



HAL
open science

Effet de l'oxygène et de l'yttrium sur la nanoprécipitation et sur la recristallisation dans un alliage ODS Fe-14Cr

Marc-Antoine Thual

► **To cite this version:**

Marc-Antoine Thual. Effet de l'oxygène et de l'yttrium sur la nanoprécipitation et sur la recristallisation dans un alliage ODS Fe-14Cr. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris Saclay (COmUE), 2017. Français. NNT : 2017SACLS521 . tel-01725153

HAL Id: tel-01725153

<https://theses.hal.science/tel-01725153>

Submitted on 7 Mar 2018

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.

Effet de l'oxygène et de l'yttrium sur la nanopréciipitation et sur la recristallisation dans un alliage ODS Fe-14Cr

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Université Paris-Sud

École doctorale n°571 sciences chimiques : molécules, matériaux,
instrumentation et biosystèmes (2MIB)
Spécialité de doctorat: Physique

Thèse présentée et soutenue à Saclay, le 20 Décembre 2017, par

Marc-Antoine Thual

Composition du Jury :

Frédérico Garrido Professeur, Université Paris-Sud (CSNSM)	Président
Benoît Appolaire Professeur, Université de Lorraine (IJL)	Rapporteur
Denis Delagnes Professeur, IMT Mines Albi (ICA)	Rapporteur
Alexandre Legris Professeur, Université de Lille 1 (UMET)	Examineur
Marie-Hélène Mathon Ingénieure de recherche, CEA (LLB)	Directrice de thèse
Thierry Baudin Directeur de recherche, CNRS (ICMMO)	Co-Directeur de thèse
Vincent Klosek Ingénieur de recherche, CEA (LLCC)	Invité

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire Léon Brillouin, situé sur le site du CEA de Saclay. Je tiens à remercier la directrice, Christiane Alba-Simionesco, et les deux directeurs adjoints Jean-Paul Visticot et Éric Eliot pour leur accueil et leur soutien.

Bien évidemment, j'adresse mes profonds remerciements à mes encadrants Vincent Klosek, Thierry Baudin et Marie-Hélène Mathon. Merci pour votre disponibilité, pour vos conseils, pour tous ce que vous avez pu me transmettre et pour toutes les discussions que nous avons pu avoir. Merci Marie-Hélène pour ta franchise et ton dynamisme qui ont été pour moi les petits boosts décisifs lors de ces 3 années. Merci de m'avoir fait confiance et de m'avoir accordé une grande autonomie et surtout, de toujours t'être rendue disponible malgré ton double emploi du temps. Je n'aurais pas pu espérer un meilleur encadrement de thèse que vous trois.

Je souhaite remercier Frédérico Garrido pour avoir présidé mon jury de thèse, Denis Delagnes et Benoît Appolaire pour avoir accepté d'être rapporteurs et Alexandre Legris pour avoir été examinateur. Trouver une date de soutenance n'a pas été chose facile, merci pour votre patience et flexibilité.

Je remercie les nombreux collègues et amis avec qui j'ai travaillé et passé mon temps dans les différents laboratoires et en dehors, notamment :

- Au LLB tout d'abord, tous les techniciens, ingénieurs et chercheurs avec qui j'ai pu échanger sur des sujets très diverses et pas forcément scientifiques. Merci à tous les stagiaires, doctorants et post-doctorants, passés ou présents. Nicolas, Filippo, Quentin, Mikkel, Charbel, Alexandre, Eva, merci pour l'expérience que vous avez pu me transmettre et tous les moments passés au labo et en dehors # RequinChagrin # Shuffleboard # KrichtoffDeFinDeSoirée. Une pensée particulière à Philipp Kahl qui m'a chaleureusement et spontanément accueilli lors de mon tout premier jour. Partager le bureau avec toi pendant 1 an et demi a été un réel plaisir. Merci Aline, David, Pragya, Summit, Rodrigo et Oriana pour avoir participé à ces années de thèse. Bonne continuation à vous pour votre thèse ou post-doc. Merci Marguerite Léang pour ta générosité, ta dévotion pour les autres est incroyable et tu l'as prouvé lors de ta fin de thèse et jusqu'à ma soutenance où tu étais la dernière à partir. Et enfin, merci Antoine Malabirade pour tous ces moments passés à discuter de nos thèses, à se plaindre (parce que ça fait du bien!), à critiquer et discuter le monde, à t'écouter parler passionnément de tes roller coasters et de tes escape games (dont tu m'as transmi le virus by the

way), en bref, merci pour cette entre-aide qui a été cruciale la dernière année ;

- À l'ICMMO d'Orsay ensuite, et particulièrement au groupe SP2M. Même n'étant pas en permanence au laboratoire, je me suis toujours senti à ma place. C'est grâce à vous Yannick, Sébastien, Kévin, Antoine, Maxime, Fazati, Paul, Mehand. Merci Anne-Laure et Denis pour avoir pris le temps de répondre à mes différentes questions scientifiques et professionnelles. La vie au SP2M aurait été différente sans la présence de Jocelyn Hoarau. J'adore parler avec toi, surtout de tous ce qui ne concerne pas le travail ! J'adhère complètement à ta philosophie : "de toute façon on est là pour se marrer !" ; ne change rien. Et enfin, remerciement spécial à François Brisset pour les dizaines et dizaines de cartographies EBSD de grande qualité qui m'ont permis d'extraire énormément d'informations et de comprendre les différents mécanismes de recristallisation mis en jeu ;
- Au SRMA du CEA Saclay. Merci aux directeurs Jean-Luc Béchade puis Jean Henry de m'avoir autorisé à utiliser les ressources du service. Merci à toutes les personnes du SRMA qui m'ont aidé : Véronique, Élodie, Thierry, Thomas, Benoît, Joël M., France, Olivier, Pierre-François et Denis. Je n'oublie pas Nicolas Lochet pour avoir synthétisé mes matériaux, m'avoir formé aux recuits sous vide et surtout m'avoir fait confiance. Je suis heureux d'avoir travaillé sur un sujet extrêmement proche de celui de Benjamin Hary avec qui ces 3 années ont toujours été collaboratives. On en a passé des heures à parler de DNPA ou de mécanismes de recristallisation ! Venir au SRMA a toujours été un plaisir et c'est en partie grâce à Yann de Carlan. Je te remercie pour ta bonne humeur, tes invitations au café, toutes nos discussions et tout tes conseils. Dans ce manuscrit, vous trouverez de nombreuses images MET à haute résolution de grande qualité. Je tiens sincèrement à remercier Joël Ribis pour l'acquisition de ces images, pour sa patience et "cherry on ze cake", pour son implication dans mon projet de thèse. Tu es un extraordinaire microscopiste et je suis sûr que tu feras des petits miracles avec ton prochain joujou corrigé ;
- À l'université de Michigan dans le groupe d'Emmanuelle Marquis. Je suis heureux d'avoir collaboré avec toi Emmanuelle, un grand merci pour ton accueil et ta disponibilité. Je suis content de t'avoir ramené à tes années de thèse le temps d'une matinée lorsque tu m'as montré comment faire un bon polissage électrolytique. Tu n'as rien perdu de ta technique. Un immense merci à Mukesh Bachhav pour tout le temps passé à travailler avec et pour moi durant ces deux semaines intenses. Des expériences jour et nuit, en semaine comme en week-end. Ce séjour nord-américain reste une mémorable expérience et c'est grâce à vous Vicente, Allen, Peng-Wei, Kevin ET à toi la neige.

La thèse c'est aussi une expérience de vie, des rencontres, les amis de tes amis qui deviennent tes amis. Kirill, Oxana, Nelson, Mariana, Maria, Philip, Aramis, Min-I, Isabel et Peter. Merci aux potos, aux loulous, aux chéris avec qui tous les problèmes s'évaporent le temps de nos week-ends : Poto, Léa, Thomas, Marie, Jérémie et Éloïse. Voir vos visages se défigurer à chaque fois que j'essaye de vous expliquer ce que je fais, ça n'a pas de prix. Merci à vous Liya, Yao, Éliza, Léo pour tous ces beaux moments d'amitiés partagés. Ils nous restent plus qu'à nous retrouver et fêter ça !

Je tiens à remercier profondément ma famille, toujours présente et positive. Merci à mes parents, qui m'ont toujours encouragé et soutenu durant tout mon cursus universitaire. À l'époque du lycée, lorsque vous me disiez : "si tu as les capacités, fais des études", pas sûr que vous imaginiez que ça durent aussi longtemps ... Votre soutien m'a été précieux dans cette dernière ligne droite.

Pour terminer, la meilleure pour la fin, mille mercis à ma moitié, my baby, à la femme qui deviendra un jour la mienne et sans qui cette réussite n'aurait peut-être jamais eu lieu : A.E.C.R. Je t'aime.

Table des matières

Introduction	9
1 État de l'art et motivations	13
1.1 Alliages ODS	14
1.2 Obtention d'une microstructure optimisée	15
1.2.1 Mécanosynthèse	16
1.2.2 Consolidation à chaud	17
1.2.3 Microstructure	19
1.3 Caractéristiques des nano-renforts	21
1.4 Comportement à hautes températures	22
1.4.1 Des précipités	22
1.4.2 De la microstructure	22
1.5 Effets des teneurs en éléments précipitants	23
2 Matériaux et techniques expérimentales	25
2.1 Synthèse des matériaux	25
2.1.1 Matériaux de référence	25
2.1.2 Matériaux dérivés	27
2.2 Caractérisation de la nanoprécipitation	27
2.2.1 Diffusion des Neutrons aux Petits Angles (DNPA)	27
2.2.2 Microscopie Électronique en Transmission (MET)	35
2.2.3 Sonde Atomique Tomographique (SAT)	37
2.3 Caractérisations microstructurales et mécaniques	46
2.3.1 Electron BackScatter Diffraction (EBSD)	46
2.3.2 Dureté Vickers	52
2.3.3 Limite d'élasticité	52
2.4 Complémentarité des techniques de caractérisation	54
3 Matériau de référence	57
3.1 État initial après consolidation	57
3.1.1 Microstructure générale	57
3.1.2 Nanoprécipitation	60
3.2 Étude en température	65
3.2.1 Évolution de la nanoprécipitation après traitement thermique	65
3.2.2 Évolution de la microstructure et des propriétés mécaniques	72

