{\text{plexi}}}{e_{\text{plexi}} T_{\text{plexi}}} \right\rangle}{\varphi(\lambda) \cdot A \cdot \Omega}$$

Pour les expérimentations réalisées sous un champ magnétique, les points expérimentaux sont regroupés sur des secteurs angulaires de 20° centrés autour de la direction perpendiculaire ($\alpha=90^\circ$) et parallèle ($\alpha=0^\circ$) au champ magnétique (voir Figure 2-8).

Pour des mesures réalisées sans champ magnétique, les intensités mesurées sont regroupées de façon isotrope en fonction de q. Un exemple d'intensité diffusée avec et sans champ magnétique est présenté Figure 2-9.

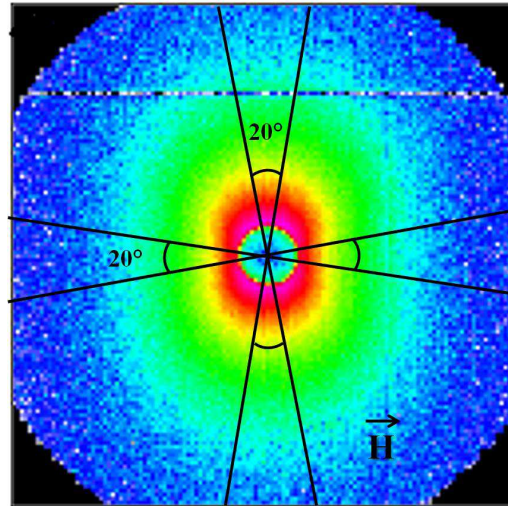


Figure 2-8 : Spectre brut de l'expérimentation de DNPA sur PAXY obtenu sur un échantillon de référence sous un champ magnétique saturant.

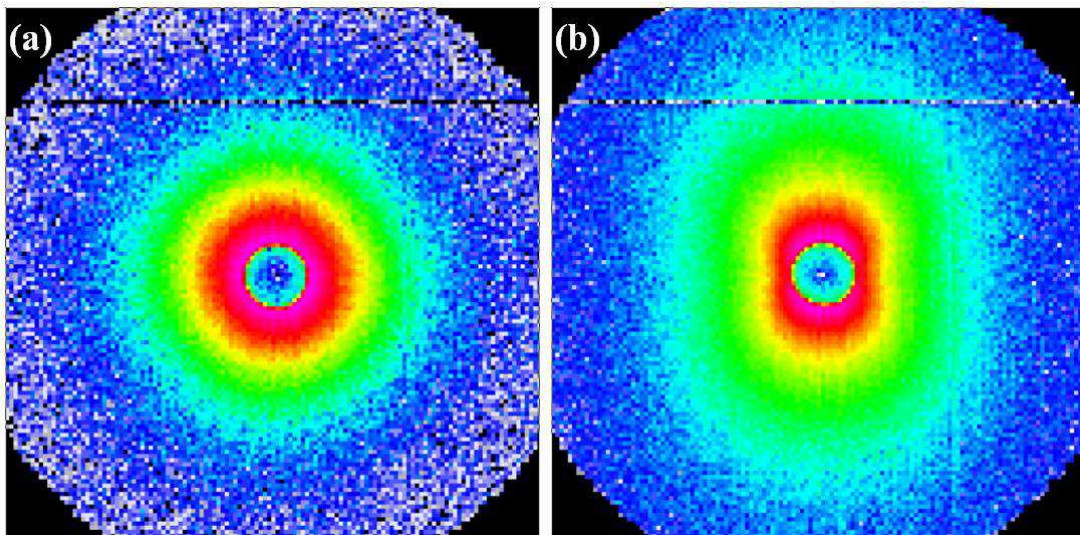


Figure 2-9 : Intensité diffusée en DNPA obtenue sur un acier ferromagnétique contenant des particules non-magnétiques sans (a) ou sous (b) un champ magnétique appliqué horizontalement,

2.2.1.3. Analyse des données

Dans un premier temps, les sections efficaces de diffusion sont corrigées de la diffusion incohérente qui est un bruit de fond déterminé aux grands angles. La partie cohérente est ensuite analysée dans le domaine réciproque en testant différents modèles. Les intensités diffusées (voir le Figure 2-10) présentent, à très petits q , une forte décroissance qui résulte de la microstructure (joints de grains, grosses particules de plusieurs dizaines de nanomètres).

Cette contribution suit une loi de Porod ($I \propto \frac{A}{q^4}$ avec $A = \frac{2\pi\Delta\rho^2 S_T}{V}$, $\frac{S_T}{V}$ est la surface totale des interfaces entre la matrice et les hétérogénéités par unité de volume). Le reste du signal diffusé à plus grands angles contient généralement deux contributions que l'on associe à la présence de deux distributions de taille $h(R)$ de particules supposées sphériques. Une population de particules d'un rayon variant de 1 à 2nm induit une intensité à grand q ; une autre population de taille de 5 à 6 nm de rayon donne une contribution visible dans le domaine intermédiaire de q comme illustré sur la Figure 2-10.

Dans un travail précédent [Mathon 97], il a été montré qu'en raison de la distribution de longueur d'onde des neutrons incidents, le profil mesuré ne permet pas de déterminer précisément la forme de la distribution de tailles des particules. Par conséquent, une distribution gaussienne $h(R)$ a été choisie pour sa simplicité mathématique mais surtout car elle est, généralement, en accord avec les observations expérimentales réalisées en Microscopie Electronique en Transmission, soit :

$$h(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \text{Exp} \left[-\frac{(R - R_m)^2}{2\sigma^2} \right]$$

En prenant en compte deux distributions de tailles de particules identiques, l'intensité diffusée s'écrit :

$$I = (\Delta\rho_{\text{nucl}}^2 + \Delta\rho_{\text{mag}}^2 \sin^2 \alpha) S(\vec{q}, R) \left[f_{p1} \frac{\int_0^\infty h_1(R) V_1^2(R) F^2(q, R) dR}{\int_0^\infty h_1(R) V_1(R) dR} + f_{p2} \frac{\int_0^\infty h_2(R) V_2^2(R) F^2(q, R) dR}{\int_0^\infty h_2(R) V_2(R) dR} \right]$$

Dans lequel, f_p est la fraction volumique des particules.

En résumé, les mesures de DNPA basées sur l'interprétation de l'intensité diffusée d'origine magnétique permettent de déterminer complètement les distributions de taille des objets R_{moyen} écart type, fraction volumique, ainsi que d'obtenir des informations sur la nature chimique des amas.

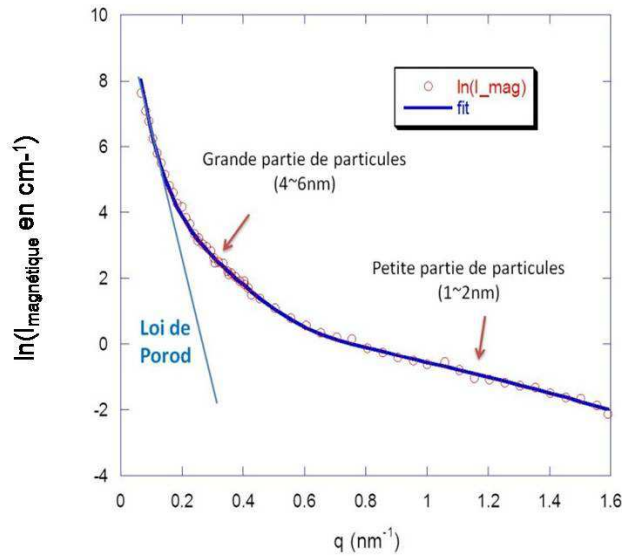


Figure 2-10 : Exemple d'ajustement effectué en utilisant une loi de Porod pour le domaine des très petits q et deux distributions gaussiennes de tailles de petites particules,

2.2.2. Diffraction des neutrons

Les avantages des neutrons reposent essentiellement, pour la détermination des textures, sur leur très faible absorption par la plus part des matériaux. Cette propriété permet alors de réaliser les mesures en transmission et d'obtenir des figures de pôles complètes sans autre correction que celle du bruit de fond. La taille des faisceaux de neutrons permet de caractériser des volumes beaucoup plus importants de l'ordre du cm^3 (soit environ 10^4 fois plus grand qu'en diffraction des rayons X). Dans le cas de matériaux présentant des textures hétérogènes dans le volume, une description globale moyennée sur de larges volumes peut être obtenue en complémentarité d'une approche locale. La diffraction des neutrons apporte aussi une description des orientations cristallographiques des phases présentes en faible fraction volumique. Un autre avantage majeur de la faible absorption des neutrons pour la mesure des textures réside dans le fait que les mesures sont réalisées en transmission et non en réflexion ce qui permet d'obtenir des figures de pôles complètes. La diffraction des neutrons présente également des avantages significatifs par l'étude des déformations et contraintes résiduelles. Par leur pouvoir de pénétration, les neutrons permettent d'obtenir des tenseurs complet de déformation, de mesurer les déformations à l'intérieur d'une pièce industrielle, d'évaluer les contraintes dans chaque phase d'un matériau polyphasé. Pour notre étude, les déformations peuvent être mesurées sur tout le volume des échantillons et quelle que soit l'orientation des échantillons.

2.2.2.1. Détermination de la texture cristallographique par diffraction des neutrons

En plus de la structure cristalline des matériaux polycristallins, il est nécessaire d'analyser la texture cristallographique qui est fortement liée au procédé d'élaboration et de transformation des matériaux. Dans un matériau polycristallin homogène et isotrope, une poudre par exemple, l'orientation des cristallites est distribuée de façon aléatoire. Par contre dans la plupart des matériaux issus de différents procédés industriels, les orientations des cristallites sont généralement anisotropes; une ou plusieurs orientations sont souvent observées, selon la nature de l'alliage (structure cristalline), le mécanisme de déformation plastique (système de glissement, mouvements et arrangements des défauts linéaires et planaires), les procédés d'élaboration et de transformation (température, mode et quantité de déformation) etc. La méthode de diffraction des neutrons donne une description globale et statistique de la texture (les effets sont intégrés sur un très grand nombre de grains).

2.2.2.2.1. Principe de la mesure

Les neutrons thermiques, fournis par un réacteur nucléaire, possèdent une longueur d'onde de l'ordre des distances interatomiques. Il est donc possible d'obtenir des figures de pôles par diffraction de neutrons. La technique de diffraction de neutrons consiste à mesurer la variation d'intensité diffractée par une famille de plans $\{hkl\}$ donnée en fonction de l'orientation de l'échantillon polycristallin lorsque la loi de Bragg est satisfaite :

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}}$$

Où d_{hkl} est la distance réticulaire entre plans atomiques et n est un entier.

2.2.2.2.2. Figures de pôles (FDP)

La représentation de la texture est généralement donnée par l'orientation des cristallites par rapport à un référentiel lié à l'échantillon. Appelons (DL, DT, DN) les trois directions orthogonales définissant ce référentiel. Dans le cas d'une tôle laminée, DL est la direction de laminage de la tôle, DT la direction transverse et DN la direction normale au plan de laminage (DL, DT) (Figure 2-11 a). En revanche, dans le cas de fils présentant une symétrie de révolution, DN est parallèle à l'axe du fil, DL et DT sont deux directions macroscopiques a

priori quelconques contenues dans la "section transverse" du fil (Figure 2-11 b).

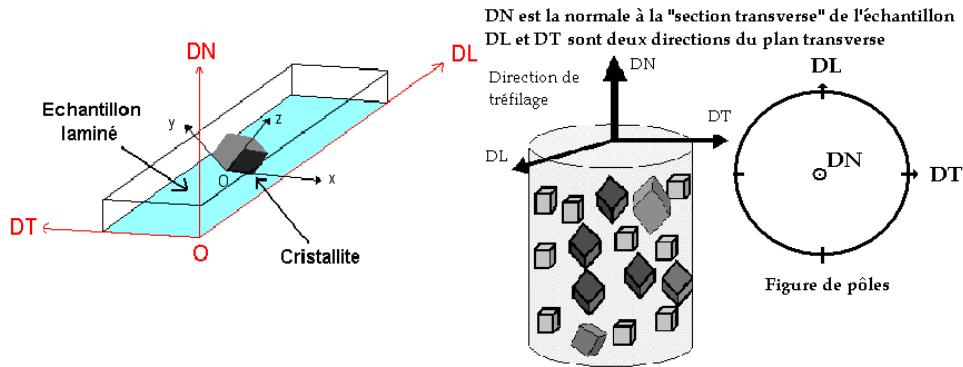


Figure 2-11 : Définition des repères pour la mesure de la texture cristallologique. a) tôle laminée. b) fil.

Pour mettre en évidence l'anisotropie de répartition des orientations cristallologiques dans un matériau, on mesure le plus souvent des figures de pôles directes. Une figure de pôles directe (FDP) est la projection stéréographique sur le plan de l'échantillon, de la distribution des densités de pôles d'une famille de plans $\{hkl\}$ dans toutes les directions de l'échantillon : celles-ci sont données par l'ensemble des couples (χ, φ) (χ et φ sont les angles repérant le plan cristallologique $\{hkl\}$ par rapport aux axes du référentiel échantillon : $\chi \in [0, 90^\circ]$, $\varphi \in [0, 360^\circ]$) (exemple de la Figure 2-12). En fait, pour un élément cristallin de volume unité donné, on suppose qu'il existe un plan cristallologique $\{hkl\}$ passant par le centre d'une sphère imaginaire (Σ) ; la normale au plan diffractant $\langle hkl \rangle$ perce la demi sphère de référence en P1. Le point P2 intersection de SP1 avec le plan π est le pôle du plan réticulaire étudié. Si l'on recommence avec tous les éléments de volume du matériau, on obtient la figure de pôles $\{hkl\}$ qui est rapportée à des axes liés à l'échantillon : en particulier le plan π est pour un fil un plan perpendiculaire à son axe et pour une tôle le plan de la tôle de laminage.

Pour obtenir la figure de pôle d'une famille des plans $\{hkl\}$, la mesure de l'intensité diffractée par cette famille des plans pour chaque orientation dans l'espace Euler est réalisée. Pendant les acquisitions de figure de pôle, l'échantillon étudié est orienté, en utilisant un berceau d'Euler, de sorte que, pour chaque famille de grains (correspondant à une composante de texture analysée), les plans $\{hkl\}$ sont amenés en position de diffraction par la rotation polaire χ et la rotation azimutale φ présentées Figure 2-13.

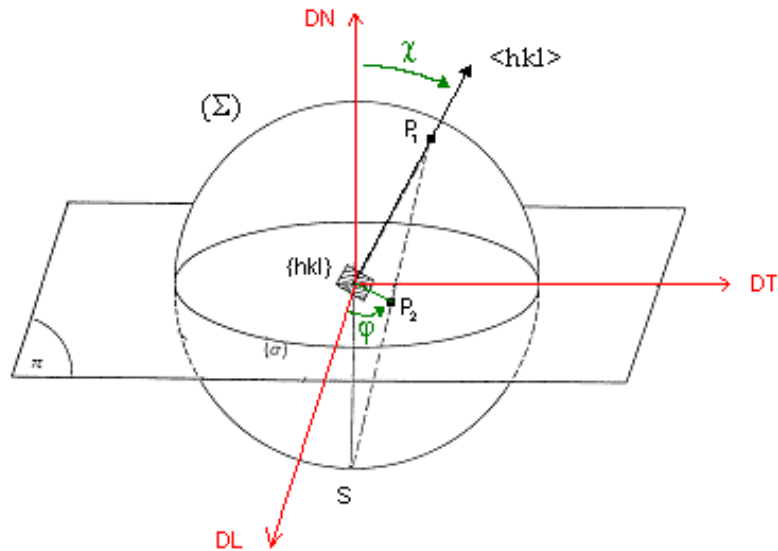


Figure 2-12 : Projection stéréographique

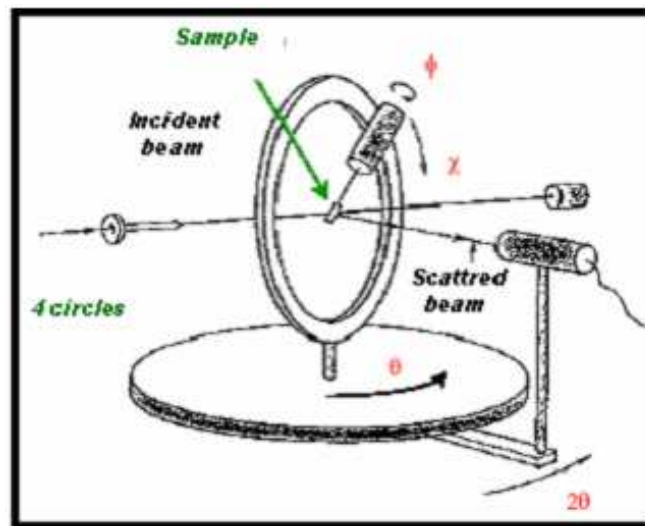


Figure 2-13 : Principe d'un diffractomètre 4 cercles avec d'un berceau d'Euler,

2.2.2.2.3. Définition de la FDOC

La description quantitative de la texture d'un matériau polycristallin est basée sur le concept de Fonction de Distribution des Orientations Cristallines. Cette fonction nommée $F(g)$ est définie par la fraction volumique $dV(g)/V$ des grains ayant une orientation g à dg près

$$\frac{dV(g)}{V} = F(g)dg$$

L'orientation g est définie dans l'espace d'Euler construit avec les trois angles qui définissent l'orientation de la cristallite par rapport au référentiel lié à l'échantillon. Soient φ_1 , ϕ et φ_2 selon la notation de Bunge [Bunge 82], dg est alors le volume élémentaire, égal à :

$$dg = \frac{1}{8\pi^2} \sin\phi \cdot d\phi \cdot d\varphi_1 \cdot d\varphi_2$$

$F(g)$ est positive et normée à 1. Pour des orientations cristallines aléatoires, à chaque orientation correspond une même fraction volumique ; on a donc $F_{\text{aléatoire}}(g)=1$. La fonction de densité est donc normalisée en multiples de la densité aléatoire et l'unité utilisée est alors le m.r.d. (multiples of the random density). La FDOC est donc une fonction tridimensionnelle représentée dans l'espace d'Euler par des surfaces d'isodensité construites à partir des densités $F(g)$ associées à chaque point ou orientation $g(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$. Cette fonction fournit une information statistique complète de la distribution des orientations cristallines. Son exploitation permet de repérer les orientations préférentielles, les dispersions angulaires autour des orientations idéales, de visualiser les textures de fibres (ensemble continu, ...) et de quantifier les fractions volumiques des composantes de texture.

Il est usuel de décomposer cette fonction tridimensionnelle en coupes bidimensionnelles (voir en section unidimensionnelle) telles que φ_1 ou φ_2 soit constant, le pas utilisé est généralement de 5° .

La FDOC ne peut pas être déterminée expérimentalement mais elle est calculée à partir des distributions des densités d'orientations bidimensionnelles mesurées sous forme de figures de pôles. Sa détermination résulte de l'inversion de l'équation fondamentale qui exprime la densité de pôles en un point y en fonction de la FDOC :

$$P_h(y) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} F(g) dy$$

Deux méthodes mathématiques existent pour résoudre de tels systèmes d'équations intégrales : La Méthode Harmonique et les Méthodes Discrètes.

Dans le cas d'un matériau présentant un nombre restreint d'orientations préférentielles, la méthode des composantes permet également une analyse quantitative de la texture.

L'indice de texture (J) [Bunge82-2] caractérise l'état global de la texture, toutes orientations préférentielles confondues. Il est égal à 1 pour un état isotrope et augmente avec l'acuité de la texture. Il est égal à :

$$J = \frac{1}{8\pi^2} \int_G F^2(g) dy$$

où $F(g)$ est la valeur de la FDOC et G est l'espace d'Euler.

2.2.2.2.4. Procédure expérimentale

La détermination des textures a été réalisée sur le diffractomètre 6T1 (représenté Figure 2-14) au Laboratoire Léon Brillouin, CEA Saclay. La longueur d'onde des neutrons est 1,159 Å, sélectionnée par un monochromateur de Cu (111), le flux de neutrons incidents est de 10^7 n·cm⁻²·s⁻¹. Le diffractomètre est équipé d'un berceau d'Euler avec une précision de mouvement de 0,01°. La distance entre le détecteur et l'échantillon peut être ajustée entre 80 cm et 150 cm. La taille maximale du faisceau est de 2x2 cm², mais un jeu de collimateurs pour le faisceau incident et pour le faisceau diffracté permettent de modifier le volume de gauge (volume à étudier).

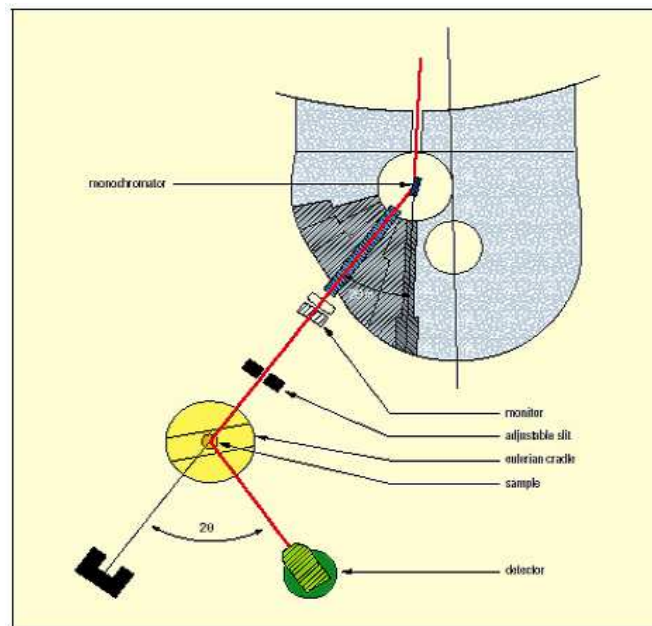


Figure 2-14 : Schéma de principe du diffractomètre 6T1 situé dans le réacteur Orphée.

Les angles de Bragg 2θ sont fixés selon la longueur d'onde λ incidente et la famille de plans sélectionnée $\{hkl\}$. Les valeurs de χ sont fixées entre 0° et 90° en faisant varier les valeurs de φ entre 0° et 365°. Dans notre cas d'étude, l'acquisition de figure de pôles est réalisée avec des pas de $\Delta\chi = 5^\circ$ et $\Delta\varphi = 5^\circ$, de sorte que 1368 points d'acquisitions sont obtenus.

En pratique, les intensités expérimentales sont normalisées :

$$q(\chi, \phi) = \frac{I(\chi, \phi)}{\bar{I}} \cdot \frac{1}{M}$$

M est le facteur de normalisation, généralement $M = \frac{1}{4\pi}$. Pour les aciers de structure cubique centrée, les figures de pôles correspondant aux plans {110}, {200} et {211} sont mesurées approximativement aux angles 2θ de $33,1^\circ$, $47,5^\circ$ et 59° , respectivement. Un exemple de figure de pôles est présenté Figure 2-15, présentant des renforcements qui traduisent une texture de fibre {110}.

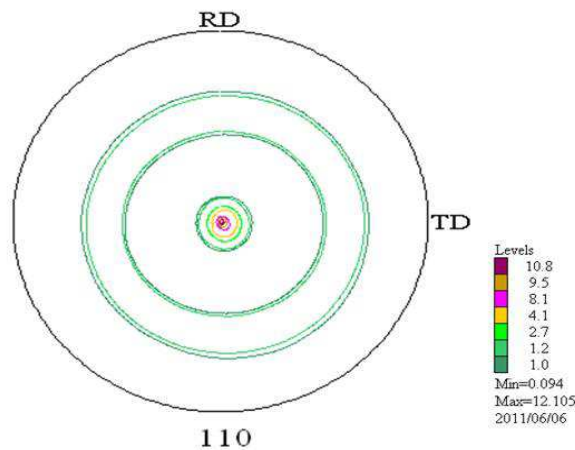


Figure 2-15 : Figure de pôles {110} mesurée par diffraction de neutrons sur l'échantillon A à l'état consolidé non recuit.

2.2.2.2. Analyse des contraintes internes par diffraction des neutrons

Le champ de contraintes internes au sein d'un agrégat polycristallin peut être décrit en fonction de l'échelle selon laquelle on considère le matériau : trois ordres de contraintes sont ainsi généralement considérés. Il faut toutefois garder à l'esprit que cette division est artificielle, les mécanismes de déformation au sein d'un matériau hétérogène étant la plupart du temps complexes et impliquant des superpositions de nombreux effets locaux.

La contrainte du premier ordre σ^I est définie comme la contrainte mécanique moyennée sur un grand volume d'échantillon, et donc sur un grand nombre de grains (Figure 2-16). Les contraintes résiduelles du premier ordre résultent d'un champ de déformation incompatible au sein d'un volume contenant de nombreux grains, et sont en équilibre à l'échelle de la pièce considérée. Elles ont généralement pour origine une déformation plastique inhomogène entre les différentes régions du matériau (par exemple entre différentes phases dont les propriétés

physiques et mécaniques peuvent être différentes, ou en raison d'un traitement thermo-mécanique hétérogène impliquant des gradients de température).

Les contraintes du deuxième ordre, appelées également contraintes intergranulaires, caractérisent l'écart de contrainte à l'intérieur de chaque cristallite par rapport à la valeur de la contrainte du premier ordre. Elles sont donc en équilibre à l'échelle de groupes de grains, et reflètent l'hétérogénéité du matériau. Par exemple, les propriétés physiques et mécaniques peuvent différer significativement entre des grains voisins d'orientations cristallographiques différentes, par exemple en raison de l'anisotropie du coefficient de dilatation thermique, des constantes d'élasticité ou de l'écoulement plastique. Ces contraintes du deuxième ordre (Figure 2-16 - b) peuvent également être décrites comme les contraintes d'incompatibilités restant dans le matériau même si les forces extérieures au volume considéré sont supprimées.

Enfin, les contraintes du troisième ordre σ^{III} (Figure 2-16 - c) résultent de la présence de défauts dans le réseau cristallin, tels les dislocations, joints de grains, amas, etc... [Hutchings 05]. Elles sont en équilibre sur des domaines de l'ordre de la taille de grain.

Afin de déterminer les contraintes (1^{er} ordre et partiellement 2nd ordre) par diffraction, les distances inter-réticulaire d_{hkl} de familles de plans cristallographiques $\{hkl\}$ sont utilisées comme jauges de déformation [Noyan 87]. La déformation élastique ε_n est obtenue à partir des déplacements angulaires $\Delta 2\theta$ des pics de Bragg par rapport à leur position en l'absence de contrainte $2\theta_0$:

$$\varepsilon_n = \frac{d_{hkl} - d_{0,hkl}}{d_{0,hkl}} = \frac{\sin \theta_{0,hkl}}{\sin \theta_{hkl}} - 1$$

Où $d_{0,hkl}$ est la distance inter-réticulaire des plans $\{h k l\}$ sans contrainte, et n est le vecteur unitaire perpendiculaire au plan $(h k l)$.

Il est important d'insister sur le fait que la diffraction n'est sensible qu'aux déformations élastiques. Il est donc nécessaire d'interpréter la distribution des déformations élastiques ainsi mesurée en considérant non seulement la réponse élastique du matériau mais aussi et surtout les mécanismes physiques à l'origine des ces déformations élastiques (par exemple l'activation de systèmes de glissement au cours d'une déformation plastique).

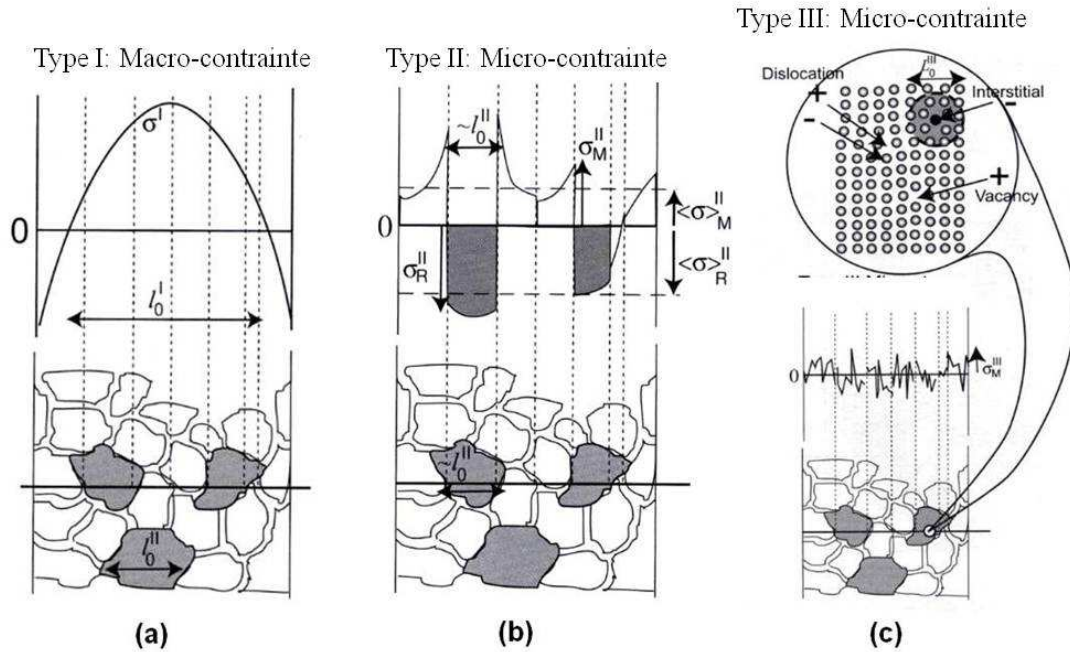


Figure 2-16 : Présentation des trois ordres de contraintes internes.

2.2.2.2.1. Technique expérimentale

Les déformations élastiques ont été mesurées par diffraction des neutrons *in situ* sous chargement uniaxial sur le diffractomètre 6T1.

Une machine de traction spécialement conçue pour s'adapter au berceau d'Euler du diffractomètre 6T1 (Figure 2-17 (a)) a été utilisée. La charge maximale de cette machine est 30kN, avec une vitesse de déformation maximale de 30 $\mu\text{m/s}$. Deux dimensions d'éprouvettes ont été utilisées: pour les échantillons A, B, C et D, des éprouvettes courtes ont dû être usinées en raison de la petite taille des barreaux initiaux (Figure 2-17 (c)), tandis que pour l'échantillon de référence, des éprouvettes de plus grandes longueurs, parfaitement adaptées à la machine de traction, ont pu être prélevées (Figure 2-17 (d)). La section utile était de 3x3 mm² dans tous les cas. Un système d'adaptation a été développé pour permettre l'utilisation des petites éprouvettes sur la machine de traction (Figure 2-17 (b)).

Pour chaque échantillon, un chargement uniaxial a été appliqué parallèlement à la direction de filage et une dizaine de pas de chargement ont été considérés, dans le domaine élastique et dans le domaine plastique. La vitesse de déformation était de 10 $\mu\text{m/s}$ et les mesures de diffraction des neutrons ont été réalisées dans la zone centrale de l'éprouvette, après stabilisation de la charge appliquée.

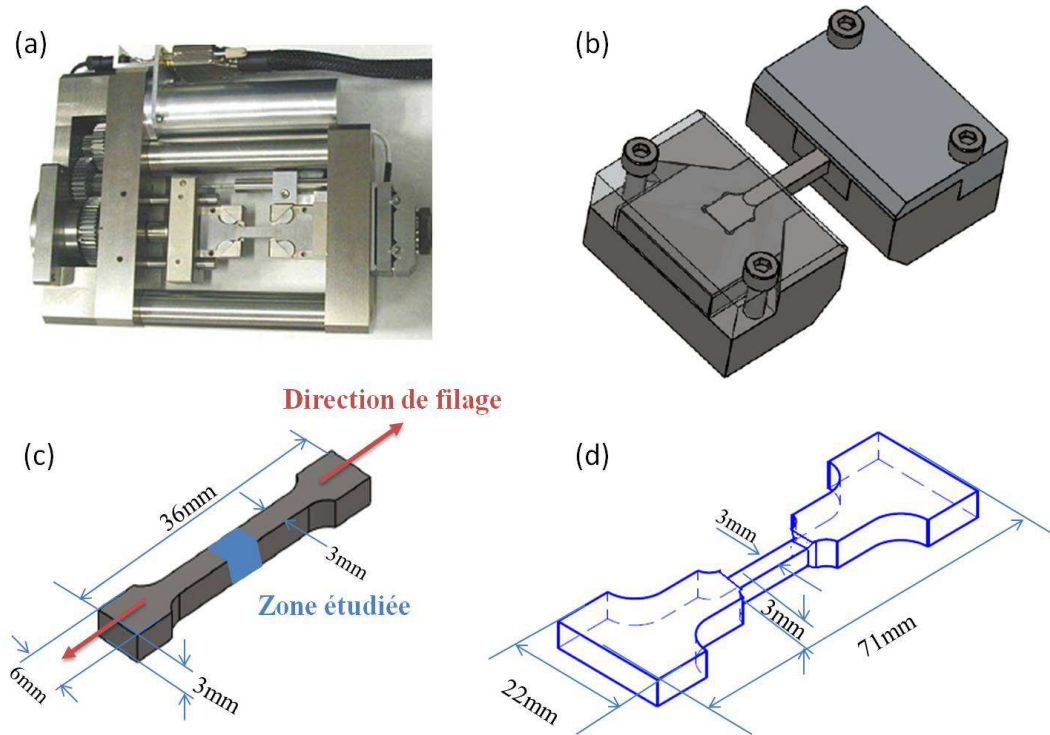


Figure 2-17 : (a) Photographie de la machine de traction adaptable sur 6T1; (b) système d'adaptation pour petites éprouvettes; (c) géométrie des éprouvettes courtes ; (d) géométrie des éprouvettes de taille normale.

➤ **Mesure des hétérogénéités de déformation élastique**

Grâce au berceau d'Euler, les déformations élastiques ϵ_n ont été mesurées *in situ* selon un grand nombre de directions au cours des essais de traction uniaxiale, i.e. pour un grand nombre d'orientations des échantillons sur le goniomètre. Ces mesures avaient en effet pour objectif de caractériser la réponse mécanique des grains de chaque matériau en fonction de leur orientation cristallographique. Par définition, pour chaque orientation (χ, φ) de l'échantillon, seuls les grains en conditions de diffraction contribuent au signal mesuré. Par conséquent, seule la déformation élastique moyenne correspondant à ces grains est mesurée à partir du déplacement de pic de Bragg observé.

Dans notre cas, nous avons mis à profit la présence d'une texture de type fibre $\langle 110 \rangle$ dans les échantillons pour faire l'hypothèse d'une isotropie transverse par rapport à la direction de sollicitation (parallèle à l'axe de la fibre). Nous avons donc choisi de fixer l'angle azimutal φ à 0° , et de faire varier χ de 0° à 90° . Par exemple, si l'on observe les plans $\{110\}$, pour $\chi = 0$ seuls les grains d'orientation $\{110\}\langle uvw \rangle$ sont caractérisés, tandis que seuls les grains

d'orientation $\{hkl\}\langle 110\rangle$ diffractent pour $\chi = 90^\circ$.

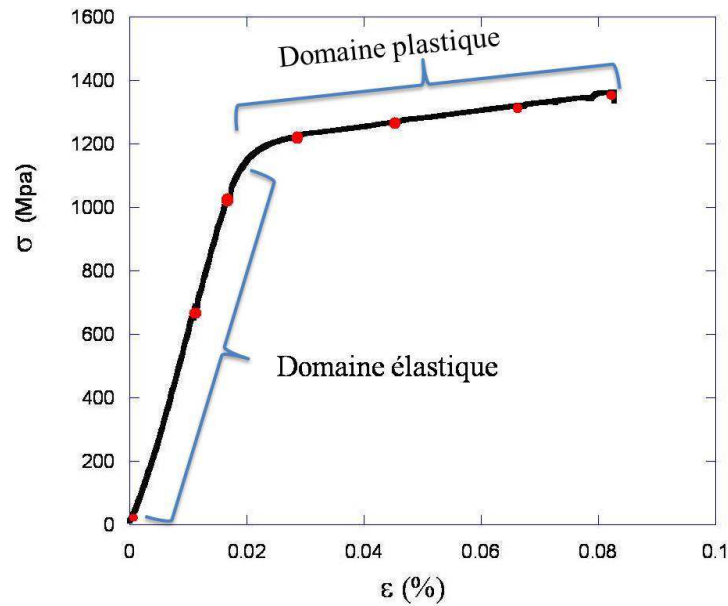


Figure 2-18 : Exemple d'essai de traction *in situ* dans le domaine élastique et plastique réalisé sur l'échantillon Ref-2 à l'état initial.

Ces mesures de déformations *in situ* en fonction de χ devaient donc permettre de caractériser les hétérogénéités de déformations intergranulaires, en corrélation avec la microstructure des matériaux. Étant donnée la taille importante du faisceau de neutrons utilisé ($\sim 25\text{mm}^2$), un grand nombre de grains était analysé pour chaque orientation. L'information obtenue est donc statistiquement représentative, et pourra être directement confrontée à des résultats de modélisations micromécaniques par les méthodes d'homogénéisation (champs moyens), afin d'identifier les mécanismes de la déformation élasto-plastique.

Les déformations élastiques ont été mesurées à partir des trois familles de plans $\{110\}$, $\{200\}$ et $\{211\}$. Afin de s'affranchir d'éventuels effets géométriques (liés par exemple à un centrage approximatif de l'échantillon sur le goniomètre) et/ou liés à la présence de contraintes résiduelles dans les éprouvettes (liées à leur histoire thermomécanique), les distances interréticulaires initiales (à $\epsilon_{\text{macro}} = 0$) mesurées pour chaque plan $\{hkl\}$ et pour chaque orientation de l'échantillon ont été utilisées comme distances interréticulaires de référence d_0 (i.e. en absence de contraintes internes).

2.2.3. Microscopie électronique en transmission

Afin de caractériser la microstructure des aciers ODS, des observations par microscopie

électronique en transmission (MET) ont été effectuées au service SRMA du CEA Saclay sur les appareils suivants : JEM-2100 et de JEM-2010F sous 200kV. Les lames minces ont été préparées avec un polissage mécanique jusqu'à une épaisseur d'environ 100 micromètres, et des disques d'un diamètre de 3mm ont été prélevés. Ces disques ont été amincis par la méthode électrochimique avec une solution d'acide perchlorique à 10% et d'éthanol à 90% à -7 °C.

2.2.4. Dureté

Les essais de dureté Vickers ont été effectués à température ambiante sous une charge de 1 kg au service SRMA du CEA Saclay et chaque valeur de dureté présentée dans le cadre de notre étude provient d'une moyenne de 10 mesures sur chacun des échantillons. Le modèle de duromètre est LECO N-400-H2.

2.2.5. EBSD

La microstructure des aciers a aussi été observée par EBSD (Electron Back Scattering Diffraction) en MEB. Le principal avantage de l'EBS est de pouvoir corréler la microstructure à la texture cristallographique. Les analyses par EBSD, permettent de mieux appréhender les mécanismes de déformation et le comportement en recristallisation. Les acquisitions d'EBS ont été effectuées au LPCES (Laboratoire de Physico-chimie de l'Etat Solide) - ICMMO (Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay), à l'Université Paris-Sud.

3. Étude microstructurale des matériaux consolidés

Ce chapitre est consacré essentiellement à l'étude microstructurale des matériaux consolidés en y associant également la caractérisation de la poudre obtenue après broyage. Dans un premier temps, les particules d'oxydes ont fait l'objet d'une étude approfondie par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles et par Microscopie Electronique en Transmission. Puis les textures cristallographiques induites par l'étape de filage sont présentées ainsi que les essais de dureté pour corrélérer la microstructure au durcissement de ces matériaux.

3.1. Caractérisation des oxydes par DNPA

3.1.1. Poudre brut de broyage

Les différentes nuances étudiées ont été analysées par DNPA après l'étape de consolidation. Pour le matériau de référence, l'état brut de broyage sous forme de poudre a également été caractérisé afin de contrôler le stade de mise en solution induite par le co-broyage. De même, nous avons cherché à quantifier l'effet du traitement thermique final de détentionnement après l'étape de filage. Avant consolidation, la poudre co-broyée du matériau de référence est analysée par diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA) pour caractériser la distribution de taille des particules. Les intensités diffusées dans les directions perpendiculaire et parallèle au champ magnétique sont présentées Figure 3-1(a). Leurs profils sont similaires sur le domaine de q mesuré. L'intensité d'origine magnétique est obtenue par la différence des deux ($I_{\text{perp}} - I_{\text{para}}$), et est présentée sur la Figure 3-1(b).

Cette intensité a été analysée selon la méthode décrite dans le chapitre 2. Le profil de diffusion peut être ajusté en supposant une loi de Porod et l'existence d'une distribution de taille de particules illustrée Figure 3-2. Après le co-broyage, très peu de particules sont détectées soit une fraction volumique de 0,4%. La taille moyenne de ces particules est de 1,4 nm avec $\sigma=0,35$ nm.

Par ailleurs, le rapport A correspondant est égal à $2,4 \pm 0,3$, ce qui n'est pas incompatible avec des particules d'oxydes de stœchiométrie $Y_2Ti_2O_7$ mais également peut coïncider avec des amas de stœchiométrie approchée (voir Chapitre §2.2.1.1, Tableau 2-6). La nature chimique de ces objets doit être considérée avec prudence car, les compositions avancées dans la littérature pour les amas visibles après broyage sont variées et généralement riches en fer, Cr,

Ti, O etc...

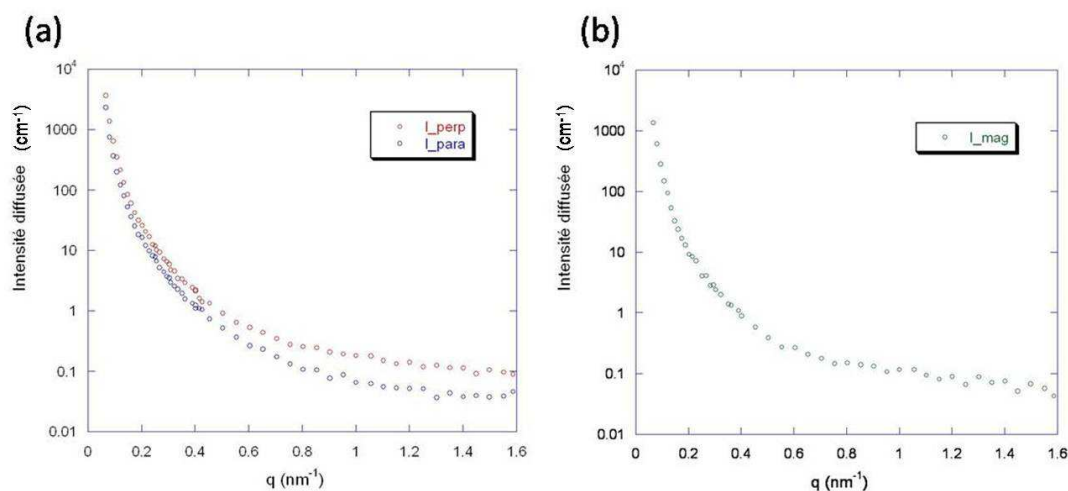


Figure 3-1 : Intensité diffusée (a) perpendiculairement et parallèlement au champ magnétique, et (b) intensité magnétique diffusée en fonction de q, mesurées sur la poudre co-broyée du matériau de référence.

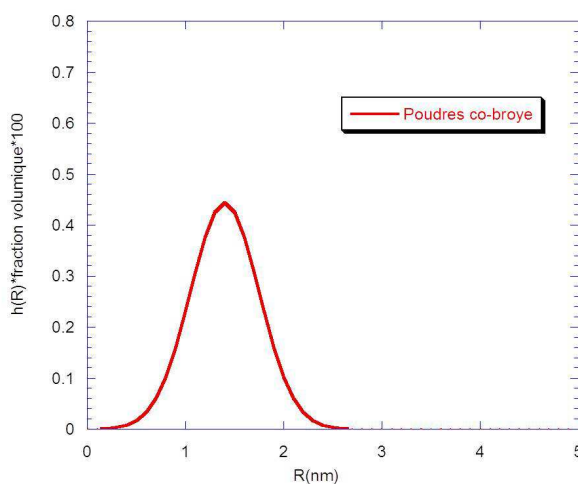


Figure 3-2 : Distribution de taille des nanoparticules dans la poudre obtenue après co-broyage pour le matériau référence.

3.1.2. Etat consolidé

Après consolidation des différentes poudres, les intensités magnétiques mesurées sur les échantillons Ref-1, Ref-2 et A, B, C et D sont présentées sur la Figure 3-3. Les intensités magnétiques présentent des amplitudes et des formes assez proches. L'intensité magnétique mesurée sur l'échantillon C avec 1% plus d'Yttrium est la plus faible à grands angles traduisant une fraction de petites particules plus faible. Ces profils montrent clairement

l'existence de 2 distributions de taille qui sont illustrées Figure 3-4 et Figure 3-5.

Concernant l'échantillon B, la présence d'hydrogène dans la matrice même en très faible quantité devrait générer un bruit de fond d'origine incohérente très important. Or aucun effet de ce type n'a été observé aux grands angles, le bruit de fond est similaire dans tous les matériaux. Ce résultat prouve que l'échantillon B est bien exempt d'hydrogène après élaboration.

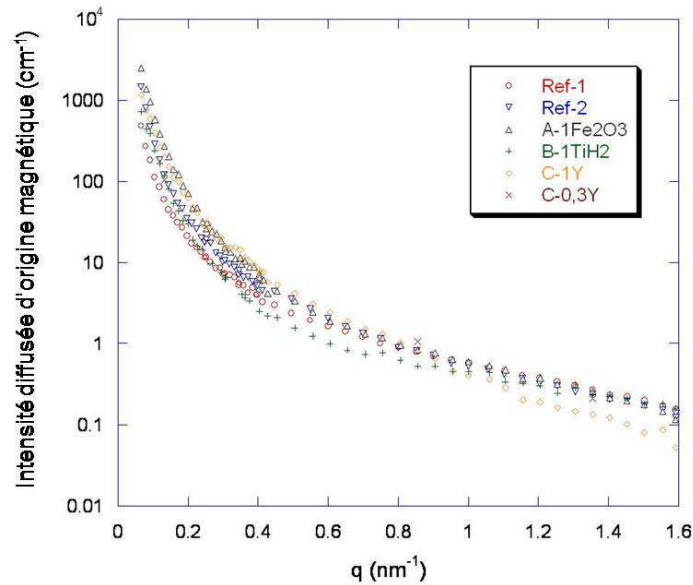


Figure 3-3 : Intensité diffusée magnétique mesurée sur les échantillons Ref-1, Ref-2 et A, B, C et D après consolidation.

L'ensemble des données quantitatives obtenues sur les états consolidés, ainsi que sur la poudre du matériau de référence à titre de comparaison, par analyse des profils de DNPA est résumé dans le Tableau 3-1.

Après consolidation, on relève, dans l'échantillon de référence Ref-1, une forte augmentation de la fraction volumique (V_{f1}) de petites particules ($R = 1,4\text{nm}$) qui atteint 2,7%, preuve d'une importante germination durant l'étape de consolidation. Parallèlement, des particules de taille plus importante sont détectées avec un rayon de 5,2 nm. D'après la fraction volumique $V_{f2} = 0,5\%$, cette catégorie de précipités pourrait s'expliquer par la croissance des particules initialement existantes dans les poudres broyées mais également par la précipitation de phase de nature légèrement différente et moins résistante à la coalescence. Par rapport à l'échantillon Ref-1, l'échantillon Ref-2, qui a subi un traitement thermique de détentionnement de 1,5 heures à 1050°C renferment des précipités de taille légèrement supérieure avec une fraction

plus élevée. L'effet de ce traitement thermique sur l'évolution des particules reste néanmoins peu important.

Échantillon	R_1	σ_1	V_{f1}	R_2	σ_2	V_{f2}	$V_{f-total}$
Ref poudres	1,4	0,35	0,4	-	-	-	0,4
Ref-1	1,4	0,4	2,7	5,2	1,7	0,5	3,2
Ref-2	1,4	0,4	2,0	5,8	1,9	0,9	2,9
A-Fe ₂ O ₃	1,6	0,5	2,0	5,2	1,5	0,8	2,8
B-TiH ₂	1,6	0,3	1,8	5,6	1,6	0,5	2,3
C-1Y	2,4	0,7	1,5	6	1,8	1,3	2,8
D-0.3Y	2	0,6	2,3	5,6	1,8	0,8	3,1

Tableau 3-1: Caractéristiques des nano précipités déduites des expériences de DNPA en supposant deux distributions gaussiennes de taille de rayon moyen de précipités R_1 et R_2 (nm), d'écart type σ_1 et σ_2 ; les fractions volumiques associées sont V_{f1} et V_{f2} en %, et $V_{f-total}$ est la fraction volumique totale.

Les 4 nuances avec différents ajouts (A, B, C et D) présentent un comportement relativement similaire après consolidation. Les rayons moyens des deux distributions de tailles des précipités sont d'environ de 1,6 à 2 nm et de 5,6 à 6 nm.

Les distributions de taille obtenues sur les échantillons Ref-2 et A dopé avec 1% Fe₂O₃ sont similaires. En revanche, l'échantillon B contenant 1% TiH₂ contient une fraction volumique précipitée plus faible; la fraction de gros oxydes est réduite de moitié par rapport aux deux matériaux précédents. Les tailles les plus importantes sont observées dans le matériau C contenant 1% d'yttrium (2,4 nm et 6 nm), le matériau D (0.3% Y) présente un comportement intermédiaire entre Ref-2 et l'échantillon C.

Les rapports A des échantillons Ref-2, A, B, C et D sont calculés et listés dans le Tableau 3-2. Le rapport A mesuré est plus faible sur l'échantillon B égal à 2,1 alors qu'il est de 2,8 environ pour les autres.

La valeur théorique attendue pour des précipités Y₂Ti₂O₇ de structure c.c. ou Y₂O₃ de structure c.f.c. dans une matrice Fe-14,4%Cr (at.) est respectivement de 2,54 et 3,2. Dans les tous les cas, la valeur du rapport A décroît avec l'apport de titane ou, avec la diminution relative de la

teneur en oxygène. Un rapport égal à 2,9 peut correspondre soit à des particules de Y_2O_3 légèrement enrichies en titane ($Ti_{0,15}Y_{1,85}O_3$) mais de structure c.c. soit à des oxydes $Y_2Ti_2O_7$ sous-stœchiométriques en titane ($Y_{2,40}Ti_{1,60}O_7$). Dans le cas du matériau de référence, étant donné la teneur initiale en titane, c'est la deuxième possibilité qui est la plus vraisemblable. En revanche, dans le cas des matériaux riches en yttrium C et D, les amas de type Y_2O_3 légèrement enrichis en titane peuvent être envisagés. Enfin, l'alliage A ($1\%Fe_2O_3$) dopé en oxygène, a un rapport A de 2,9 identique au matériau de référence. *A priori*, l'oxygène n'a pas d'effet sur la nature chimique des particules.

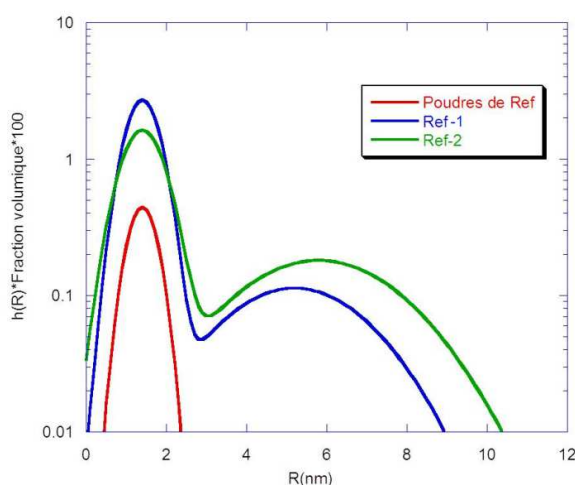


Figure 3-4 : Distributions de tailles des précipités déterminées par DNPA dans le matériau de référence à l'état brut de broyage, après consolidation, puis recuit à 1150°C.

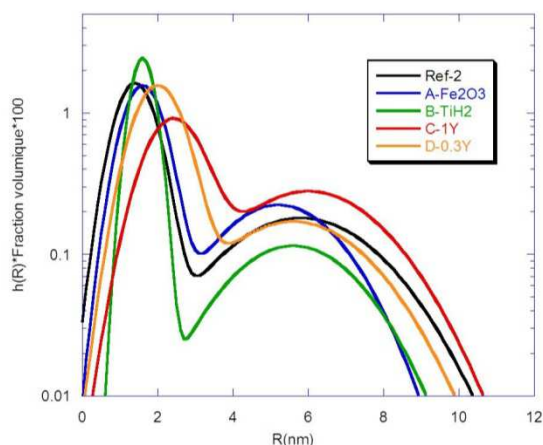


Figure 3-5 : Distributions de tailles des précipités déterminées par DNPA dans les matériaux A, B, C et D consolidés, comparées avec celles obtenues sur l'échantillon Ref-2.

Pour le matériau B dopé en titane, des particules de type pyrochlore sont attendues mais, cette

fois, le rapport A est plus faible que la valeur théorique. Deux solutions pour expliquer cette déviation : soit les particules sont sur-stœchiométriques en titane $Y_{1,60}Ti_{2,40}O_7$ soit la haute teneur en Titane induit la précipitation simultanément de TiO_2 ($A=1,8$), le rapport A mesuré serait alors une valeur moyennée sur les deux types d'amas. Le rapport A est constant sur le domaine angulaire mesuré, donc il n'y a pas de variation apparente de composition chimique avec la taille des particules. Dans le cas de la deuxième hypothèse, les deux types de particules doivent présenter une cinétique de précipitation relativement similaire. Or les oxydes TiO_2 atteignent rapidement une taille très importante et dans ce cas ne contribuent plus au signal diffusé en DNPA. Par ailleurs, la fraction volumique totale n'est pas supérieure à celle mesurée dans les autres matériaux; par conséquent une précipitation homogène d'amas sur-stœchiométriques en titane est plus réaliste.

Échantillon	Rapport A
Ref-2	$2,9 \pm 0,2$
A	$2,8 \pm 0,2$
B	$2,1 \pm 0,1$
C	$2,8 \pm 0,2$
D	$2,7 \pm 0,1$

Tableau 3-2 : Rapport A mesurés sur les échantillons Ref-2, A, B, C et D.

3.2. Caractérisation de la microstructure par MET

Les observations réalisées en MET ont été effectuées dans le sens transversal à la direction d'extrusion sur les échantillons Ref-1, Ref-2 et ainsi que sur les échantillons présentant différents ajouts. Les échantillons préparés pour la DNPA avaient également été prélevés de sorte que les analyses ont été faites également sur la section des barres.

➤ Microstructure globale

La Figure 3-6 illustre la microstructure globale (voir Figure 3-6- a et b). Les tailles des grains des échantillons Ref-1, A, B, C et D sont déduites à l'aide du logiciel Visilog, environ 100 grains de la matrice ont été analysés pour chaque échantillon étudié. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 3-3. Les tailles moyennes des grains de la matrice ferritique sont du

même ordre de grandeur dans les différents alliages étudiés. Dans l'échantillon A, la taille moyenne de grains est la plus petite (520 nm), tandis qu'elle est la plus grande dans les échantillons Réf-2 et C (680 nm et 670 nm respectivement).

Echantillon	Ref-1	Ref-2	A-Fe ₂ O ₃	B-TiH ₂	C-1Y	D-0.3Y
R _{grain} (nm)	600	680	520	560	670	540

Tableau 3-3 : Rayon moyen des grains de la matrice dans les différents matériaux.

Les observations réalisées sur l'échantillon Ref-1 après filage sont présentées sur la Figure 3-6 qui illustre les dislocations dans les grains (Figure 3-6-c) ainsi que la dispersion des nanoparticules (Figure 3-6-d). La taille moyenne des particules est de quelques nanomètres. L'observation par MET à fort grandissement montre clairement un nombre important de nanoparticules à l'intérieur des grains de la matrice ferritique ainsi qu'aux joints de grains.

➤ Nanostructure à l'échelle des particules

Les microstructures des échantillons B (1%TiH₂) et C (1%Y) sont présentées sur la Figure 3-8. La taille des grains des échantillons B et C est similaire à celle des grains dans l'échantillon Ref-1. D'autre part, la taille moyenne des particules dans l'échantillon C est plus importante que celle dans les échantillons A, B et Ref-1. Les distributions de tailles des nanoparticules ont été estimées au moyen d'une analyse statistique des images pour dénombrer les particules par catégorie de taille. Un nombre total de particules d'environ 400 ~ 500 par échantillon a été analysé. Les distributions de tailles ainsi obtenues sont comparées à celle déduites de la DNPA. Les résultats sont présentés Figure 3-7 pour l'échantillon Ref-1 et Figure 3-9 pour les échantillons B et C. Un très bon accord entre les deux techniques de caractérisation a été obtenu; en particulier l'existence d'une distribution bimodale est confirmée.

La forme des particules est plutôt sphérique dans l'alliage C (1% Y) avec néanmoins quelques particules polygonales (Figure 3-10-a). Dans le matériau D (0,3% Y), un mélange de particules sphériques et cubiques est observé. Les particules cubiques étant les plus fines (Figure 3-10-b). L'analyse fine de la structure et de la nature des particules n'a pu être réalisée que sur l'échantillon C dans lequel certaines particules atteignent une taille suffisante. Les observations de MET en haute résolution réalisées sur cet échantillon sont illustrées sur la

Figure 3-11. Un paramètre de maille égal à 10\AA a été déduit ce qui est cohérent avec des particules $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Les plans atomiques $\{440\}$ des particules sont parallèles aux plans atomiques $\{110\}$ de la matrice Fe.

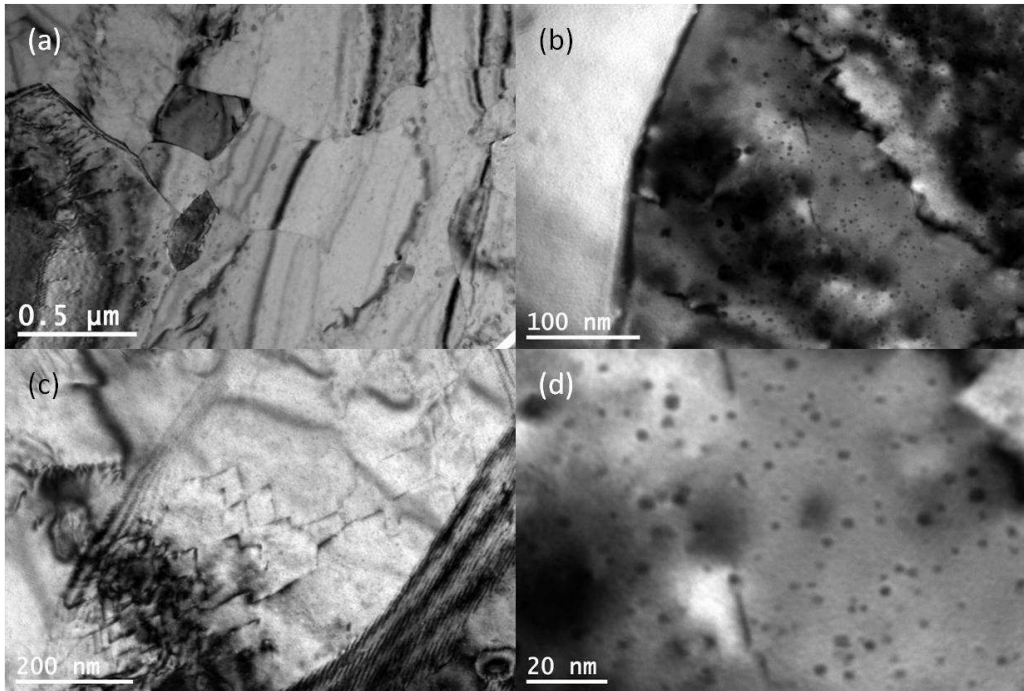


Figure 3-6 : Microstructure observée en MET sur l'échantillon Ref-1 avec différents grossissements; (a) et (b) : la microstructure globale, (c) : les dislocations dans les grains et (d) répartition des nanoparticules.

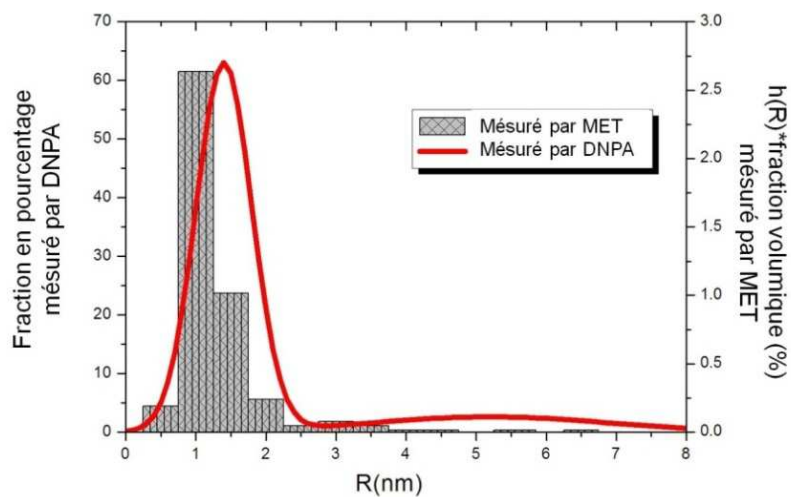


Figure 3-7 : Comparaison des histogrammes de tailles des nanoparticules déduits des observations directes en MET et des mesures de DNPA sur l'échantillon Ref-1.

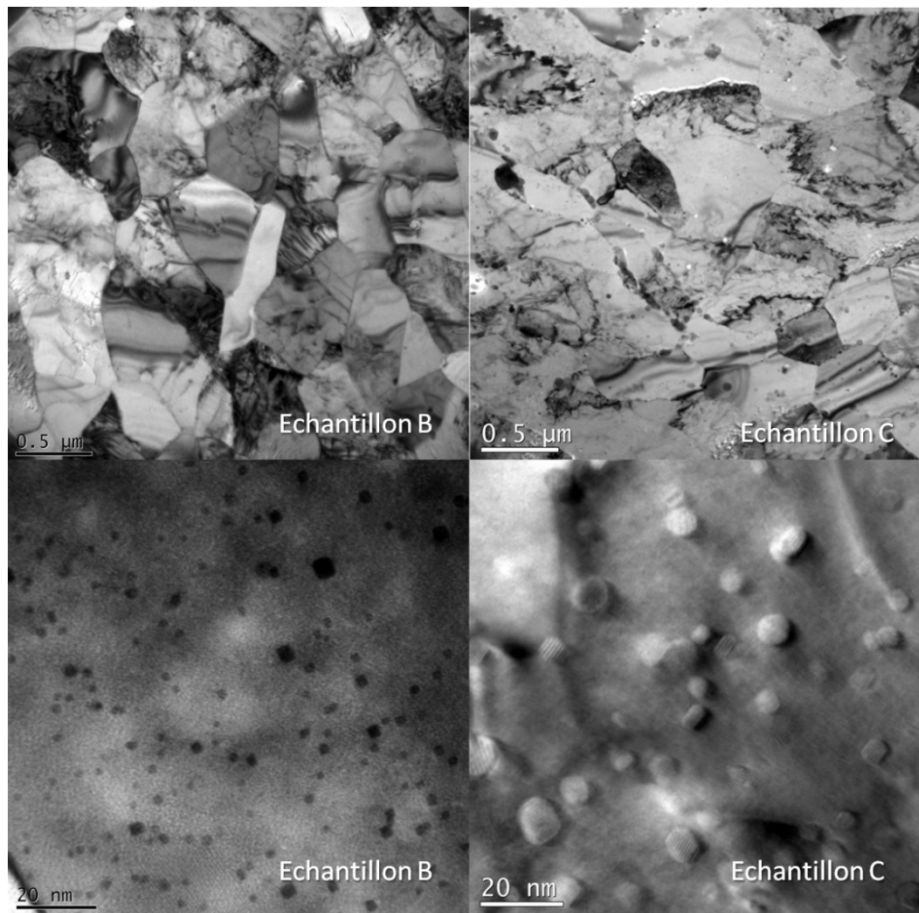


Figure 3-8 : Microstructures observées par MET à l'échelle des grains de la matrice (a et b) et à celle des nanoparticules (c et d) observées sur les échantillons B (1% TiH₂) et C (1Y) respectivement.

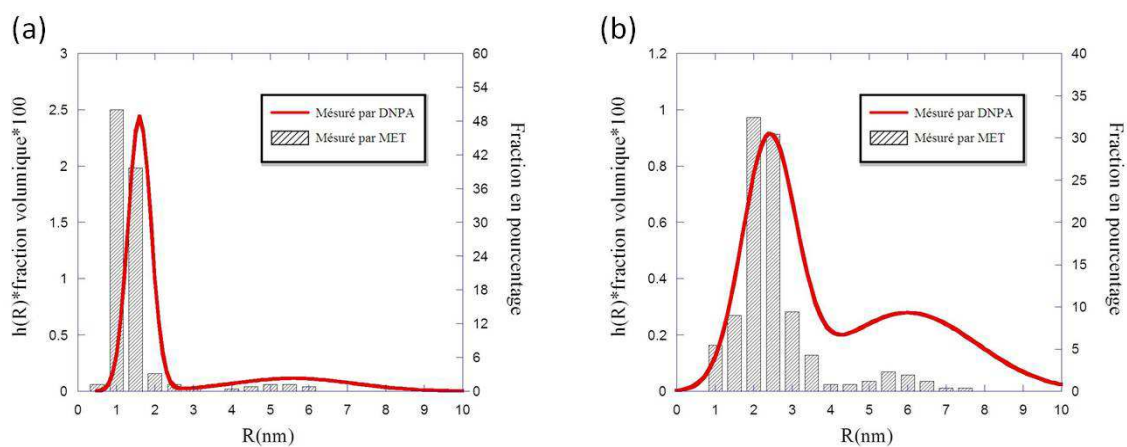


Figure 3-9 : Comparaison des histogrammes de tailles des nanoparticules déduits des observations directes en MET et des mesures de DNPA sur (a) : l'échantillon B et (b) : l'échantillon C.

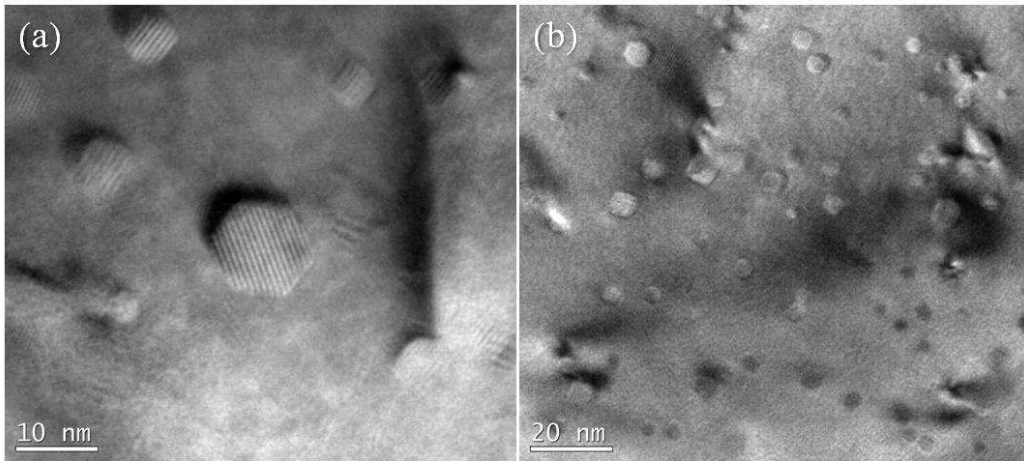


Figure 3-10 : Microstructures observées par MET à l'échelle des nanoparticules observées sur (a) : l'échantillon C qui présente les particules polygonales et sphériques; (b) : l'échantillon D qui présente les particules sphériques et cubiques.

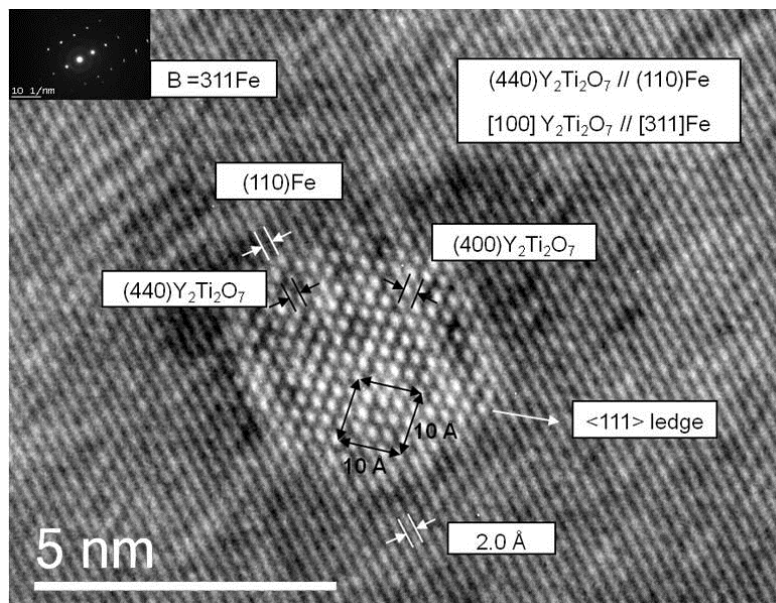


Figure 3-11 : Microstructure observée en MET en haute résolution d'une particule dans l'échantillon C (1% Y), montrant que les particules sont de type $Y_2Ti_2O_7$.

3.3. Détermination de la texture par diffraction des neutrons

Les textures cristallographiques de la matrice ferritique des échantillons Ref-1, Ref-2, A, B, C et D après consolidation ont été caractérisées par diffraction des neutrons. La Figure 3-12

présente les figures des pôles $\{1\ 1\ 0\}$, $\{2\ 0\ 0\}$ et $\{2\ 1\ 1\}$ mesurées pour les échantillons Ref-2, A, B, C et D. En fait, les textures cristallographiques des 6 échantillons après consolidation sont similaires : elles présentent, toutes, une texture de fibre très marquée de type $\{1\ 1\ 0\}$ induite par le procédé de filage à chaud (direction de filage $[1\ 1\ 0]$). Les figures de pôles de l'échantillon Ref-2 sont légèrement tournées autour de la direction de filage, décalage imputable au sens de prélèvement des échantillons et au fait que la barre n'était pas parfaitement droite après consolidation.

Toutes les valeurs maximales des figures de pôle et des FDOC, ainsi que les indices de texture des échantillons Ref-2, A, B, C et D sont rassemblés dans le Tableau 3-4. Tous les échantillons sont très texturés, avec des valeurs maximales de figures des pôles ou de FDOC élevées. C'est l'échantillon B qui présente *a priori* les valeurs les plus importantes.

Echantillon	Max des figures des pôles	Max des FDOC	Indice de texture
Ref-2	9,0	18,7	5
A	13,3	21,9	4,4
B	14,8	30,5	9
C	6,6	8,9	2,5
D	8,4	9,5	3

Tableau 3-4 : Résultats des analyses de texture par diffraction des neutrons : valeurs maximales des figures de pôle et des FDOC ainsi que les indices de texture obtenus sur les échantillons Ref-2, A, B, C et D.

Sur un des alliages, nous avons mesuré la variation de texture entre le centre et la périphérie de la barre initiale.

Pour cela, 3 échantillons ont été prélevés dans des parties différentes de la barre du matériau A comme illustré Figure 3-13. Les résultats présentés Figure 3-14 mettent en évidence un fort gradient de texture entre le centre (le moins texturé) et la périphérie, zone la plus texturée. Les variations des valeurs maximales des figures de pôles $\{110\}$ et des indices de texture couvrent les variations de ces paramètres relevées entre les différents matériaux.

Par conséquent les échantillons ayant été prélevés aléatoirement dans les sections, nous ne pourrions pas conclure sur l'effet de la composition chimique sur l'acuité de la texture.

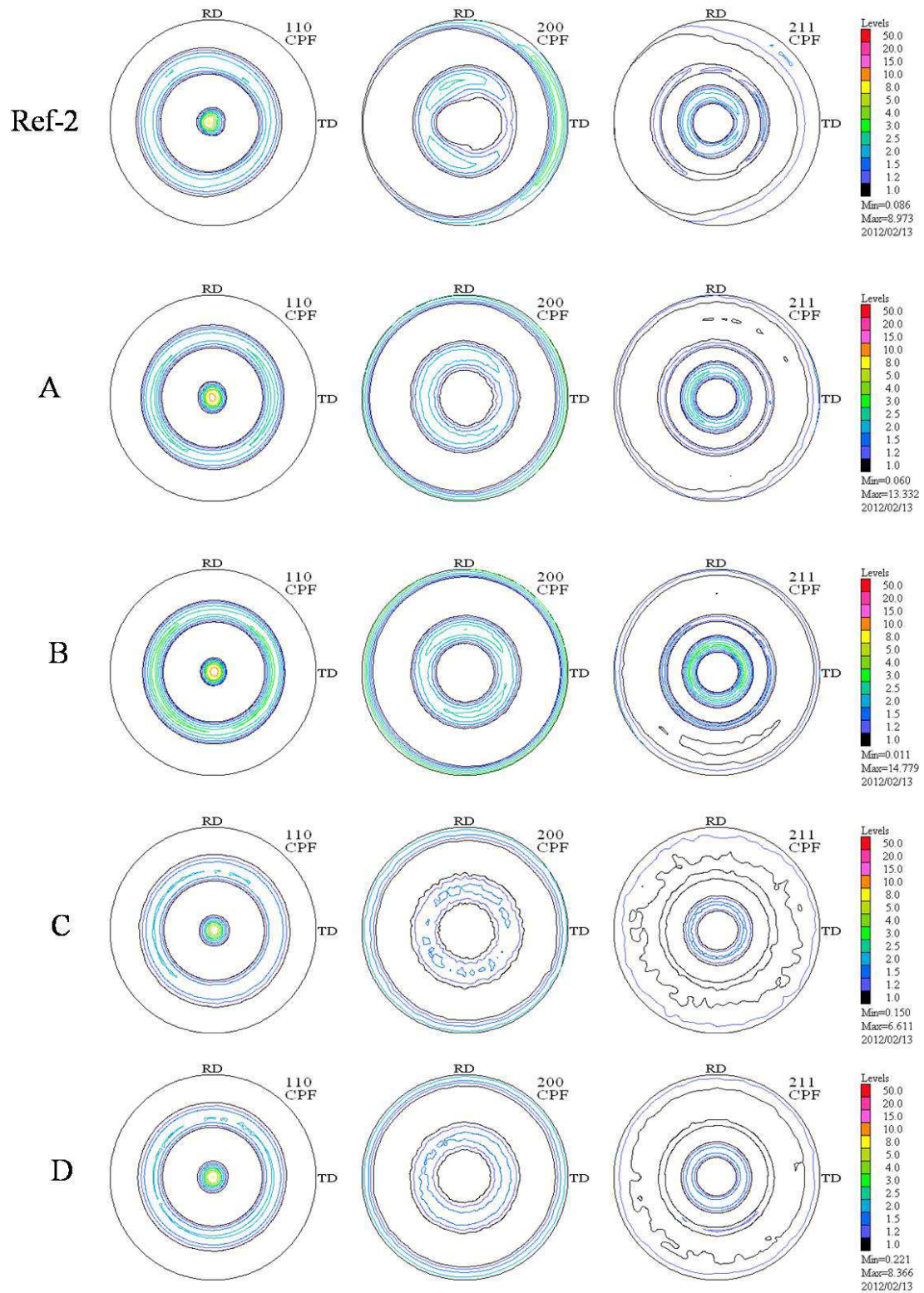


Figure 3-12 : Figures de pôles {110}, {200} et {211} mesurées par diffraction des neutrons sur les échantillons Ref-2, A, B, C et D.

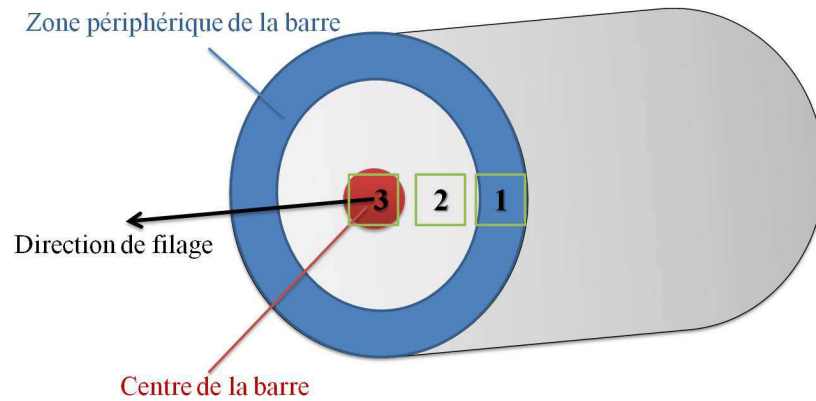


Figure 3-13 : Schéma de prélèvements des échantillons du centre et du bord de la barre filée.