3.3	Synthèse et discussion	75
3.3.1	Nanoprécipitation	76
3.3.2	Microstructure	77
3.4	À retenir	79
4	Effet de la teneur en oxygène	81
4.1	État consolidé	81
4.1.1	Microstructure	81
4.1.2	Nanoprécipitation	85
4.1.3	Conclusion	93
4.2	Comportement en température	93
4.2.1	Cinétique de coalescence	93
4.2.2	Symétrie et relations d'orientations des nanoparticules	94
4.2.3	Composition chimique	98
4.3	Hyper-texturation et perte des propriétés mécaniques	103
4.3.1	Microstructure	103
4.3.2	Propriétés mécaniques	105
4.4	Discussion	107
4.5	Conclusion	111
5	Effet de la teneur en yttrium	113
5.1	État consolidé	114
5.1.1	Microstructure de consolidation	114
5.1.2	Propriétés mécaniques	114
5.1.3	Nanoprécipitation	116
5.2	Évolution de la nanoprécipitation sous traitement thermique	123
5.2.1	Taille et fraction volumique	123
5.2.2	Symétrie et relations d'orientations	125
5.3	Évolution de la microstructure	127
5.4	Discussion	131
5.5	Conclusion	135
	Conclusions et perspectives	137
	Bibliographie	141

Introduction

De nombreuses applications industrielles requièrent le développement de nouveaux matériaux à hautes propriétés afin de satisfaire différentes évolutions technologiques. Ce type de matériaux doit répondre à des problématiques bien différentes selon les secteurs d'activités. Dans le domaine automobile ou aéronautique par exemple, l'allègement des structures est une problématique au cœur de l'innovation. Les matériaux doivent être de plus en plus légers, avoir de meilleures propriétés mécaniques tout en restant économiquement compétitifs. Dans le domaine de l'énergie nucléaire, l'attention est concentrée sur le critère de sûreté. Les matériaux de structure, comme les parois de confinement ou les gaines de combustible, doivent faire face à des problématiques liées aux conditions de service, entre autres à l'irradiation (gonflement structural du matériau, activation neutronique) et à la tenue des propriétés mécaniques à hautes températures. À l'heure actuelle, la durée de vie de la gaine est un facteur limitant. Les prochains réacteurs nucléaires dits de 4^{ème} génération, notamment les réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-Na) prévus à l'horizon 2050, devront résister à des conditions de service encore plus sévères qu'à l'heure actuelle (tableau 1).

Tableau 1 – Conditions de fonctionnement et matériaux utilisés pour les réacteurs nucléaires actuels à eau pressurisée (REP) et RNR-Na futurs (dpa¹ = déplacement par atome).

	Génération actuelle	4 ^{ème} génération
Température de fonctionnement	350°C	600–700°C
Pression interne	90 MPa	100 MPa
Dose maximale d'irradiation	90 dpa	200 dpa
Matériau de gainage	Zircaloy-4	?

Le Zircaloy-4 actuellement utilisé comme matériau de structure interne dans les réacteurs à eau pressurisée n'est pas compatible avec les futures conditions de fonctionnement. Le développement de nouveaux matériaux de structure est donc primordial. Les alliages ferrito-martensitiques (Fe-9/14Cr) sont envisagés. Leur microstructure et la matrice de structure cubique centrée leur confèrent une très grande stabilité structurale par une recombinaison rapide des défauts d'irradiation même à des doses supérieures à 150 dpa. En revanche, la

1. Le dpa (déplacement par atome) est l'unité utilisée pour quantifier la dose d'irradiation reçue par un matériau. Une dose de 200 dpa signifie que chaque atome du matériau a été déplacé en moyenne 200 fois durant l'irradiation. Ces déplacements entraînent la création de défauts ponctuels et de cavités à l'origine de la fragilisation du matériau.

tenue en fluage thermique reste leur point faible. Pour pallier ce problème, le renforcement de la microstructure peut être obtenu par une dispersion d'oxydes nanométriques particulièrement stables en température. Ces matériaux composites nanorenforcés sont dits : aciers ODS (Oxide Dispersion Strengthened steels). Étant données les propriétés mécaniques obtenues, ces aciers ODS sont aujourd'hui des matériaux prometteurs en tant que matériaux de gainage pour la prochaine génération de réacteurs à fission nucléaire.

Les propriétés mécaniques des alliages ODS, notamment la résistance en fluage, sont étroitement corrélées à la nanodispersion obtenue en fin de processus d'élaboration. Depuis plus de 20 ans, l'amélioration de ces matériaux est devenue un axe important de recherche au niveau international. De nombreuses combinaisons alliage de base-nature des nanorenforts ont montré de grandes disparités en résistance au fluage. L'acier 12YWT est aujourd'hui celui qui présente les meilleures propriétés de fluage à haute température entre 600 et 900°C [1] (figure 1(a)). Klueh *et al.* [1] ont démontré, qu'à matrice identique, les meilleures propriétés mécaniques sont obtenues avec la dispersion d'oxydes la plus fine (figure 1(b)).

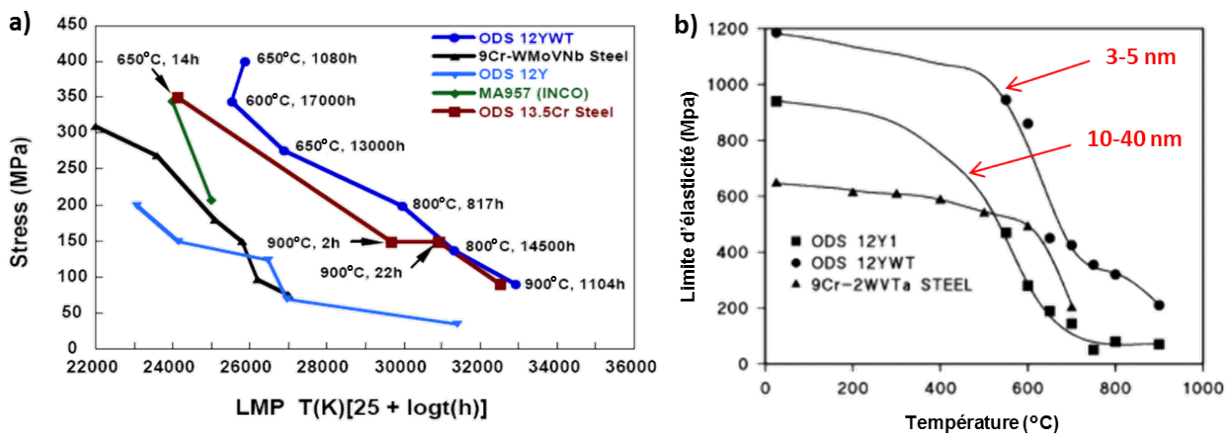


FIGURE 1 – Propriétés mécaniques de différents aciers (non-renforcés et ODS). a) Résistance au fluage : contrainte de rupture en fonction des paramètres de Larson-Miller et b) limites d'élasticité pour différentes tailles de particules [1].

Aujourd'hui, suite à de nombreux travaux, les conditions d'élaboration ont été en grande partie optimisées pour assurer une distribution de renforts nanométriques. En revanche, la composition chimique des alliages reste un paramètre ajustable déterminant pour la nature et la cinétique de précipitation des oxydes. Par exemple, il a été démontré qu'un ajout de titane affine la taille des particules et que cet élément entre dans la composition chimique des oxydes [2–4]. Ces renforts, alliés au titane, sont stables thermiquement améliorant ainsi les propriétés mécaniques finales du matériau. Néanmoins, l'effet de la composition chimique initiale, et notamment celui de la teneur en oxygène et en yttrium, sur les mécanismes et les cinétiques de précipitation reste mal connu. De même, l'évolution des nanostructures à hautes températures n'est pas maîtrisée. En effet, les très hautes températures ($> 1100^{\circ}\text{C}$) qui peuvent être atteintes lors de conditions accidentelles ou de traitements thermomécaniques post-consolidation restent un domaine relativement peu exploré.

Les principaux objectifs de ce travail s'intègrent naturellement dans cette démarche et sont : (i) caractériser l'effet d'ajouts contrôlés en oxygène et en yttrium sur la nature et le comportement en température des nanoparticules (taille, fraction volumique, structure cristallographique, composition chimique et cinétique de coalescence) et (ii) étudier l'impact de cette nouvelle nanopréciipitation sur la microstructure à l'échelle des grains et sur les propriétés mécaniques. Pour ce faire, un alliage ferritique de composition Fe-14Cr-1W-0,3Ti-0,3Y₂O₃ couramment étudié dans la littérature et très prometteur pour les applications nucléaires a été choisi comme matériau de référence. C'est autour de cette composition de référence que la teneur en oxygène ou en yttrium a été modifiée. Au total, 6 nuances ont été élaborées : 1 nuance de référence, 2 nuances enrichies en oxygène et 3 nuances enrichies en yttrium. Le comportement des microstructures a été étudié expérimentalement à hautes températures entre 1050°C et 1300°C.

Ce manuscrit est composé de cinq chapitres. Le chapitre 1 présente les aciers ODS, leur mode d'élaboration, les paramètres influant sur la microstructure ainsi que l'état des connaissances sur l'influence des éléments d'addition sur les caractéristiques de ces alliages et leur comportement en température. Le chapitre 2 décrit les nuances étudiées, leur synthèse ainsi que les techniques expérimentales utilisées pour une caractérisation multi-échelle de la microstructure. De façon simplifiée, les nanoparticules sont caractérisées statistiquement par diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA), structurellement par microscopie électronique en transmission à haute résolution (MET-HR) et chimiquement par sonde atomique tomographique (SAT). La diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) permet d'étudier la microstructure à l'échelle des grains. Les données extraites de ces techniques permettent, dans le chapitre 3, d'alimenter un calcul théorique de la limite d'élasticité à partir des différentes contributions au durcissement. Cette simulation est confrontée à des mesures de dureté et de traction uniaxiale.

Les résultats des analyses expérimentales font l'objet des chapitres 3 à 5. Le chapitre 3 présente le matériau de référence. La caractérisation fine du matériau aux différentes échelles est nécessaire afin de comprendre l'influence d'une variation de la composition chimique. Dans ce chapitre, la stabilité thermique de ce matériau est confirmée et une méthodologie combinant les différentes techniques expérimentales est présentée pour affiner une caractérisation quantitative et fiable de la nanodistribution.

Les chapitres 4 et 5 sont respectivement dédiés à l'étude des effets de l'oxygène et de l'yttrium sur la microstructure au sens large du terme. Ces travaux suivent la même logique que l'analyse du matériau de référence. Les trois chapitres de résultats sont articulés de la même manière. La microstructure, les propriétés mécaniques et l'état de la nanopréciipitation après consolidation sont présentés dans un premier temps et leurs évolutions sous hautes températures dans un second.

Une conclusion et une ouverture sur différentes perspectives terminent ce manuscrit.