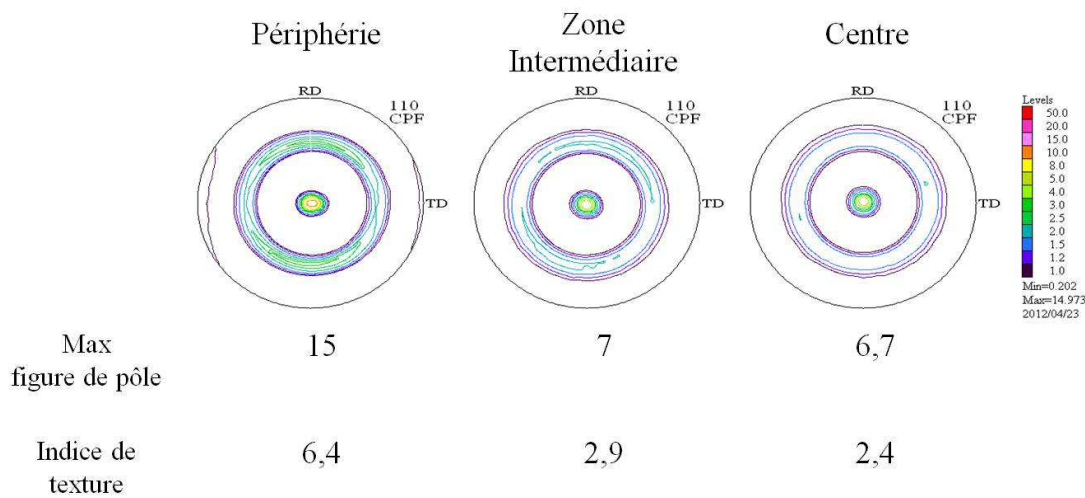


Figure 3-14 : Figures des pôles (110) avec leur valeur maximale et indices de texture mesurés sur l'échantillon A prélevé dans trois régions de la section de la barre.

Une représentation tridimensionnelle de la fonction de distribution des orientations cristallines (FDOC) de l'échantillon B est présentée Figure 3-15, la fibre {110} est observée. La fraction volumique de cette fibre {1 1 0} déterminée dans les différents échantillons est donnée dans le Tableau 3-5.

Nuance	Fraction volumique de la fibre {1 1 0}
Ref-2	65%
A	65%
B	80%
C	54%
D	54%

Tableau 3-5 : Fraction volumique de la fibre {1 1 0} des échantillons Ref-2, A, B, C et D.

Elle atteint environs 60% sauf pour l'échantillon B, elle est plus élevée, soit 80%. Certains

renforcements sont également visibles sur les coupes de la FDOC correspondant aux orientations préférentielles $\{0\ 1\ 1\} \langle 0\ 1\ -1 \rangle$, $\{1\ 0\ 1\} \langle -1\ 1\ 1 \rangle$ etc. (Figure 3-16). Ces matériaux sont extrêmement anisotropes et contiennent entre 55% et 80% de cristallites appartenant à l'orientation $\{110\} \langle uvw \rangle$.

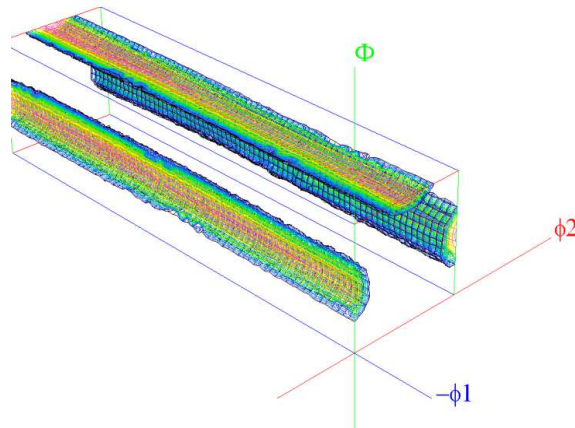


Figure 3-15 : Représentation en 3 dimensions de la FDOC dans l'espace d'Euler (φ_1 , ϕ , φ_2).

Mise en évidence de la texture de fibre $\{110\} \langle uvw \rangle$ dans l'échantillon B consolidé.

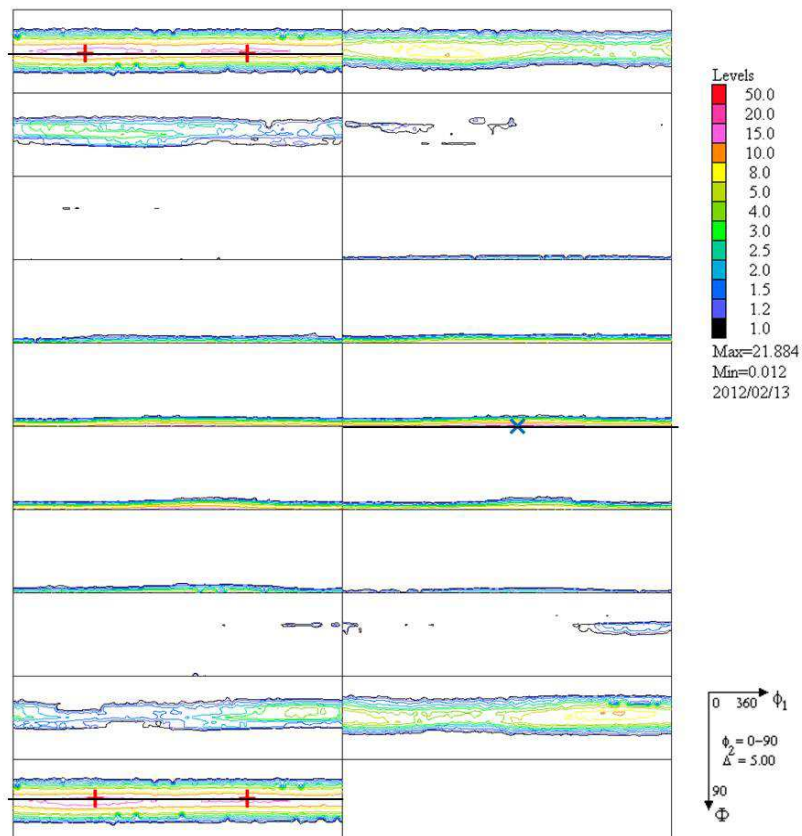


Figure 3-16 : Coupes à φ_2 constant de la FDOC déterminée sur l'échantillon A, renforcements : $\color{red}+$ $\{0\ 1\ 1\} \langle 0\ 1\ -1 \rangle$; $\color{blue}\times$ $\{1\ 0\ 1\} \langle -1\ 1\ 1 \rangle$, fibre $\{110\}$ symbolisée par la ligne noire.

3.4. Mesures de dureté Vickers

Des essais de dureté Vickers ont été effectués sur les échantillons consolidés; les résultats sont rassemblés dans le Tableau 3-6.

L'échantillon A-1%Fe₂O₃ présente la dureté la plus élevée (Hv=419) tandis que l'échantillon C-1%Y a la plus faible valeur (Hv= 350). Ces résultats sont cohérents avec les analyses par DNPA : la taille moyenne des particules est plus petite dans l'échantillon A que dans l'échantillon C. A fraction volumique égale, dans le système contenant les particules les plus fines, les distances inter-particules sont les plus petites et l'effet durcissant est plus important.

Échantillon	Ref-1	Ref-2	A-Fe ₂ O ₃	B-TiH ₂	C-1Y	D-0.3Y
Dureté(Hv)	404±10	391±5	419±6	392±5	350±4	383±6

Tableau 3-6 : Résultats des essais de dureté Vickers (HV).

3.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la microstructure des échantillons jusqu'à l'étape finale de mise en forme des barres consolidées. Les caractérisations par DNPA ont montré que, avant le processus de consolidation, après le broyage, seule une faible fraction volumique d'amas, de nature non clairement identifiée, est détectée dans la poudre. La plupart des atomes d'yttrium seraient soit en solution solide soit sous forme d'amas de très petites tailles ($R < 0,5$ nm). La fraction résiduelle mesurée de particules, est faible de l'ordre de 0,4%. La phase de consolidation induit bien la précipitation d'objets de taille d'environ 1,5 nm, avec une fraction volumique d'au moins 2%. Un recuit ultérieur à 1050°C n'engendre qu'une faible variation de taille des oxydes. De façon générale, les observations de DNPA et de MET sont en très bon accord et ont confirmé l'existence de deux distributions de taille l'une majoritaire vers 1,5 à 2 nm l'autre vers 5,5 à 6 nm dans les états consolidés.

Les variations des teneurs initiales d'yttrium, d'oxygène et de titane engendrent des différences microstructurales au niveau des tailles moyennes des particules qui sont sensiblement plus faible dans le cas d'ajout de titane et plus importante dans le cas d'ajout

d'yttrium (2,4 nm).

La nature chimique des précipités dans le matériau de référence et dans celui dopé en titane est sans ambiguïté, proche de la phase $Y_2Ti_2O_7$ avec quelques écarts possibles à la stœchiométrie. En revanche, dans le matériau chargé avec 1%Y, on peut supposer une majorité d'amas de type Y_2O_3 .

La nuance chargée en oxygène (échantillon A) ne présente pas de différences nettes avec le matériau de référence au stade de la consolidation.

Tous ces matériaux sont extrêmement texturés et l'hétérogénéité de texture au sein d'une même barre ne permet pas de conclure sur l'origine des variations de comportement entre les matériaux.

L'état de durcissement est du même ordre de grandeur dans toutes les nuances; à une échelle plus fine, les variations sont en accord avec les nano dispersions.

4. Étude de la stabilité thermique des matériaux

Les différents alliages ODS précédemment étudiés après consolidation et revenu à 1150°C, ont été soumis à des traitements thermiques à haute température entre 850°C et 1400°C. Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la microstructure avec comme objectif de décrire la cinétique de coalescence des nano oxydes ainsi que le comportement en recristallisation de la matrice.

Autant après consolidation, l'état microstructural n'est que légèrement influencé par la composition chimique initiale, autant les comportements lors des traitements thermiques ultérieurs sont très différents selon les ajouts. En particulier, le rapport des teneurs en titane et en yttrium est un paramètre déterminant. Pour cette raison et par soucis de clarté, les résultats sont présentés en distinguant deux cas selon si le taux initial Ti/Y est supérieur ou inférieur à un. Les teneurs initiales en titane, yttrium et oxygène, exprimées en pourcentage atomique, ainsi que les rapports Ti/Y et Ti/O sont donnés dans le Tableau 4-1. Parmi les 5 échantillons, le rapport Ti/Y des échantillons Ref, A et B est supérieur à 1, alors que pour les échantillons C et D, il est inférieur ou très proche de 1. Pour comprendre la cinétique de coalescence et le comportement en recristallisation de ces différents échantillons à haute température, des recuits sous vide à des températures comprises entre 850°C et 1450°C pendant 0,5 à 10 heures ont été réalisés (voir détails en Annexe 1). Les échantillons A à D ayant été recuits 1 heure à 1050°C après consolidation, seront comparés au matériau Ref-2 qui a également subi un recuit à 1050°C.

Echantillons	Y (at.%)	Ti (at.%)	O (at.%)	Rapport Ti/Y	Rapport Ti/O
Ref-2	0,15	0,35	0,22	2,3	1,6
A (1%F ₂ O ₃)	0,15	0,33	1,26	2,2	0,3
B (1%TiH ₂)	0,15	1,45	0,22	9,7	6,6
C (1% Y)	0,78	0,34	0,22	0,4	1,5
D (0,3% Y)	0,34	0,33	0,22	0,97	1,5

Tableau 4-1: Teneurs initiales en titane, yttrium et oxygène (% at.) et rapports des teneurs : Ti/Y et Ti/O pour tous les alliages étudiés.

4.1. Étude de la stabilité thermique du système avec un rapport de Ti/Y>1

Parmi les trois échantillons, Ref-2, A et B ayant un rapport Ti/Y supérieur à 1, l'échantillon B, de rapport Ti/Y très élevé égal à 9,7, contient 1% de TiH₂ de plus que l'échantillon Ref-2 pour mettre en exergue l'influence du titane sur le comportement du matériau. L'échantillon A contenant un ajout de 1% de Fe₂O₃ pour étudier l'effet de l'oxygène, présente un rapport Ti/Y proche de celui de l'échantillon Ref-2 (égal à 2,2), mais avec un faible rapport Ti/O égal à 0,3.

4.1.1. Étude de la cinétique de coalescence

Dans ce paragraphe, nous présenterons l'étude de la coalescence des oxydes lors des différents traitements thermiques envisagés et ce par les deux techniques de caractérisation précédemment utilisées : la diffusion des neutrons aux petites angles et la microscopie électronique en transmission.

4.1.1.1. Par DNPA

L'échantillon de référence Ref-2, a été recuit à 1250°C durant des durées de 1, 2 et 10h. La taille moyenne de particules et la fraction volumique sont résumées dans le Tableau 4-2. Les précipités sont relativement stables à cette température comme l'illustrent les histogrammes de taille présentés sur la Figure 4-1 (a) qui ne présentent que très peu d'évolution par rapport à l'état initial. Toutefois, lorsque la température de recuit augmente jusqu'à 1400°C, la taille des particules augmente nettement. Après 1h de recuit à 1400°C, les deux distributions de taille précédemment observées se sont décalées vers les plus fortes valeurs et les rayons moyens sont alors respectivement de 3 nm et 9 nm, soit deux fois plus gros qu'à l'état initial (Voir Figure 4-1(b)). Après recuit à 1450°C, les particules ont atteint une taille suffisamment importante (plus de 10 nm de rayon) pour que leur contribution au signal de DNPA ne soit plus visible dans le domaine angulaire étudié. En effet, les très gros objets induisent un signal à très petits angles ($q < 0.005 \text{ nm}^{-1}$) et dont seule la partie asymptotique en fin de courbe est accessible avec nos expériences.

Dans le cas de l'échantillon Ref-2, la quasi-totalité des particules initialement de 3 nm de rayon ont grossi jusqu'à 6 nm et les gros oxydes présents à l'état initial ne contribuent presque

plus au signal mesuré, ce qui explique la diminution apparente de la fraction volumique.

Les autres nuances A et B ont subi des recuits de 1 heure à 1300°C et 1400°C. Les histogrammes de tailles des précipités déduits de la DNPA sur ces nuances sont présentés sur la Figure 4-2, en comparaison avec les résultats obtenus sur Ref-2. Ces trois matériaux montrent des comportements très différents.

Après un recuit à 1300°C, les distributions de taille mesurées dans l'échantillon B (1% TiH₂) montrent un grossissement des particules mais comparable à celui observé dans le matériau de référence. A 1400°C, les particules ont très nettement grossi (4 nm et 6.6 nm) mais les particules de grandes tailles restent plus petites que celles observées (9 nm) dans l'échantillon Ref-2. La fraction volumique apparente de particules dans l'échantillon B diminue légèrement de 2,3% à 1,9% entre l'état initial et l'état recuit 3h à 1300°C. Après recuit à 1450°C, elle n'est plus que de 1,2%, environ moitié moins de celle à l'état initial. Ces résultats témoignent d'une forte augmentation de la taille de certains oxydes.

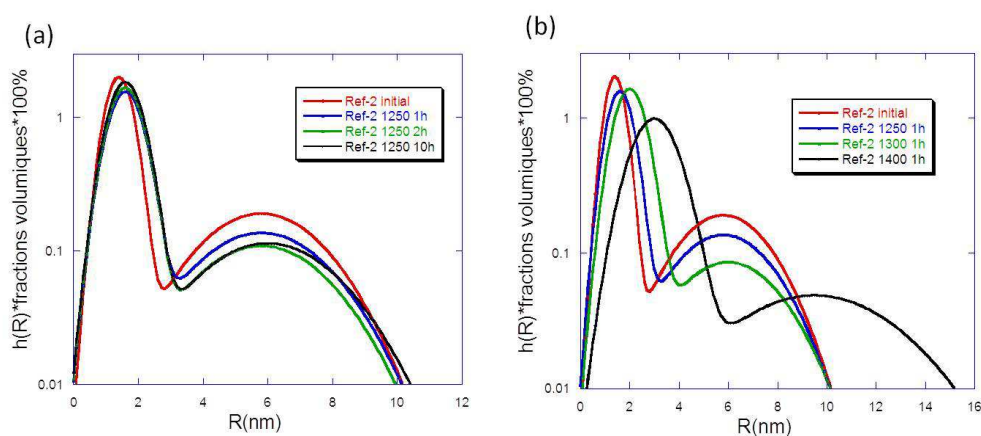


Figure 4-1 : Histogrammes de taille des précipités mesurés par DNPA dans l'échantillon Ref-2 après différents recuits.

En revanche, pour l'échantillon A (1% Fe₂O₃), la fraction volumique des oxydes n'est stable que jusqu'à 1100°C. Après 1h à 1300°C, la taille des particules a déjà fortement augmenté (autour de 9 nm) en association avec une très forte décroissance de la fraction volumique (2,8% avant recuit et 0,1% après recuit). Cette baisse apparente de la fraction volumique s'explique encore par le fait que la taille de la majorité des particules est trop importante pour que le signal diffusé correspondant soit mesuré dans le domaine angulaire exploré. Après un

recuit à 1400°C, l'absence d'intensité diffusée autre que le comportement asymptotique de Porod imputable à la matrice et aux très gros objets, prouve qu'il n'existe plus de particules nanométriques à ce stade.

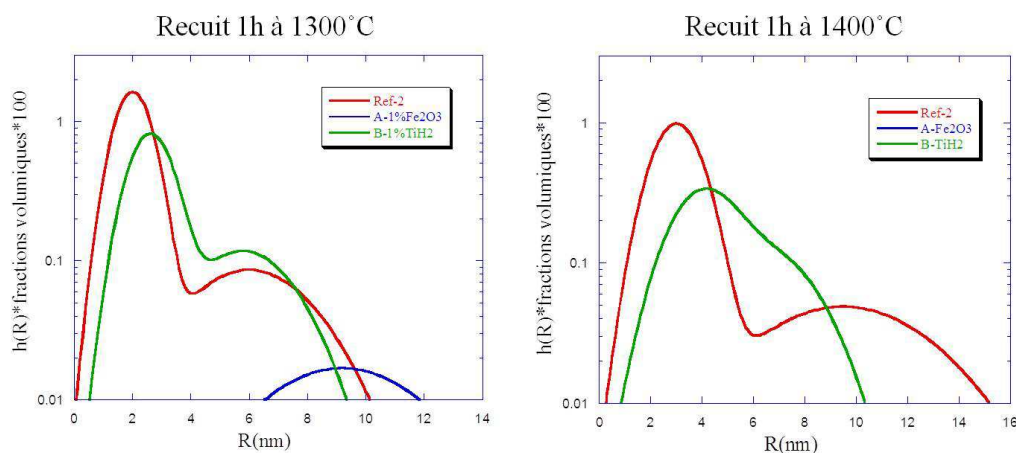


Figure 4-2 : Comparaison des distributions de tailles des précipités déterminées dans les échantillons Ref-2, A et B recuits 1h à 1300°C et 1400°C.

Intéressons-nous à la nature chimique de ces amas. Le rapport A (rapport des intensités diffusées perpendiculairement et parallèlement au champ magnétique) mesurés sur les échantillons à différents états est présenté dans le Tableau 4-3. Les valeurs du rapport A varient de 1,7 à 2,9 selon les échantillons à comparer avec les valeurs théoriques attendues dans quelques cas.

Pour l'échantillon Ref-2, le rapport A diminue quand la température de recuit augmente ou lorsque la taille des particules augmente. Cette diminution est relativement faible et le rapport A tend vers 2.40 ± 0.15 . Cette valeur coïncide, aux barres d'erreur près, avec la valeur attendue pour des particules d' $Y_2Ti_2O_7$, ce qui montrerait que si les particules étaient légèrement sous-stœchiométriques en titane après consolidation, elles tendent vers la stœchiométrie d'équilibre en grossissant.

Si on suppose que la valeur initiale du rapport A de 2.9 serait le résultat d'un mélange de particules de type Y_2O_3 et $Y_2Ti_2O_7$, un grossissement plus rapide des oxydes Y_2O_3 , qui ne contribueraient alors quasiment plus à la diffusion, expliquerait les diminutions observées du rapport A et de la fraction volumique précipitée.

Échantillon			R_1	σ_1	V_{f1}	R_2	σ_2	V_{f2}	$V_{f-total}$
	T_{recuit} (°C)	Temps recuit (h)							
Ref-2	initial	0	1,4	0,4	2,0	5,8	1,9	0,9	2,9
	1250	1	1,6	0,5	1,9	5,8	1,9	0,6	2,6
		2	1,6	0,5	2,1	5,8	1,9	0,5	2,6
		10	1,6	0,5	2,3	6,0	2,0	0,6	2,9
	1300	1	2,0	0,6	2,4	6,0	2,0	0,4	2,9
		3	2,6	0,9	2,4	7,8	2,4	0,4	2,9
	1400	0,5	3,0	0,8	2,4	7,7	2,5	0,4	2,9
		1	3,0	0,9	2,2	9,5	3,2	0,4	2,6
	1450	0,5	3	0,9	0,3	6,4	1,5	1,6	1,9
	A-Fe ₂ O ₃	initial	0	1,6	0,5	2,0	5,2	1,5	0,8
850		1	1,6	0,4	2,1	5,2	1,5	0,7	2,8
1100		1	1,6	0,4	2,0	5,2	1,6	0,8	2,8
1250		3	3,6	1,1	0,1	9,8	2,8	0,4	0,4
1300		1	3,6	1,0	0,01	9,2	2,6	0,1	0,1
1400		1	4,0	1,1	0,0	9,8	2,7	0,03	0,03
B-TiH ₂	initial	0	1,6	0,3	1,8	5,6	1,6	0,5	2,3
	850	1	1,6	0,3	1,9	5,8	1,7	0,3	2,3
	1100	1	1,6	0,4	1,9	5,8	1,6	0,3	2,3
	1250	3	2,0	0,6	1,7	5,8	1,5	0,4	2,1
	1300	0,5	2,4	0,7	1,7	5,8	1,6	0,4	2,1
		1	2,6	0,7	1,4	5,8	1,6	0,5	1,9
		3	2,6	0,7	1,3	5,8	1,6	0,6	1,9
	1400	1	4,0	1,2	0,9	6,6	1,7	0,5	1,4
	1450	0,5	2,4	0,5	1	6,8	1,9	0,2	1,2

Tableau 4-2 : Caractéristiques des nano précipités déduites des expériences de DNPA sur les échantillons Ref-2, A et B à l'état initial et après recuit en supposant deux distributions gaussiennes de taille de rayons moyens de précipités R_1 et R_2 (nm), d'écart type σ_1 et σ_2 ; les fractions volumiques associées sont V_{f1} et V_{f2} en %, et $V_{f-total}$ est la fraction volumique totale.

L'échantillon B présente un rapport A stable avec les recuits, signe que la nature chimique des précipités n'évolue pas. La valeur est compatible avec des oxydes légèrement sur-stoechiométriques en titane $Y_{1.60}Ti_{2.40}O_7$ soit avec un mélange de particules $Y_2Ti_2O_7$ et TiO_2 .

Dans le cas de l'échantillon A, le rapport A diminue nettement à 1300°C et 1400°C et atteint environ 1.7. Cette forte diminution est à associer avec la perte de fraction volumique de particules nanométriques. Par conséquent, les particules présentes initialement ne contribuent presque plus au signal après recuit à 1300°C et 1400°C. Le rapport A alors mesuré, est le résultat d'un mélange de la contribution des gros oxydes et de la matrice sous forme d'interfaces, de joints de grains (le rapport A associé à des porosités est égal à 1,34).

L'étude par DNPA de ces trois matériaux présentant des rapports Y/Ti supérieurs à 1 a montré que les cinétiques de coalescence sont très différentes selon l'élément initial ajouté. Ces variations sont en relation avec la nature chimique des oxydes. La caractérisation de ces alliages a été affinée par des observations en microscopie électronique en transmission.

Échantillon	États	Rapport A
Ref-2	Initial	2,9 ± 0,2
	1250°C 1h	2,6 ± 0,1
	1300°C 1h	2,5 ± 0,1
	1400°C 1h	2,4 ± 0,1
A-1%Fe ₂ O ₃	Initial	2,8 ± 0,2
	1100°C 1h	2,7 ± 0,2
	1300°C 1h	1,8 ± 0,1
	1400°C 1h	1,7 ± 0,2
B-1%TiH ₂	Initial	2,1 ± 0,1
	1100°C 1h	2,1 ± 0,1
	1300°C 1h	2,2 ± 0,1
	1400°C 1h	2,2 ± 0,1

Tableau 4-3 : Rapports A des échantillons Ref-2, A et B à l'état initial et recuit.

4.1.1.2. Par MET

Les observations en MET ont été réalisées sur les mêmes échantillons analysés par DNPA. La Figure 4-3 montre les micrographies obtenues sur les échantillons Ref-2 recuit 1h à 1400°C et B (1% TiH₂) recuit 1h à 1300°C. Les précipités ont nettement grossi avec le recuit mais le résultat le plus spectaculaire est leur forme qui est cuboïde alors que les particules étaient plutôt sphériques après consolidation. La taille moyenne des précipités est de 2,7 nm et 2,3

nm respectivement pour les échantillons Ref-2 et B. Les histogrammes de taille mesurés par MET sont très proches de ceux déduits des expériences de DNPA (Figure 4-4).

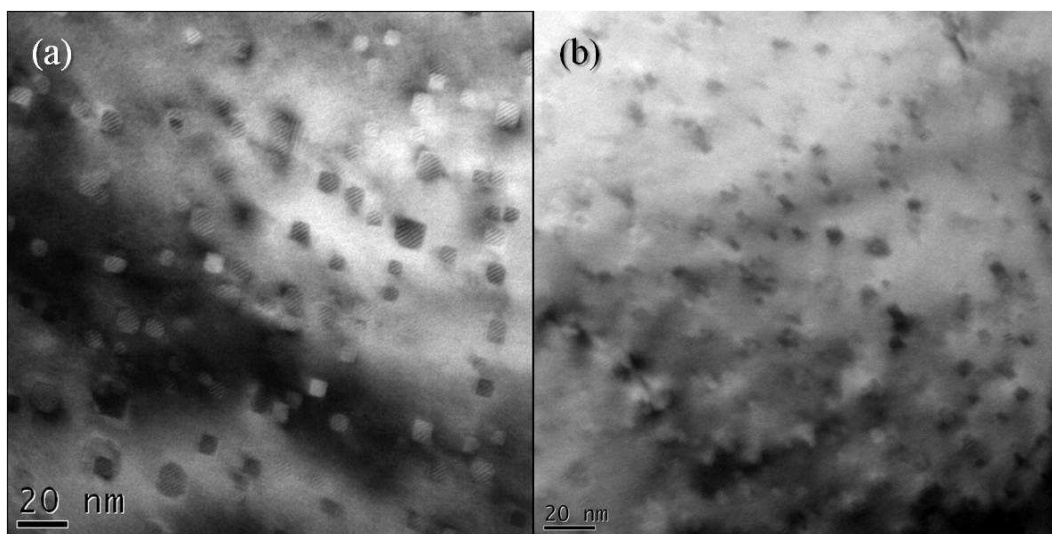


Figure 4-3 : Micrographies MET sur les échantillons (a) : Ref-2 recuit 1 heure à 1400°C ;(b) : B recuit 1h à 1300°C.

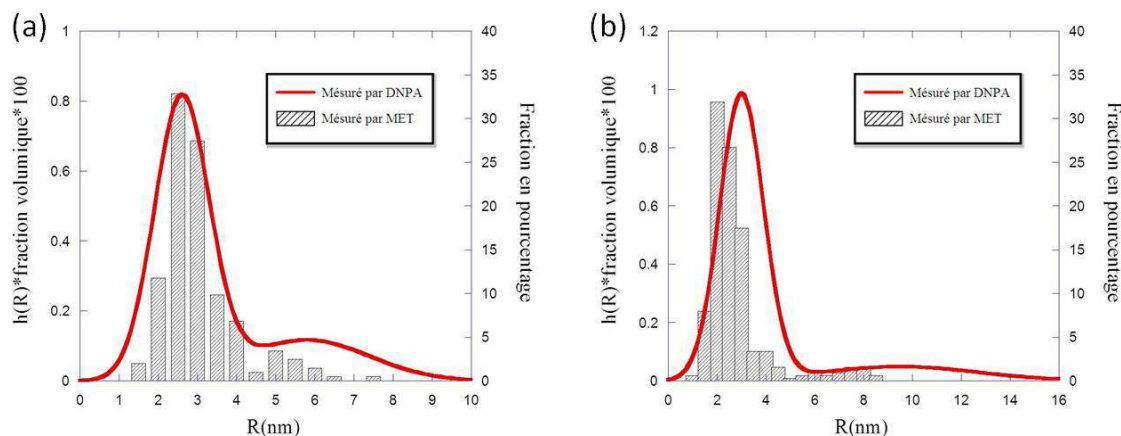


Figure 4-4 : Comparaison entre les histogrammes obtenus en MET et les distributions déduites des mesures de DNPA pour les échantillons (a) : Ref-2 recuit 1 heure à 1400°; (b) : B recuit 1h à 1300°C.

La structure des précipités dans l'échantillon Ref-2 recuit 1 heure à 1400°C a été étudiée par MET en haute résolution. L'analyse des images a été effectuée en utilisant la méthode de la Transformée de Fourier Rapide (Fast Fourier Transform). Ces observations ont clairement indiqué que les particules étudiées par DNPA sont de structure cubique à faces centrées

(f.c.c.), avec un paramètre de maille de 10,1 Å, cohérent avec la phase $Y_2Ti_2O_7$ (Figure 4-5). Ce résultat est en accord avec la valeur du rapport A, obtenue en DNPA, compatible avec des précipités stœchiométriques $Y_2Ti_2O_7$.

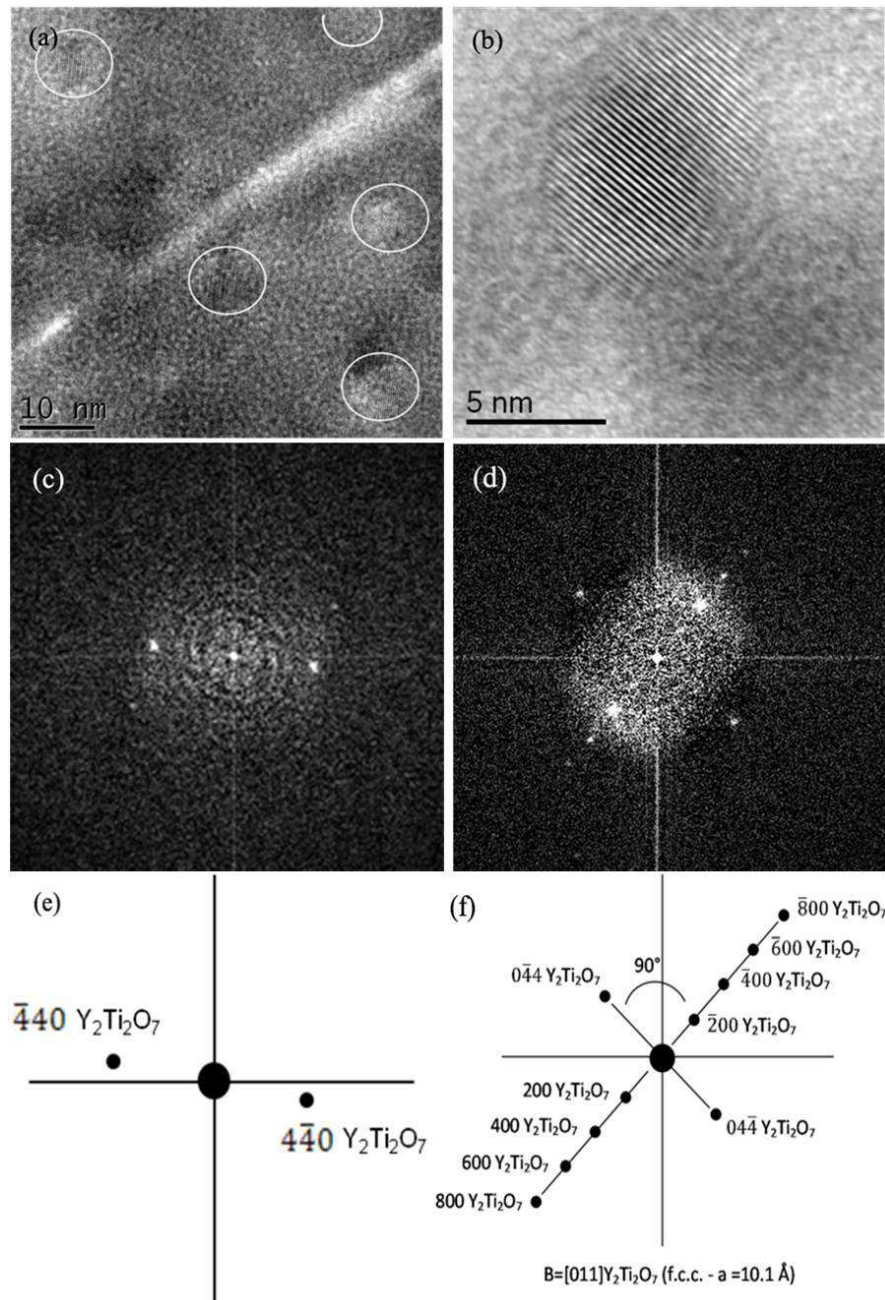


Figure 4-5 : Echantillon Ref-2 recuit 1h à 1400°C : analyse par MET de la structure des particules montrant que les particules sont de type $Y_2Ti_2O_7$: (a) (b) images en haute résolution des particules, (c) FFT faite sur l'image (a) de toutes les particules entourées par un cercle blanc, (d) FFT faite sur l'image (b), (e) et (f) indexations des FFT (c) et (d).

La Figure 4-6 (a) présente une comparaison de la morphologie des oxydes observés à l'état initial et l'état recuit à 1400°C dans l'échantillon de référence Ref-2. A l'état initial, la particule est sphérique et trop petite pour obtenir une image de haute résolution. Sa structure cristalllographique doit être analogue à la matrice soit cubique centrée. Après recuit, la particule de type $Y_2Ti_2O_7$ (Figure 4-6(b)) est de forme cubique et satisfait la relation d'orientation cube-sur-cube ([100] oxydes // [100] matrice) déjà observée dans un matériau analogue [Ribis 12]. A ce stade, il est clair que les particules sont bien de structure cubique à faces centrées et les réseaux cristalllographiques sont orientés de telle façon que les particules restent quasi-cohérentes avec la matrice.

L'observation en MET réalisée sur l'échantillon A (1% Fe_2O_3) révèle une microstructure très différente de celle des deux échantillons précédents. Après recuit, les grains ont énormément grossi et atteignent environ 9 μm et les particules nanométriques ne sont plus observées. En effet, les précipités ont nettement évolué mais leur forme est restée sphérique. Des particules de très grande taille jusqu'à $\sim 1\mu m$ sont observées aux joints de grains (Figure 4-7(a)). Les particules intragranulaires sont une taille comprises entre 10 et 100 nm. Ce comportement est en accord avec les résultats de DNPA obtenus sur l'alliage A recuit montrant un très fort grossissement des particules.

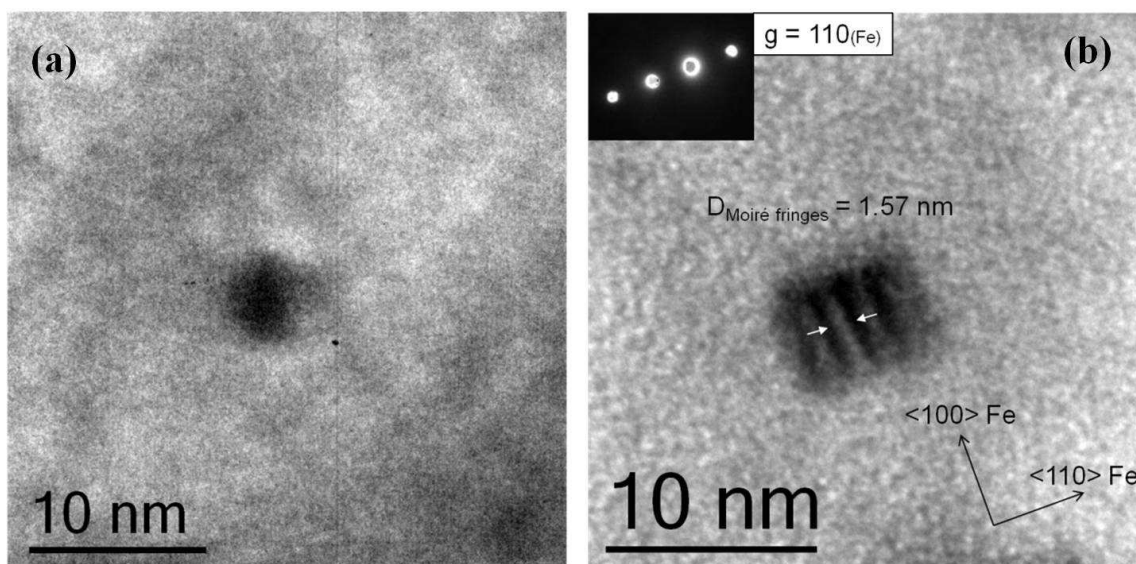


Figure 4-6 : Observations en MET effectuées sur l'échantillon de référence (a) à l'état consolidé (b) après 1h de recuit à 1400 °C.