Chapitre 1

État de l'art et motivations

Parmi les matériaux de structure des réacteurs nucléaires, la gaine combustible est l'un des plus importants puisqu'elle contient sur plusieurs mètres de long, les pastilles de combustible (figure 1.1); elle assure le confinement des produits de fission, le maintien mécanique des pastilles et évacue la chaleur vers le caloporteur. Pour la prochaine génération de réacteurs, les sollicitations envisagées de la gaine en conditions de service sont très sévères notamment du fait des fortes doses d'irradiation (150–200 dpa), des hautes températures (500–700°C) et de la pression interne (200 MPa) sur des échelles de temps très longues (plusieurs dizaines d'années) [5]. Il est donc important que le matériau de gainage soit transparent aux neutrons, résistant face aux dommages liés à l'irradiation, résistant à la corrosion et ait de bonnes propriétés mécaniques notamment de fluage à haute température.

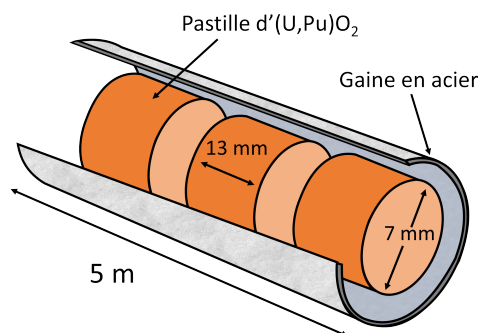


FIGURE 1.1 – Représentation schématique d'une section d'aiguille RNR-Na composée principalement du matériau de gainage en acier et des pastilles combustibles. Les dimensions de la gaine sont d'environ : 5 m de longueur, 7–7,5 mm de diamètre interne et 0,5 mm d'épaisseur.

Les alliages ODS à base fer ont été identifiés comme étant très prometteurs pour cette application. Le mode d'élaboration est spécifique et les propriétés mécaniques obtenues sont étroitement liées à la microstructure finale. Le présent chapitre présente l'élaboration de ces alliages et explique les relations entre les conditions d'élaboration, la microstructure obtenue et les propriétés mécaniques résultantes.

1.1 Alliages ODS

Les alliages Fe–Cr martensitiques et ferritiques sont des matrices très intéressantes du point de vue de l'irradiation. Ils ont tous les deux une très bonne stabilité structurale jusqu'à des doses de 150 à 200 dpa [6] (figure 1.2). Les alliages martensitiques ont une structure cristallographique tétragonale centrée et une microstructure en forme de lattes de quelques micromètres de long. La grande quantité d'interfaces constitue des puits sur lesquels les défauts d'irradiations peuvent s'annihiler. Les alliages ferritiques n'ont pas cette microstructure mais la structure cubique centrée du fer α permet une recombinaison rapide des défauts d'irradiation.

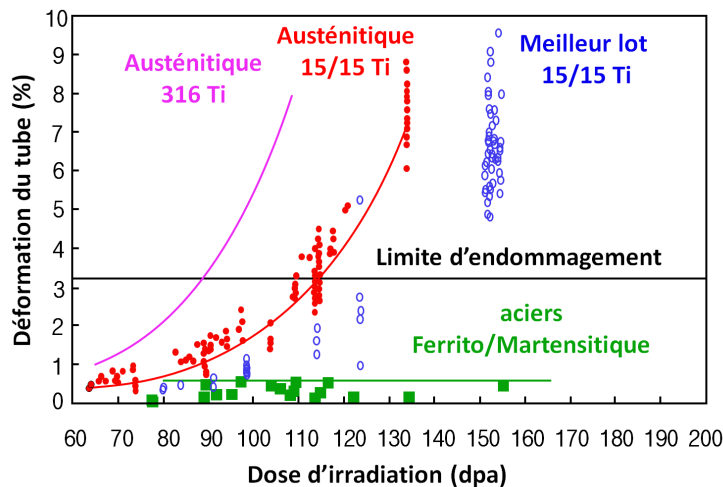


FIGURE 1.2 – Déformation de différents matériaux envisagés en tant que matériaux de gainage pour la 4^{ème} génération de réacteur en fonction de la dose d'irradiation [6].

Le chrome est un élément d'addition important dans ces alliages car il assure la résistance à la corrosion. Cependant, le diagramme de phases Fe–Cr (figure 4.22) présente une lacune de miscibilité où une décomposition en phases α et α' respectivement riches en fer et chrome est obtenue au-dessus de 600°C pour des teneurs en Cr supérieures à environ 15%. La phase α' est une phase durcissante et fragilisante. La précipitation de cette phase, phénomène accéléré par l'irradiation, est donc à éviter.

Deux familles d'alliages sont donc couramment étudiées pour des applications en tant que matériaux de gainage :

- les **alliages martensitiques à 9–12% de Cr** : Ces alliages présentent une transformation de phase ($\alpha \rightarrow \gamma$) autour de 850°C. Au-delà de cette température, l'alliage est dans la phase austénitique (γ) de structure cubique à faces centrées. Une trempe jusqu'à température ambiante permet d'obtenir la phase martensitique de structure tétragonale centrée alors qu'un refroidissement lent permet de retrouver la structure cubique centrée de la phase α . Du point de vue de la mise en forme, cette transformation de phases est très intéressante car elle permet "d'effacer" l'histoire thermo-mécanique du matériau par un simple traitement thermique. En revanche, lors d'une

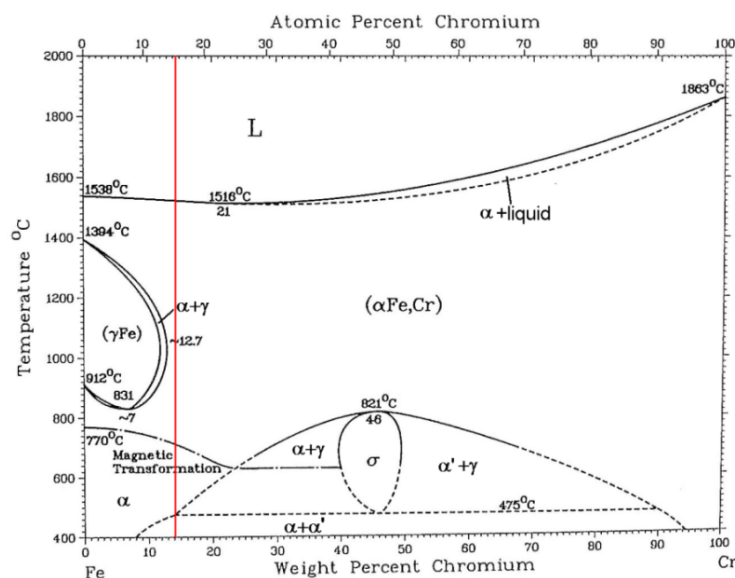


FIGURE 1.3 – Diagramme de phase du système Fe–Cr [7].

utilisation en tant que matériau de gainage il est préférable d'éviter cette transformation de phases car elle entraîne une variation dimensionnelle indésirable. Les alliages martensitiques sont donc limités à une utilisation à des températures inférieures à 850°C.

- les **alliages ferritiques à 13–18% de Cr** : Étant donné leur taux de chrome plus élevé, les alliages ferritiques ont une meilleure résistance à la corrosion que les alliages martensitiques. La phase α de structure cubique centrée est stable depuis la température ambiante jusqu'à la température de fusion ce qui permet d'envisager une utilisation sur une large gamme de températures jusqu'à 1400°C. En revanche, l'absence de transformation de phases ne permet pas de s'affranchir des microstructures liées à la mise en forme. Dans le cas d'une consolidation par extrusion par exemple, la microstructure obtenue est très anisotrope et difficile à atténuer.

Cependant, les propriétés mécaniques de ces alliages ne sont pas suffisantes, notamment leur résistance au fluage à hautes températures. Une solution pour renforcer la microstructure est d'introduire une dispersion d'oxydes nanométriques particulièrement stables en température. Ces alliages nano-renforcés, ou aussi dits alliages ODS (Oxide Dispersion Strengthened), sont obtenus par un processus d'élaboration particulier : la mécanosynthèse suivie d'une consolidation à chaud.

1.2 Obtention d'une microstructure optimisée

L'obtention d'un alliage ODS passe par un processus en 2 étapes : (i) la mise en solution, par broyage à haute énergie, des éléments constituant les renforts dans une matrice sélectionnée et (ii) la consolidation à haute température de la poudre broyée permettant la densification du matériau et la précipitation simultanée des nano-renforts. Cette partie va permettre de

décrire la corrélation entre les paramètres d'élaboration et la microstructure obtenue.

1.2.1 Mécanosynthèse

La mécanosynthèse, ou broyage à haute énergie, est un procédé d'élaboration à l'état solide d'alliages pulvérulents par des chocs mécaniques. Cette technique est née en 1970 grâce à J.S. Benjamin [8]. La poudre micrométrique d'acier¹ est broyée à l'aide de billes en acier avec une poudre nanométrique d'oxyde Y_2O_3 ² dans un conteneur scellé à l'aide de billes de broyage en acier. La répétition des chocs ou frottements entre les billes et la poudre introduit de grandes déformations plastiques au sein de cette dernière ce qui a pour effet de diminuer la taille des cristallites. Les atomes d'Y et d'O sont progressivement introduits en solution solide dans la matrice au cours du broyage. La mécanosynthèse permet donc d'obtenir des solutions solides sursaturées à partir d'éléments immiscibles à l'équilibre thermodynamique.

La mise en solution dépend de l'intensité de broyage et du broyeur utilisé (nombre de billes, durée du broyage, volume, température). Au bout d'un certain temps de broyage, un état stationnaire est atteint, c'est-à-dire que la taille des grains de poudre n'évolue plus. Cet état résulte de la compétition entre l'intensité et la température de broyage. Deux types de broyeurs sont couramment utilisés :

- Le broyeur planétaire permet, à l'aide d'une dizaine de billes de broyage, d'obtenir une poudre de haute qualité finement broyée et homogène. Les quantités obtenues ne dépassent pas la dizaine de grammes. Par conséquent, ce dispositif n'est utilisé qu'à l'échelle du laboratoire. De plus, la température locale de broyage peut atteindre 300°C [9] ce qui oblige à procéder par cycles entrecoupés de périodes de repos. Les temps de broyage sont longs (de 24 à 100 h).
- Le broyeur à attrition, composé de 100 à 1000 billes, permet d'obtenir des quantités semi-industrielles (1 à 5 kg). Les temps de broyage sont plus courts (environ 10 h sans interruption). En revanche, les pollutions en fer et en carbone dues aux billes de broyage, généralement en acier, sont plus importantes.

Au CEA, ce sont les broyeurs à attrition qui sont utilisés.

Toualbi *et al.* [10] ont étudié la cinétique de dissolution d'oxydes Y_2O_3 dans un alliage Fe-9Cr par diffraction des neutrons. Ils montrent que, dans les premières heures du broyage, les pics de diffraction du fer s'élargissent mais que leur intensité intégrée reste constante signe d'une diminution de la taille des domaines diffractants. En parallèle, les pics de diffraction des oxydes s'élargissent aussi mais leur intensité intégrée diminue (figure 1.4) traduisant l'amorphisation et la dissolution de la phase Y_2O_3 dans la matrice. Entre 12 et 24 h de broyage, un état stationnaire est atteint au cours duquel plus aucun pic de diffraction d'oxydes n'est visible et où la taille des domaines diffractants, déduite de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction du fer, reste constante.

En revanche, la disparition des pics de diffraction des oxydes n'est pas interprétée de la

1. Obtenue par atomisation

2. De granulométrie typiquement 50 nm

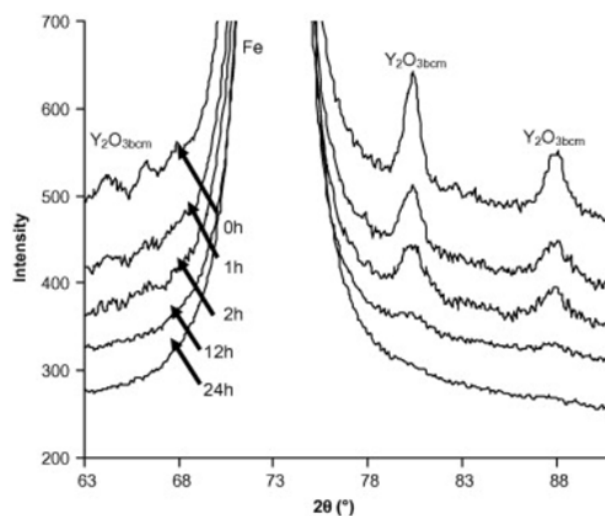


FIGURE 1.4 – Diffractogrammes de neutrons sur un acier Fe-9Cr-10Y₂O₃ après 1, 2, 12 et 24 h de broyage [10]

même manière selon les auteurs. Pour certains, la phase Y₂O₃ n'est qu'amorphisée [10, 11]. Pour d'autres, les atomes d'Y et d'O sont en solution solide dans la matrice [12, 13]. Ces divergences seraient en réalité liées à la quantité d'Y₂O₃ introduite. Dans sa thèse, M. Ratti [14] propose que pour de faibles quantités (<1%*m*), les atomes sont en solution solide dans la matrice (figure 1.5) alors que pour de fortes quantités (~10%*m*), l'yttrium et l'oxygène sont à la fois en solution solide dans la matrice et présents majoritairement sous forme de phases amorphes de quelques nanomètres (figure 1.5).

Dans notre étude, la quantité d'ajout n'excède pas 1%*m*. La dissolution des atomes d'Y et d'O est donc supposée totale.

La taille des grains de poudre diminuant lors du broyage, leur surface devient de plus en plus réactive. L'atmosphère à l'intérieur de l'enceinte de broyage doit donc être contrôlée (soit Ar, He ou H₂) pour ne pas enrichir le matériau en oxygène et en azote dans le cas d'un broyage à l'air. Malgré cette précaution, les poudres broyées ont systématiquement une concentration en oxygène supérieure à celle théoriquement introduite.

À la fin du processus de broyage, les grains de poudre ont typiquement une taille de 100 μm (figure 1.5). Ils sont constitués de nanocristallites de fer d'environ 15 nm. Les atomes d'yttrium, de titane (lorsqu'il est présent dans la poudre pré-alliée) et d'oxygène sont en solution solide dans la matrice de fer et sont répartis de façon homogène à l'échelle des grains de poudre.

1.2.2 Consolidation à chaud

La poudre à l'état de solution solide doit être consolidée afin d'obtenir un matériau massif. À froid, cette consolidation est impossible. L'objectif de la consolidation à chaud est donc double. Elle doit permettre une densification totale du matériau et la précipitation des nano-renforts. Le challenge est donc d'optimiser les conditions d'élaboration pour obtenir un matériau massif et engendrer une précipitation homogène d'oxydes nanométriques.

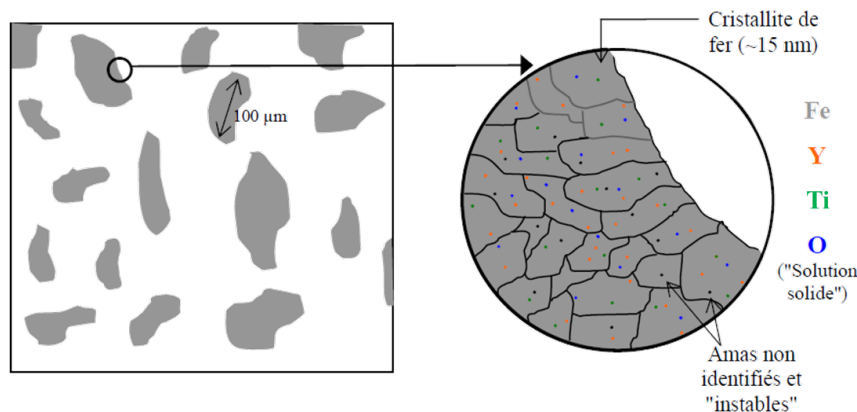


FIGURE 1.5 – Représentation schématique de grains de poudre d'acier ODS après broyage à haute énergie pour de faibles concentrations en Y_2O_3 (<1%*m*) [14].

Trois voies existent pour consolider des poudres ODS. Nous allons présenter chacune d'entre elles avec leurs avantages et inconvénients ainsi que leurs incidences sur la précipitation et la microstructure du matériau une fois consolidé.

Compaction Isostatique à Chaud (CIC) : La compaction isostatique à chaud¹ consiste à soumettre la poudre broyée à l'action simultanée d'une haute pression isostatique¹ (environ 200 MPa) et d'une température élevée comprise entre 1000 et 1150°C [15] dans une atmosphère inerte d'argon. Cette action simultanée favorise la diffusion entre grains de poudres et permet de densifier à 100% le matériau. Des microporosités résiduelles sont généralement rencontrées [15]. Le temps de maintien nécessaire pour atteindre la densification du matériau est long : environ 4 h [15].

Extrusion à chaud : L'extrusion (ou filage) à chaud est un procédé thermomécanique par lequel un matériau comprimé est contraint de traverser une filière ayant la section de la pièce à obtenir (barre ou tube). Dans le cas de la synthèse d'alliages ODS, la poudre broyée est encapsulée dans un conteneur en acier doux pour éviter toute oxydation puis chauffée à 1100°C pendant environ 1h. La billette² est ensuite directement filée "à chaud". La réduction de section au passage de la filière "écrase" et déforme plastiquement les grains dans le sens de filage. L'extrusion augmente donc la quantité de dislocations par rapport aux autres techniques CIC et SPS. À 1100°C, un taux de réduction³, ou rapport de filage, d'au moins 5 est nécessaire pour assurer une densification totale [16]. Le gros avantage d'une consolidation par extrusion est d'obtenir un matériau semi-fini aux caractéristiques proches du matériau final en seulement quelques secondes.

Frittage flash ou Spark Plasma Sintering (SPS) : La densification par SPS consiste à appliquer un courant électrique très intense (jusqu'à 10 kA) continu ou pulsé à travers⁴ une

1. Pression équivalente dans toutes les directions de l'espace.
2. Ensemble conteneur + poudre
3. Rapport entre la section avant et après passage dans la filière.
4. Dans le cas de matériaux conducteurs comme les alliages ferrito-martensitiques

poudre uniaxialement pressée (50–200 MPa) dans une enceinte en graphite. Le plasma généré entre les grains de particules nettoie leur surface de toute substance adsorbée. Une augmentation de la diffusion dans les joints de grains est donc attendue car la surface des grains est rendue fortement active, ce qui favorise le transfert de matière [17]. La température de consolidation doit être d'environ 1150°C [18,19] pour atteindre une densité proche de 100%. Les vitesses de chauffe et de refroidissement atteintes peuvent aller jusqu'à 1000°C·min⁻¹. Le temps de consolidation est seulement de quelques minutes (environ 5 mn). Ce procédé est très intéressant du point de vue industriel (temps et énergie nécessaires) mais reste en développement. L'étude des propriétés mécaniques à hautes températures et de la résistance à l'irradiation de ces matériaux reste nécessaire pour valider cette méthode de compaction.

1.2.3 Microstructure

Selon les méthodes de consolidation, les microstructures finales, et par extension les propriétés mécaniques, sont différentes. Dans le cas de l'extrusion à chaud, une distribution bimodale de taille de grains est observée (figure 1.6(a)) avec des grains équiaxes ayant une taille inférieure au micromètre et des grains très allongés pouvant atteindre 20 μm de long dans la direction de filage. L'orientation cristallographique des grains allongés n'est pas aléatoire mais leurs directions $\langle 110 \rangle$ sont parallèles à la direction d'extrusion. Cette texture cristallographique appelée texture de fibre α , est caractéristique des matériaux déformés de symétrie cubique centrée. Elle se retrouve aussi dans les alliages ODS martensitiques [20]. Lorsque le même matériau est vu selon une coupe transversale (perpendiculaire à la direction de filage), les grains apparaissent plus équiaxes (figure 1.6(b))

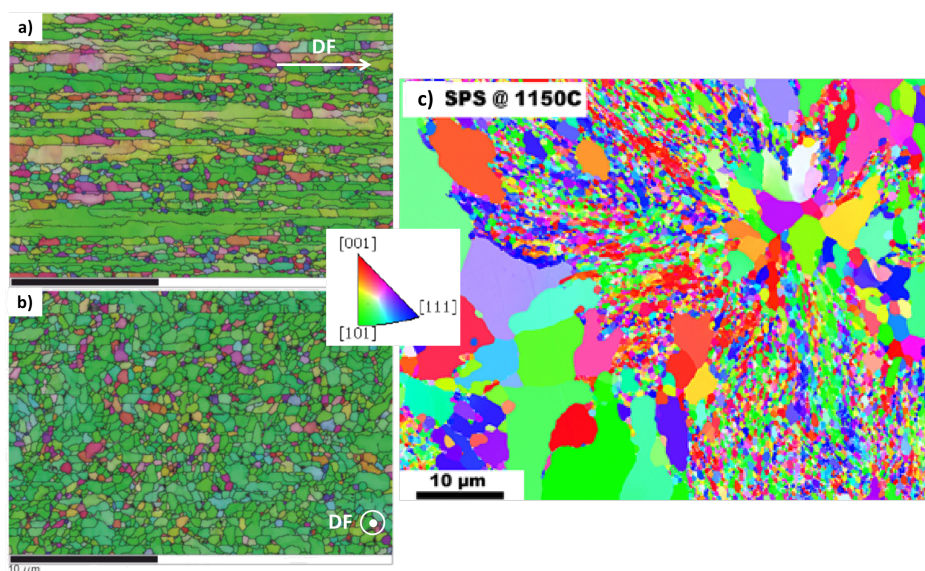


FIGURE 1.6 – Comparaison des microstructures de l'alliage ODS Fe-14Cr-0,4Ti-0,3Y₂O₃ après a) consolidation par extrusion à chaud selon une coupe longitudinale (parallèle à la direction de filage) et b) selon une coupe transversale [21] et c) après consolidation par SPS [22]. Les directions cristallographiques présentées sont parallèles à la direction de filage (DF) pour les images a) et b) et normales au plan d'observation pour l'image c).