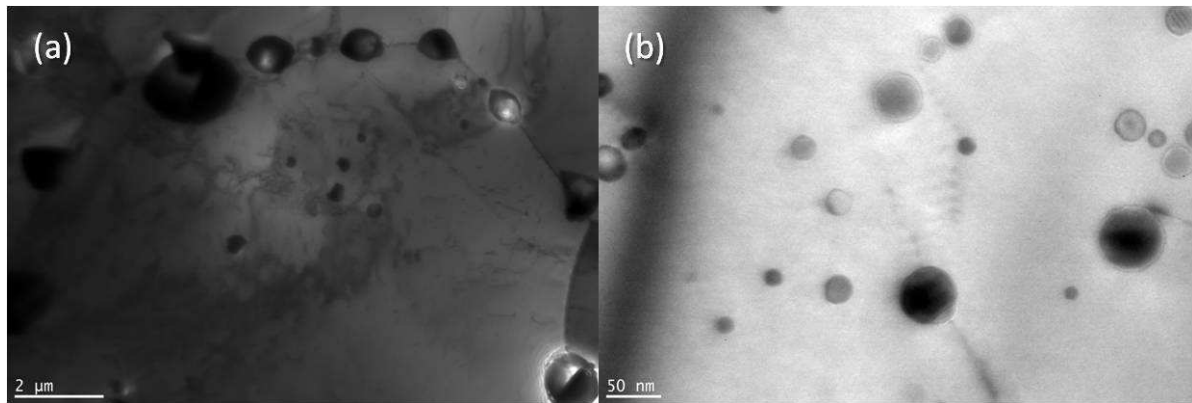


Figure 4-7: Micrographies MET obtenues sur l'échantillon A recuit 1h à 1300°C.

4.1.2. Étude de la recristallisation

Les traitements thermiques à hautes températures, peuvent engendrer les phénomènes de restauration, définie par le réarrangement des dislocations dans la structure cristalline, sans migration des joints de grains de haut-angle et/ou de recristallisation. Généralement, après recristallisation qui induit la formation d'une nouvelle structure granulaire, la diminution de la dureté est supérieure à 50%. Les conditions de recristallisation de ces aciers constituent une propriété très importante et leur connaissance et leur maîtrise sont primordiales.

4.1.2.1. Étude par Microscopie Electronique en Transmission

Les observations en MET obtenues à faible grossissement, apportent une description à l'échelle micrométrique de la microstructure. La Figure 4-8 montre la microstructure des échantillons Ref-2 recuit 1h à 1400°C et B recuit 1 h à 1300°C.

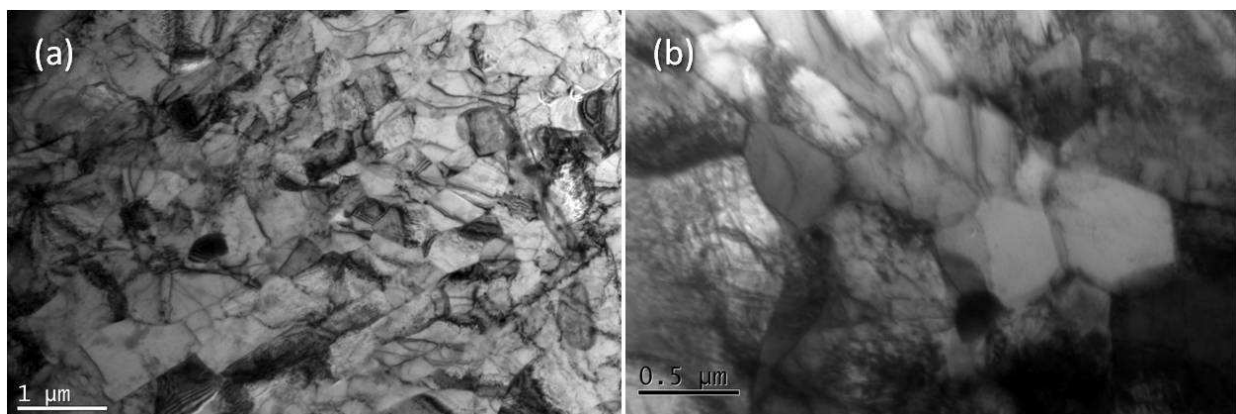


Figure 4-8 : Microstructures observées en MET, sur les échantillons (a) : Ref-2 recuit 1h à 1400°C ; (b) : B recuit 1 h à 1300°C

Le diamètre moyen des grains dans l'échantillon Ref-2 est d'environ 800 nm, et 580 nm dans la nuance B. Ces tailles de grains sont légèrement plus grandes après recuit mais aucune trace de recristallisation n'est observée. Ces deux matériaux sont très stables à haute température. Cette propriété est certainement due aux très nombreuses nanoparticules, dans les grains ainsi qu'aux joints de grains, qui bloquent ou du moins ralentissent les mouvements des joints et des dislocations comme illustré sur la Figure 4-9.

L'échantillon A (1% Fe_2O_3) présenté précédemment Figure 4-7, après 1h de recuit à 1300°C a du être observé par microscopie optique pour obtenir une vision globale des grains tant l'échelle de taille a augmenté. La taille moyenne des grains atteint $9\ \mu\text{m}$. De très grosses particules micrométriques sont observées aux joints de grains (Figure 4-10). D'après ces observations, on peut conclure que la nuance A est, au moins, en cours de recristallisation.

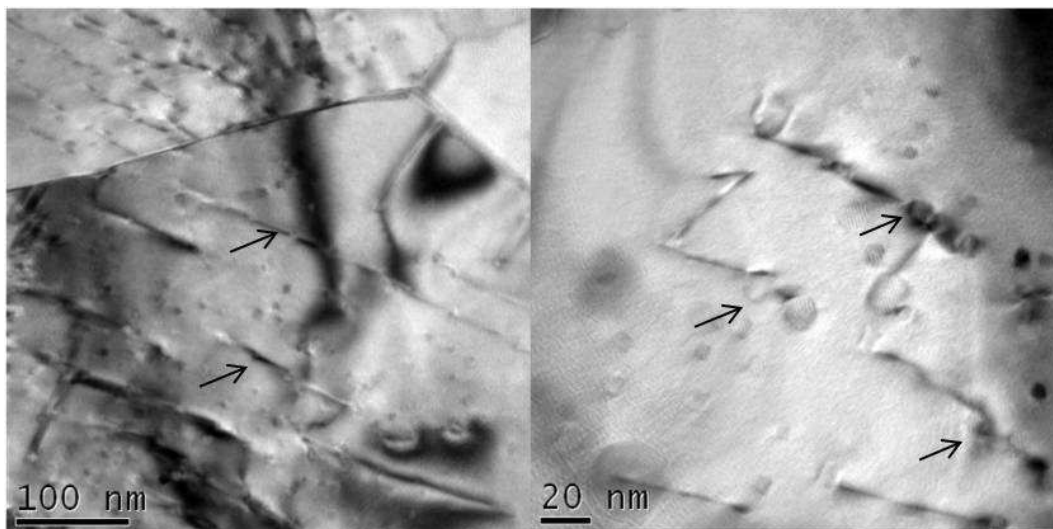


Figure 4-9 : Micrographies obtenues en MET sur l'échantillon Ref-2 recuit 1 h à 1400°C

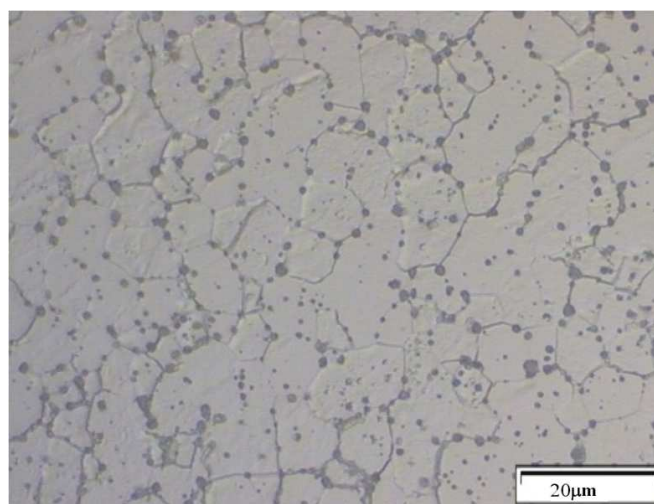


Figure 4-10 : Observation par microscopie optique de l'échantillon A, recuit 1h à 1300°C .

4.1.2.2. Par diffraction des neutrons

La texture cristallographique peut apporter également des indications sur l'avancement de la recristallisation.

Les figures des pôles (110), (200) et (211) mesurées en diffraction de neutrons sur les échantillons Ref-2, A et B recuits 1h à 1300°C sont présentées Figure 4-11 ; des différences entre les nuances sont clairement visibles.

Pour les 3 matériaux, aucune nouvelle orientation cristallographique préférentielle n'est observée. La texture de fibre $\{110\}\langle uvw \rangle$ est toujours prédominante avec présence des renforcements $\{0\ 1\ 1\} \langle 0\ 1\ -1 \rangle$, $\{1\ 0\ 1\} \langle -1\ 1\ 1 \rangle$ mais l'acuité de la texture varie entre les échantillons. Les indices de texture et les fractions volumiques de la fibre $\{110\} \langle uvw \rangle$ relevés sur les différents matériaux sont donnés Tableau 4-4.

L'échantillon Ref-2 ne présente quasiment pas d'évolution de texture après recuit. En revanche, l'acuité de la texture dans **l'échantillon A** a considérablement augmenté comme l'illustre la Figure 4-12, qui montre l'évolution de la de la FDOC entre les deux états. La fibre $\{110\}$ est très renforcée avec une désorientation moindre. La texture étant extrêmement marquée, le calcul de la FDOC est associé à un fort taux d'erreur. Néanmoins, la fraction volumique de la fibre $\{110\}$ atteint une valeur très élevée d'environ 94%. Ces résultats montrent que la croissance des grains a renforcé la texture de fibre.

L'échantillon B avec 1% en plus de TiH_2 présente un comportement similaire à l'échantillon Ref-2 c'est-à-dire que la texture n'a pas évolué lors du recuit à 1300°C.

Echantillons	Etat initial			Etat recuit 1h à 1300°C		
	Indice de texture	Δ indice (%)	f_v - fibre $\{110\}$ (%)	Indice de texture	Δ indice (%)	f_v - fibre $\{110\}$ (%)
Ref-2	5	10	65	4,5	26	65
A	4.4	12	65	65	85	94
B	9	17	80	9	21	81

Tableau 4-4 : Indice de texture avec sa barre d'erreur et la fraction volumique de la fibre $\{110\}$ avant et après le recuit 1h à 1300°C de l'échantillon Ref-2, A et B.

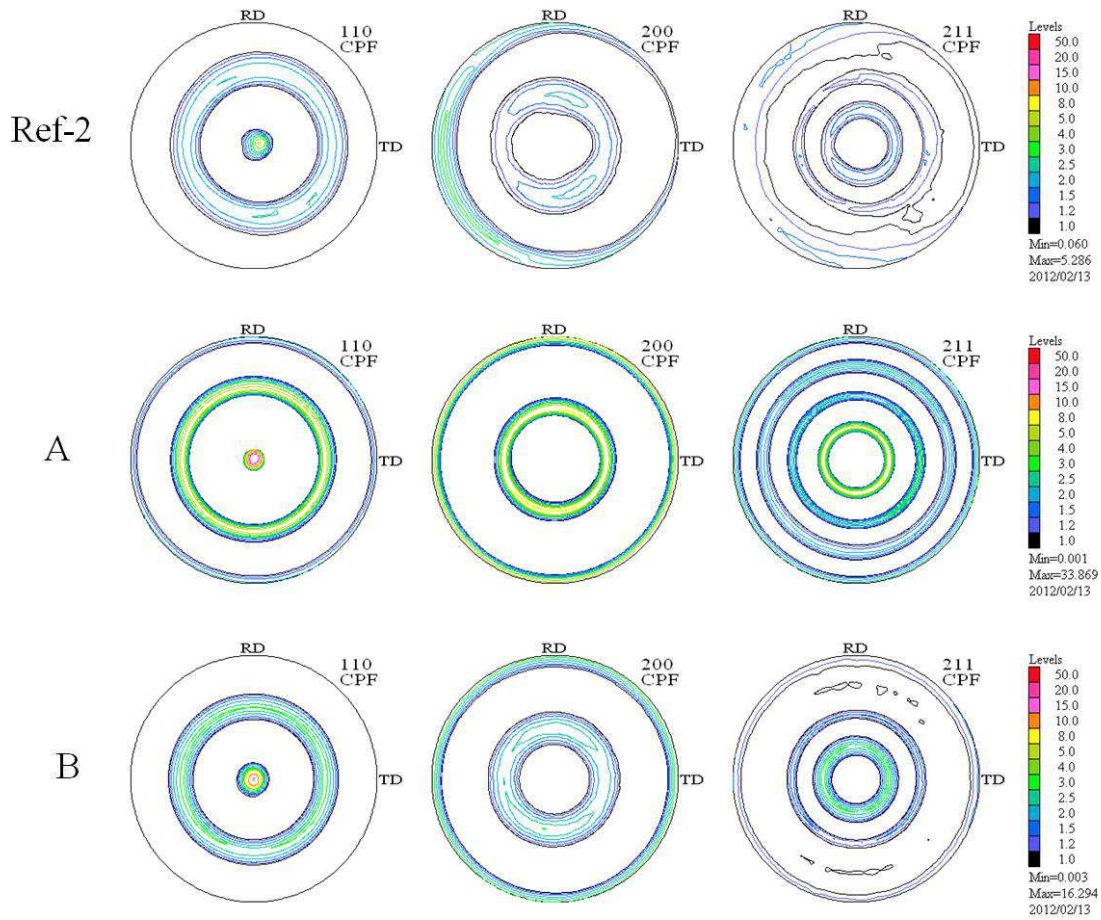


Figure 4-11 : figures des pôles (110), (200) et (211) de l'échantillon Ref-2, A et B recuit 1h à 1300°C.

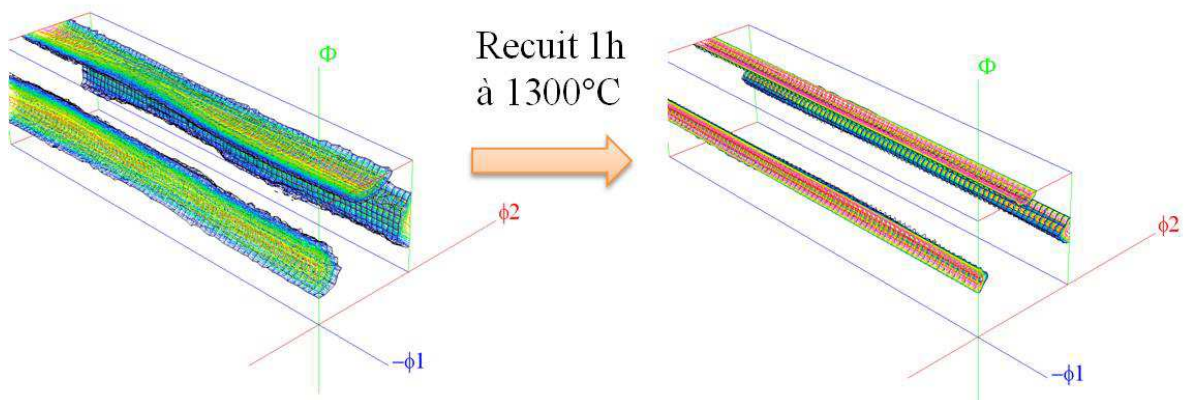


Figure 4-12 : Évolution de la texture avant et après le recuit 1h à 1300°C, vues 3D de la fraction de distribution d'orientation de l'échantillon A.

4.1.2.3. Par dureté Vickers

Des essais de dureté ont été réalisés sur ces 3 nuances avant et après recuit. Les résultats sont représentés Figure 4-13. La dureté diminue légèrement dès le recuit à 850°C et de façon très marquée à partir de 1100°C. Pour les échantillons Ref-2 et B (1% TiH₂), la diminution totale de dureté après le recuit à 1300°C n'est que d'environ 20% ce qui confirme bien l'absence de recristallisation.

Par contre, pour l'échantillon A contenant 1% de Fe₂O₃, la dureté après recuit 1 heure à 1300°C a chuté de 419 à 148Hv soit d'environ 65%. Cette variation montre bien que l'étape de recristallisation est bien avancée.

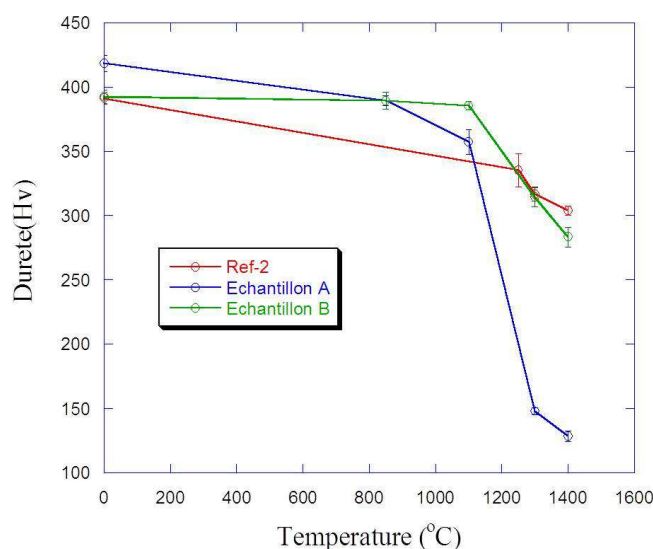


Figure 4-13 : Evolution de la dureté Vickers mesurée sur les échantillons Ref-2, A et B en fonction de la température lors de recuits d'une durée d'une heure.

4.1.3. Conclusion

Le comportement des 3 matériaux présentant un rapport Ti/Y supérieur à 1: Ref-2, A et B ont été étudiés après des recuits à des températures comprises entre 850 et 1450°C.

Tous ces matériaux sont stables jusqu'à 1100°C, c'est-à-dire que la microstructure et la nanostructure n'évoluent pas, seule une diminution de la dureté traduit un début de restauration.

A partir de 1300°C, de très nettes évolutions microstructurales sont observées mais elles

diffèrent entre les alliages.

La cinétique de coalescence de l'alliage de référence Ref-2 est suffisamment lente pour que, même à haute température, des particules nanométriques soient encore observables. Ce matériau ne présente pas de signes de recristallisation jusqu'à 1h à 1400°C.

L'échantillon A ayant un rapport Ti/Y similaire au Ref-2, mais un rapport Ti/O très différent, présente lui au contraire, une évolution microstructurale extrêmement très importante et rapide dès 1300°C. Les tailles de précipités et de grains ont augmenté énormément en association avec une chute importante de dureté. Dans cette nuance chargée en oxygène, la disparition des nanoparticules favorise la recristallisation. Le matériau se radoucit alors à haute température.

L'échantillon B de rapport Ti/Y très supérieur au matériau de référence, a un comportement similaire à ce dernier, lors des traitements thermiques à savoir une très grande stabilité microstructurale même à des températures approchant la température de fusion (vers 1500°C). A 1400°C, le matériau n'est pas recristallisé et contient encore une fraction non négligeable (1,4%) de nano oxydes.

La nature chimique des oxydes semble varier d'un alliage à un autre. Dans le matériau de référence les précipités tendent vers la phase pyrochlore attendue avec peut être une légère disparité de composition entre les particules, l'existence d'une fraction de Y_2O_3 n'étant pas exclue. Avec l'ajout du TiH_2 , les particules sont compatibles avec une composition sur-stœchiométrique en titane $Y_{1.6}Ti_{2.4}O_7$. Dans ces deux matériaux, les particules deviennent cubiques pour des tailles supérieures à 2 nm. La structure des oxydes devient c.f.c. mais une relation d'orientation cube sur cube assure la cohérence des particules avec la matrice. Pour l'alliage A, les particules sont soit sous-stœchiométriques en titane soit proches de Y_2O_3 .

4.2. Étude de la stabilité thermique du système avec un rapport de $Ti/Y \leq 1$

Cette partie se focalise sur l'analyse du comportement des échantillons C et D contenant

respectivement 1% et 0,3% d'yttrium de plus que l'échantillon Ref-2. Le rapport Ti/Y des échantillons C et D est alors égal à 0,4 et 0,97, respectivement.

4.2.1. Cinétique de précipitation des oxydes

Les échantillons C et D ont subi les mêmes recuits que les échantillons A et B. La nano-dispersion d'oxydes est caractérisée par DNPA et MET.

4.2.1.1. Par DNPA

La Figure 4-14 montre la comparaison des distributions de taille des précipités déterminées dans les échantillons Ref-2, C et D recuits 1 heure à 1300°C et 1400°C. Le résultat de DNPA est listé dans le Tableau 4-5.

Les échantillons C et D présentent une nano-structure stable jusqu'à 1100°C. De même qu'à l'état initial, les oxydes se répartissent selon deux distributions de taille centrées sur des rayons de 2,2 à 2,4 nm et de 6 nm. A fraction volumique précipitée totale égale dans les deux matériaux, la proportion de gros précipités est plus importante dans l'alliage C contenant le plus d'yttrium. A partir de 1250°C, la taille des oxydes augmente et la fraction volumique des particules détectées diminue.

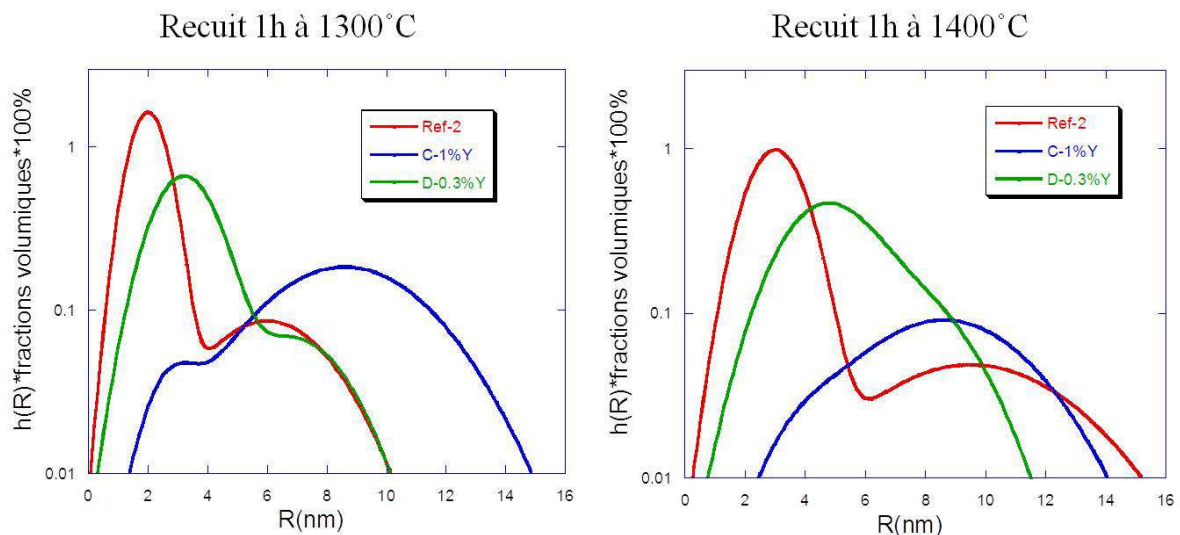


Figure 4-14 : Comparaison des distributions de taille des précipités mesurées dans les échantillons Ref-2, C et D recuits 1h à 1300°C et 1400°C

Échantillon			R_1	σ_1	V_{f1}	R_2	σ_2	V_{f2}	$V_{f-total}$
	T_{recuit} (°C)	Temps recuit (h)							
C-1%Y	initial	0	2,4	0,7	1,5	6	1,8	1,3	2,8
	850	1	2,4	0,7	1,7	6,2	1,9	1,4	3,1
	1100	1	2,6	0,8	1,4	6,2	1,9	1,4	2,8
	1250	3	2,8	0,8	0,1	7,8	2,5	1,1	1,3
	1300	0,5	4	1,2	0,1	8	2,6	1,2	1,3
		1	2,8	0,8	0,1	8,6	2,6	1,2	1,3
		3	4	1,2	0,1	8,6	2,7	1,1	1,1
	1400	1	4	1,2	0,0	8,6	2,6	0,6	0,6
	1450	0,5	3,2	0,7	0,0	9,8	2,4	0,3	0,3
D-0,3%Y	initial	0	2	0,6	2,3	5,6	1,8	0,8	3,1
	850	1	2,2	0,6	2,1	6	1,7	0,7	2,8
	1100	1	2,2	0,6	2,3	6,2	1,7	0,8	3,1
	1250	3	3,2	0,8	1,8	6,8	1,7	0,8	2,5
	1300	0,5	3,2	0,9	1,9	6,8	1,7	0,6	2,5
		1	3,2	1	1,6	6,8	1,7	0,9	2,5
		3	3,6	0,9	1,5	6,8	1,6	1,0	2,5
	1400	1	4,6	1,4	1,5	7,2	1,9	0,6	2,1
1450	0,5	3,6	0,8	0,1	6,8	1,5	1,2	1,3	

Tableau 4-5 : Caractéristiques des nano précipités déduites des expériences de DNPA dans les échantillons C et D à l'état initial et recuits en supposant deux distributions gaussiennes de taille de précipités, de rayons moyens R_1 et R_2 (nm), d'écart type σ_1 et σ_2 ; les fractions volumiques associées sont V_{f1} et V_{f2} en %, et $V_{f-total}$ est la fraction volumique précipitée totale.

Cette évolution est très rapide dans l'échantillon C qui ne présente quasiment plus de particules de petite taille (3 nm de rayon) après 1h à 1300°C. A 1450°C, seule une fraction volumique de particules de rayon moyen d'environ 10 nm de 0,3% reste encore observable en DNPA.

L'échantillon D (0,3% Y) a un comportement intermédiaire entre ceux des matériaux Ref-2 et C. Il est moins stable que l'échantillon de référence car le rayon moyen des petits oxydes atteint rapidement plus de 3 nm tout en présentant une cinétique de précipitation moins rapide que celle observée dans le matériau C. Il faut atteindre 1450°C pour que la population de petites particules disparaisse.

Les rapports A mesurés sur les échantillons C et D sont donnés dans le Tableau 4-6. A l'état initial et jusqu'à 1100°C, les rapports A sont similaires et valent environ 2.8. Cette valeur est intermédiaire entre les rapports A théoriques attendus pour des particules d' Y_2O_3 et de $Y_2Ti_2O_7$ dans un système Fe-14%Cr. Après recuit à plus hautes températures 1300°C et 1400°C, le rapport A de l'échantillon C décroît plus vite que celui de l'échantillon D. Les oxydes qui grossissent plus rapidement et qui ne contribuent plus ou, presque plus, au signal diffusé pourraient être de nature chimique différente de celle des plus petits à croissance plus lente. Pour les stades très avancés de coalescence, le rapport A mesuré sur l'échantillon C, recuit à 1400°C et à 1450°C, peut devoir sa faible valeur à une contribution partielle de la matrice, étant donnée la faible fraction volumique d'oxydes encore observable.

Échantillon	États	Rapport A
C - 1%Y	Initial	2,8 ± 0,2
	1100°C 1h	2,7 ± 0,2
	1300°C 1h	2,2 ± 0,2
	1400°C 1h	2,1 ± 0,2
D - 0,3%Y	Initial	2,7 ± 0,1
	1100°C 1h	2,8 ± 0,2
	1300°C 1h	2,5 ± 0,1
	1400°C 1h	2,3 ± 0,2

Tableau 4-6 Rapports A mesurés en DNPA sur les échantillons C et D à l'état initial et après recuits.

4.2.1.2. Par MET

Les échantillons C et D recuits ont été étudiés en microscopie électronique en transmission. Après 1h à 1300°C (voir Figure 4-15), les particules observées dans l'échantillon C sont

restées de forme sphérique mais atteignent des tailles importantes. L'histogramme de taille est centré vers 10 nm et s'étale vers les très grands rayons (30 nm). La comparaison avec les distributions de taille déduites de la DNPA est satisfaisante excepté pour les plus grosses particules qui ne contribuent plus au signal diffusé en DNPA (Figure 4-16). L'échantillon D recuit 1 heure à 1300°C, dont la microstructure est présentée sur la Figure 4-17 contient les deux formes de précipités : sphérique et cuboïde. Le rayon moyen des précipités est environ 3nm, soit nettement inférieur à celui déterminé dans l'échantillon C.

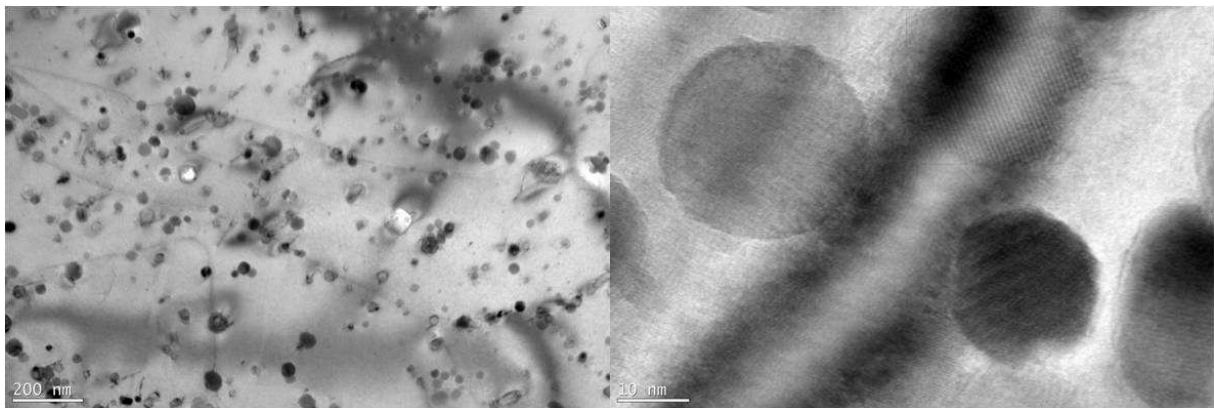


Figure 4-15 : Nanostructure observée par MET dans l'échantillon C recuit 1 heure à 1300°C.

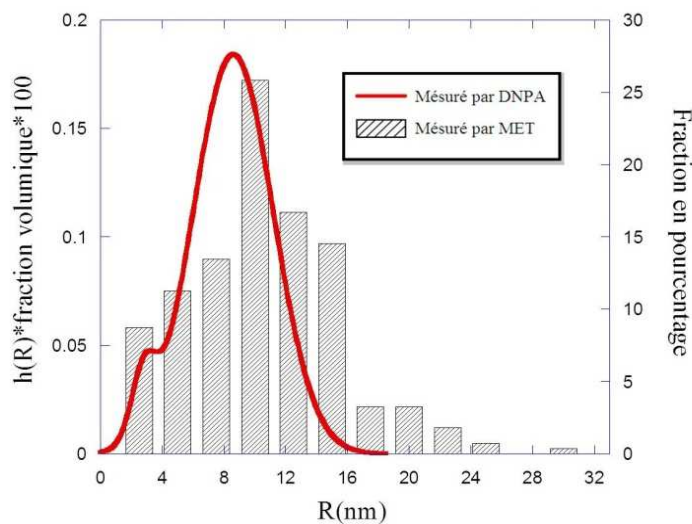


Figure 4-16 : Comparaison entre l'histogramme de taille des précipités observé en MET et les distributions de taille déduites des mesures de DNPA dans l'échantillon C recuit 1 heure à 1300°C.

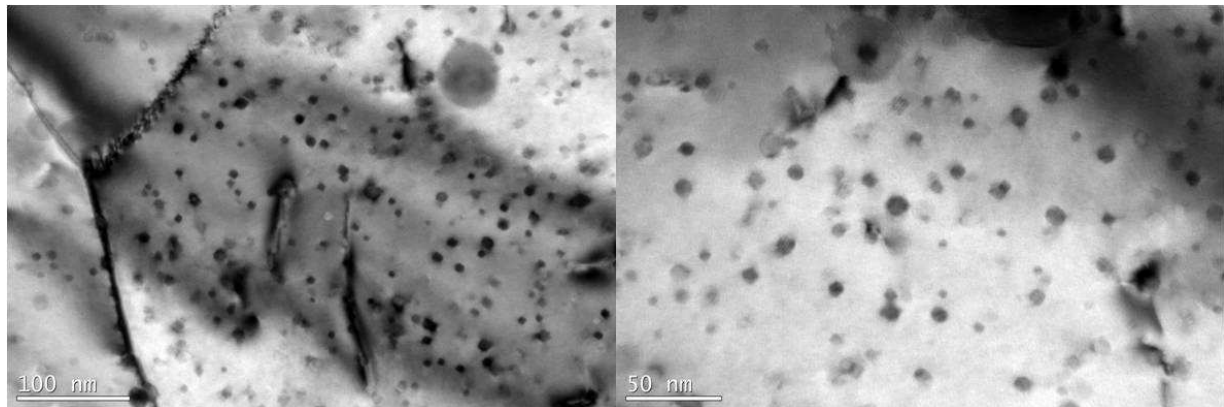


Figure 4-17 : Nanostructure observée par MET dans l'échantillon D recuit 1 heure à 1300°C.

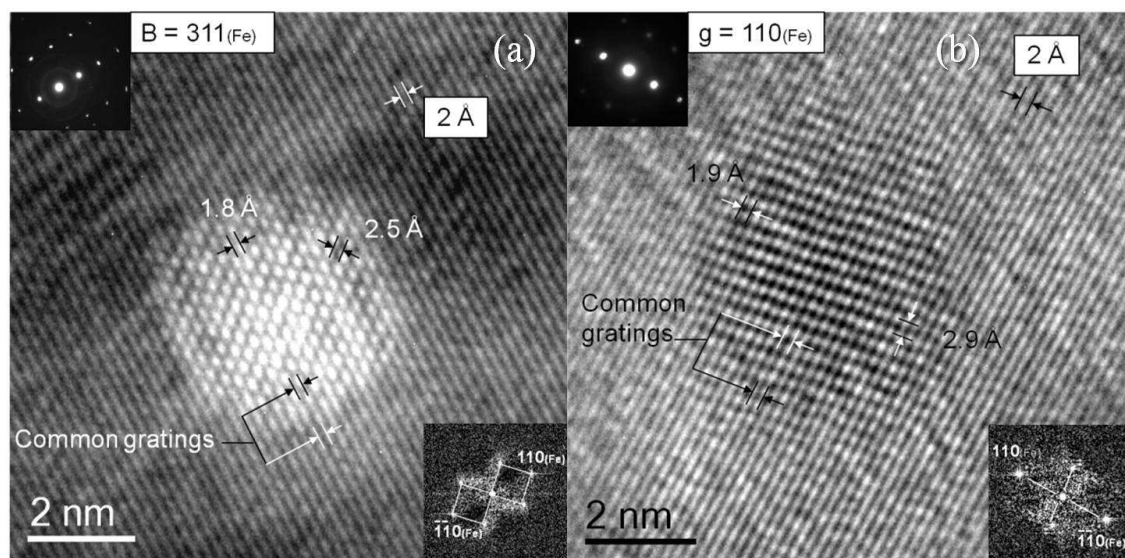


Figure 4-18 : Image d'un oxyde réalisée en MET en haute résolution après recuit de 1h à 1300°C (a) dans l'échantillon C, (b) dans l'échantillon D

Des observations en MET à haute résolution ont été réalisées pour analyser la structure des particules dans ces deux échantillons. Les particules de grandes tailles ne présentent pas les mêmes caractéristiques que celles observées dans les alliages Réf-2 et B de rapport Ti/Y>1.

Dans l'échantillon C (1% Y), les particules (Figure 4-18(a)) sont plus grosses et sphériques. *A priori* leur structure est également de type $Y_2Ti_2O_7$ mais les relations d'orientation avec la matrice ne sont pas les mêmes que pour les particules cubiques analysées précédemment. En effet, dans cet alliage, les particules ne sont cohérentes que partiellement selon certaines directions avec des relations d'orientation de type $\{110\}Fe // \{440\}Y_2Ti_2O_7$. D'autres relations d'orientations parfaitement incohérentes ont été relevées selon d'autres directions par exemple $\langle 331 \rangle_{Fe} // \langle 100 \rangle_{Y_2Ti_2O_7}$.

Dans l'échantillon D (0,3%Y), les particules, dont une est présentée sur la Figure 4-18(b), semblent être de nature différente avec une structure orthorhombique Y_2TiO_5 . Ces particules ont déjà été observées par Yamashita *et al.* [Yamashita 04]. Elles sont aussi que partiellement cohérentes comme ici, selon la direction $\{110\}$ du fer et probablement incohérentes selon les autres directions.

4.2.2. Étude de la recristallisation

4.2.2.1. En Microscopie Electronique en Transmission

L'échantillon C recuit 1h à $1300^\circ C$ a été observé par microscopie optique dans un premier temps. Les grains sont devenus énormes (voir Figure 4-19) et peu de joints de grains sont observés. La taille de grain est estimée à environ quelque mm. Cet échantillon présente une microstructure parfaitement recristallisée.

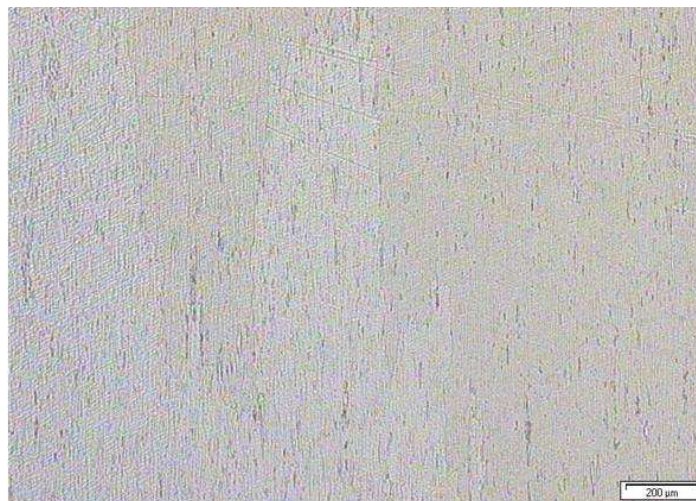


Figure 4-19 : Observation en microscopie optique de la microstructure de l'échantillon C recuit 1h à $1300^\circ C$.

Les observations en MET de l'échantillon D recuit 1h à $1300^\circ C$ ont révélé (Figure 4-20) une taille moyenne de grain, beaucoup plus faible que pour l'échantillon C d'environ 590 nm soit sans grande évolution depuis l'état initial. De nombreuses particules sont observées dans les grains ainsi que dans les joints de grains ainsi que de nombreuses dislocations bloquées par les nanoparticules. Cet échantillon n'est visiblement pas encore recristallisé après 1h à $1300^\circ C$.