L'évolution de la microstructure lors de la consolidation à chaud par extrusion d'un alliage Fe-14Cr-0,3Ti-0,25Y₂O₃ a été étudiée par A. Karch [23]. Après 1h à 1100°C et avant de passer dans la filière, deux populations de grains d'orientations aléatoires sont observées : (i) en minorité, des petits grains submicroniques et (ii) en majorité, des gros grains de 5 à 30 μm . Ces gros grains sont issus d'une recristallisation partielle de la microstructure lors du traitement thermique de pré-filage. En effet, après broyage, les grains de poudre sont constitués de cristallites ultra-fines d'environ 10 à 100 nm de diamètre ayant une très forte quantité de dislocations (typiquement $1 \cdot 10^{15} - 10^{16} \text{ m}^{-2}$). Lors de la montée en température, des hétérogénéités de densité de dislocations déclenchent des processus de germination-croissance de certains grains qui induisent la formation de gros grains.

A. Karch [23] a montré que durant le filage, ces gros grains se déforment, s'allongent dans la direction de filage et adoptent l'orientation cristallographique préférentielle $\langle 110 \rangle // \text{DF}$. Durant la déformation, un mécanisme de recristallisation dynamique continue opère, c'est-à-dire que les dislocations créées dans ces grains se réarrangent en sous-joints de grains qui vont progressivement se désorienter pour devenir des joints ce qui a pour conséquence d'affiner la microstructure. La présence de nano-précipités ralentit ce phénomène de recristallisation dynamique laissant les grains orientés $\langle 110 \rangle // \text{DF}$ chargés de dislocations. Leur forme est donc très anisotrope avec un allongement de plusieurs micromètres ou dizaines de micromètres pour une largeur de 1 à 3 μm . Les petits grains submicrométriques équiaxes ont quant à eux une orientation cristallographique aléatoire. Ils sont assimilés à des "billes" dures [23] se déformant peu et stockant peu d'énergie durant l'extrusion.

Dans le cas d'une consolidation par CIC, la microstructure obtenue est similaire à celle obtenue par SPS (figure 1.6(c)). Une distribution bimodale de taille est aussi observée avec des petits grains équiaxes d'environ 1 μm et des gros grains d'une dizaine de micromètres. En revanche, ces techniques de consolidation n'induisent pas d'orientations cristallographiques préférentielles ni de texture morphologique des grains.

En traitant thermiquement des poudres broyées, plusieurs auteurs ont mis en évidence une précipitation d'oxydes riches en Ti, Y et O entre 600 et 800°C [24–26]. Ratti *et al.* ont étudié cette précipitation après recuits à différentes températures [27] dans un alliage Fe-18Cr-0,8Ti-0,3Y₂O₃. Ils ont montré une augmentation importante de la fraction volumique précipitée entre la poudre broyée et la poudre recuite 1 h à 850°C. La taille moyenne des particules est alors d'environ 4 nm de diamètre. Après 1 h à 1100°C, une quantité importante de particules proches de 5 nm de diamètre est encore présente. En revanche, après un recuit d'1 h à 1300°C, les précipités ont fortement grossi jusqu'à environ 15 nm. Les propriétés mécaniques étant étroitement liées à la taille des précipités (figure 1(b)), il est donc important de ne pas dépasser 1100°C et 1 h de traitement lors du processus de consolidation des alliages ODS.

À température de consolidation équivalente, le frittage flash est plus intéressant que la compaction isostatique à chaud. En effet, le temps très court de consolidation entraîne un grossissement moins important des particules [22]. Après une consolidation à 1150°C, le rayon moyen des particules est de 1,4 nm dans le cas d'une consolidation SPS contre 1,6 nm pour une consolidation par CIC. En revanche, dans le cas d'un frittage flash, Zhang *et*

al. [19] ont montré qu'une température minimale de 1150°C était nécessaire pour obtenir une densification à 99,6% du matériau alors que l'extrusion et la compaction isostatique à chaud permettent une densification totale à plus basses températures [15, 28].

1.3 Caractéristiques des nano-renforts

Il est maintenant admis que l'ajout de titane comme élément d'alliage permet d'assurer une précipitation de particules plus fines que dans le cas d'un simple ajout d' Y_2O_3 [2, 4]. Des études par sonde atomique tomographique montrent que le titane entre dans la composition chimique des oxydes [3, 29, 30]. Ratti *et al.* ont comparé, par diffusion des neutrons aux petits angles, la cinétique de coalescence des particules dans un alliage avec et sans titane [27]. Après 1h de recuit à 850°C sur une poudre de composition Fe-18Cr-0,8Ti-0,3 Y_2O_3 , une grande quantité de particules inférieures à 4 nm de diamètre est détectée dans les deux alliages. En revanche, après 1 h à 1100°C, les particules ont fortement coalescé dans le matériau sans Ti, jusqu'à 20 nm de diamètre, alors qu'une forte proportion de particules de 4 nm de diamètre est encore présente dans l'alliage enrichi en titane. Cette étude a donc mis en évidence la résistance à la coalescence plus élevée des oxydes Y-Ti-O par rapport aux oxydes d'yttrium Y_2O_3 .

Selon leur taille, des stœchiométries et des structures différentes sont identifiées dans les alliages ODS enrichis en titane. La nature des particules, surtout des plus petites, fait toujours débat selon les équipes de recherche et les techniques utilisées. Néanmoins, on peut regrouper les particules selon trois groupes :

- Grosses particules (50–100 nm de diamètre) : Ces particules sont souvent identifiées comme étant des oxydes TiO_2 , Y_2O_3 , ou Cr_2O_3 ou parfois des nitrures ou carbures de titane $Ti(N,C)$ [31]. Ces particules sont souvent localisées aux joints de grains et ont une structure et une composition chimique cohérentes avec les stœchiométries attendues.
- Particules intermédiaires (5–20 nm) : Ces particules sont souvent identifiées par microscopie électronique à haute résolution (MET-HR) ou diffraction des rayons X (DRX) comme étant des particules de structure cubique à faces centrées (c.f.c.) $Y_2Ti_2O_7$ [32–34] ou orthorhombiques Y_2TiO_5 [35]. Par dissolution sélective de la matrice, Wu *et al.* ont réussi à extraire les nanoparticules [35]. Ils mesurent par spectroscopie à dispersion d'énergies (EDS) des rapports atomiques Y/Ti variant de 1 à 2 et observent des structures cristallographiques correspondant aux deux phases précédemment citées.
- Petites particules (< 5 nm) : la structure de ces particules est extrêmement difficile à étudier du fait de leur très petite taille. Hirata *et al.* [36] ont néanmoins montré par MET-HR corrigé et par simulation par dynamique moléculaire que ces petites particules ont une structure de type NaCl coïncidant avec la phase TiO pouvant accommoder jusqu'à 10% atomique de lacunes. Ces petits précipités développent des relations d'orientations cohérentes¹ avec la matrice. D'autres études, par sonde atomique tomographique (SAT), mesurent des rapports Y/Ti systématiquement inférieurs

1. Les relations d'orientations cohérentes et incohérentes seront définies dans le Chapitre 2.

à 1 et des rapports $(\text{Ti}+\text{Y})/\text{O}$ proches ou supérieurs à 1 cohérents avec les observations d'Hirata *et al.* [30, 37–40]. Sakasegawa *et al.* [34] ont montré une dépendance de la composition chimique et notamment du rapport Y/Ti en fonction de la taille des particules. Ils avancent que la composition chimique des plus petites particules est non-stœchiométrique alors que les plus grosses (5–10 nm) se rapprochent d'une stœchiométrie $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Les plus petites particules semblent transiter vers les phases stables et connues lorsqu'elles grossissent. Elles apparaissent donc comme métastables après germination.

Il est à noter que des nanoparticules de 10–15 nm de diamètre avec une structure cœur-coquille ont été observées par SAT ou EFTEM dans différents alliages ODS. Le cœur serait riche en Y, Ti, O et la coquille riche en Cr [41–43]. Selon certains auteurs, cette couronne abaisserait l'énergie d'interface des particules [41, 44].

En résumé, la composition chimique des nano-renforts des alliages ODS Fe–(9/14)Cr enrichis au titane est complexe à déterminer puisqu'elle dépend de la taille des particules, de la composition initiale de l'alliage et des paramètres d'élaboration. La détermination de cette composition chimique fait appel à des techniques de caractérisation poussées à leurs limites.

1.4 Comportement à hautes températures

1.4.1 Des précipités

Sous traitement thermique, les nanoparticules Y, Ti, O des alliages ODS sont très stables. Ribis *et al.* [32] ont observé par MET-HR un faible grossissement des particules passant de 2 nm à environ 4–5 nm de diamètre après 1h à 1300°C dans un alliage Fe–14Cr–0,3Ti–0,3Y₂O₃. Dans un alliage similaire, Zhong *et al.* [45] ont confirmé cette stabilité à haute température par DNPA, puisque les particules n'ont grossi que de 2,8 nm à 5,2 nm de diamètre après 3 h à 1300°C. Le grossissement des particules lors du traitement thermique est interprété selon le mécanisme de mûrissement d'Ostwald [37] dans lequel les petites particules se dissolvent au profit des plus grosses à fraction volumique constante. C'est la différence de taille entre les particules qui engendre une différence d'énergie libre et donc un flux de matière depuis les petites particules vers les grosses à travers la phase continue, c'est-à-dire la matrice. Pour certains auteurs [40], ce grossissement par mûrissement d'Ostwald suit une cinétique classique de type LSW (Lifshitz, Slyosov et Wagner) [46] selon laquelle le rayon moyen des particules évolue en fonction de $t^{1/3}$ alors que pour d'autres [47, 48], elle évolue de façon plus complexe, et beaucoup plus lentement en $t^{1/5}$ ou $t^{1/6}$.

1.4.2 De la microstructure

La grande stabilité des nanoparticules sous traitement thermique est un frein à la mobilité des dislocations et des joints de grains. La microstructure des alliages ODS est donc très stable même pour de longs traitements thermiques (750°C pendant 10 000 h [49]). Seule la microstructure des alliages martensitiques peut évoluer puisqu'elle subit une transformation

de phases $\alpha \rightarrow \gamma$ à partir de 850°C. La microstructure des alliages ferritiques ne recrystallise qu'à très haute température à partir de 1400°C [50, 51] ce qui représente une température de recrystallisation de 0,9 fois la température de fusion. Par conséquent, la plupart des études de recrystallisation des alliages ODS existant à l'heure actuelle appliquent une déformation mécanique préalable post-consolidation afin d'augmenter l'énergie stockée et ainsi stimuler la recrystallisation du matériau [52–55]. La thèse d'H. Réglé [56] a montré que la température de recrystallisation diminue avec l'augmentation du pourcentage de déformation. Les textures de recrystallisation généralement observées sont du type $\{hkl\}\langle 111 \rangle$ [52, 57] mais leur origine reste inexpliquée. Zhong *et al.* [58] ont constaté, dans un alliage fortement enrichi en yttrium Fe–14Cr–0,3Ti–0,3Y₂O₃–1Y, l'apparition d'une nouvelle composante cristallographique $\langle 111 \rangle // DF$. Les figures de pôles obtenues par diffraction des neutrons après un recuit d'1 h à 1300°C montrent une texture de type gros grains caractéristique d'une microstructure recrystallisée.

1.5 Effets des teneurs en éléments précipitants

Boulnat *et al.* [59] ont étudié l'effet du taux de renforts (0, 0,05, 0,3 et 1%_m) de Ti et d'Y₂O₃ sur l'évolution de la microstructure de poudres broyées Fe–14Cr pendant le traitement thermique. Ils ont montré que l'augmentation de la teneur en éléments limite l'apparition de gros grains de la dizaine de micromètres (grains anormaux) et augmente la température à laquelle ils apparaissent. Au-delà de 0,3%_m en Ti et Y₂O₃, la microstructure finale reste la même. Oksiuta et Baluc [60] ont varié la concentration en chrome de 12 à 14%_m et en titane de 0,1 à 0,5%_m pour une concentration fixe d'Y₂O₃ de 0,3%_m afin d'étudier l'impact de ces éléments sur la microstructure et les propriétés mécaniques. Ils concluent à de meilleures résiliences et limites d'élasticité pour 14% de chrome alors qu'une concentration supérieure à 0,5%_m en Ti doit être évitée afin de limiter la formation de gros oxydes TiO₂ pouvant dégrader les propriétés de fluage du matériau. Les auteurs recommandent une composition Fe–14Cr–(0,3–0,4)Ti–(0,25–0,3)Y₂O₃ afin d'obtenir les meilleures propriétés mécaniques. La composition Fe–14Cr–0,3Ti–0,3Y₂O₃ a été choisie pour plusieurs programmes de recherche (GETMAT, MATISSE) faisant de cette composition, la plus étudiée dans la littérature [58, 61–67].

La concentration optimale en titane a donc été un axe de recherche important afin d'optimiser les propriétés finales du matériau. En revanche, peu de travaux ont été dédiés à l'influence de l'oxygène et ou de l'yttrium. On peut citer Ukai *et al.* [68] qui ont montré qu'une teneur en oxygène trop importante dégrade les propriétés de fluage du matériau. Cunningham *et al.* [69] ont mis en évidence qu'une teneur trop faible en oxygène (0,065%_m) réduisait le nombre de particules formées et augmentait leur taille moyenne. Les travaux de thèse de S.Y. Zhong [70] se sont focalisés sur l'effet de l'oxygène et de l'yttrium sur la microstructure. Elle a mis en évidence, par DNPA, une forte accélération de la cinétique de coalescence des particules à hautes températures sans pouvoir en expliquer son origine [71]. Il a aussi été démontré durant sa thèse que la stabilité de la microstructure à haute température dépendait du rapport atomique Ti/Y [72]. Dans le cas d'un rapport supérieur ou égal à 1, aucune évolution de la microstructure des grains n'est observée après un recuit d'une heure à 1300°C alors qu'un rapport Ti/Y inférieur à 1 entraîne la recrystallisation du

matériau, impliquant un phénomène de croissance anormale dont le mécanisme est inconnu.

Le présent travail de thèse s'inscrit dans la continuité des travaux de S.Y. Zhong [73] avec pour objectifs d'étudier spécifiquement l'impact des concentrations en oxygène et en yttrium sur la nature des oxydes afin de comprendre les différences observées entre les cinétiques de précipitation. Par ailleurs, le comportement de la microstructure et en particulier les mécanismes de recristallisation apparaissent très différents selon l'ajout en oxygène et en yttrium.

Chapitre 2

Matériaux et techniques expérimentales

Ce chapitre présente dans un premier temps les matériaux étudiés : les motivations à l'origine du choix de ces alliages et leurs conditions d'élaboration. Dans un second temps, nous présentons les techniques d'analyses mises en œuvre pour caractériser la nanoprécipitation (taille, fraction volumique, morphologie, densité, structure et composition chimique), la microstructure et les propriétés mécaniques. Enfin, une dernière partie discute la complémentarité de ces différentes techniques.

2.1 Synthèse des matériaux

6 alliages ODS de type Fe-14Cr-1W font l'objet de cette étude : le matériau de référence ainsi que 5 nuances dérivées présentant des variations de teneurs en Oxygène et en Yttrium. Elles sont notées O1, O2, Y1, Y2 et Y3.

2.1.1 Matériaux de référence

L'alliage de composition nominale Fe-14Cr-1W-0,3Ti-0,3Y₂O₃ (%m) est notre matériau de référence. Le chapitre précédent a montré qu'une matrice ferritique Fe-14Cr était la mieux appropriée pour pouvoir contrôler les évolutions de la précipitation et de la microstructure à hautes températures. L'atomisation de l'alliage père Fe-14Cr-1W-0,3Ti est réalisée par la société Aubert & Duval. Le co-broyage de cet alliage et de la poudre d'Y₂O₃ ainsi que l'étape de consolidation sont réalisés par le laboratoire SRMA/LTMEx au CEA Saclay.

Le co-broyage est effectué dans un attriteur sous argon à une vitesse de 400 tr/min pendant 10 h. La poudre co-broyée est ensuite encapsulée dans un conteneur en acier doux puis soumise à un traitement de dégazage pendant 2 h à 400°C. La billette obtenue est préchauffée 1 h à 1100°C. Un filage à chaud puis un refroidissement à l'air permettent de consolider le matériau sous la forme d'une barre pleine. Le rapport de filage est de 12,5 pour un diamètre final de 21 mm. La gaine en acier doux autour du matériau ODS est éliminée post-consolidation par usinage.

Comme ce matériau de référence CEA n'a été livré qu'en fin de première année de thèse, nous avons d'abord poursuivi l'étude d'une barre de composition nominale identique mais de fabrication industrielle. L'atomisation de ce matériau a aussi été réalisée par la société Aubert & Duval mais la poudre atomisée et la poudre d' Y_2O_3 ont été co-broyées par la société Plansee. L'étape de consolidation a été effectuée par l'entreprise Cefival. Nous nous référerons à ce matériau comme matériau de référence industrielle "Ref indus".

L'analyse chimique des différents éléments présents après filage dans les 2 matériaux de référence est présentée dans le tableau 2.1. L'oxygène est dosé par fusion réductrice absorption infrarouge (FRIR) [74], le carbone par combustion à détection infrarouge (CIR) [75] et tous les autres éléments par spectrométrie d'émission plasma (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) [76].

Tableau 2.1 – Compositions chimiques nominales et mesurées des 2 matériaux de référence. L'incertitude sur les éléments Ti, Y et O est marquée entre parenthèses. Par exemple, pour la teneur massique en titane il faut comprendre $0,26\% \pm 0,01$.

Ref CEA	Fe	Cr	W	Ti	Y	O	Si	Ni	C	
Nominale (%m)	Bal	14	1	0,30	0,24	0,06	0,3	0,2	-	
Mesurée	(%m)	Bal	13,1	0,9	0,26(1)	0,20(1)	0,14(1)	0,25(1)	0,20	0,04
	(%at)	Bal	13,9	0,3	0,30(1)	0,12(1)	0,48(4)	0,49(2)	0,19	0,17

Ref indus	Fe	Cr	W	Ti	Y	O	Si	Ni	C	
Nominale (%m)	Bal	14	1	0,30	0,24	0,06	0,3	0,2	-	
Mesurée	(%m)	Bal	13,5	0,9	0,4(1)	0,21(1)	0,15(1)	0,32(2)	-	0,03
	(%at)	Bal	14,4	0,27	0,46(1)	0,13(1)	0,51(3)	0,63(3)	-	0,13

Des éléments comme le silicium et le nickel sont des éléments volontairement ajoutés lors de l'atomisation pour améliorer les propriétés finales de déformabilité et de résistance à la corrosion du matériau; leur dosage a également été effectué. En revanche, du manganèse est aussi ajouté à hauteur de 0,3 % en masse mais n'a pas été dosé. La présence de carbone résulte d'une contamination durant le broyage via les billes de broyage en acier 440C. Enfin, il faut noter un excès d'oxygène par rapport à la quantité théoriquement introduite. Cette pollution est quasiment inévitable durant la mécanosynthèse car d'une part l'atmosphère utilisée n'est jamais parfaitement pure et d'autre part le transfert des poudres avant et après broyage augmente le risque d'adsorption à la surface des grains. En revanche, cette pollution en oxygène est bien contrôlée au CEA et reste comprise entre 0,05 et 0,13 %m. Seules les teneurs en Ti, Cr et Si sont légèrement plus importantes dans le matériau de référence industrielle.

2.1.2 Matériaux dérivés

Les 5 matériaux dérivés O1, O2, Y1, Y2 et Y3 ont été élaborés via le même procédé que le matériau de référence CEA. Afin d'étudier l'effet de l'oxygène et de l'yttrium sur la précipitation et la microstructure, nous avons ajouté durant le co-broyage des taux variables d'oxyde de fer (Fe_2O_3) ou d'yttrium métallique (Y). Les compositions nominales des 5 matériaux dérivés sont listées dans le tableau 2.2. En variant le taux d'ajout de 0,3 à 1 %m, l'objectif est de voir s'il existe une concentration critique en oxygène ou en yttrium à partir de laquelle la précipitation et la microstructure diffèrent de celles du matériau de référence.

Tableau 2.2 – Compositions chimiques nominales des matériaux Ref, O1, O2, Y1, Y2 et Y3 en pourcentage massique (%m).

Échantillon	Code SRMA	Fe	Cr	W	Ti	Y_2O_3	Ajout
Ref	T40-M2	Bal	14	1	0,3	0,3	-
O1	T42-M2	Bal	14	1	0,3	0,3	0,3 % Fe_2O_3
O2	J79						1 % Fe_2O_3
Y1	T41-M2						0,3 % Y
Y2	J81	Bal	14	1	0,3	0,3	0,7 % Y
Y3	J82						1 % Y

2.2 Caractérisation de la nanoprecipitation

Cette partie explique le principe et les bases théoriques des différentes techniques expérimentales utilisées pour caractériser la nanoprecipitation. Nous y détaillons les procédures expérimentales ainsi que le traitement et l'analyse des données.