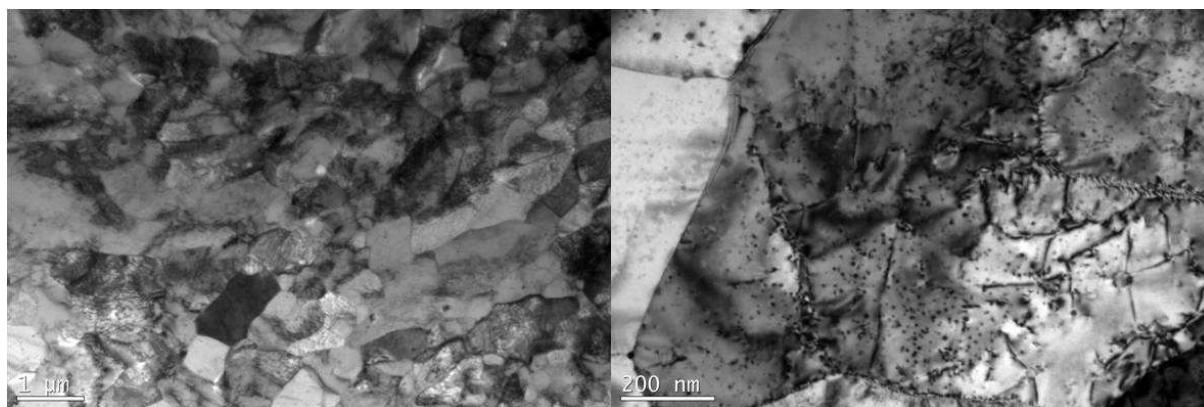


Figure 4-20 : Microstructure observée dans l'échantillon D recuit 1 heure à 1300°C en MET.

4.2.2.2. Par diffraction des neutrons

La texture de l'échantillon C et D après 1 heure à 1300°C a été analysée par diffraction des neutrons sur le diffractomètre 6T1. Les indices de texture ainsi que les fractions volumiques de cristallites appartenant à la fibre {110} avant et après le recuit sont rassemblés dans le Tableau 4-7.

Echantillon		Indice de texture	f_v - fibre {110} (%)
C	initial	2,5	54
	850°C 1h	3	59
	1200°C 1h	3,5	60,5
	1300°C 1h	∞	7
D	Initial	3	54
	1300°C 1h	3	56,5

Tableau 4-7 : Indice de texture et fraction volumique de cristallites appartenant à la fibre {110} avant et après recuit mesurés dans les matériaux C et D.

Les figures de pôles (110), (200) et (211) mesurées sur l'échantillon D après recuit sont présentées Figure 4-21. Comme pour les échantillons précédents, Ref-2, A et B, aucune nouvelle orientation préférentielle n'est observée et la fraction volumique correspondant à la fibre {110} n'a quasiment pas évolué (54% à 56.5%). Ce comportement est similaire à celui des échantillons Ref-2 et B, qui sont stables après recuit.

Pour l'échantillon C la texture a été caractérisée après les recuits de 1h à 850°C, 1200°C et 1300°C pour étudier l'évolution de la texture en fonction du traitement thermique dans ce matériau qui présente un état recristallisé à haute température. Les figures des pôles de chaque

état de recuit sont montrées sur la Figure 4-22. Pour les recuits de 1h à 850°C et 1200°C, elles sont similaires à celles de l'état initial, avec un indice de texture qui semble augmenter légèrement avec la température de recuit. Ces variations peuvent être prises en considération car les échantillons ont été prélevés de manière identique dans la section de la barre.

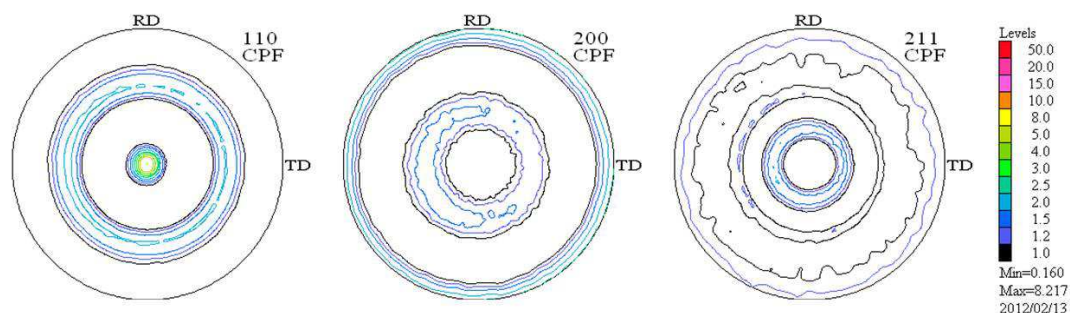


Figure 4-21 : figures des pôles (110), (200) et (211) de l'échantillon D recuit 1h à 1300°.

En revanche, après le recuit de 1h à 1300°C, on relève une variation radicale de la texture. En effet, les figures ne présentent plus une texture de fibre continue mais elles sont caractéristiques des figures obtenues sur des matériaux à gros grains avec de très nombreux renforcements locaux. La texture de fibre initiale $\{110\}\langle uvw \rangle$ ainsi que ses renforcements $\{011\}\langle 01-1 \rangle$, $\{101\}\langle -111 \rangle$ ne sont plus observés. A la place, une nouvelle texture de fibre de type $\{111\}$ est apparue constituée de nombreux renforcements dont $\{111\}\langle 3-1-2 \rangle$, $\{111\}\langle 2-1-1 \rangle$ etc... (Voir Figure 4-23). L'acuité de la texture étant extrêmement élevée, la FDOC calculée est très largement entachée d'erreur et son analyse quantitative n'est pas fiable (Tableau 4-8). L'indice de texture apparait infini et la FDOC affiche un maximum de 155 ! Néanmoins, qualitativement, on peut conclure que le matériau est beaucoup plus texturé qu'à l'état initial avec disparition de la texture initiale au profit de la formation d'une nouvelle fibre.

La texture de l'échantillon C est cohérente avec sa microstructure observée en microscopie optique qui s'est révélée être proche d'un état monocristallin tant la taille des grains est importante.

Afin de corréler la texture et la microstructure, des mesures locales par EBSD ont été réalisées sur ce matériau.

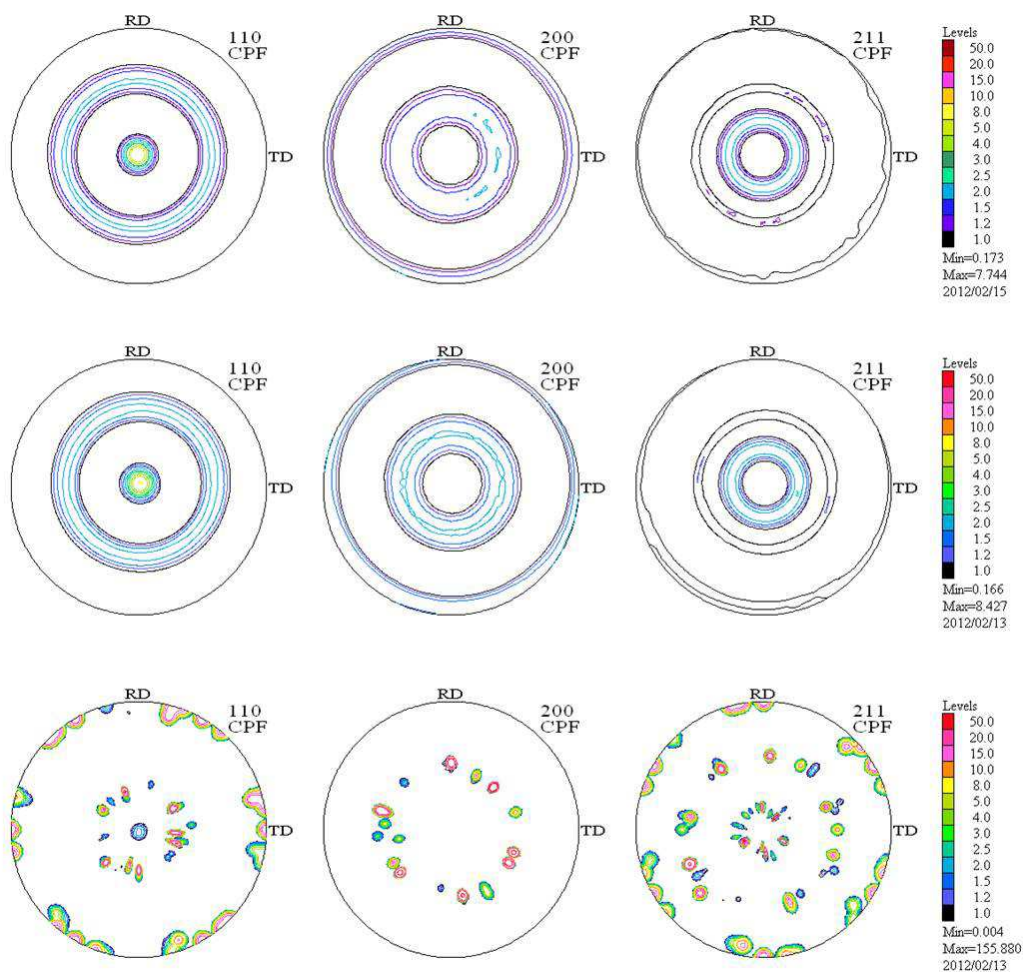


Figure 4-22 : Figures des pôles (110), (200) et (211) mesurées en diffraction des neutrons sur l'échantillon C recuit 1h à 850°C, 1200°C et 1300°C.

Orientation	Fraction volumique (%)
$\{ 111 \} < 2 -1 -1 >$	27
$\{ 111 \} < 3 -1 -2 >$	13
$\{ 111 \}$ fibre (total)	81
$\{ 110 \}$ fibre	7

Tableau 4-8 : Fraction volumique des cristallites appartenant aux orientations préférentielles relevées dans l'échantillon C recuit 1h à 1300°C.

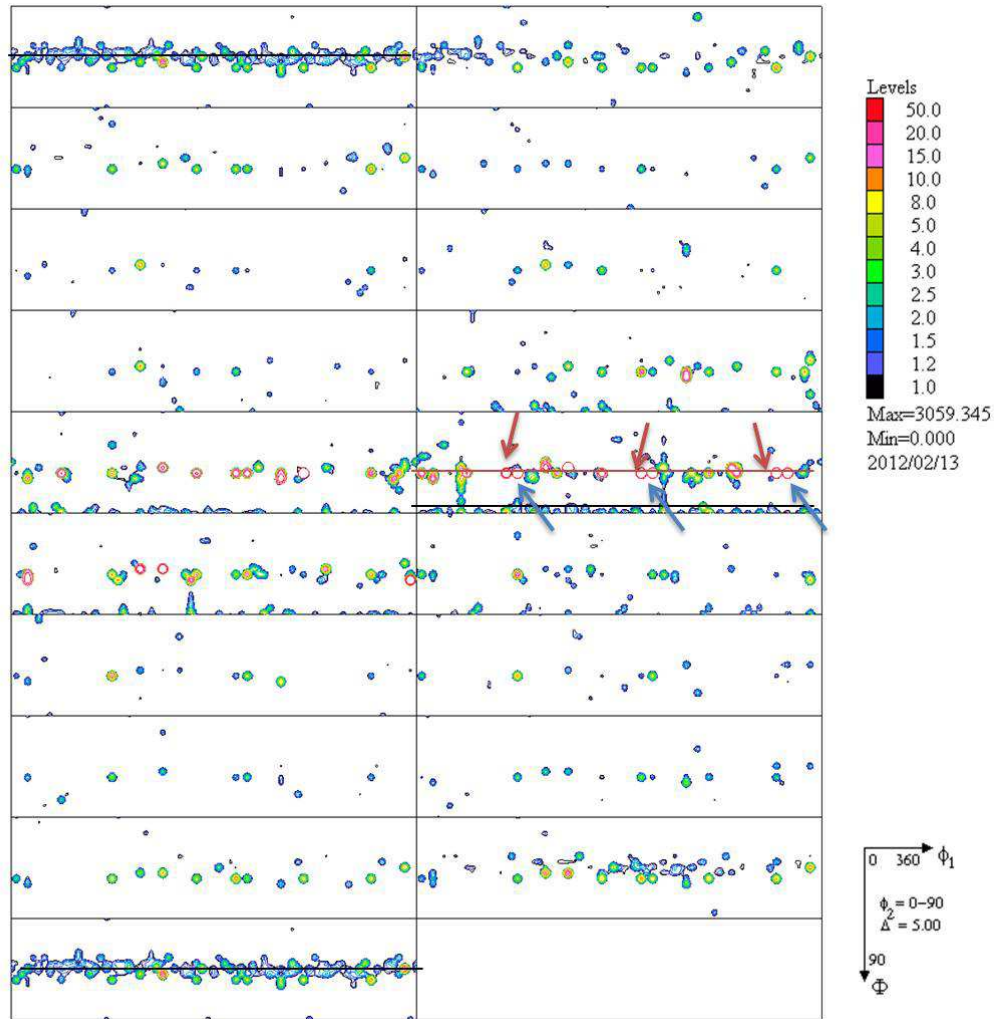


Figure 4-23 : Coupes de la FDOC à ϕ_2 constant ($0^\circ, 5^\circ \dots 90^\circ$) déterminée sur l'échantillon C recuit 1h à 1300°C . \rightarrow : $\{111\} \langle 3-1-2 \rangle$; \rightarrow : $\{111\} \langle 2-1-1 \rangle$; la ligne noire représente la fibre $\{110\}$ et la ligne rouge, la fibre $\{111\}$.

4.2.2.3. Par EBSD

Pour étudier localement à l'échelle des grains l'évolution de la texture dans l'échantillon C entre l'état initial et l'état complètement recristallisé après recuit 1h à 1300°C , des mesures d'EBSD (Electron BackScatter Diffraction) ont été réalisées. La Figure 4-24 présente une cartographie d'EBSD obtenue sur l'échantillon C à l'état initial. La direction de filage correspond à la direction 1. La microstructure n'est pas homogène mais les grains sont répartis selon une distribution bimodale de taille. Les plus petits relativement équiaxes présentent des orientations cristallographiques variées. Les plus gros sont anisotropes et

allongés dans la direction de filage. L'orientation cristallographique prédominante de ces gros grains est du type $\{111\}$.

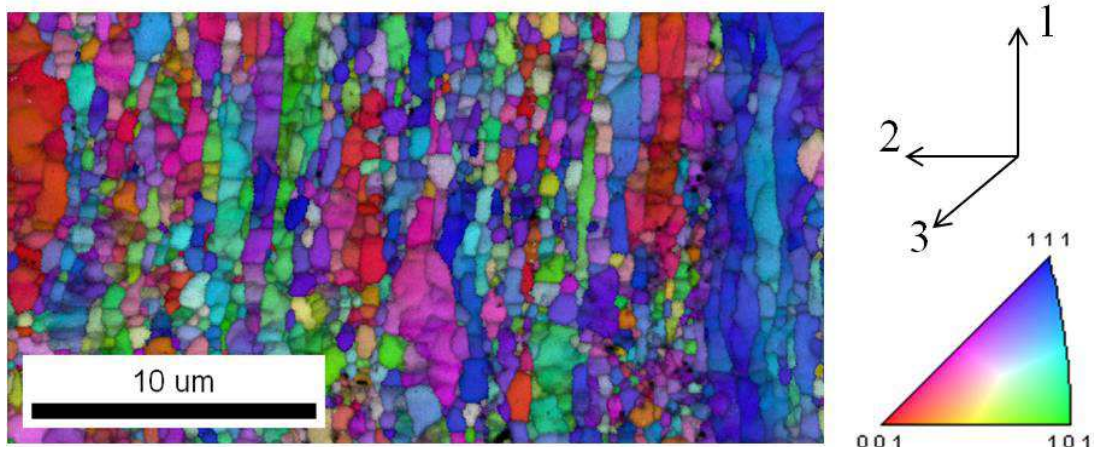


Figure 4-24 : Analyse EBSD réalisée sur l'échantillon C à l'état initial.

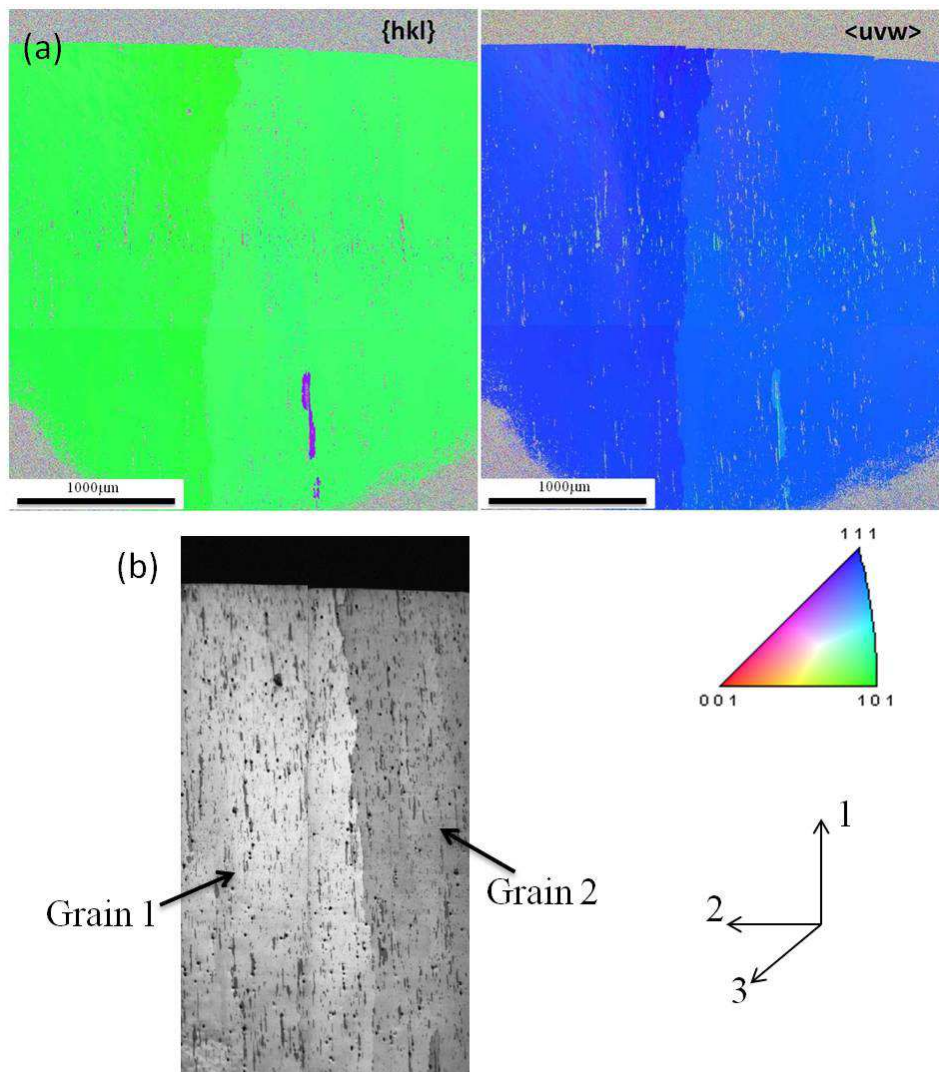


Figure 4-25 : Analyse EBSD réalisée sur l'échantillon C recuit 1h à 1300°C.

A l'état recuit (Figure 4-25), le résultat est étonnant; seule l'orientation $\{1\ 0\ 1\}\langle 1\ 1\ 1\rangle$ apparaît sur les deux grains millimétriques et contigus représentés sur la Figure 4-25-a. La désorientation entre les deux grains visibles plus nettement sur la Figure 4-25-b est inférieure à 2° .

Les caractérisations de la texture par diffraction des neutrons et par EBSD ont été réalisées avec des repères différents ; les correspondances entre les deux repères sont schématisées sur la Figure 4-26. La direction 1 de filage dans le repère d'EBSD correspondant à la direction 3 du repère utilisé lors des mesures de diffraction sur 6T1. L'orientation $\{1\ 0\ 1\}\langle 1\ 1\ 1\rangle$ dans le repère lié à l'EBSD correspond en fait à l'orientation préférentielle $\{1\ 1\ 1\}\langle 2\ -1\ -1\rangle$ dans le repère du diffractomètre 6T1. Les deux techniques sont bien en accord.

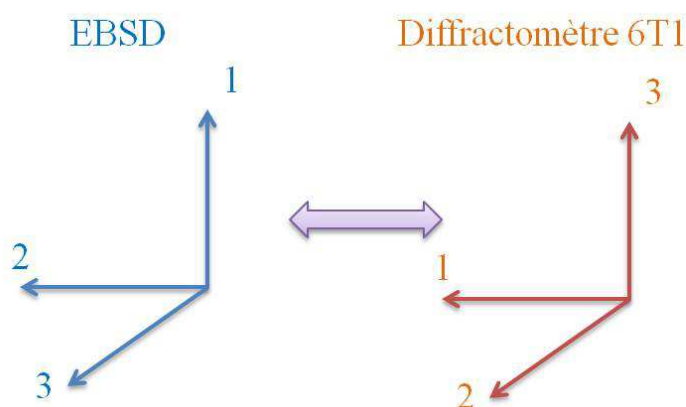


Figure 4-26 : Schéma de changement de repère entre les mesures par EBSD et par diffraction de neutrons sur 6T1

4.2.2.4. Par dureté Vickers

Les essais de dureté réalisés sur les échantillons C et D, à l'état initial et après recuit à différentes températures, sont illustrés Figure 4-27 comparés avec ceux obtenus précédemment sur l'échantillon Ref-2. La dureté des tous les échantillons décroît légèrement jusqu'à 1h à 1100°C . Au-delà de cette température, la diminution de la dureté est plus intense. Pour l'échantillon D (0,3%Y), la décroissance suit à peu près la même évolution que l'échantillon Ref-2 et après 1h à 1400°C , elle atteint un taux de 25%.

Par contre, l'échantillon D (1%Y) enregistre une perte de dureté plus importante, de 45% après 1h à 1400°C . Ces variations sont cohérentes avec le fait que l'échantillon C soit recristallisé contrairement à l'échantillon D.

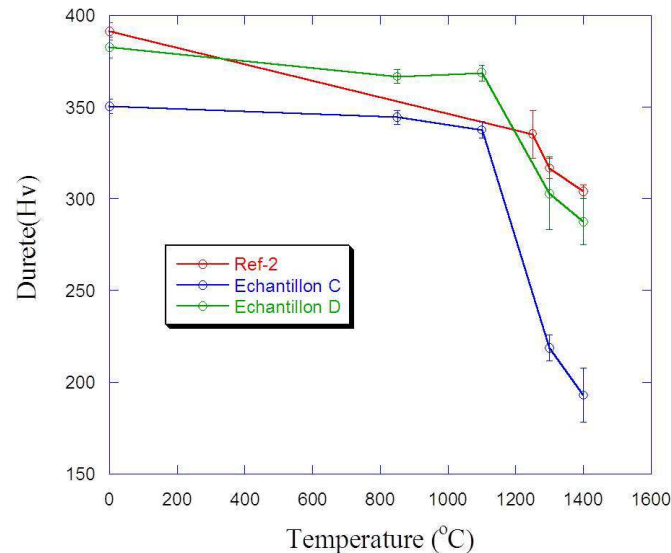


Figure 4-27 : Evolution de la dureté Vickers avec la température de recuit dans les échantillons Ref-2, C et D.

4.2.3. Conclusion

Le comportement sous recuit à différentes températures, des 2 matériaux présentant un rapport Ti/Y inférieur ou proche de 1, C et D contenant un ajout d'yttrium respectivement de 1% et de 0.3%, a été comparé à la nuance de référence Ref-2. A l'état initial, ces matériaux présentent des tailles de particules plus élevées que dans le matériau de référence et ce d'autant plus, que la teneur en yttrium est élevée. Dans l'échantillon C (1% Y), la taille des précipités augment très rapidement avec la température de recuit. A 1300°C, les particules sont toujours sphériques mais ne sont quasiment plus nanométriques ($R > 10$ nm). Elles ne présentent alors, au mieux, qu'une cohérence partielle avec la matrice environnante. Leur nature chimique doit être proche de $Y_2Ti_2O_7$ mais sur-stœchiométrique en yttrium.

A 1300°C, le matériau C est recristallisé. Sa microstructure est constituée de très gros grains de taille millimétrique et cette croissance cristalline est associée à la formation d'une nouvelle texture de fibre de type $\{111\} \langle uvw \rangle$.

L'échantillon D moins chargé en yttrium (0,3%) présente, à l'état initial, des particules de taille intermédiaire à celles observées dans les matériaux C et Ref-2. Ces particules sont de forme cubique pour les plus petites. Leur évolution en température est assez lente. A 1300°C, il n'est pas recristallisé et la microstructure (taille des grains et texture cristallographique) n'a que peu évolué.

4.3. Discussion

L'étude du comportement en température des différentes nuances d'alliages ODS a révélé des comportements radicalement différents selon la composition chimique initiale. Les 5 nuances ont été fractionnées, pour la présentation des résultats, en deux groupes de matériaux correspondant à un rapport Y/Ti supérieur ou inférieur (ou proche) à 1.

Il se trouve qu'au sein de chaque groupe d'alliage, des comportements très différents ont été observés. Pour donner une vue d'ensemble des principaux résultats obtenus avec les différentes techniques de caractérisation aux échelles microscopique et nanométrique, toutes les caractéristiques des 5 alliages sont réunies dans le Tableau 4-9.

Les alliages Ref-2 et B (dopé en titane) présentent des comportements très proches. Ce sont les deux matériaux qui renferment les particules les plus petites. Elles montrent une croissance lente même à haute température. Après recuit à 1450°C, la présence d'une fraction volumique non négligeable d'oxydes nanométriques bloque le phénomène de recristallisation. Ces deux matériaux sont par conséquent très stables en température. L'effet du titane était connu pour affiner la taille [Ohtsuka 04] [Ratti 09]. Ces résultats montrent qu'un ajout important de 1% de titane ne dégrade pas le comportement du matériau. Le titane en surplus ne précipite *a priori* pas en intégralité. Un léger enrichissement en titane des particules est possible. La composition chimique est proche d' $Y_2Ti_2O_7$.

Dans les deux cas, les particules changent de forme et de structure au-delà d'un rayon de 2 nm. Elles sont initialement de structure cubique centrée et de forme sphérique. Elles transitent vers la structure cubique à faces centrées et vers une forme cuboïde voir cubique. Un fait marquant réside dans les relations d'orientations cube sur cube adoptées par les deux réseaux cristallographiques. Les particules se retrouvent alors quasiment en cohérence avec la matrice. Cette cohérence est conservée même sous recuit à haute température. L'énergie d'interface reste alors minimisée [Ribis 12], ce qui est à l'origine de la faible vitesse de coalescence observée dans ces alliages.

Les alliages dopés en Yttrium présentent eux une évolution très différente. Le plus chargé (1% Y) a un comportement remarquable. Les particules sont nettement plus grosses (2,4 nm et 6 nm) après l'étape de consolidation durant laquelle elles ont franchi majoritairement le cap des 2 nm vu précédemment. Les particules sont de forme plutôt sphérique et surtout ne présentent que peu de relations d'orientation avec la matrice. Elles sont alors plutôt incohérentes ou très partiellement cohérentes. La nature chimique de ces particules n'est pas clairement définie, certainement proche de $Y_{2.4}Ti_{1.6}O_7$ d'après la DNPA. La présence de particules de type Y_2O_3 , certainement légèrement enrichies en titane, ne peut pas être exclue mais n'a pas pu être démontrée.

Lors de recuit à hautes températures 1300°C et plus, la coalescence des oxydes est favorisée par des énergies d'interface oxydes-matrice élevées. Les particules atteignent alors très rapidement des tailles importantes. Le matériau est donc libre de recristalliser. Une recristallisation complète est observée à 1300°C, accompagnée d'une croissance très importante de grains et surtout de l'apparition d'une nouvelle texture.

Dans l'échantillon D, l'ajout de 0,3% d'yttrium génère un comportement intermédiaire entre le Ref-2 et l'alliage plus fortement dopé en yttrium. En effet, les particules initiales sont de différentes formes (cubiques et sphériques) et probablement de natures variées. Des oxydes de type Y_2TiO_5 ont été repérés; ces particules sont partiellement cohérentes. La nano dispersion ne présente pas une évolution très rapide sous recuit et même après 0,5h à 1450°C, la recristallisation n'est pas observée. Globalement, ce matériau est relativement stable et ces résultats prouvent une certaine latitude dans le choix de la teneur en yttrium sans trop dégrader les propriétés structurales de ce type d'alliage.

Enfin, la nuance A dopée en oxygène se présente comme un cas particulier.

En effet, à l'état initial brut de consolidation, les particules sont de petites tailles équivalentes à celles observées dans l'alliage de référence. Leur forme est cubique. L'analyse fine de leur structure et des relations d'orientations n'a malheureusement pas été réalisée mais ces

particules ont montré une croissance extrêmement rapide supérieure à celle observée dans le matériau C. Dès 1300°C, aucune particule nanométrique n'est détectée. La recristallisation est observée mais elle est différente de celle de l'échantillon C, à savoir pas de modification des composantes de texture initiales mais une forte augmentation de l'acuité de celle-ci, et une croissance de grains raisonnable jusqu'à la dizaine de micromètres.

La cinétique de coalescence des oxydes est très dépendante de la teneur initiale en éléments d'addition en particulier, le titane, l'oxygène et l'yttrium.

Dans certains cas, la nanostructure (taille, forme, relations d'orientation oxydes/matrice) confère une grande stabilité au système. En effet, dans les matériaux chargés en titane, les particules de nature proche de $Y_2Ti_2O_7$ ayant adopté une relation cube sur cube avec la matrice de fer n'évoluent que lentement et freine la recristallisation.

Avec l'ajout d'yttrium ou d'oxygène en grande quantité, le mécanisme de germination et de croissance doit être modifié ce qui génère des particules partiellement cohérentes voir incohérentes. La phase de coalescence est alors accélérée et l'incidence sur l'évolution de la microstructure est importante.

La nature et la perte partielle de cohérence des particules ne semblent pas être les seuls paramètres à prendre en compte car ils n'expliquent pas totalement les différences de cinétique de précipitation et surtout des variations de comportement en recristallisation.

Afin de corréler ces évolutions microstructurales aux caractéristiques mécaniques, nous avons étudié et modélisé d'une part le durcissement structural induit par la nano dispersion à différents stades de la précipitation et d'autre part, la répartition des déformations en fonction de l'orientation cristallographique des grains.

Echantillons		Ref-2	A – 1%Fe ₂ O ₃	B – 1%TiH ₂	C-1%Y	D-0,3%Y	
Etat initial	Particules	R _{m1} (nm) / f _{v1}	1,8 / 2,0%	1,6 / 2,0%	1,6 / 1,8%	2,4 / 1,5%	2 / 2,3%
		R _{m2} (nm) / f _{v2}	5,8 / 0,9%	5,2 / 0,8%	5,6 / 0,5%	6 / 1,3%	5,6 / 0,8%
		Forme	Sphérique	Cubique, un peu sphérique	Sphérique, un peu cubique	Sphérique et polygonale	Cubique, sphérique
		Nature chimique	Y _{2,4} Ti _{1,6} O ₇ (DNPA)		Y _{1,6} Ti _{2,4} O ₇ (DNPA)	Y ₂ Ti ₂ O ₇ (MET)	Y ₂ TiO ₅ (MET)
		Structure	c.c.		c.c.	c.f.c.	c.f.c
		orientation	Cube sur cube		Cube sur cube	<311> _{Fe} //<100> _{Y₂Ti₂O₇} (110) _{Fe} //(440) _{Y₂Ti₂O₇}	Cube sur cube ou (110) _{Fe} //(440) _{Y₂TiO₅}
	Diamètre de grain (nm)	1400	1040	1120	1340	1080	
	Texture	Texturé avec une fibre {110}	Texturé avec une fibre {110}	Très texturé avec une fibre {110}	Texturé avec une fibre {110}	Texturé avec une fibre {110}	
Etats recuits	Recristallisation		Pas de recristallisation jusqu'à 0,5h à 1450°C	Recristallisation après recuit à 1300°C	Pas de recristallisation jusqu'à 0,5h à 1450°C	Recristallisation après recuit à 1300°C	Pas de recristallisation jusqu'à 0,5h à 1450°C
	Stable jusqu'à		1400°C	1100°C	1300°C	1100°C	1300°C
	Particules après	R _{m1} (nm) et f _{v1}	2,0 / 2,4	Très gros R _m >10nm	2,6 / 1,4%	2,8 / 0,8%	3,2 / 1,6%

	recuit 1h à 1300°C	R_{m2} (nm) et f_{v2}	6,0 / 0,4		5,8 / 0,5%	8,6 / 1,2%	6,8 / 0,9%
		Forme	Cubique	Gros sphérique	Cubique	sphérique	Cubique, sphérique
		Nature chimique	$Y_2Ti_2O_7$		$Y_2Ti_2O_7$	$Y_2Ti_2O_7$	
		Structure	c.f.c.		c.f.c.	c.f.c.	c.f.c.
		orientation	Cube sur cube		Cube sur cube		
	R_m de grain (nm) après recuit 1h à 1300°C	1500	Gros vers 10 μ m	1160	Très gros vers quelque mm	1180	
	Texture après recuit 1h à 1300°C	Acuité vers la fibre {110}	Très acuité vers la fibre {110}	Acuité vers la fibre {110}	Nouvelles orientation créés	Acuité vers la fibre {110}	

Tableau 4-9 : Caractéristiques microstructurales des alliages Ref-2, A, B, C et D analysés par DNPA, MET et diffraction de neutrons à l'état initial et recuit

5. Étude du comportement mécanique

L'étude expérimentale des différentes nuances déclinées autour d'une composition de référence Fe-14%Cr0,3%Ti 0,3%Y₂O₃ a mis en évidence un effet important des teneurs initiales en Ti, Y, O sur la microstructure (fraction volumique et distribution de tailles des nanoparticules, taille de grains, etc...) et sur son évolution en température. En particulier, des microstructures très différentes ont ainsi été obtenues entre les états initiaux bruts de consolidation et les états recuits à hautes température 1300°C et 1400°C. Les alliages de référence et B chargé en titane ne présentent que de faibles variations de la microstructure contrairement aux nuances chargées en oxygène et en yttrium. A ces variations microstructurales doivent correspondre des comportements mécaniques radicalement différents. Le deuxième objectif de ce travail est d'étudier leur comportement mécanique et de le corrélérer avec les paramètres microstructuraux.

Nous nous sommes particulièrement intéressés à deux aspects : au durcissement structural directement lié aux nanoparticules ainsi qu'à l'hétérogénéité de déformation entre les orientations cristallographiques, paramètre important dans ce type de matériau très anisotrope du fait de leur mode d'élaboration. Pour chacun d'entre eux, nous avons couplé l'expérience et la modélisation.

Dans ce dernier chapitre, nous présenterons d'abord les essais de traction uniaxiale réalisés sur les échantillons Ref-2, A, B et C à l'état initial puis recuit, ainsi que l'évolution de texture engendrée par la déformation. Les données expérimentales de durcissement structural ont été confrontées aux résultats d'une modélisation prenant en compte les caractérisations microstructurales expérimentales. Enfin, les hétérogénéités de déformations élastiques et élasto-plastiques dans ces aciers ODS ont été mesurées dans ces différents matériaux par diffraction des neutrons. Ces données ont contribué au développement d'une modélisation du comportement macroscopique présenté en fin de manuscrit.

5.1. Caractérisation du comportement en traction

Des essais de traction uniaxiale ont tout d'abord été effectués sur les échantillons Ref-2, A et B, à l'état initial et après certains recuits excepté pour l'échantillon C qui a été étudié

uniquement après le recuit de 1h à 1300°C. Dans tous les cas, le sens de prélèvement des éprouvettes était parallèle au sens de filage, c'est-à-dire parallèle à l'axe de la fibre {110}. La Figure 5-1 reproduit les courbes de traction $\sigma=f(\epsilon)$ macroscopiques ainsi obtenues, et les limites d'élasticité mesurées $\sigma_{0,2}$ sont reportées dans le Tableau 5-1. Pour comparaison, les limites d'élasticité recalculées à partir des valeurs de la dureté Vickers mesurées, en utilisant la relation empirique $\sigma_{0,2} = 3H$ (H étant la dureté Vickers), sont également reportées dans le Tableau 5-1[Pavlina 08]. On observe tout d'abord, que les limites d'élasticité des échantillons dans leur état initial sont toutes très proches et très élevées (voisines de 1200 MPa). Mais après recuit, des différences importantes entre les échantillons sont mises en évidence. Ainsi, les limites d'élasticité des échantillons A (1%Fe₂O₃) et C (1%Y), dans lesquels les particules d'oxydes et les grains ont atteint des tailles importantes sous recuit, ont beaucoup diminué (de plus de 40%), tandis que, pour l'échantillon B (1%TiH₂), dont la nanostructure est stable lors des recuits, la diminution de la limite d'élasticité est inférieure à 20%.

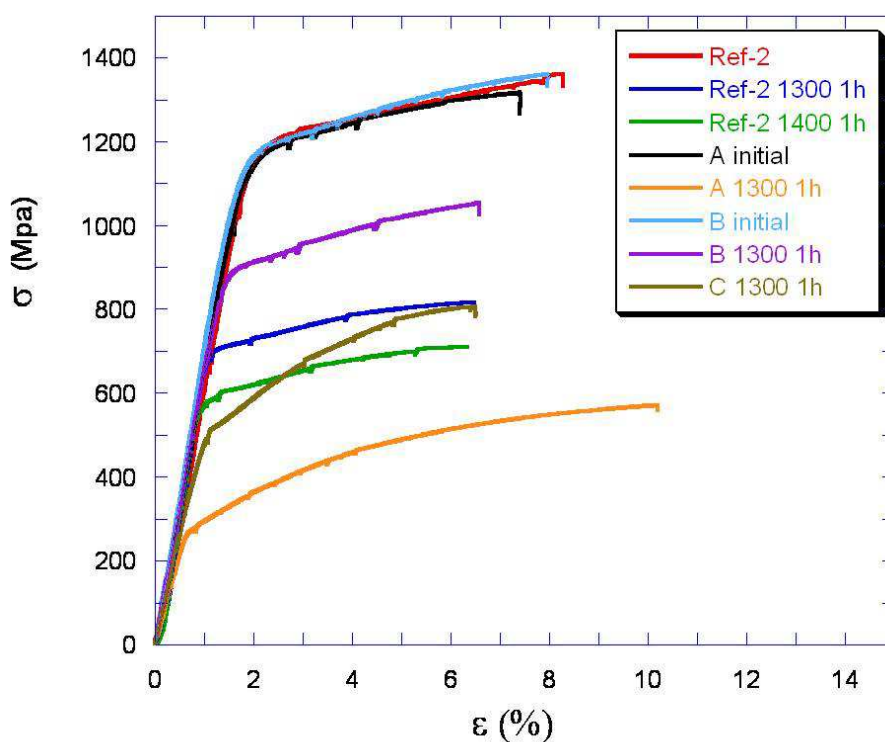


Figure 5-1 : Résultats des essais de traction réalisés sur les échantillons Ref-2, A, B et C à l'état initial et après certains recuits.

La diminution de la limite d'élasticité de l'échantillon Ref-2 est plus marquée que celle de

l'échantillon B ($\sigma_{0,2} = 710$ MPa pour Ref-2 contre 890 MPa pour l'échantillon B après 1h à 1300°C). Or il apparaît à partir des mesures de DNPA et des observations en MET que les microstructures des deux échantillons Ref-2 et B sont très similaires après un recuit d'1h à 1300°C. De plus, ces deux échantillons présentent des valeurs de dureté quasiment égales (317 Hv pour Ref-2 et 314 Hv pour l'échantillon B), en accord avec les nanodistributions. Il est clair que les limites d'élasticité doivent être également très proches, contrairement aux résultats des essais de traction uniaxiale. En fait, les essais de traction sont réalisés sur une éprouvette prélevée indépendamment de l'échantillon utilisé pour les expériences de DNPA et pour les mesures de dureté. Etant donnée, l'hétérogénéité microstructurale observée à l'échelle macroscopique (présence d'une zone sombre et d'une zone claire) dans l'échantillon Ref-2 (Cf. chapitre 2), il est possible que cette différence de comportement soit corrélée avec la zone de prélèvement. Pour cet état, nous conserverons la limite élastique calculée à partir de la dureté puisque la microstructure a été caractérisée en DNPA et en MET sur le même prélèvement.

Échantillons	Etats	limite d'élasticité mesurée (Mpa)	Dureté (Hv)	limite d'élasticité calculée par dureté (Mpa)
Ref-2	Initial	1200	391± 5	1173 ± 15
	1300°C 1h	710	317± 6	951 ± 18
	1400°C 1h	590	304± 4	912 ± 12
A – 1%Fe ₂ O ₃	Initial	1180	419± 6	1256 ± 18
	1300°C 1h	280	148± 3	444 ± 9
B - 1%TiH ₂	Initial	1180	392± 5	1177 ± 15
	1300°C 1h	890	314± 7	943 ± 21
C – 1% Y	Initial		350± 4	1051 ± 12
	1300°C 1h	500	200± 8	600 ± 24
D - 0.3%Y	Initial		383± 6	1148 ± 18
	1300°C 1h		303± 19	909 ± 57

Tableau 5-1 : Mesures de dureté, limites d'élasticité mesurées et recalculées à partir des données de dureté par la loi $\sigma_{0,2}=3H$ pour des échantillons Ref-2, A, B, C et D, à l'état initial et à l'état recuit.

Afin d'expliquer ces évolutions de limites d'élasticité, nous proposerons dans la suite de ce chapitre (§ 6.2) une modélisation prenant en compte la taille et la fraction volumique des nanoparticules, ainsi que la taille des grains et les densités de dislocations. Les limites d'élasticité théoriques calculées à partir de ce modèle seront ainsi comparées aux résultats expérimentaux présentés ici.

Les textures cristallographiques après les essais de traction uniaxiale ont été également mesurées par diffraction des neutrons sur tous les échantillons déformés. Les indices de texture des échantillons avant et après déformation sont reportés dans le Tableau 5-2. Pour la plupart des échantillons, les indices de texture augmentent légèrement après déformation. Par exemple, pour l'échantillon Ref-2, l'indice de texture passe de 5 à 7 après une déformation d'environ 8%, et celui de l'échantillon B recuit 1h à 1300°C passe de 9 à 9,5 après une déformation de 6,5% (voir la Figure 5-2). Aucune nouvelle orientation préférentielle n'apparaît ; la direction de traction étant parallèle à l'axe de la fibre $\{1\ 1\ 0\}$, celle-ci tend à se renforcer. Les fractions volumiques de la fibre $\{1\ 1\ 0\}$ des échantillons avant et après déformation sont présentées dans le Tableau 5-3.

Echantillon		Avant déformation	Après déformation	Déformation (%)
Ref-2	initial	5	7	8,2
	1300°C 1h	4,5	5	6,5
	1400°C 1h	5,5	6,5	6,3
A	initial	4,5	5,5	7,4
	1300°C 1h	65	24	10
B	initial	9	9,5	7,9
	1300°C 1h	9	9,5	6,5

Tableau 5-2 : Indice de texture mesurés avant et après déformation en traction ainsi que le taux de déformation maximum appliqué aux échantillons à l'état initial et recuit.

Concernant l'échantillon A recuit 1h à 1300°C, dont les tailles de particules et de grains sont très importantes, il présente avant déformation une texture très prononcée mais du même type que les échantillons Ref-2 et B. Après déformation, on constate une diminution de l'indice de texture, qui reste toutefois très important. La déformation a eu pour effet d'induire une légère désorientation autour de la fibre $\{110\}$ engendrée par les sous-

structures de déformation dans les grains déjà recristallisés.

Echantillon		Fraction volumique de la fibre {110} (%)	
	Etat	Avant déformation	Après déformation
Ref-2	Initial	65	76
	1300°C 1h	66	69
	1400°C 1h	74	75
A	Initial	65	69
B	Initial	80	82
	1300°C 1h	81	81

Tableau 5-3 : Valeurs de la fraction volumique de cristallites appartenant à la fibre {110} dans les échantillons Ref-2, A et B, avant et après déformation uniaxiale.

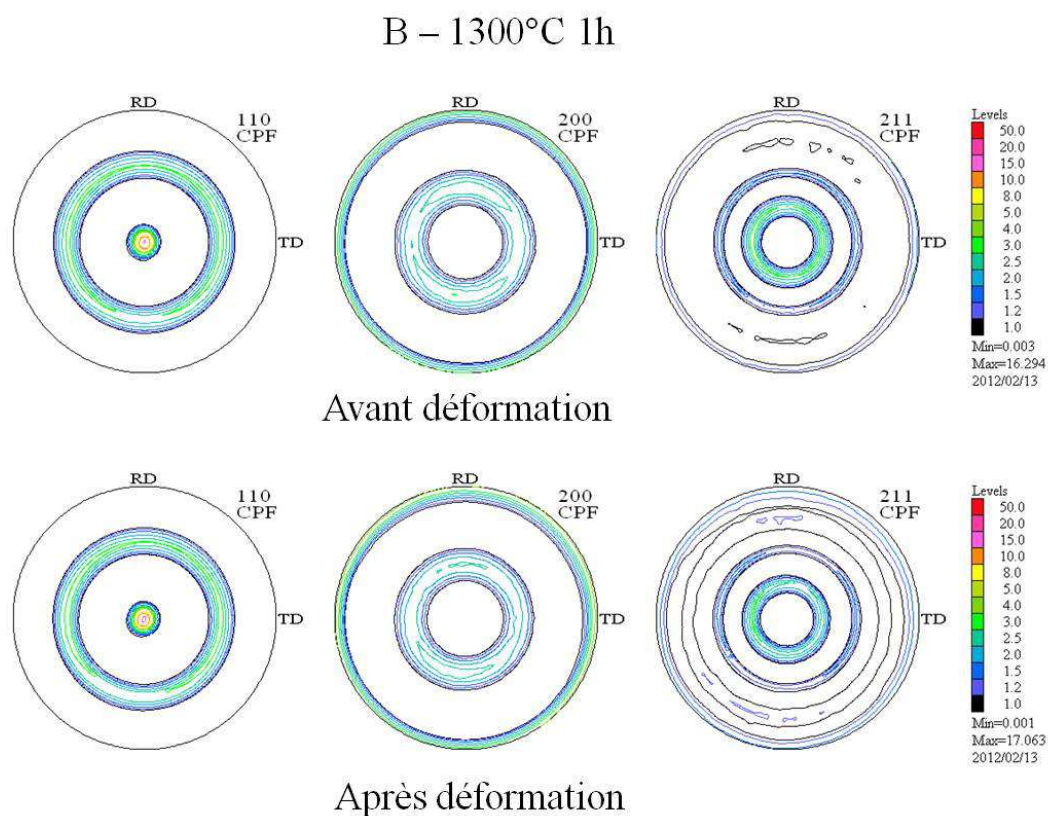


Figure 5-2 : Figures de pôles de l'échantillon B recuit 1h à 1300°C avant et après déformation uniaxiale (6,5%).

Concernant l'échantillon C totalement recristallisé après le recuit 1h à 1300°C, et dont les grains sont millimétriques, les indices de texture avant et après la déformation sont énormes, en raison de la taille de grains très importante. Les figures de pôles correspondantes sont reproduites sur la Figure 5-3. L'évolution de la texture de l'échantillon C après déformation est différente de celle des autres échantillons non recristallisés et même de l'échantillon A. Les figures de pôles présentent moins de renforcements très ponctuels ce qui traduit un effet « gros grains » un peu atténué et un renforcement autour de certaines orientations avec augmentation de la dispersion angulaire. Le Tableau 5-4 regroupe les valeurs des fractions volumiques des orientations principales et des fibres $\{111\}$ et $\{110\}$ avant et après déformation. On observe que les fractions volumiques des composantes préférentielles $\{111\}\langle 2-1-1 \rangle$ et $\{111\}\langle 3-1-2 \rangle$ diminuent après déformation, tandis que la fraction volumique de la composante $\{111\}\langle 21-3 \rangle$ augmente. Globalement, les fractions volumiques des cristallites appartenant aux fibres $\{111\}$ et $\{110\}$ diminuent légèrement après déformation.

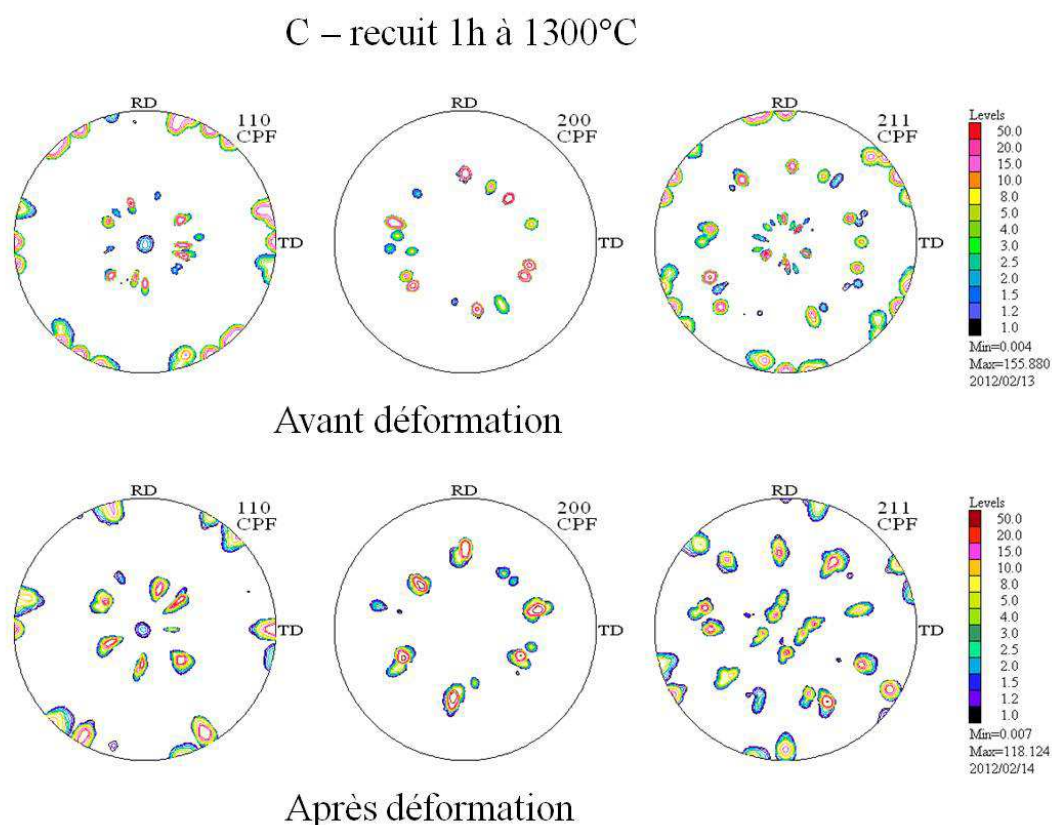


Figure 5-3 : Figures de pôles mesurées par diffraction des neutrons sur l'échantillon C recuit 1h à 1300°C avant et après déformation uniaxiale (6,5%).

Orientation	f_v -avant déformation (%)	f_v - après déformation (%)
{1 1 1}<2 -1 -1>	27	18
{1 1 1}<3 -1 -2>	13	2,5
{1 1 1}<2 1 -3>	2,5	39
Fibre {1 1 1} totale	81	73
Fibre {1 1 0} totale	7	5

Tableau 5-4 : Fractions volumiques associées aux principales composantes de texture déterminées dans l'échantillon C recuit 1h à 1300°C, avant et après déformation uniaxiale.

5.2. Modélisation du durcissement

5.2.1. Introduction

Dans ce chapitre, les différentes causes qui contribuent à la très haute résistance mécanique des matériaux étudiés sont discutées, afin de proposer une modélisation macroscopique du durcissement des aciers ODS. Les résultats de cette modélisation seront comparés avec les résultats expérimentaux.

Tout d'abord, il est bien connu que la réduction de la taille des grains des matériaux métalliques, ainsi que l'augmentation de la densité de dislocations mobiles, entraînent une augmentation de la limite d'élasticité. Mais pour les aciers renforcés par ODS, la présence d'une deuxième phase nanométrique contribue également à augmenter la limite d'élasticité. Ainsi, dans l'étude de P.M. Hazzledine [Hazzledine 92], une distinction est faite entre le durcissement direct et le durcissement indirect, et les influences relatives de ces deux contributions ont été calculées : le durcissement indirect vient de l'interaction des dislocations avec les joints des grains, tandis que le durcissement direct provient de l'effet de dispersion des particules qui sont contournées par les dislocations. Dans le cas général, l'effet de durcissement indirect est censé être bien plus important que l'effet de durcissement direct, mais, selon Hazzledine, quand la taille des particules en dispersion devient inférieure à une certaine taille critique (qui dépend de leur fraction volumique et de la taille des grains de la matrice), le durcissement direct est susceptible de devenir

prépondérant. Etant donné que, dans les aciers ODS, les précipités sont très fins (quelques nanomètres), et que la taille moyenne des grains de la matrice est stable pendant les traitements thermiques, ces matériaux fournissent un excellent test de ce modèle.

Depuis quelques années, d'autres travaux de modélisation ont été développés afin de prédire les propriétés mécaniques en fonction de l'effet de renforcement de nanoparticules en dispersion dans la matrice. Z. Zhang *et al.* [Zhang 06] ont proposé une modélisation qui prend en compte le mécanisme de contournement des précipités par les dislocations (mécanisme d'Orowan), la densité de dislocations, ainsi que le champ de déformation élastique dû à la différence de coefficients de dilatation thermique et de propriétés élastiques entre la matrice et les particules. J.H.Schneibel *et al.* [Schneibel 11] ont comparé trois modèles mécaniques afin d'étudier la dépendance en température de la résistance d'aciers avec des grains ultrafins renforcés par ODS, en fonction de la microstructure. D. Preininger [Preininger 04] a, quant à lui, modélisé l'effet de la morphologie des particules nanométriques et de la microstructure de la matrice sur la résistance et la ductilité des aciers renforcés par ODS. Enfin C.W. Nan et D.R. Clarke [Nan 95] ont proposé une méthodologie, basée sur une approche de type milieu effectif combinée avec un modèle de plasticité cristalline, pour calculer la réponse à la déformation de matériaux composites à matrice métallique renforcés par des particules. Ces différents modèles prennent en compte la contribution des nanoparticules, des grains fins de la matrice ou des densités de dislocations, mais seul le mécanisme de contournement des particules par les dislocations (mécanisme de type Orowan) est considéré.

Dans la suite, nous nous appuyons sur la revue établie par Nembach *et al.* [Nembach 96] [Mohles 01], qui fait la distinction entre les particules cohérentes avec la matrice et qui peuvent donc être cisillées par les dislocations (mais différents types d'interactions dislocations – particules doivent être considérés en fonction de la nature des particules), et les particules incohérentes qui doivent être contournées par les dislocations selon un mécanisme de type Orowan [Orowan 48].

5.2.2. Contributions des durcissements

Notre objectif est de calculer une cission critique résolue $\tau_{0,2}$ sur les systèmes de glissement en prenant en compte les différentes contributions au durcissement. En se basant sur le

modèle de Taylor (qui considère un taux de déformation uniforme au sein du matériau polycristallin), on peut exprimer simplement la limite élastique $\sigma_{0,2}$ en fonction de cette cission critique :

$$\sigma_{0,2} = M \cdot \tau_{0,2}$$

Où M est le facteur de Taylor, qui dépend notamment de la texture cristallographique et de la direction de sollicitation. En première approximation, nous prendrons $M = 3$ (valeur généralement admise pour un matériau cubique de texture isotrope), à défaut de pouvoir évaluer une valeur plus réaliste à partir de la texture du matériau [Schneibel 11].

En considérant les différentes contributions au durcissement, la cission critique s'écrit [Deschamps 99]:

$$\tau_{0,2} = \tau_0 + \sqrt{(\tau_{particule}^2 + \tau_{dislocation}^2)} + \tau_{HP}$$

τ_0 correspond à la cission critique de la matrice, et inclut la friction du réseau ainsi que le durcissement par mise en solution solide d'éléments d'alliage. Dans la suite, nous prendrons $\tau_0 = 30$ MPa, valeur qui donne le meilleur accord calculs - expériences. La contribution supplémentaire au durcissement comprend trois autres termes : le durcissement dû aux nanoparticules $\tau_{particule}$, le durcissement lié à la taille de grains de la matrice τ_{HP} , et le durcissement lié aux interactions entre dislocations (« durcissement de la forêt ») $\tau_{dislocation}$. Une somme quadratique des termes $\tau_{particule}$ et $\tau_{dislocation}$ est utilisée car les deux contributions correspondent à des interactions dislocations - obstacles caractérisées par des forces du même ordre, mais avec des densités d'obstacles différentes [Kocks 75] [Deschamps 99].

5.2.2.1. Durcissement lié à la taille des grains de la matrice

La cission critique est reliée à la taille moyenne des grains à travers la loi de Hall-Petch [Petch 53] [Hall 51] [Hull 84]:

$$\tau_{HP} = \frac{k_0}{\sqrt{d_g}} \text{ (où bien } \sigma_{HP} = \frac{k_{HP}}{\sqrt{d_g}} = \frac{Mk_0}{\sqrt{d_g}} \text{)}$$

Où d_g est la taille moyenne des grains, et k_{HP} la constante de Hall-Petch, qui dépend du

matériau.

S. Takaki *et al.* [Takaki 01] ont étudié les mécanismes de renforcement dans des aciers ferritiques fabriqués par broyage, et ont trouvé $k_{HP} = 0,6$, avec d_g le diamètre des grains exprimé en mètre. Nous utiliserons cette valeur dans la suite.

5.2.2.2. Durcissement par les dislocations

Le durcissement dû aux dislocations peut être exprimé par l'équation suivante, dite de Taylor [Taylor 34] :

$$\tau_{dislocation} = \alpha \mu b \sqrt{\rho_{dis}}$$

Où α est un terme d'efficacité du durcissement par les dislocations, généralement compris entre 0,15 à 0,3 [Taylor 34]. Dans notre étude, nous prenons $\alpha=0,2$ [Grossbeck 92]. μ est le module de cisaillement ($\mu = 80GPa$ dans notre cas), b le vecteur de Burgers ($b = 0,248 nm$), et ρ_{dis} est la densité de dislocations.

5.2.2.3. Durcissement par les particules

Les particules agissent comme des obstacles au mouvement des dislocations sous l'effet d'une contrainte externe. En fonction de leur taille et de leur nature, ces obstacles peuvent être soit cisailés par les dislocations, soit contournés selon le mécanisme suggéré par Orowan [Orowan 48]. Il est notamment admis que seules les particules cohérentes de petite taille avec la matrice peuvent être cisailées.

Dans la suite, la contribution des particules au durcissement va être présentée pour les deux cas suivants : (i) les particules peuvent être cisailées par les dislocations (contribution à la cission critique τ_{p1}), et (ii) les particules doivent être contournées par les dislocations (contribution τ_{p2}).

5.2.2.3.1. Les particules cisailées par dislocations : τ_{p1}

Si les particules sont cohérentes avec la matrice et peuvent être cisailées par des dislocations, la cission critique due aux particules peut être exprimée par l'équation générale suivante [Schneibel 11] [Nan 95] [Brown 71] [Ardell 85] [Reppich 93] :

$$\tau_{p1} = \frac{F_0}{bL_c}$$

Où F_0 est la valeur maximale de la force d'interaction entre une particule et une dislocation, et L_c est la distance moyenne entre les particules le long de la dislocation au moment où la cission atteint la valeur critique τ_{p1} . L'hypothèse de départ est que toutes les particules sont supposées produire la même force d'interaction F_0 . La valeur minimale de L_c correspond à la distance L_{min} entre des particules formant un réseau carré. L_{min} est reliée à la densité de particules qui interceptent le plan de glissement des dislocations, et, si les particules sont supposées sphériques, elle peut s'exprimer en fonction de leur rayon moyen r et de leur fraction volumique f :

$$L_{min} = r \left(\frac{\pi \omega_q}{f} \right)^{1/2}$$

Dans lequel, $\omega_q = \frac{q}{\pi r^2}$, q étant la surface moyenne des intersections entre les particules sphériques et les plans de glissement (Cf. Figure 5-4).

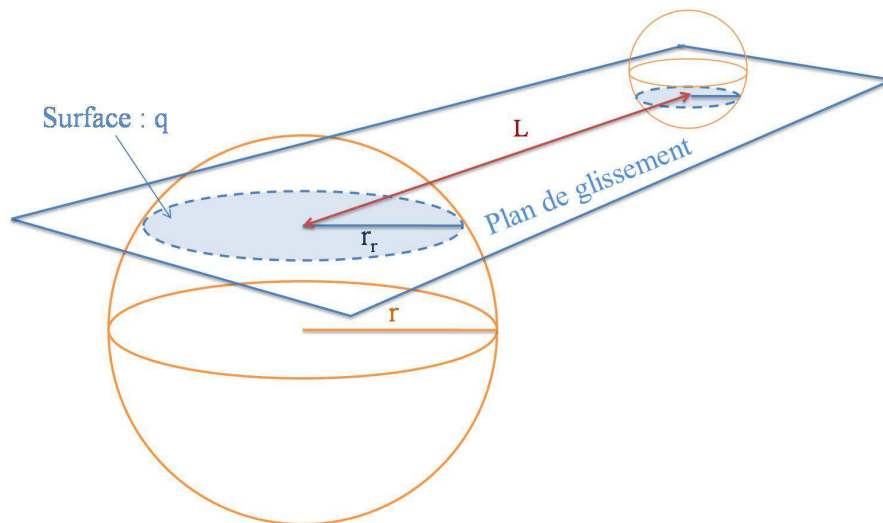


Figure 5-4 : Définitions géométriques de q , r , r_r et L_c .

Nous avons choisi d'utiliser la formulation basée sur un modèle d'interaction dislocations – précipité du type « durcissement par mise en ordre », tel que décrit par Nembach et Neite [Nembach 85] et Ardell [Ardell 85] [Ardell 94]. Dans cette approche, on considère que les précipités ont une structure cristallographique assimilable à une sur-structure de la structure cubique centrée de la matrice. De cette manière, une dislocation parfaite au sein de la matrice devient une dislocation partielle au sein de la particule, et cette dislocation partielle

créée sur son passage un défaut d'empilement dans la particule cisillée : une paroi d'antiphase (APB). Les dislocations sont donc considérées comme glissant par paires : la première dislocation cisaille le précipité et crée une paroi d'antiphase, tandis que la seconde dislocation est attirée par la particule et, en la cisillant à nouveau, élimine le défaut d'empilement créé par la première dislocation. C'est par exemple le mécanisme de durcissement prépondérant dans les superalliages base Ni renforcés par des précipités cohérents γ' [Nembach 85].

Dans le cas de particules en faible fraction volumique (avec $L_c \gg L_{\min}$), et en faisant l'hypothèse que les dislocations ne sont que faiblement courbées lors de leur interaction avec les précipités, Raynor [Raynor 70], Brown [Brown 71] et Nembach [Nembach 96] ont proposé la formulation suivante pour τ_{p1} :

$$\tau_{p1} = \frac{f}{2b} \left\{ A_1 \gamma_{APB}^{3/2} \left[\frac{r}{fS} \right]^{1/2} + A_2 \gamma_{APB} \right\}$$

$$\text{Avec } A_1 = C \left(\frac{4\omega_r^3}{\pi\omega_q} \right)^{1/2}$$

$$\text{Et } A_2 = -\alpha_p$$

Ici, C est un paramètre statistique, qui décrit la distribution des particules dans le plan de glissement des dislocations, et $\omega_r = \frac{r_r}{r}$, avec r_r le rayon moyen des intersections entre les plans de glissement et les particules sphériques (Cf. Figure 5.5). Dans notre étude, nous prendrons $C=0,94$ [Schwarz 78], valeur correspondant à une distribution aléatoire des particules dans les plans de glissement. Les paramètres ω_r and ω_q dépendent de la fonction de distribution de tailles des particules. Dans le cas de la fonction de distribution « LSW », introduite par Wagner [Wagner 61] et Lifshitz et Slyozov [Lifshitz 61] et que nous considérerons pour les calculs, $\omega_r = 0,82$ et $\omega_q = 0,75$. Le paramètre α_p dépend de la distribution et de la taille des précipités, ainsi que de l'interaction entre la seconde dislocation et la particule cisillée. Généralement, on a : $0 < \alpha_p < 1$. Ici, nous prendrons $\alpha_p = 0,1$ [Nembach 96].

Enfin, l'énergie de parois d'antiphase γ_{APB} peut être exprimée par [Baithery 01]:

$$\gamma_{APB} = b \cdot \frac{1.02\mu b^2}{b \cdot r_s \cdot 4\pi(1-\nu)} \ln\left(\frac{8r_s}{R_i}\right)$$

Où r_s est le rayon de la plus petite boucle de dislocation possible autour d'une particule contournable pris égal à 2 nm (voir plus loin). R_i est le rayon de coupure interne les dislocations (introduit pour le calcul de l'énergie élastique d'une dislocation dans le cadre de la théorie de l'élasticité linéaire et isotrope) : nous le supposons égal à $2,5b$, valeur généralement admise pour le fer cubique centré [Nedelcu 00]. S est la tension de ligne de la dislocation, considérée comme constante car la courbure des dislocations est supposée rester faible : dans ce cas $S = \frac{\mu b^2}{2}$ [Friedel 56] [Hanson 75]. ν est le coefficient de Poisson : $\nu = 0.33$.

5.2.2.3.2. Les particules contournées par les dislocations : τ_{p2}

Au-delà d'une certaine taille, les particules ne peuvent plus être cisailées, mais doivent alors être contournées par les dislocations mobiles. Dans ce cas, la cisssion critique est régie par le mécanisme proposé par Orowan et peut s'écrire [Nambach 96] :

$$\tau_{p2} = Y \frac{2K_{Eg}b}{L_{min} - 2r_r} \cdot \frac{\left[\ln\left(\frac{2D}{R_i}\right)\right]^{3/2}}{\left[\ln\left(\frac{L_{min} - 2r_r}{R_i}\right)\right]^{1/2}}$$

Où Y est un paramètre statistique, analogue au paramètre C décrit précédemment, et qui décrit l'aspect aléatoire de l'arrangement des particules dans le plan de glissement. Sa valeur est d'environ 0,9 [Nambach 96]. K_E est le facteur permettant de calculer l'énergie élastique par unité de longueur d'une dislocation, qui peut s'écrire [Bacon 74] [Barnett 72]:

$$K_E(\theta_d) = \frac{\mu}{4\pi(1-\nu)} [1 - \nu \cos^2 \theta_d]$$

$$\text{et } K_{Eg} = [K_E(\theta_d = 0^\circ) \cdot K_E(\theta_d = 90^\circ)]^{1/2}$$

Où θ_d est l'angle entre \mathbf{s} et \mathbf{b} , étant le vecteur unitaire parallèle à la ligne de dislocation, et \mathbf{b} , le vecteur de Burgers.

D est une fonction de L_p (l'espace « libre » entre les particules) et d_p (le diamètre de la particule au niveau du plan de glissement). Généralement, L_p est beaucoup plus grand que d_p , donc D est très

voisin de d_p :

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{L_p} + \frac{1}{d_p}$$

donc quand $L_p \gg d_p, D \approx d_p = 2r$.

5.2.3. Calcul des durcissements

Pour résumer, les différents paramètres introduits dans les calculs de la limite élastique théorique sont synthétisés dans le Tableau 5-5.

Pour évaluer l'effet du durcissement par les nanoparticules en appliquant le modèle présenté dans les sections précédentes, la plupart des valeurs des paramètres microstructuraux utilisées dans nos calculs, telles que la limite d'élasticité, la taille moyenne de grains, le rayon moyen des particules et leur fraction volumique, ou encore la densité des dislocations, sont issues de nos résultats expérimentaux (mesures de dureté, DNPA, observations en MET, etc...). Ces données expérimentales sont listées dans le Tableau 5-6 : r le rayon moyen des particules et f la fraction volumique des particules ont été mesurés par DNPA, r_g est le rayon moyen des grains obtenu par observation en MET ou par microscopie optique, ρ_{dis} est la densité des dislocations mesurée en MET (voir Annexe 2), et $\sigma_{0.2}$ est la limite d'élasticité obtenue à partir des mesures de dureté (Cf. Chapitre 5.1.).

Pour évaluer la contribution de durcissement par des particules, il est indispensable d'attribuer un type de comportement des dislocations vis-à-vis des particules, c'est-à-dire de distinguer dans quels cas nous pouvons considérer qu'une particule est soit contournée, soit cisailée par les dislocations, le paramètre essentiel étant ici, par hypothèse, la taille de la particule. A cette fin, nous avons comparé les évolutions des deux contributions τ_{p1} et τ_{p2} en fonction du rayon des particules, pour une fraction volumique fixée à 3%. Le résultat est reproduit sur la Figure 5-5. On constate qu'en dessous d'un rayon d'environ 2,5 nm, la cission critique dans le cas de particules cisailées est inférieure à celle déterminée pour des particules contournées, tandis que pour un rayon de particules supérieur à environ 2,5 nm, la cission calculée pour des particules contournées devient inférieure à celle des particules cisailées. Par conséquent, ces calculs montrent que, lorsque les particules ont un rayon inférieur à environ 2,5 nm, il est plus facile pour des dislocations de les cisailier que de les contourner (le mécanisme est moins « coûteux » en énergie), mais que, pour des particules

plus grosses, le cisaillement devient trop difficile et que le mécanisme de contournement de type Orowan doit être alors favorisé.

Paramètres	Descriptions	Valeurs
M	Facteur de Taylor	3
$\sigma_{matrice}$	Limite d'élasticité de la matrice	180MPa
α	Efficacité du durcissement par les dislocations	0,2
μ	Module de cisaillement	80GPa
b	Norme du vecteur de Burgers	0,248nm
C	Paramètre statistique	0,94
ω_r	Paramètre géométrique	0,82
ω_q	Paramètre géométrique	0,75
α_p	Paramètre caractéristique des précipités	0,1
ν	Coefficient de Poisson	0,33
R_i	Rayon de coupure interne de la dislocation	2,5b
Y	Paramètre statistique	0,9
r	Rayon moyen des particules	Mesuré par DNPA
r_s	Rayon de la plus petite boucle de dislocation autour des particules	2 nm
d_p	Diamètre moyen des particules	2r
f	Fraction volumique des particules	Mesuré par DNPA
d_g	Diamètre moyen des grains de la matrice	Mesuré par MET ou microscopie optique
ρ_{dis}	Densité des dislocations	Mesuré par MET

Tableau 5-5 : Synthèse des différents paramètres utilisés pour calculer la limite d'élasticité.

Par ailleurs, nous avons vu lors des caractérisations microstructurales que les petites particules de taille inférieure à 2 nm sont de structure cubique centrée soit cohérentes avec la matrice et qu'au-delà de cette taille, elles changent de structure et, dans certains cas, de forme. Suite aux estimations de l'évolution de la cission en fonction du mode de franchissement de la particule et des observations microstructurales, toutes les particules d'un rayon inférieur à 2 nm seront considérées cisailées et les plus grosses particules seront considérées contournées pour le calcul des limites d'élasticité.

Echantillon	État de recuit	r (nm)	f(%)	r _g (nm)	ρ _{dis} (m ⁻³)	σ _{0.2} (Mpa)
Ref-2	initial	2,7	2,9	700	6,6E+14	1173
	1h à 1400°C	4,0	2,6	800	9,0E+14	912
A – 1%Fe ₂ O ₃	initial	2,7	2,8	520	5,5E+14	1256
	1h à 1300°C	8,9	0,1	9000	7,15E+14	444
B – 1%TiH ₂	initial	2,4	2,3	560	6,1E+14	1177
	1h à 1300°C	3,4	1,9	580	6,8E+14	943
C- 1%Y	initial	4,0	2,8	670	5,4E+14	1051
	1h à 1300°C	8,3	1,25	10000000	1,1E+13	600
D - 0.3%Y	initial	2,9	3,0	540	4,9E+14	1148
	1h à 1300°C	4,5	2,5	590	3,4E+14	909

Tableau 5-6 : Paramètres déterminés expérimentalement.

Les fractions de « petites » particules ($r \leq 2$ nm, cisailables) et de « grosses » particules ($r > 2$ nm, contournables) ont été déterminées à partir des distributions de taille déduites des mesures de DNPA, et les résultats (natures et fractions volumiques relatives) sont regroupés dans le Tableau 5-7. Lorsque les deux types de particules coexistent, la contribution au durcissement a été calculée en effectuant la moyenne pondérée par les fractions relatives des deux contributions calculées τ_{p1} et τ_{p2} .

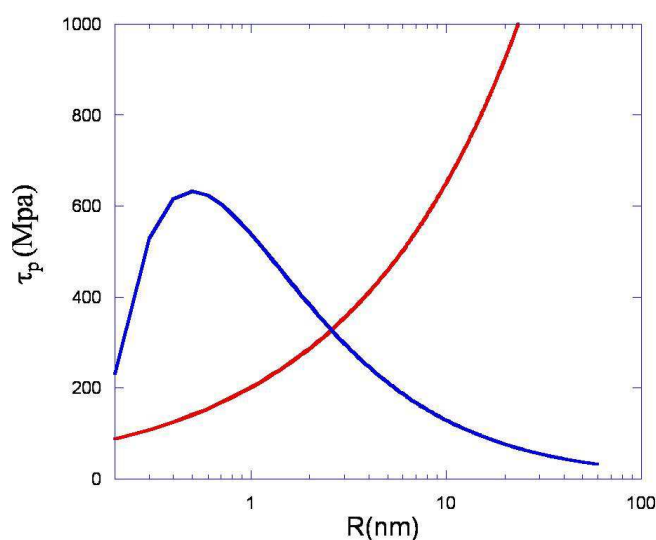


Figure 5-5 : Comparaison des deux contributions τ_{p1} (particules cisailées, courbe rouge) et τ_{p2} (particules contournées, courbe bleue) en fonction du rayon des particules dans un acier ODS, calculées pour une fraction volumique de nano renforts égale à 3 %.

Echantillon	État de recuit	Cisaillement (%)	Contournement (%)
Ref-2	Initial	64	36
	1h à 1400°C	12	88
A – 1%Fe ₂ O ₃	Initial	58	42
	1h à 1300°C	0	100
B - 1%TiH ₂	Initial	75	25
	1h à 1300°C	16	84
C – 1%Y	Initial	18	83
	1h à 1300°C	1	99
D - 0.3%Y	Initial	41	59
	1h à 1300°C	9	91

Tableau 5-7 : Fractions volumiques considérées dans les calculs de durcissement, de précipités cisillables ou contournables des différents échantillons (Ref-2, A-D) issus des différents traitements.

Les différentes contributions à la cission critique τ_p , τ_d et τ_g ont ainsi été calculées (τ_p , τ_d et τ_g étant les contributions des particules, des dislocations et des tailles de grains, respectivement). La limite d'élasticité calculée $\sigma_{\text{calculé}}$ a ensuite été comparée avec la limite d'élasticité mesurée $\sigma_{\text{mesuré}}$, $\Delta\sigma$ étant la différence relative entre $\sigma_{\text{calculé}}$ et $\sigma_{\text{mesuré}}$. Les résultats sont présentés dans le Tableau 5-8.

Echantillon	État de recuit	τ_p	τ_d	τ_{HP}	$\sigma_{\text{calculé}}$	$\sigma_{\text{mesuré}}$	$\Delta\sigma(\%)$
Ref-2	Initial	317	110	169	1265	1173	8
	1h à 1400°C	213	128	158	993	912	9
A – 1%Fe ₂ O ₃	Initial	294	100	196	1217	1256	-3
	1h à 1300°C	17	114	47	483	444	9
B - 1%TiH ₂	Initial	267	105	189	1140	1177	-3
	1h à 1300°C	191	111	186	937	943	-1
C – 1%Y	Initial	232	99	173	1020	1051	-3
	1h à 1300°C	76	14	1	322	600	-46
D - 0.3%Y	Initial	293	94	192	1205	1148	5
	1h à 1300°C	192	78	184	897	909	-1

Tableau 5-8 : Limites d'élasticité calculées, avec les différentes contributions, et comparées avec les limites d'élasticité déterminées expérimentalement en MPa ($\Delta\sigma=(\sigma_{\text{calculé}}$

$$\sigma_{\text{mesuré}})/\sigma_{\text{mesuré}}).$$

5.2.4. Discussion

Les résultats des calculs ont été comparés avec ceux obtenus expérimentalement (Figure 5-6). On peut constater que, mis à part pour l'échantillon C recuit, les limites élastiques calculées sont en très bon accord avec les limites élastiques observées, surtout si l'on tient compte des erreurs expérimentales (sur les limites élastiques expérimentales, mais également sur les paramètres microstructuraux introduits dans les calculs). De plus, il convient de garder à l'esprit que tous ces calculs ont été effectués en considérant un facteur de Taylor M égal à 3, c'est-à-dire en faisant l'approximation d'une texture isotrope, bien que tous nos échantillons soient assez fortement texturés (*Rq : Plus généralement, il faut également rappeler que l'approximation de Taylor a en soi un caractère extrême, qui permet d'obtenir une borne supérieure pour le comportement effectif des polycristaux*).