2.2.1 Diffusion des Neutrons aux Petits Angles (DNPA)

La technique de Diffusion des 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 , donc 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 et O) présents dans la plupart des matériaux métalliques, ainsi que pour les matériaux composés d'atomes voisins dans le tableau périodique (Fe, Cr, Ti) [77, 78]. Enfin, les neutrons interagissant avec les moments magnétiques des atomes, la DNPA sous champ magnétique permet une analyse séparée des hétérogénéités magnétiques et chimiques dans les matériaux ferromagnétiques (alliages à base de fer ou de nickel) [79].

2.2.1.1 Principe de la mesure

La diffusion des neutrons aux petits angles consiste à envoyer un faisceau de neutrons monochromatique collimaté et focalisé sur un échantillon et à mesurer la distribution du faisceau diffusé dans un domaine angulaire 2θ de petite ouverture (environ 5°) (figure 2.1).

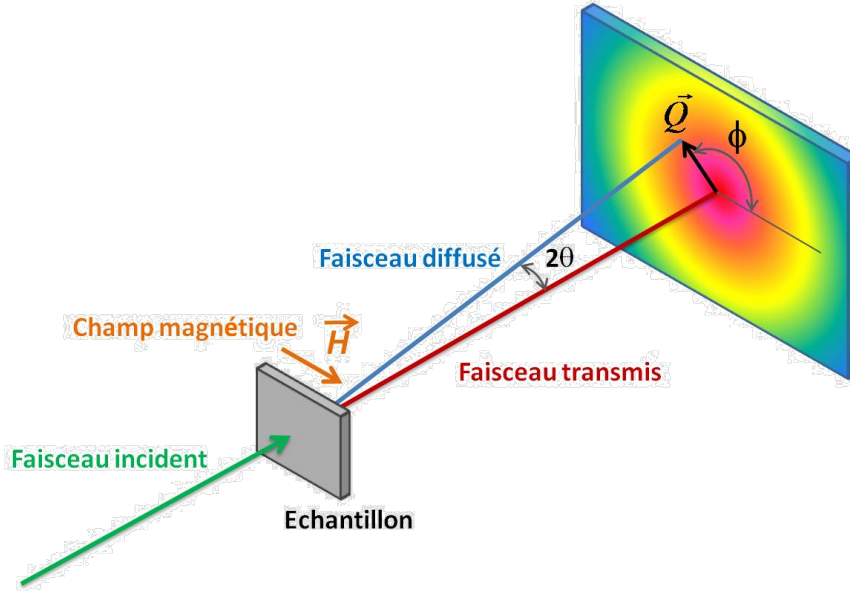


FIGURE 2.1 – Schéma de principe de la technique de diffusion de neutrons aux petits angles sous champ magnétique.

La section efficace de diffusion cohérente peut être exprimée de la façon suivante :

$$\frac{1}{V_{ech}} \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right) (\vec{q}) = N_p V_p^2 \Delta\rho^2 F^2(\vec{q}, R) S(\vec{q}, R) \quad (2.1)$$

Où V_{ech} est le volume de l'échantillon, N_p est la densité de particules et V_p le volume d'une particule. Le vecteur de diffusion \vec{q} est lié à la longueur d'onde λ et à l'angle de diffusion 2θ par :

$$\|\vec{q}\| = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (2.2)$$

$F(q, R)$ est le facteur de forme des particules considérées. Dans le cas de particules sphériques de rayon R , $F(q, R)$ est donné par [78] :

$$F(q, R) = 3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{q^3 R^3} \quad (2.3)$$

$S(q, R)$ 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 %. La fraction volumique de nanoprecipités dans nos matériaux étant de 1 à 2 %, notre matériau reste un système dilué pour lequel le facteur de structure est supposé égal à 1. $\Delta\rho$

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

$$\Delta\rho^2 = \left(\frac{b^p}{v_{at}^p} - \frac{b^m}{v_{at}^m} \right)^2 \quad (2.4)$$

$b^{p,m}$ est la longueur de diffusion moyenne dans les précipités (p) ou dans la matrice (m), donnée par $b^{p,m} = \Sigma b_i^{p,m} [C_i^{p,m}]$, avec $[C]$ la concentration en élément et i les principaux éléments chimiques des particules (ici $i = Y, Ti$ ou O) ou de la matrice (ici $i = Fe, Cr$ ou W). $v_{at}^{p,m}$ est le volume atomique dans les précipités ou dans la matrice.

Dans le cas de matériaux ferromagnétiques, l'intensité diffusée totale par des neutrons non polarisés est la somme des intensités d'origines nucléaire et magnétique :

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{total} = \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{nucl} + \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{mag} \quad (2.5)$$

Elle peut être exprimée par :

$$\frac{1}{V_{éch}} \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right) (\vec{q}) = N_p V_p^2 (\Delta\rho_{nucl}^2 + \Delta\rho_{mag}^2 \sin^2 \alpha) F^2(\vec{q}, R) \quad (2.6)$$

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 saturant horizontal et perpendiculaire au faisceau de neutrons incident comme illustré figure 2.1 alors, dans la direction du champ, α est égal à 0° (moment magnétique des particules parallèle au vecteur de diffusion \vec{q}). Dans cette configuration, l'intensité mesurée d'origine magnétique est nulle. Inversement, dans la direction perpendiculaire au champ où $\alpha = 90^\circ$ (moment magnétique des particules perpendiculaire au vecteur de diffusion \vec{q}) la contribution magnétique I_{mag} est maximale. L'intensité diffusée dans chacune des directions est alors égale à :

$$I_{\perp \vec{H}} = N_p V_p^2 (\Delta\rho_{nucl}^2 + \Delta\rho_{mag}^2) F^2(\vec{q}, R) \quad (2.7)$$

$$I_{\parallel \vec{H}} = N_p V_p^2 \Delta\rho_{nucl}^2 F^2(\vec{q}, R) \quad (2.8)$$

La différence entre ces deux grandeurs, dans l'hypothèse où le facteur de forme des particules est invariant dans les deux directions, permet d'extraire la contribution magnétique I_{mag} :

$$I_{mag} = I_{\perp \vec{H}} - I_{\parallel \vec{H}} = N_p V_p^2 \Delta\rho_{mag}^2 F^2(\vec{q}, R) \quad (2.9)$$

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

$$\Delta\rho_{mag}^2 = \left(\frac{b_{mag}^p}{v_{at}^p} - \frac{b_{mag}^m}{v_{at}^m} \right)^2 \quad (2.10)$$

La longueur de diffusion magnétique est égale à $b_{mag}^m = -0,5\gamma r_0 \mu$, où γ est le facteur gyromagnétique du neutron égal à $-1,913$, r_0 est le rayon classique de l'électron soit $0,2818 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$, 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. Aldred *et al.* [80] donnent une estimation du moment magnétique moyen du système en supposant uniquement un système Fe-Cr :

$$\mu = \mu_{Fe} - 2,39 \times C_{Cr} \quad (2.11)$$

μ étant exprimé en magnéton de Bohr (μ_B) et μ_{Fe} étant égal à $2,217 \mu_B$ et C_{Cr} la concentration atomique en Cr. 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 dans les oxydes est égal à zéro [81]. 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'hypothèses sur la nature chimique exacte des oxydes. Ceci est primordial pour la détermination de la fraction volumique (f_p) puisque dans le cas de mesures sous champ magnétique, l'un des paramètres d'ajustement des données est $f_p \Delta \rho_{mag}^2$.

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

$$A = 1 + \frac{\Delta \rho_{mag}^2}{\Delta \rho_{nucl}^2} = \frac{\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{\perp \vec{H}}}{\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{\parallel \vec{H}}} \quad (2.12)$$

Ce rapport peut être déterminé expérimentalement et évalué pour différents composés stœchiométriques ce qui implique des hypothèses sur la composition chimique des oxydes afin de pouvoir déterminer $\Delta \rho_{nucl}^2$. Les longueurs de diffusion nucléaire des principaux éléments chimiques sont listées dans le tableau 2.3. Elles permettent de calculer les rapports A théoriques pour des phases stables potentiellement présentes dans les alliages ferritiques ODS (tableau 2.4).

Tableau 2.3 – Longueur de diffusion nucléaire des principaux éléments chimiques présents dans les alliages étudiés [82].

Éléments	Fe	Cr	Ti	Y	O	Si	C
b (10^{-12} cm)	0,945	0,3636	-0,3438	0,775	0,580	0,4149	0,6646

Le tableau 2.4 regroupe les valeurs du rapport A théorique pour différentes natures de particules. Aucune de ces particules n'est magnétique ; le contraste magnétique ($\Delta \rho_{mag}^2$) est donc constant et correspond à celui de la matrice.

Tableau 2.4 – Valeur du contraste et du rapport A théorique pour une matrice Fe-14Cr et des particules de diverses compositions chimiques. La valeur du volume atomique de la matrice (V_{at}^m) est de $11,77 \text{ \AA}^3$.

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_2O_3 (mono)	13,71	0,643	1,86	3,89
Y_2O_3 (c.c.)	14,90	0,853	1,86	3,18
$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	11,70	1,233	1,86	2,51
Y_2TiO_5 (ortho)	13,36	1,220	1,86	2,52
Y_2TiO_5 (hexa)	4,185	2,433	1,86	1,76
YTiO_3	12,38	1,465	1,86	2,27
TiO_2 (rutile)	10,41	2,228	1,86	1,83
SiO_2	37,73	4,771	1,86	1,39
Cr_2O_3	28,93	3,171	1,86	1,59
Cr_{23}C_6	10,41	1,054	1,86	2,76
Cr_7C_3	9,63	0,688	1,86	3,70
TiC	20,58	4,300	1,86	1,43

2.2.1.2 Procédure expérimentale

Les mesures de DNPA ont été réalisées sur l'instrument *PAXY* du Laboratoire Léon Brillouin, CEA Saclay (figure 2.2). Le multi-détecteur de type BF_3 , de 128×128 cellules de taille $5 \times 5 \text{ mm}^2$, peut être positionné dans son tube à vide à une distance comprise entre 1 et 7 m de l'échantillon analysé. La longueur d'onde peut être choisie par un sélecteur de vitesse mécanique entre 4 et 20 \AA [83]. L'incertitude sur la longueur d'onde ($\Delta\lambda/\lambda$) est de 10%.

Dans notre cas, aux premiers stades de la précipitation, la taille des particules est d'environ 0,5 nm de diamètre et peut atteindre plusieurs dizaines de nanomètres au cours d'un traitement thermique. Deux configurations de mesure (tableau 2.5) sont utilisées permettant de couvrir un domaine de tailles de 1 à 20 nm de diamètre.