Il est notamment important de noter que les évolutions expérimentales sont très bien reproduites par nos calculs : en particulier, ces derniers prédisent bien que les échantillons A et C recuits sont les plus mous, et les échantillons Ref-2, A, B et D dans leurs états initiaux les plus durs, en excellent accord avec l'expérience.

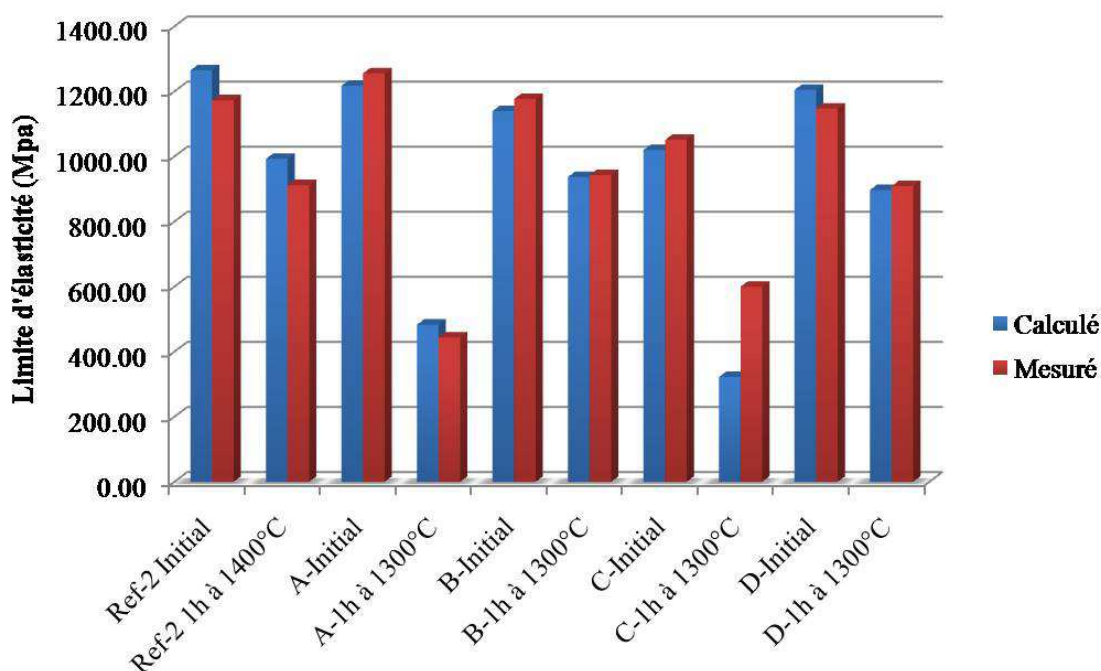


Figure 5-6 : Comparaison des limites élastiques calculées avec celles obtenues expérimentalement.

Concernant l'échantillon C recuit pendant 1h à 1300°C (recristallisé), la valeur de la limite d'élasticité calculée est presque égale à la moitié de la limite d'élasticité réelle. Les expériences ont montré qu'après la recristallisation, la taille moyenne des grains de la matrice avait fortement augmenté jusqu'à devenir millimétrique. Par conséquent, le durcissement dû à l'effet de taille de grains est tout-à-fait négligeable. De plus la densité de dislocations mesurée est très faible, et la contribution au durcissement des interactions entre dislocations est donc aussi négligeable. Ainsi, la faible valeur de la limite d'élasticité calculée pour l'échantillon C recuit provient très certainement principalement d'une sous-estimation de la contribution des particules au durcissement. En effet, dans cet échantillon, la majorité des oxydes a atteint un rayon nettement supérieur à 10 nm (Cf. chapitre 4) et ne contribue plus au signal de DNPA. Ces particules ne sont pas comptabilisées dans les fractions volumiques précipitées considérées et leur contribution au durcissement n'a pas été prise en compte.

La Figure 5-7 représente, pour chaque échantillon, les proportions des différentes contributions à la limite élastique, déterminées à partir des calculs. On observe que les contributions provenant de la taille de grains (τ_{HP}) et des interactions entre dislocations (τ_d) évoluent peu d'un échantillon à un autre, excepté le cas des deux échantillons recristallisés (l'échantillon A et C recuit à 1300°C). Ainsi, les variations de limites d'élasticité s'expliquent majoritairement par les effets de tailles et de fractions volumiques des nanoparticules. Ces résultats confirment donc bien que, pour obtenir une haute résistance mécanique, il est primordial de contrôler la taille et la fraction volumique des nanoparticules dans un acier ODS.

En conclusion, ces calculs, basés sur un modèle macroscopique et statistique, permettent de bien reproduire les variations de limites élastiques observées expérimentalement en fonction de la nature des précipités et du traitement thermique. Ils permettent notamment de juger qualitativement des influences relatives des différents mécanismes de durcissement. Afin d'étudier à une échelle plus locale l'influence des précipités sur les mécanismes de déformation, nous avons choisi d'effectuer des mesures de déformations élastiques par diffraction des neutrons *in situ* au cours d'essais de traction uniaxiale.

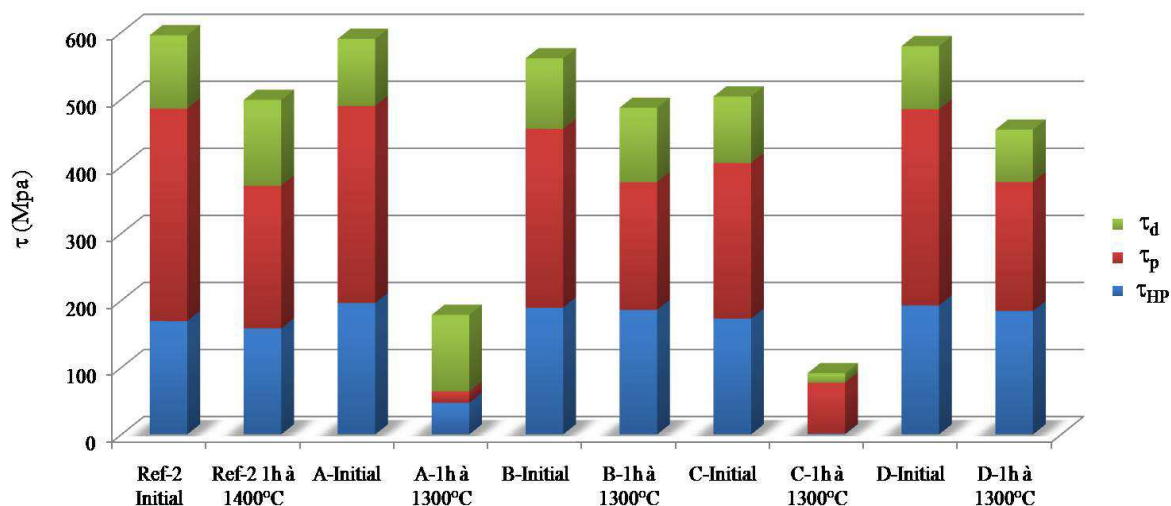


Figure 5-7 : Comparaison des contributions de durcissement dues à la taille des grains de la matrice (τ_{HP}), aux dislocations (τ_d) et aux particules d'oxyde (τ_p) par différents échantillons.

5.3. Étude des hétérogénéités de déformation par diffraction des neutrons *in situ*

Les déformations élastiques mesurées par diffraction des neutrons à partir des plans {110}, {200} et {211} en fonction de l'orientation χ du vecteur de diffraction sont présentées Figure 5-8 et Figure 5-9 pour deux niveaux de chargement, sélectionnés dans les domaines élastique et plastique (définis à partir des courbes de traction macroscopiques), respectivement. Les contraintes appliquées correspondantes pour chaque échantillon sont données dans le Tableau 5-9.

Echantillon	Etat	Contrainte appliquée (Mpa)	
		Domaine élastique	Domaine plastique
Ref-2	1300°C 1h	383	760
	1400°C 1h	297	730
A(1%Fe ₂ O ₃)	Initial	650	1220
	1300°C 1h	266	570
B(1%TiH ₂)	Initial	520	1280
	1300°C 1h	510	1020

Tableau 5-9 : Contraintes appliquées correspondant aux courbes présentées Figure 5-8 et

Figure 5-9.

On constate immédiatement trois grands types de comportement, correspondant à différents profils de courbes $\varepsilon=f(\chi)$, représentés d'une part par l'échantillon Ref-2 (dans les deux états recuits), d'autre part par les échantillons A (état initial) et B (initial et recuit), et enfin par l'échantillon A recuit. Nous nous concentrerons essentiellement sur les deux premiers types de comportement, l'échantillon A présentant une microstructure très différente (gros grains et des précipités qui ne sont plus nanométriques, Cf. Chapitres 4), qui évolue très fortement avec la déformation, ainsi qu'une limite élastique très faible (< 300 MPa). On note que, pour chaque échantillon, l'allure des courbes évolue très peu entre le régime élastique et le régime plastique : seules les amplitudes de déformations élastiques évoluent.

D'une part, en ce qui concerne **les échantillons Ref-2**, quel que soit le plan $\{hkl\}$ considéré, les courbes $\varepsilon = f(\chi)$ ont des allures très similaires : on observe des déformations positives à faible χ , en accord avec la direction de sollicitation, une décroissance globalement monotone lorsque χ augmente, et des déformations légèrement négatives à $\chi = 90^\circ$ (i.e. selon la direction transverse à la direction de sollicitation), les déformations s'annulant pour $\chi \sim 60^\circ$. Dans le régime plastique, une légère croissance de la déformation $\varepsilon_{\{200\}}$ peut être constatée lorsque χ tend fortement vers 90° . Il est à noter que, à faible χ , les barres d'erreur sont relativement importantes pour les déformations déterminées à partir des plans $\{211\}$ et surtout $\{200\}$ en raison des effets de texture et donc des faibles intensités diffractées selon certaines directions défavorables. Le léger maximum de déformation $\varepsilon_{\{200\}}$ observé à $\chi = 10^\circ$ n'est donc probablement pas significatif.

D'autre part, concernant **les échantillons A** ($1\%Fe_2O_3$) (état initial) et **B** ($1\%TiH_2$), on constate que les allures des courbes $\varepsilon_{\{hkl\}}=f(\chi)$ sont différentes selon le plan $\{hkl\}$ considéré. Ainsi, la déformation mesurée à partir des plans $\{110\}$, positive à $\chi=0^\circ$, décroît d'abord très fortement avec χ , jusqu'à $\chi \sim 30^\circ$ pour se stabiliser à des valeurs voisines de zéro autour de $\chi=40^\circ$, voire augmenter légèrement pour présenter un maximum local vers $\chi = 45^\circ-50^\circ$, puis décroître à nouveau plus ou moins fortement. Dans le régime élastique, une légère croissance de $\varepsilon_{\{110\}}$ est finalement observée quand χ tend vers 90° . Avec l'échantillon B recuit, il est particulièrement intéressant de constater que la déformation élastique $\varepsilon_{\{110\}}$ reste quasiment nulle à partir de $\chi \sim 30^\circ$! Les déformations mesurées à partir des réflexions $\{200\}$ et $\{211\}$ présentent quant à elles des valeurs maximales en traction autour de $\chi \sim 20^\circ$ ou 30° , les déformations selon la direction de sollicitation ($\chi = 0^\circ$) étant

très inférieures aux déformations mesurées sur les plans {110}, voire quasiment nulles dans le cas de l'échantillon B (initial et recuit) !

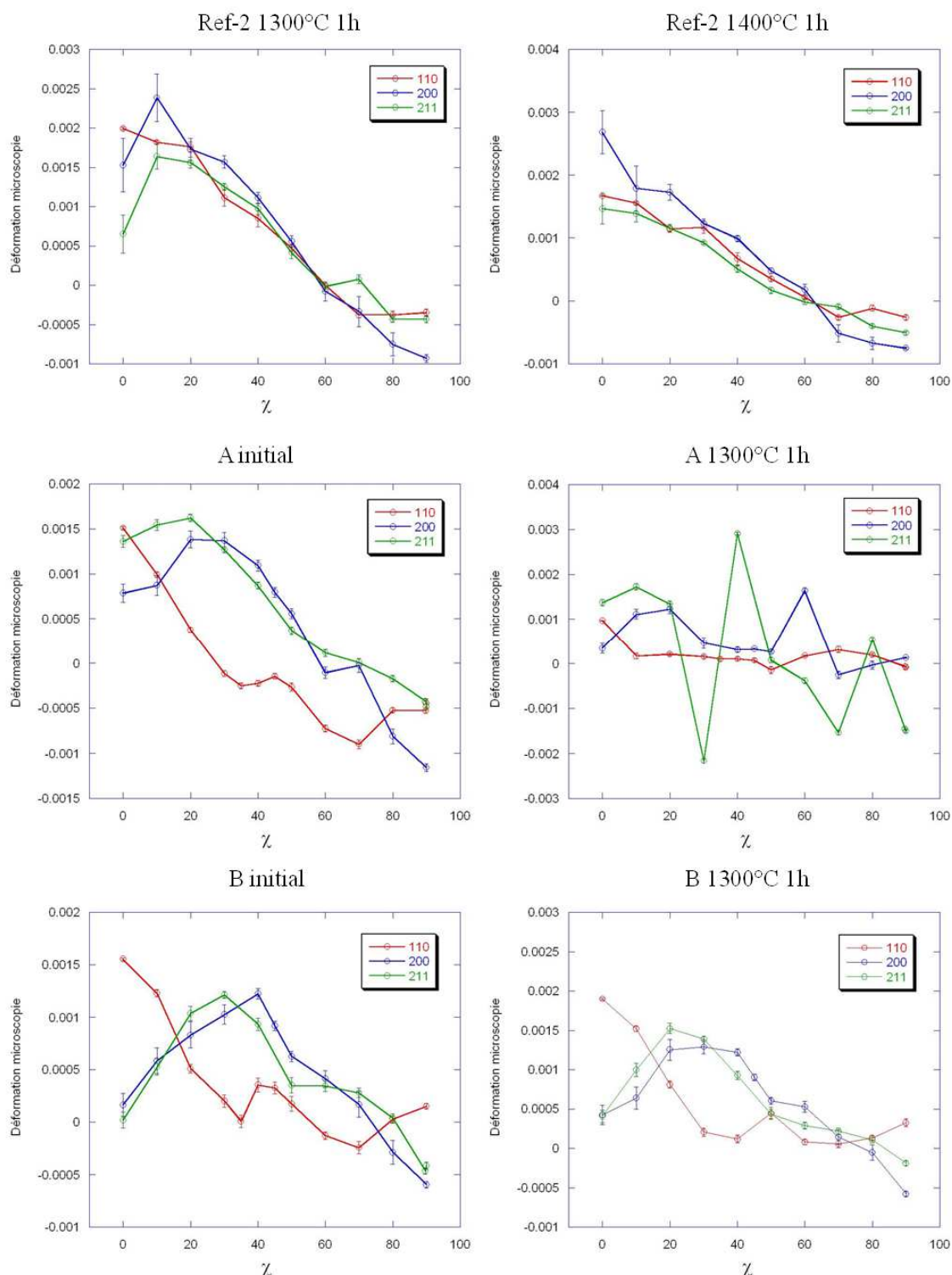


Figure 5-8 : Déformations élastiques mesurées par diffraction des neutrons à partir des réflexions {110}, {200} et {211} en fonction de l'orientation du vecteur de diffraction (angle χ en $^\circ$) dans le domaine élastique.

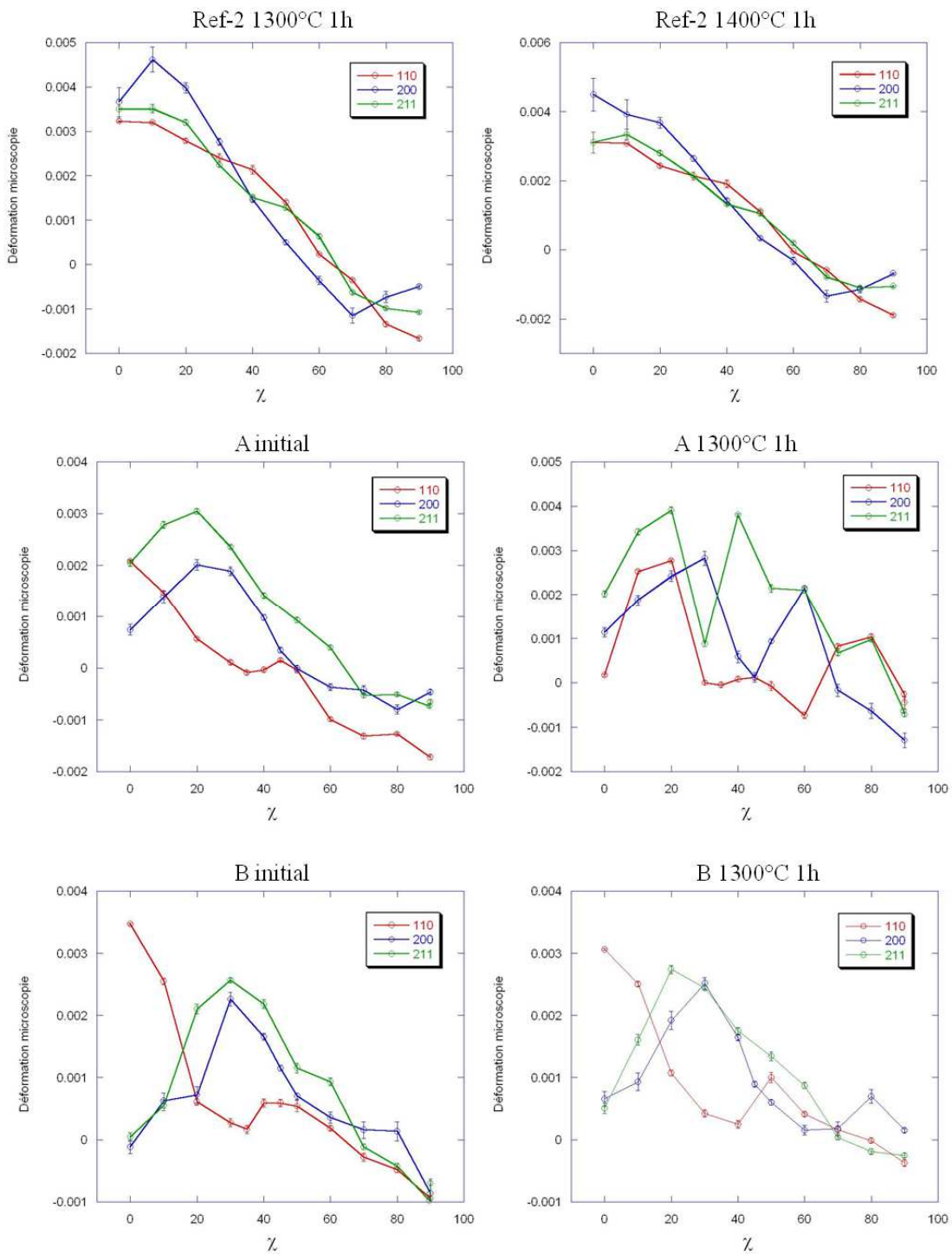


Figure 5-9 : Déformations élastiques mesurées par diffraction des neutrons à partir des réflexions {110}, {200} et {211} en fonction de l'orientation du vecteur de diffraction (angle χ en $^\circ$) dans le domaine plastique.

Afin d'interpréter les résultats obtenus par diffraction des neutrons *in situ* sous charge et de mieux cerner les mécanismes de déformation mis en jeu, nous avons effectué un calcul micromécanique en champ moyen. Ce type de calcul, mettant en jeu les méthodes d'homogénéisation, est basé sur une description statistique de la microstructure et la connaissance du comportement mécanique des constituants en présence. Nous avons choisi d'utiliser le schéma auto-cohérent, pertinent pour les microstructures parfaitement désordonnées, et bien adapté pour l'estimation du comportement effectif et la description statistique des champs mécaniques locaux pour les polycristaux [Bornert 01].

Le code utilisé a été développé par Yoshida *et al.* [Yoshida 09] [Yoshida 11], sur la base de la formulation établie par Hutchinson [Hutchinson 70] pour des polycristaux élastoplastiques. Le glissement cristallin est considéré comme la source de la déformation plastique : en particulier, un système de glissement reste inactif tant que la cission reste inférieure à une cission critique. Pour simplifier les calculs, un écrouissage isotrope des systèmes de glissement est considéré, et les évolutions de texture sont négligées.

Afin de juger de l'influence de la présence des différents types de nanoparticules sur le comportement mécanique des matériaux, le calcul élastoplastique a été effectué en considérant uniquement un matériau purement ferritique, représenté par 20000 grains avec une texture très marquée de type fibre {110} (et donc représentative des matériaux réels). Les 20000 orientations ont été générées à l'aide du programme LaboTex en imposant une fraction volumique de 80 % de composantes de type {110}<uvw>, avec un élargissement de 5° en Φ (largeur à mi-hauteur). Aucune texture morphologique n'a été considérée. Un essai de traction uniaxial (parallèlement à l'axe de la fibre) a été simulé jusqu'à une déformation macroscopique de 2 %. Les constantes élastiques utilisées étaient les suivantes : $C_{11} = 230,1$ GPa, $C_{12} = 134,6$ GPa, $C_{44} = 116,6$ GPa. Les deux familles de systèmes de glissement {110}<111> et {211}<111> ont été prises en compte, avec la loi d'écrouissage suivante [Yoshida]:

$$\tau_c^s = \sum_{\beta} \dot{h}^{(\alpha\beta)} |\dot{\gamma}^{(\beta)}|$$

avec

$$h^{(\alpha\beta)} = h_0 \left(1 + \frac{h_0 \gamma_a}{\tau_0 n} \right)^{n-1}$$

τ_c^s étant la cission critique du système de glissement s , $\dot{\gamma}^{(\beta)}$ le taux de glissement du système β , $h^{(\alpha\beta)}$ le module d'écrouissage, γ_a le glissement cumulé sur tous les systèmes, et τ_0 , h_0 , n des paramètres caractéristiques du matériau (τ_0 s'assimile à une cission critique initiale « globale », i.e. identique pour tous les systèmes de glissement). Nous avons pris : $\tau_0 = 140$ MPa, $h_0 = 5500$ MPa et $n = 0,15$. La courbe de traction macroscopique ainsi obtenue est représentée sur la Figure 5-10. Elle est tout-à-fait représentative du comportement en traction uniaxiale d'un acier ferritique non renforcé, avec une limite élastique de l'ordre de 400 MPa. (*Rq. Dans ce type de calcul en champ moyen, la taille des grains n'est pas directement prise en compte, et donc aucune contribution de type Hall-Petch au durcissement n'est intégrée.*)

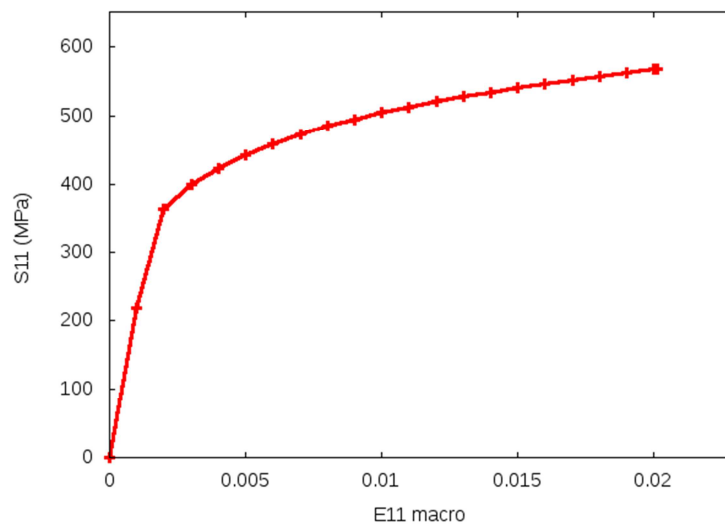


Figure 5-10 : Courbe de traction macroscopique simulée d'un acier 100% ferritique, avec une texture de fibre $\{110\}$ très marquée.

Afin de comparer directement les résultats expérimentaux obtenus par diffraction aux résultats issus de la modélisation élastoplastique, il est nécessaire de calculer les déformations moyennes dans le volume diffractant. Ce dernier est défini par l'ensemble des orientations cristallographiques telles que la normale \mathbf{h} au plan diffractant $\{hkl\}$ considéré soit parallèle au vecteur de diffraction \mathbf{Q} (dont l'orientation est définie par les angles χ et φ). Il est donc différent pour chaque orientation (χ, φ) . De la même manière que pour les mesures de diffraction, nous avons mis à profit l'isotropie transverse de la texture, et donc des propriétés mécaniques, pour fixer $\varphi = 0$ et faire uniquement varier χ . Ainsi, pour chaque angle χ , et pour une statistique raisonnable (i.e. compter suffisamment de grains), nous

avons calculé la déformation moyenne des grains ayant leur normale au plan $\{hkl\}$ comprise à l'intérieur d'un cône de $\frac{1}{2}$ ouverture $\alpha = 1^\circ$ centré sur l'orientation χ considérée. Cet angle α peut être assimilé à la divergence totale du faisceau de neutrons dans notre simulation. Les courbes $\varepsilon = f(\chi)$ ainsi obtenues pour les plans diffractant $\{110\}$, $\{200\}$ et $\{211\}$ sont reproduites sur la Figure 5-11 pour une déformation macroscopique de 0,1% (correspondant à un comportement purement élastique du matériau et une contrainte appliquée de l'ordre de 200 MPa) et sur la Figure 5-12 pour une déformation macroscopique de 2% (correspondant à un comportement élastoplastique, et une contrainte appliquée de l'ordre de 550 MPa).

On constate que la forme globale des courbes est similaire dans le domaine élastique et dans le domaine élastoplastique.

Qualitativement, ces courbes simulées se comparent particulièrement bien avec les courbes expérimentales obtenues avec les deux échantillons Ref2. On observe notamment bien des déformations élevées et positives à proximité de la direction de sollicitation, qui décroissent de manière globalement monotone lorsque χ augmente, et qui s'annulent pour χ proche de 60° . De plus, les calculs prédisent bien des niveaux de déformation plus élevés lorsque l'on regarde les réflexions $\{200\}$, les déformations observées avec les réflexions $\{110\}$ et $\{211\}$ étant du même ordre, en bon accord avec les constatations expérimentales sur les échantillons Ref-2.

Ces calculs permettent donc de conclure que, dans le cadre d'une approche micromécanique en champ moyen, le comportement élastoplastique des échantillons Ref2 peut être assimilé, en première approximation, au comportement d'un échantillon purement ferritique (sans renforts) avec une cission critique des systèmes de glissement augmentée de manière uniforme par la présence des nanoprécipités.

Par contre, le fait que les courbes expérimentales des autres matériaux (A et B) diffèrent fortement de ces courbes calculées traduisent de toute évidence une influence plus complexe des nanoprécipités sur les réponses mécaniques locales. En outre, ces différences sont notables y compris dans le domaine élastique (macroscopique) : ceci semble indiquer l'apparition d'un faible écoulement plastique local pour une contrainte appliquée très inférieure à la limite élastique apparente des matériaux.

Rq : Des calculs similaires (non montrés ici) ont également été effectués en considérant uniquement des systèmes de glissement de type $\{110\}\langle 111\rangle$. Les résultats obtenus sont comparables à ceux obtenus ici avec les deux familles $\{110\}\langle 111\rangle$ et $\{211\}\langle 111\rangle$. Les différences de comportement observées entre les différents échantillons ne peuvent donc pas s'expliquer, en première approche, par des cissions critiques différentes entre les deux types de systèmes de glissement.

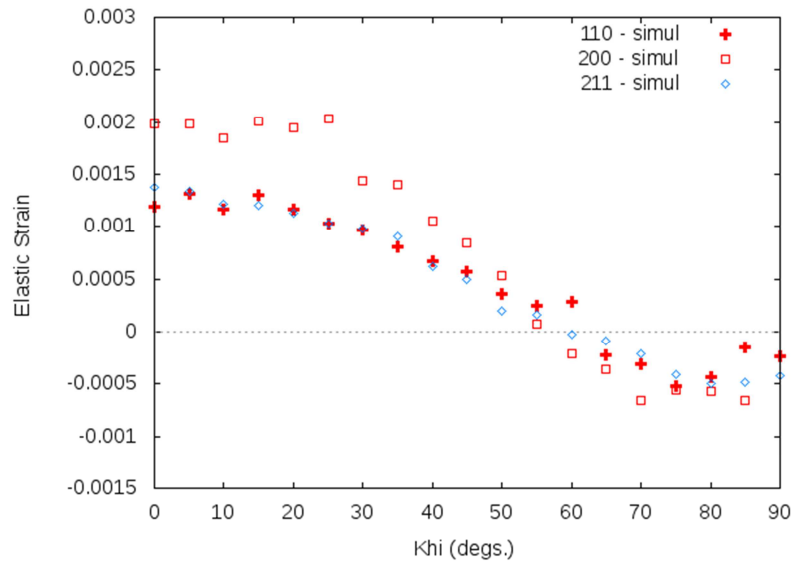


Figure 5-11 : Courbes $\varepsilon = f(\chi)$ simulées pour les plans $\{110\}$, $\{200\}$ et $\{211\}$ pour une déformation macroscopique de 0,1% d'un acier 100% ferritique fortement texturé.

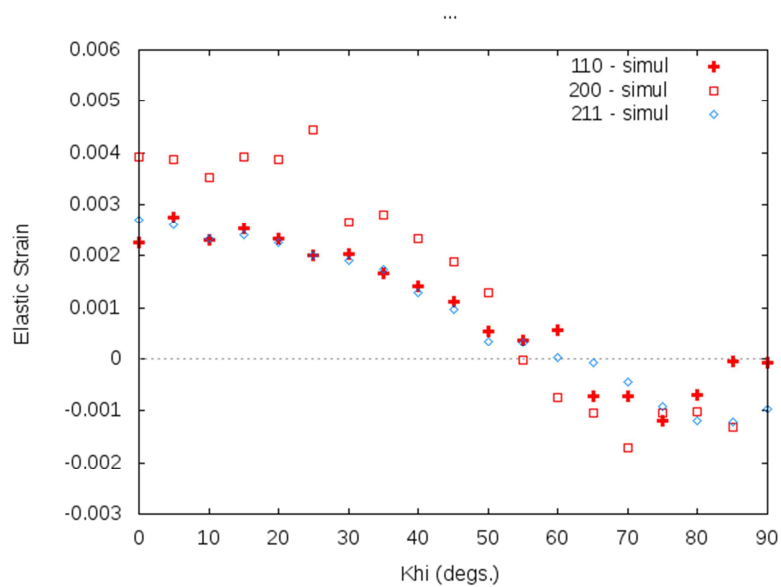


Figure 5-12 : Courbes $\varepsilon = f(\chi)$ simulées pour les plans $\{110\}$, $\{200\}$ et $\{211\}$ pour une déformation macroscopique de 2% d'un acier 100% ferritique fortement texturé.

Afin de tenter d'identifier cette influence, nous avons choisi de tracer l'évolution des déformations locales élastiques, mesurées à partir des trois plans diffractant $\{hkl\}$, en fonction de la déformation macroscopique, pour l'orientation particulière $\chi = 0^\circ$, correspondant à des mesures de déformations élastiques parallèles à la direction de sollicitation. Les courbes ainsi obtenues sont reproduites sur la Figure 5-13.

Sur cette figure, les courbes correspondent donc aux réponses mécaniques des grains qui appartiennent à des orientations du type $\{hkl\}\langle uvw \rangle$, avec $\{hkl\} = \{110\}$, $\{200\}$ ou $\{211\}$ selon le plan diffractant considéré. Les grains $\{110\}\langle uvw \rangle$ observés par l'intermédiaire des plans $\{110\}$ appartiennent donc à la fibre très majoritaire, tandis que les grains $\{200\}\langle uvw \rangle$ observés par l'intermédiaire des plans $\{200\}$ ont des fractions volumiques relativement faibles.

Tout d'abord, on peut observer que les échantillons Ref-2 présentent des comportements similaires, quelle que soit la famille de grains considérée. En effet, l'écoulement plastique apparaît à partir d'une déformation macroscopique d'environ 1 % dans les trois familles de grains, et la déformation élastique des grains $\{200\}\langle uvw \rangle$ est supérieure d'environ 30 % à celle des grains $\{110\}\langle uvw \rangle$ et $\{211\}\langle uvw \rangle$, en bon accord avec les résultats des calculs précédents.

Ensuite, ces courbes mettent clairement en évidence des différences de comportement non seulement entre les échantillons Ref-2 d'une part et A (initial) et B (initial et recuit) d'autre part, mais également entre les échantillons A(1%Fe₂O₃) et B(1%TiH₂). En effet, si l'on regarde uniquement les grains $\{110\}\langle uvw \rangle$, on constate que les comportements de tous les échantillons sont assez proches, exceptés : (i) l'échantillon A recuit qui présente une déformation élastique nulle (voire légèrement négative), traduisant probablement de l'endommagement local; (ii) l'échantillon A initial qui présente des niveaux de déformation élastique plus faibles, ainsi qu'un palier de déformation plus tardif (vers 2% de déformation macroscopique). Les grains $\{110\}\langle uvw \rangle$ des échantillons Ref-2 et B (états initial et recuit) ont des comportements très similaires, si ce n'est un palier de déformation plus tardif (vers 2% de déformation macroscopique) dans l'échantillon B initial (comparable à l'échantillon A initial). Or, dans tous les échantillons, les niveaux de contraintes appliquées sont du même ordre jusqu'à ~ 1 % de déformation macroscopique (Cf. Figure 5-1). De plus, il est raisonnable de considérer que les propriétés élastiques de la ferrite ne sont pas affectées au

premier ordre par les différences de composition entre les échantillons ni par la présence des précipités. Par conséquent, ce palier de déformation plus tardif, associé à une déformation élastique plus faible pour un même niveau de chargement macroscopique, pourrait traduire une apparition progressive de l'écoulement plastique, i.e. une activation précoce de certains systèmes de glissement (caractérisés par une cission critique plus faible), suivie d'une activation différée des autres systèmes de glissement (donc caractérisés par une cission critique plus importante), pour une contrainte appliquée plus importante.

Finalement, si l'on s'attarde sur les comportements des grains $\{200\}_{\langle uvw \rangle}$ et $\{211\}_{\langle uvw \rangle}$, des phénomènes encore plus intéressants peuvent être observés. En particulier, dans les deux échantillons B (initial et recuit), les déformations élastiques de ces deux familles de grains restent quasiment nulles quel que soit le niveau de déformation macroscopique. Les grains $\{200\}_{\langle uvw \rangle}$ et $\{211\}_{\langle uvw \rangle}$ des deux échantillons A (initial et recuit) ont, quant à eux, un comportement sensiblement différent : les déformations élastiques sont faibles, mais non nulles, et légèrement plus élevées dans les grains $\{211\}_{\langle uvw \rangle}$ que dans les grains $\{200\}_{\langle uvw \rangle}$, tandis qu'un palier de déformation élastique peut être clairement distingué à partir d'environ 2% de déformation macroscopique, voire moins de 1 % pour les grains $\{211\}_{\langle uvw \rangle}$ de l'échantillon A recuit. Ces faibles déformations élastiques (par rapport aux valeurs attendues par le modèle micromécanique) traduisent une relaxation de la contrainte locale (par rapport à la contrainte locale prévue par le modèle micromécanique) selon la direction de sollicitation. Cette relaxation peut s'expliquer, en première approche, soit par un comportement plastique particulier des grains considérés, qui sera par exemple caractérisés par des cissions critiques beaucoup plus faibles des systèmes de glissement, soit par de l'endommagement local, avec, par exemple, développement de fissurations aux interfaces matrice – précipités ou aux joints de grains. Aucune de ces deux hypothèses ne peut être *a priori* privilégiée, et, de toute évidence, des caractérisations mécaniques et microstructurales plus poussées s'avèrent nécessaires. En particulier, des observations en MET des morphologies des nanoparticules et des interfaces nanoparticules – matrice au sein des échantillons déformés pourront apporter des informations précieuses. De plus, la texture morphologique n'ayant jusqu'ici jamais été prise en compte, il s'agira aussi de la caractériser précisément et de manière systématique pour chaque échantillon, avant et après déformation. En effet, il serait intéressant d'étudier précisément si les anisotropies de forme des grains (observées dans l'échantillon C à l'état

initial) et des oxydes en relation avec leur orientation cristallographique pourraient expliquer les différences de comportements locaux. Enfin, des mesures *in situ* complémentaires, par diffraction de neutrons ou de rayonnement synchrotron, devront être envisagées, notamment en ciblant certaines orientations particulières du vecteur de diffraction. Par ailleurs, les matériaux C (1% Y) et D (0.3% Y) restent à être étudiés par ce type de mesures.

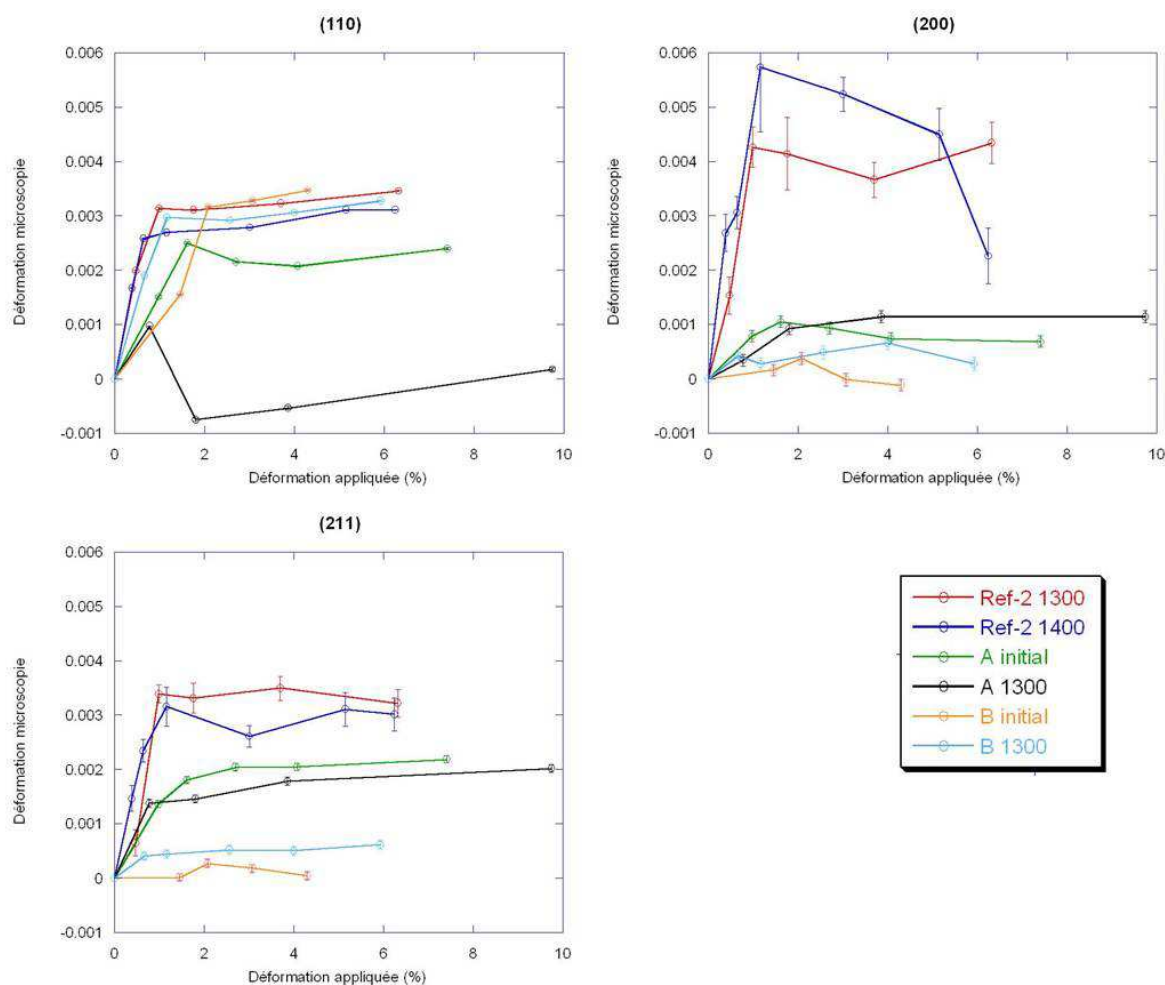


Figure 5-13 : Déformation microscopique mesurée par diffraction des neutrons ϵ_n en fonction de la déformation appliquée sur les famille de plans (110), (200) et (211) $\chi = 0^\circ$ pour les échantillons Ref-2, A et B, à l'état initial et recuits.

En conclusion, ces mesures de déformations élastiques par diffraction des neutrons *in situ* ont permis de mettre en évidence des différences notables de comportements mécaniques locaux (à l'échelle de familles de grains d'orientations cristallographiques similaires) et ce

malgré des comportements macroscopiques très similaires. En particulier, il est intéressant de constater que les déformations élastiques mesurées par diffraction des plans {211} selon la direction de sollicitation permettent clairement de distinguer les trois matériaux Ref-2, A et B, qui sont caractérisés par trois types de réponses mécaniques des grains {211}<uvw>. Toutefois, l'interprétation physique et mécanique de ces différents comportements nécessitera des investigations, notamment microstructurales, plus poussées.

5.4. Conclusion

Des essais de traction uniaxiale ont été effectués sur tous les échantillons dans leurs états initiaux ainsi que dans leurs états recuits. Dans leurs états initiaux, les échantillons sont tous caractérisés par des réponses macroscopiques très similaires, avec des limites élastiques très élevées, de l'ordre de 1200 MPa. Après traitement thermique, ces limites élastiques diminuent. Les textures de déformation ont également été caractérisées par diffraction des neutrons : celles-ci sont très proches des textures déterminées avant déformation, et aucune évolution significative n'a été mise en évidence.

Afin de corrélérer les évolutions des limites élastiques en fonction du traitement thermique avec les évolutions microstructurales observées, une modélisation macroscopique du durcissement a ensuite été réalisée, en distinguant différentes contributions au durcissement, à savoir : l'interaction des dislocations avec les particules, l'interaction entre les dislocations, et l'interaction des dislocations avec les joints de grains de la matrice (effet de taille de grains). Concernant l'influence des particules, deux types de mécanismes ont été introduits dans les calculs en fonction de la nature des particules : soit les particules sont cohérentes avec la matrice et dans ce cas elles peuvent être cisailées par les dislocations, soit les particules sont incohérentes et elles doivent être contournées selon un mécanisme de type Orowan. Les résultats obtenus sont globalement en bon accord avec les résultats expérimentaux, et en particulier les variations observées entre les échantillons sont bien reproduites. En particulier, ces calculs mettent bien en évidence l'influence prépondérante de la taille des particules sur la dureté des matériaux.

Afin d'analyser l'influence des nanoparticules sur les propriétés mécaniques à une échelle

plus locale, prenant en compte l'orientation cristallographique des grains, des mesures de déformations élastiques par diffraction des neutrons ont été réalisées *in situ* lors d'essais de traction uniaxiale sur certains échantillons. Les résultats obtenus mettent en évidence des différences de comportements mécaniques locaux entre les échantillons, malgré des comportements macroscopiques similaires. En particulier, l'interprétation des résultats obtenus sur les échantillons A (1%Fe₂O₃) et B (1%TiH₂) nécessitera des investigations mécaniques et microstructurales plus poussées.

Conclusion et perspective

Ce travail s'inscrit dans un programme de recherche plus large consacré au développement de nouveaux matériaux de structures des réacteurs de futures générations, en particulier des aciers martensitiques ($[\text{Cr}] < 12\%$) ou ferritiques de type Fe-9-14%Cr renforcés par dispersion d'oxydes. Ces matériaux présentent d'excellentes propriétés à hautes températures du fait de la distribution des nano-oxydes riches en Y, Ti et O. Les propriétés mécaniques étant étroitement liées avec la dispersion d'oxydes, la maîtrise de la précipitation est un enjeu important dans le développement de ces aciers. Les teneurs initiales en yttrium, titane et oxygène influent sur la cinétique de précipitation. Un des objectifs de ce travail était l'étude de l'influence des compositions nominales sur la précipitation et plus précisément sur la coalescence, les phases de germination et de croissance ayant lieu lors des traitements de consolidation. L'évolution microstructurale a été suivie à hautes températures entre 850 et 1450°C. Par ailleurs, à ces températures, le phénomène de recristallisation est attendu. Par conséquent, nous nous sommes également intéressés aux conditions de recristallisation de ces matériaux, paramètres très peu étudiés dans la littérature.

Le matériau de référence choisi est un alliage Fe-14Cr-0.3%Ti-0.3%Y₂O₃; 4 nuances dérivées, présentant respectivement des ajouts de 1% de F₂O₃, 1% TiH₂, 1% Y et 0,3% Y, ont été élaborées et étudiées. Les techniques de caractérisation mises en œuvre sont la diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA) et la microscopie électronique en transmission (MET) pour caractériser finement la nanostructure, l'EBSD et la microscopie optique. De plus, dans certains cas la diffraction des neutrons pour déterminer les textures cristallographiques ainsi que les déformations *in situ* sous chargement uni axial a été utilisée.

L'analyse comparative détaillée de ces cinq matériaux a montré que dans le cas des alliages dont le taux Ti/Y est supérieur à un, le renforcement est bien assuré par une nano dispersion fine d'oxydes qui sont stables en température. Comme l'avait proposé J Ribis *et al.* [Ribis 12], on confirme que cette stabilité est en relation avec le fait d'une semi cohérence ou quasi cohérence entre les particules et la matrice. Cette cohérence existe entre les symétries cubique centré et cubique à faces centrées et n'est pas perdue pendant le grossissement des

particules sous recuit. La coalescence est alors très lente et la taille reste nanométrique ce qui confère une grande stabilité à ces matériaux qui ne recristallisent pas jusqu'à une demi-heure à 1450°C.

Dans le cas d'ajout d'oxygène, la cinétique de précipitation est modifiée et la coalescence est très rapide. Les observations n'ont pas permis de déterminer l'origine de ce comportement qui peut résulter d'un processus de germination différent soit d'une modification même partielle de la nature chimique des particules. Il est clair que l'ajout de cet élément induit une grande instabilité de ce matériau. La formation d' Y_2O_3 est certainement à prendre en compte pour expliquer une telle évolution.

Le cas des alliages dopés en yttrium, montre que si la teneur en yttrium n'est pas excessive, le matériau reste relativement stable même en présentant une microstructure et des nano oxydes légèrement différents de ceux observés dans les alliages ayant un rapport $Ti/Y > 1$.

Dans le cas d'un fort ajout d'yttrium, la taille de particules est très supérieure à celle du matériau de référence et le système est très instable. Une rapide coalescence des nano oxydes est observée dès 1300°C, qui induit un processus de recristallisation accompagné d'une explosion de la taille des grains et de la formation d'une nouvelle texture en remplacement de celle observée après consolidation.

Dans tous les matériaux étudiés, la nature chimique des oxydes ne varie pas vraiment entre les nuances. Les particules observées précisément en microscopie électronique en transmission présentent une structure cristallographique équivalente à la phase $Y_2Ti_2O_7$ et les résultats de DNPA sont compatibles globalement avec cette stoechiométrie avec des enrichissements en Ti ou en Y selon les alliages. Il faut noter que la présence d'autres types de particules comme Y_2O_3 , $(Y,Ti)_2O_3$, ... ne peut pas être exclue. En revanche, la forme et les relations d'orientation entre les particules et la matrice sont clairement dépendantes de l'alliage et sont déterminantes pour la cinétique de coalescence. Le cas le plus favorable de coalescence lente correspond au cas où les oxydes sont après consolidation, petits et de structure cubique centrée. Le grossissement sous traitement thermique s'accompagne alors, d'une modification de forme (cubique), de structure (c.f.c.) et les particules adoptent une relation de type cube sur cube qui génère des énergies d'interface faibles et qui confère au matériau une grande stabilité en température. Ce cas est associé à la présence de titane.

Dans le matériau riche en yttrium, les particules $Y_2Ti_2O_7$ ne sont cohérentes que partiellement selon certaines directions avec des relations d'orientation de type $\{110\}Fe//\{440\}$. Dans ce cas, la coalescence est très rapide.

Le phénomène de recristallisation n'a été observé que dans les nuances à coalescence rapide c'est-à-dire riches en oxygène et en yttrium. Les mécanismes de recristallisation mis en jeu sont différents puisque seulement dans un cas (1% Y), un grossissement exagéré des grains et une modification de la texture ont été observés.

Pour résumer l'incidence de la teneur ajoutée en Y, Ti et O, et ce d'après nos résultats, la coalescence est limitée dans le cas où le rapport Ti/Y est proche de 1 et supérieur à 1. Les teneurs en yttrium trop élevées sont donc à bannir de même qu'un fort taux d'oxygène.

Le deuxième objectif de notre étude était l'analyse des propriétés mécaniques en corrélation avec les nano renforts.

La limite d'élasticité est fortement liée à la taille des oxydes. Le durcissement structural des alliages a été modélisé en prenant en compte la taille des particules, la morphologie des grains et la densité de dislocations. La contribution au durcissement des particules est supposée être due à un mécanisme de cisaillement par les dislocations si leur rayon est inférieur à 2 nm, taille critique au-delà de laquelle, leur structure et leur forme changent ; le mécanisme de contournement est considéré pour les particules de rayon supérieur à 2 nm. Les modélisations de la limite élastique obtenues en intégrant l'ensemble de nos données expérimentales de caractérisation des oxydes et de la matrice montrent un accord très satisfaisant avec les résultats expérimentaux. En particulier, ces calculs ont permis de confirmer l'importante contribution au durcissement liée à la distribution des nano précipités.

Enfin, afin de caractériser l'influence des nano dispersions sur les propriétés mécaniques à une échelle plus locale, et en tenant compte des orientations cristallographiques, l'hétérogénéité de déformation élastique entre grains d'orientations différentes a été caractérisée dans certains échantillons par diffraction des neutrons *in situ* au cours d'essais de traction uniaxiale. Des différences de comportements mécaniques locaux ont ainsi été mises en évidence entre certains échantillons, malgré des comportements mécaniques

macroscopiques comparables. Toutefois, des analyses complémentaires plus poussées, notamment afin de caractériser les microstructures après déformation, sont encore nécessaires afin d'interpréter sans ambiguïté ces différences.

Dans un avenir très proche, il est indispensable d'effectuer un dosage chimique des principaux éléments présents dans les nuances A à D afin de vérifier les compositions chimiques attendues. En perspectives, plusieurs questions restent encore en suspens et demandent des études complémentaires. Il serait intéressant :

1. d'étudier finement la nature des particules en présence d'oxygène et d'élucider le devenir de l'oxygène en surplus dans la matrice,
2. d'approfondir l'analyse de la nuance très chargée en Y notamment au niveau de l'orientation des particules dont certaines sont semi-cohérentes comme dans la nuance moins chargée en Y,
3. d'étudier les mécanismes de recristallisation et de comprendre les différences de comportement entre les nuances chargées en O et en Y,
4. pour étudier les effets de la composition chimique sur la microstructure micrométrique, d'effectuer une étude locale systématique par EBSD et ainsi caractériser la microstructure à l'état initial en fonction de la composition chimique et cartographier les grains,
5. d'analyser les poudres co-broyées,
6. d'étudier les particules par diffraction sur rayonnement synchrotron (afin d'en déterminer la nature cristallographique précise), et par EXAFS (pour caractériser l'environnement local au sein des petites particules),
7. de compléter l'étude des hétérogénéités de déformations dans les différents types de matériaux par diffraction des neutrons (voire par diffraction des rayons X ou sur source synchrotron), afin de corrélérer les différences de comportements mécaniques locaux avec les natures de nano dispersions, mais aussi, et plus généralement, avec les microstructures (et pour cela prendre en compte à la fois la texture cristallographique et la texture morphologique des échantillons, Cf. point 4),
8. de modéliser le comportement mécanique de ces matériaux en fonction de la microstructure ainsi que de la nature et de la taille des nano précipités, sur la base d'approches de type micromécaniques (champ moyen ou éléments finis...).

Références

- [Ahn 08] J.H.Ahn, B.H. Park, J. Jang. Effect of ball-milling method on the formation of ODS Fe-14Cr-2Al-1Si-0.3Ta-1Y(2)O(3) powders. In: Rhee CK, editor. Nanocomposites and Nanoporous Materials VIII, vol. 135. Stafa-Zurich: Trans Tech Publications Ltd, 2008. p.65.
- [Alamo 04] A. Alamo, V. Lambard, X. Averty, M.H. Mathon, J. Nucl. Mater. 329–333 (2004) 333.
- [Aldred 76] A.T. Aldred, Phys. Rev. B. 14 (1976) 219.
- [Alinger 04] M.J. Alinger, G.R. Odette, D.T. Hoelzer, J. Nucl. Mater, 329–333 (2004) 382–386.
- [Alinger 09] M.J. Alinger, G.R. Odette, D.T. Hoelzer, Acta. Mater. 57(2009)392-406.
- [Allen 05] T.R. Allen, J.I. Cole, J. Gan, G.S. Was, R. Dropek, E.A. Kenik, J. Nucl. Mater. 342 (2005) 90.
- [Ardell 85] A. J. Ardell, Met. Trans. A., 16A (1985) 2131.
- [Ardell 94] A.J. Ardell, in Intermetallic Compounds, Vol. 2 (edited by J.H. Westbrook and R. L. Fleischer), p.257, John Wiley and Sons, New York, 1994.
- [Bacon 74] D.J. Bacon, R.O. Scattergood, J. Phys. F: Metal Phys., 4 (1974) 2126.
- [Baithery 01] D. Baithery, V. Mohles, E. Nembach, Philo. Mag. Lett, 2001, 81 (2001) 839-847.
- [Barnett 72] D.M. Barnett, R.J. Asaro, S.D. Gavazza, D.J. Bacon, R.O. Scatterood, J. Phys. F: Metal Phys., 2 (1972) 854.
- [Benjamin 70] J.S. Benjamin, Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying, Metallurgical Transactions, 1 (1970) 2943-2951.
- [Benjamin 83] J.S. Benjamin and P.S. Gilman. Metals Handbook, 9th edn, ASM

International, Ohio, 7 (1983) 722.

[Bhadeshia 97] H.K.D.H. Bhadeshia, Mater. Sci. Eng. A, A223 (1997) 64-77.

[Bornert 01] M. Bornert, T. Bretheau, P. Gilormini, "Homogénéisation en Mécanique des Matériaux", Tomes 1 et 2, Paris, Hermès Science Publication, 2001.

[Brown 71] L.M. Brown, and R.K. Ham, in Strengthening Methods in Crystals, ed. A. Kelly and R. B. Nicholson. Applied Science Publishers, 1971, p. 9.

[Bunge 82] H. J. Bunge, Texture Analysis in Materials Science, Butterworths, London (1982).

[Bunge 82-2] H. J. Bunge, C. Esling, "Quantitative Texture Analysis", Bunge and Esling Ed., DGM (1982).

[Butterworth 84] G. J. Butterworth and O. N. Jarvis: J. Nucl. Mater., 1984, 122 & 123, 982–988.

[Chao 98] J. Chao, Mater. Sci. Eng. A, A242 (1998) 248-258.

[Chou 93] T.S. Chou, H.K.D.H. Bhadeshia, Mater. Sci. Technol., 9 (1993) 890-897.

[Clyne 93] T. W. Clyne and P. J. Withers, An Introduction to Metal Matrix Composites. Cambridge University Press, Cambridge (1993).

[Coey 84] J. M. D. Coey, D.H. Ryan, IEEE Trans. Mag. 20 (1984) 1278.

[Corwin 06] W.R. Corwin, Nucl. Eng. Technol. 38 (2006) 591.

[Dakhlaoui 10] R. Dakhlaoui, V. Klosek, M. H. Mathon, B. Marini, Acta Mater. 58(2010) 499-509.

[DeCastro 07] V. de Castro, T. Leguey, A. Munoz, M.A. Monge, P. Fernandez, A.M. Lancha, R. Pareja, J. Nucl. Mater., 367–370 (2007) 196–201.

[Deschamps 99] A. Deschamps, Y. Bréchet, Acta Mat. 47 (1999) 293.

[Dulieu 86] D. Dulieu, K. W. Tupholme and G. J. Butterworth: *J. Nucl. Mater.*, 1986, 141–143, 1097–1101.

[Friedel 56] J. Friedel, *Les dislocations*, Gauthier-Villars, Paris, 1956.

[Garner 00] F.A. Garner, M.B. Toloczko, B.H. Sencer, *J. Nucl. Mater.*, 276 (2000) 123-142.

[Gessinger 84] G.H. Gessinger, *Powder Metallurgy of Superalloys*, Butterworth, London, 1984.

[Grossbeck 92] M.L. Grossbeck, P.J. Maziasz, A.F. Rowcliffe, *J. Nucl. Mater.*, 191-194 (1992) 808-812.

[Hack 84] G.A.J. Hack, *Powder Metallurgy*, 27 (1984) 73-79.

[Hall 51] E. O. Hall, *Proc. Phys. Soc.*, 64B (1951) 747.

[Hamilton 00] M.L. Hamilton, D.S. Gelles, R.J. Lobsinger, M.M. Paxton, W.F. Brown, *Fabrication Technology for ODS Alloy MA957*, Report No. PNL-13165, Pacific Northwest Laboratory, Richland, WA, February 2000.

[Hanson 75] K. Hanson and J.W. Morris, Jr. *J. Appl. Phys.* 46 (1975) 983.

[Harries 84] D.R. Harries, in: J.W. Davis, D.J. Michel (Eds.), *Proceedings Topical Conference on Ferritic Alloys for use in Nuclear Energy Technologies*, The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, PA, 1984.

[Hayashi 08] T. Hayashi, P.M. Sarosi, J.H. Schneibel, M.J. Mills, *Acta Mater.* 56 (2008) 1407-1416.

[Hazzledine 92] P.M. Hazzledine. *Scr Metall Mater* 26 (1992)57–58.

[Hirata 11] A. Hirata, T. Fujita, Y.R. Wen, J.H. Schneibel, C.T. Liu, M.W. Chen, *Nat. mat.* 10 (2011) 922-926.

[Hull 84] D. Hull, D.J. Bacon, *Introduction to dislocations*, international series on materials science and technology, 3rd ed., vol. 37. Oxford: Pergamon Press; 1984.

- [Hutchings 05] M. T. Hutchings, P. J. Withers, T. M. Holden, T. Lorentzen, Introduction to the characterization of residual stress by neutron diffraction, Taylor & Francis Group, U.S,(2005).
- [Hutchinson 70] J.W. Hutchinson, Proc. R. Soc. Lond. A 319 (1970) 247.
- [Kasada 07] R. Kasada, N. Toda, K. Yutani, H.S. Cho, H. Kishimoto, A. Kimura, J. Nucl. Mater, 367-370 (2007) 222-228.
- [Kishimoto 07] H. Kishimoto, K. Yutani, R. Kasada, O. Hashitomi, A. Kimura, J. Nucl. Mater. 367–370 (2007) 179.
- [Klimiankou 04] M. Klimiankou, R. Lindau, A. Moslang, J. Nucl. Mater, 329-333 (2004) 347-351.
- [Klueh 02] R. L. Klueh, D.S. Gelles, S.Jitsukawa, A. Kimura, G.R. Odette, B. van der Schaaf, M. Victoria, J. Nucl. Mater, 307-311 (2002) 455-465.
- [Klueh 02-2] R.L. Klueh, P.J. Maziasz, I.S. Kim, L. Heatherly, D.T. Hoelzer, N. Hashimoto, E. A. Kenik, K. Miyahara, J. Nucl. Mater, 307-311 (2002) 773-777.
- [Klueh 05] R.L. Klueh, Int. Mater. Rev, 50 (2005) 287-310.
- [Klueh 07] R.L. Klueh, A.T. Nelson, J. Nucl. Mater, 371 (2007) 37-52.
- [Klueh 85] R. L. Klueh and E. E. Bloom: Nucl. Eng. Des. Fusion, 1985, 2, 383–389.
- [Klueh 89] R.L. Klueh, Metall. Trans. 20A (1989) 463.
- [Kocks 75] U.F. Kocks, A.S. Argon, M.F. Ashby, Prog. Mater. Sci. 19 (1975) 1.
- [Larson 01] D. J. Larson, P. J. Maziasz, I-S. Kim, K. Miyahara, Scr. Mater. 44 (2001) 359.
- [Lifshitz 61] I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov. J PhysChemSolids 19 (1961) 35.
- [Lilholt 83] N. Lilholt, Additive Strengthening, in Deformation of Multi-phase and Particle Containing Materials, N. Hansen, A. Horsewell, T. Leffers, H. Lilholt, Riso Nat. Lab.,

Roskilde, Denmark, (1983) 381-392.

[Lindau 01] R.Lindau, M. Schirra, *Fus. Eng. Des*, 58-59 (2001) 781-785.

[Lindau 05] R. Lindau, A. Möslang, M. Rieth, M. Klimiankou, E. Materna-Morris, A. Alamo, A.-A.F. Tavassoli, C. Cayron, A.-M. Lancha, P. Fernandez, N. Baluc, R. Schäublin, E. Diegele, G. Filacchioni, J.W. Rensman, B.v.d. Schaaf, E. Lucon, W. Dietz, *Fus. Eng. Technol.* 75–79 (2005) 989.

[Lulewicz 10] J. D. Lulewicz, F. Legendre, S. Poissonnet, N. Lochet, M. Couvrata, L. Chaffron, F. Schuster, N. Karnatak, O. Martin, *MATERIAUX 2010 – 18-22 octobre 2010 – Nantes, France*.

[Masuyama 99] F. Masuyama: in ‘Advanced heat resistant steel for power generation’, (ed. R. Viswanathan and J. Nutting), 33–48; 1999, London, Institute of Materials.

[Mathon 12] M. H. Mathon, M. Perrut, S. Y. Zhong, Y. de Carlan, *J. Nucl. Mater. Doi* : 10.1016/j.jnucmat,2011,12,010.

[Mathon 97] M. H. Mathon, A. Barbu, F. Dunstetter, F. Maury, N. Lorenzelli, C.H. de Novion, *J.Nucl. Mater.* 245 (1997) 224.

[Miller 03] M. K. Miller, E.A. Kenik, K.F. Russell, L.Heatherly, D. T. Hoelzer, P.J. Maziasz, *Mater Sci and Eng A*, 353 (2003)140-145.

[Miller 04] M. K.Miller, D.T. Hoelzer, E.A. Kenik, K.F. Russell, *J. Nucl .Mater*, 329-333 (2004) 338-341.

[Miller 05] M. K. Miller, D.T. Hoelzer, E.A. Kenik, K.F. Russell, *Intermetallics* 13 (2005) 387–392.

[Miller 06] M. K. Miller, K.F. Russell, D.T. Hoelzer, *J. Nucl. Mater*, 351 (2006) 261-268.

[Mohles 01] V. Mohles, E. Nembach, *Acta mater*, 49 (2001) 2405-2417.

[Murty 08] K. L. Murty, I. Charit, *J. Nucl. Mater*, 383 (2008) 189-195.

- [Nan 95] C.W. Nan, D.R. Clarke, *Acta Mater*, 44 (1995) 3801-3811.
- [Nedelcu 00] S. Nedelcu, P. Kizler, S. Schmauder, N. Moldovan, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 8 (2000) 181–191.
- [Nembach 85] E. Nembach and G. Neite, *Prog. Mater. Sci.*, 29 (1985) 177.
- [Nembach 96] E. Nembach, *Particle strengthening of metals and alloys*, John Wiley & Sons, New York, 1996.
- [Noda 86] T. Noda, F. Abe, H. Araki and M. Okada: *J. Nucl. Mater.*, 1986, 141–143, 1102–1106.
- [Noyan 87] I. C. Noyan, J. Cohen, *Residual stress: measurement by diffraction and interpretation*. Berlin: Springer-Verlag; 1987.
- [Ohnuma 09] M. Ohnuma, J. Suzuki, S. Ohtsuka, S.-W. Kim, T. Kaito, M. Inoue, H. Kitazawa, *Acta Materialia*. 57 (2009) 5571–5581.
- [Ohtsuka 04] S. Ohtsuka, S. Ukai, M. Fujiwara, T. Kaito, T. Narita, *J. Nucl. Mater.* 329-333 (2004) 372-376.
- [Ohtsuka 09] S. Ohtsuka, S. Ukai, M. Fujiwara, T. Kaito, T. Narita, *J. Phys. Chem. Solids* 66 (2005) 571.
- [Okuda 95] T. Okuda and M. Fujiwara, *Journal Of Materials Science Letters*, 14 (1995) 1600.
- [Orowan 48] E. Orowan, *Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys*. Institute of Metals, London, 1948, p. 451.
- [Ortner 89] B. Ortner, *J. Appl. Cryst.* 22(1989)216.
- [Pavlina 08] J. Pavlina, C.J. Van Tyne, *J. mater. eng. perform.* 17(2008)888-893.
- [Petch 53] N. J. Petch, *J. Iron Steel Inst.*, 174 (1953), 25.

- [Preininger 04] D. Preininger, *J. Nucl. Mater.*, 329-333 (2004) 362-368.
- [Ratti 09] M. Ratti, D. Leuvrey, M. H. Mathon, Y. de Carlan, *J. Nucl. Mater.* 386–388 (2009) 540–543.
- [Raynor 70] D. Raynor and J.M. Silcock, *Met. Sci. J.*,4 (1970) 121.
- [Reppich 93] Reppich, B., in *Materials Science and Technology*, ed. R.W. Cahn, P. Haasen and E. J. Kramer. Vol. 6. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1993, p. 311.
- [Ribis 12] J. Ribis, Y. de carlan, *Acta Mater.* 60 (2012) 238-252.
- [Rosenwasser 79] S. N. Rosenwasser, P. Miller, J. A. Dalessandro, J. M. Rawls, W. E. Toffolo and W. Chen: *J. Nucl. Mater.*, 1979, 85 & 86, 177–182.
- [Sakasegawa 08] H. Sakasegawa, M. Tamura, S. Ohtsuka, S. Ukai, H. Tanigawa, A. Kohyama, M. Fujiwara, *J. Alloys Compd.* 452 (2008) 2.
- [Sakasegawa 09] H. Sakasegawa, L. Chaffron, F. Legendre, L. Boulanger, T. Cozzika, M. Brocq, Y. de Carlan, *J. Nucl. Mater.* 384 (2009) 115–118.
- [Sakasegawa 11] H. Sakasegawa, F. Legendre, L. Boulanger, M. Brocq, L. Chaffron, T. Cozzika, J. Malaplate, J. Henry, Y. de Carlan, *J. Nucl. Mater.*, 417(2011)229-232.
- [Schaublin 06] R. Schäublin, A. Ramar, N. Baluc, V. de Castro, M.A. Monge, T. Leguey, N. Schmid, C. Bonjour, *J. Nucl. Mater.* 351 (2006) 247.
- [Schneibel 11] J.H. Schneibel, M. Heilmaier, W. Blum, G. Hasemann, T. Shanmugasundaram, *Acta Materialia*, 59 (2011) 1300-1308.
- [Schwarz 78] R.B. Schwarz and R. Labush, *J. Appl. Phys.*, 49 (1978) 5174.
- [Sears 92] V. F. Sears, *Neutrons News* 3 (3) (1992) 26.
- [Seifert 12] H.P. Seifert, S.Ritter, H.J. Leber, *Corrosion Science*, 55 (2012) 61-75.
- [Sha 97] W. Sha, H.K.D.H. Bhadeshia, *Mater. Sci. Eng. A*, A223 (1997) 91-98.

- [Shigeharu 00] S. Ukai, S. Mizuta, T. Yoshitake, T. Okuda, M. Fujiwara, S. Hagi, T. Kobayashi, *J. Nucl. Mater.*, 283-287 (2000) 702-706.
- [Smith 62] J.V. Smith, American Society for Testing Materials, Powder diffraction file, 13. Inorganic, Philadelphia, PA, 1962–1965.
- [Sokolov 03] M.A. Sokolov, R.L. Klueh, G.R. Odette, K. Shiba, H. Tanigawa, ASTM STP 1447, 2003.
- [Sokolov 07] M.A. Sokolov, D.T. Hoelzer, R.E. Stoller, D.A. McClintock, *J. Nucl. Mater.*, 367-370 (2007) 213-216.
- [Special 03] Special Metals Corporation, Products and Publications, <http://www.specialmetals.com>., 2003.
- [Takaki 01] S. Takaki, K. Kawasaki, Y. Kimura, *J. Mater. Proc. Technol.*, 117 (2001) 359-363.
- [Tamura 86] M. Tamura, H. Hayakawa, M. Tanimura, A. Hishinuma and T. Kondo: *J. Nucl. Mater.*, 1986, 141–143, 1067–1073.
- [Taylor 34] G.I. Taylor, *Proc. Roy. Soc.* 145 (1934) 362.
- [Toloczko 04] M.B. Toloczko, D.S. Gelles, F.A. Garner, R.J. Kurtz, K. Abe, *J. Nucl. Mater.* 329–333 (2004) 352.
- [Ukai 00] S. Ukai, S. Mizuta, M. Fujiwara, T. Okuda and T. Kobayashi, *Journal Of Nuclear Science And Technology*, 39(2002) 778.
- [Ukai 02] S. Ukai, S. Mizuta, M. Fujiwara, T. Okuda, T. Kobayashi, *J. Nucl. Sci. Technol.* 39 (2002) 778.
- [Ukai 03] S. Ukai, T. Kaito, S. Ohtsuka, T. Narita, M. Fujiwara, T. Kobayashi, *ISIJ Int.* 43 (2003) 2038.
- [Ukai 93] S. Ukai, M. Harada, H. Okada, M. Inoue, S. Nomura, S. Shikakura, K. Asabe, T. Nishida, M. Fujiwara, *J. Nucl. Mater.* 204 (1993) 65.

- [Wagner 61] C.Z. Wagner, *Elektrochem* 65 (1961) 581.
- [Williams 10] C.A. Williams, E.A. Marquis, A. Cerezo and G.D.W. Smith, *Journal of NuclearMaterials*, 400: 37, 2010.].
- [Yamashita 04] S. Yamashita, S. Ohtsuka, N. Akasaka, S. Ukai, S. Ohnuki, *Philo. Mag. Lett.* 84(2004)525-529.
- [Yamashita 07] S. Yamashita, N. Akasaka, S. Ukai, S. Ohnuki, *J. Nucl. Mater.* 367–370 (2007) 202.
- [Yoshida 09] K. Yoshida, R. Brenner, B. Bacroix, S. Bouvier, *Eur. J. Mech. A* 28 (2009) 905.
- [Yoshida 11] K. Yoshida, R. Brenner, B. Bacroix, S. Bouvier, *Mat. Sci. Eng. A* 528 (2011) 1037.
- [Yoshitake 04] T. Yoshitake, Y. Abe, N. Akasaka, S. Ohtsuka, S. Ukai, A. Kimura, *J. Nucl. Mater.* 329–333 (2004) 342.
- [Yutani 07] K. Yutani, H. Kishimoto, R. Kasada, A. Kimura, *J. Nucl. Mater.* 367–370 (2007) 423.
- [Zhang 06] Z. Zhang, D.L. chen, *Scr Mater*, 54 (2006) 1321-1326.
- [Zinkle 09] S.J. Zinkle and J.T. Busby, *Materials Today*, 12 (2009) 12.

Annexe 1 : Configuration des recuit

Echantillon	Etats de recuit	
	Température de recuit (°C)	Temps de recuit
Ref	brut	
	1250	1h, 2h, 10h
	1300	1h, 3h
	1400	0.5h, 1h
Ref-2	brut	
	1250	1h, 2h, 10h
	1300	1h, 3h
	1400	0.5h, 1h
	1450	0.5
A (1%Fe ₂ O ₃)	brut	
	850	1h
	1100	1h
	1250	3h
	1300	0.5h, 1h, 3h
	1400	1h
B (1%TiH ₂)	brut	
	850	1h
	1100	1h
	1250	3h
	1300	0.5h, 1h, 3h
	1400	1h
	1450	0.5
C (1%Y)	brut	
	850	1h
	1100	1h
	1250	3h
	1300	0.5h, 1h, 3h
	1400	1h
	1450	0.5
D (0.3%Y)	brut	
	850	1h
	1100	1h
	1250	3h
	1300	0.5h, 1h, 3h
	1400	1h
	1450	0.5h

Annexe 2 : Méthode de mesure de la densité de dislocations

La densité des dislocations est mesurée grâce à une méthode simple consistant à tracer x lignes de longueur égale et réparties de manière aléatoire sur le cliché, comme il est illustré sur la Figure A-1. Une fois ces lignes tracées, il suffit alors de compter le nombre d'intersections entre les dislocations et les lignes. Le nombre d'intersections total est ensuite divisé par le nombre x de lignes tracées. La valeur moyenne ainsi obtenue, la densité de dislocations peut être calculée. Pour ce faire, la formule utilisée est la suivante :

$$\rho_d = \frac{N \times n \times G}{L \times e}$$

Où N représente le nombre moyen d'intersections entre les lignes tracées et les dislocations, n est l'agrandissement de la photo, G est le grandissement, L est la longueur des lignes tracées et e est l'épaisseur de la lame.

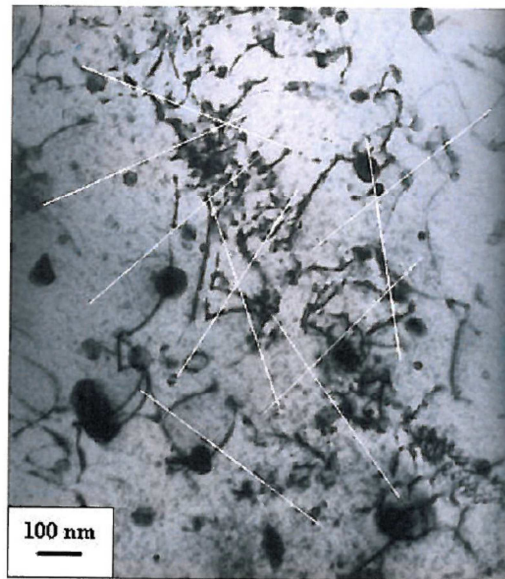


Figure A-1: Illustration de la méthode de comptage des dislocations.

Annexe 3 : Publications et Conférences

Publications :

1. ***Study of the thermal stability of nanoparticle distributions in an oxide dispersion strengthened (ODS) ferritic alloys***

S.Y. Zhong, J. Ribis, V. Klosek, Y. de Carlan, N. Lochet, V. Ji, M.H. Mathon, J. Nucl. Mater, Doi: 10.1016/j.jnucmat.2011.12.028

2. ***Small angle neutron scattering study of martensitic/ferritic ODS alloys***

M.H. Mathon, M. Perrut, S.Y. Zhong, Y. de Carlan, J. Nucl. Mater, Doi: 10.1016/j.jnucmat.2011.12.010

3. ***A study of nuclear of interest martensitic steels and FeCr ODS alloys using small angle neutron scattering***

M.H. Mathon, Y. de Carlan, S.Y. Zhong, J. Henry, P. Olier, V. Klosek, V. Ji, Materials Science Forum, 675-677 (2011) 815-818

4. ***Y/Ti ratio effect on the evolution of oxide precipitations in ODS Fe-14%Cr alloys***

S.Y. Zhong, J. Ribis, N. Lochet, Y. de Carlan, V. Klosek, V. Ji, M.H. Mathon, J. Nucl. Mater, under review.

Conférences :

Sept. 2011 : Euromat 2011, Montpellier, France

Presentation orale: *Study of distribution of nano particles in ferritic steels strengthened by dispersion of oxides Y_2O_3*

Avril. 2011 : DIANA I, Aussois, France

Janv. 2011 : MECAMAT 2011, Aussois, France

Juin. 2010 : JDN 18, Rémuzat, France

Janv. 2011 : MECAMAT 2010, Aussois, France