Tableau 2.5 – Configurations de mesure utilisées en DNPA sur le spectromètre *PAXY* couvrant un domaine angulaire total de 0,03 à $1,66 \text{ nm}^{-1}$.

Configuration	Petits angles	Grands angles
Longueur d'onde	9,6 \AA	6 \AA
Distance échantillon/détecteur	5 m	2 m
Domaine angulaire (q) étudié	0,03 à $0,67 \text{ nm}^{-1}$	0,13 à $1,66 \text{ nm}^{-1}$

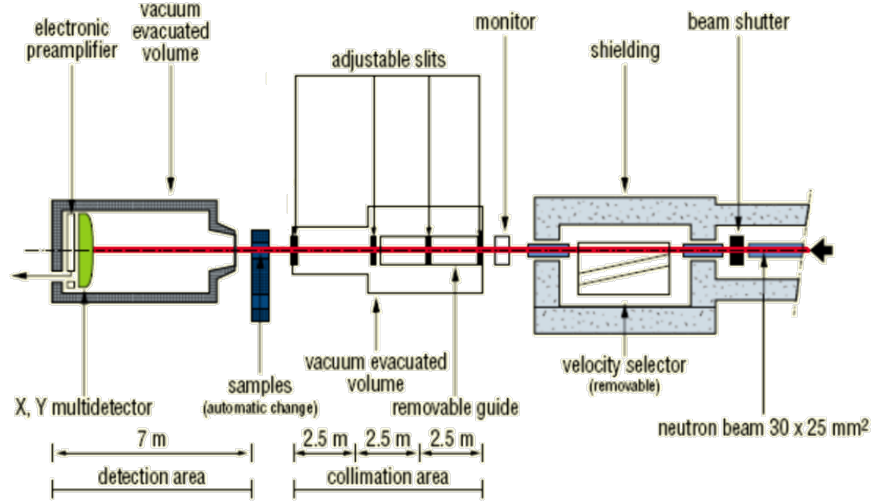


FIGURE 2.2 – Schéma de principe du spectromètre *PAXY* du LLB utilisé pour les expériences de DNPA [83].

Un champ magnétique saturant ($H \geq 1,4$ T) est appliqué perpendiculairement à la direction du faisceau incident de neutrons afin de concentrer les intensités de diffusion d'origine magnétique selon la direction perpendiculaire au champ comme décrit précédemment (équation (2.6)). Le spectre d'intensité diffusée est donc anisotrope (figure 2.3). Parallèlement au champ magnétique, l'intensité diffusée est purement d'origine nucléaire alors que perpendiculaire au champ, elle est d'origine nucléaire et magnétique ((2.7) et (2.8)).

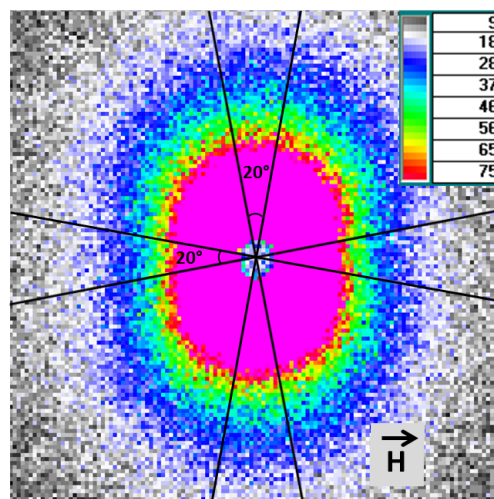


FIGURE 2.3 – Spectre brut de DNPA obtenu sur un alliage ferritique ODS sous champ magnétique saturant (\vec{H}) de 1,4 T appliqué perpendiculairement au faisceau incident. Le code couleur a été ajusté et représente le nombre d'impulsions mesurées par cellule. Les cellules roses ont reçu au minimum 75 coups.

Les intensités $I_{\perp \vec{H}}$ et $I_{\parallel \vec{H}}$ sont déterminées en regroupant les points expérimentaux selon des secteurs angulaires de 20° d'ouverture centrés autour des directions perpendiculaire ($\alpha = 90^\circ$) et parallèle ($\alpha = 0^\circ$) au champ magnétique (figure 2.3).

L'intensité de diffusion mesurée par les cellules du détecteur correspond au nombre d'impulsions reçues défini de la façon suivante :

$$I_{mesurée} = \frac{1}{V_{éch}} \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{total} \cdot A \cdot e_{éch} \cdot E(\lambda) \cdot \phi(\lambda) \cdot \Omega \cdot T_{éch} + I_{porte-éch} \quad (2.13)$$

Avec :

- A la section irradiée de l'échantillon ;
- $e_{éch}$ l'épaisseur de l'échantillon ;
- $E(\lambda)$ l'efficacité des cellules du détecteur ;
- $\phi(\lambda)$ le flux de neutrons incident ;
- Ω l'angle solide d'une cellule ;
- $T_{éch}$ le facteur de transmission de l'échantillon ;
- $I_{porte-éch}$ la contribution du porte échantillon.

À partir de cette intensité mesurée il est donc possible d'extraire la section efficace de diffusion $\frac{1}{V_{éch}} \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{total}$. Il faut cependant s'affranchir des conditions expérimentales (contribution du porte-échantillon et correction de l'efficacité des cellules) afin d'obtenir une grandeur en unités absolues (barns) indépendantes de la géométrie des échantillons et des spectromètres.

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 à grands angles. La partie cohérente est ensuite analysée dans l'espace réciproque en testant différents modèles. Les intensités diffusées (figure 2.4) 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 la loi de Porod :

$$I = \frac{1}{q^4} \times \frac{2\pi \Delta\rho^2 S_T}{V} \quad (2.14)$$

Avec :

- q le vecteur de diffusion (cm^{-1}) ;
- $\Delta\rho^2$ le contraste, magnétique dans notre cas (cm^{-4}) ;
- S_T la surface totale d'interface entre les hétérogénéités et la matrice ;
- V le volume analysé.

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 2 nm induit une intensité à grand q et une autre population de taille de 4 à 7 nm de rayon donne une contribution visible dans le domaine intermédiaire de q comme illustré sur la figure 2.4.

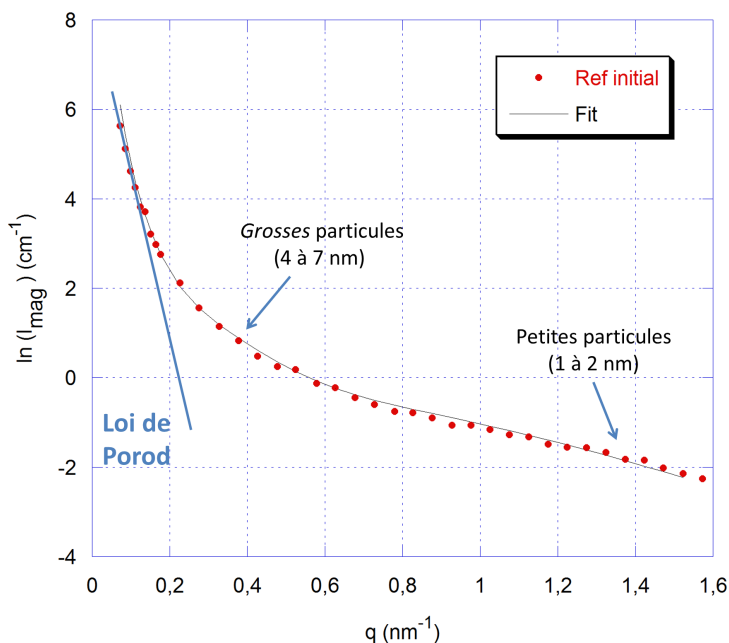


FIGURE 2.4 – Exemple d’un ajustement effectué en utilisant la loi de Porod pour le domaine des très petits q et deux distributions gaussiennes de tailles de particules.

Par ailleurs, Mathon *et al.* [84] ont démontré qu’en raison de la distribution de longueurs 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 électronique en transmission [45, 71], soit :

$$h(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \cdot \exp\left(-\frac{(R - R_m)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.15)$$

Avec :

- σ l’écart type de la distribution ;
- R le rayon des particules ;
- R_m le rayon moyen des particules.

En prenant en compte deux distributions de tailles de particules de nature chimique identique, la section efficace de diffusion s’écrit [85] :

$$\frac{1}{V_{éch}} \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{total} = (\Delta\rho_{nucl}^2 + \Delta\rho_{mag}^2 \sin^2 \alpha) \times \left[f_{p1} \frac{\int_0^\infty h_1(R) V_1^2(R) F^2(q, R) dR}{\int_0^\infty h_1(R) V_1(R) dR} + f_{p2} \frac{\int_0^\infty h_2(R) V_2^2(R) F^2(q, R) dR}{\int_0^\infty h_2(R) V_2(R) dR} \right] \quad (2.16)$$

Où f_{p_i} est la fraction volumique des particules de la distribution i .

En résumé, les configurations de mesures utilisées en DNPA permettent d'étudier des particules comprises entre 1 et 20 nm de diamètre. L'application sur l'échantillon d'un champ magnétique perpendiculaire permet d'extraire le signal magnétique diffusé uniquement lié aux nano-particules. L'interprétation de l'intensité diffusée d'origine magnétique permet de déterminer :

- la fraction volumique des particules ;
- le rayon moyen des particules ;
- la distribution en taille des particules et l'écart type associé à cette distribution.

Les mesures de DNPA permettent aussi d'obtenir des informations qualitatives sur la composition chimique des précipités.

2.2.1.4 Incertitudes

Comme nous venons de le voir, l'analyse des données nécessite un ajustement du modèle sur les données expérimentales. Compte tenu du nombre de paramètres ajustables (Porod, rayon moyen, écart-type et fraction volumique), il arrive que plusieurs jeux de paramètres donnent des ajustements satisfaisants pour un même échantillon. De plus, des variations de données expérimentales dues aux conditions expérimentales (porte-échantillon utilisé, centrage du faisceau, alignement de la ligne, etc...) existent d'une campagne à l'autre. À chaque campagne de DNPA, un même échantillon dit "standard" a été mesuré. La dispersion des résultats obtenus nous permet d'évaluer l'incertitude des différents paramètres d'ajustement. Par conséquent, l'incertitude sur la fraction volumique est estimée à $\pm 15\%$ et à $\pm 10\%$ sur le rayon moyen et l'écart-type.

2.2.2 Microscopie Électronique en Transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique incontournable pour étudier la nanoprecipitation. Elle requiert une fine préparation des échantillons par un amincissement jusqu'à une épaisseur d'une centaine de nanomètres. Le MET permet de visualiser la répartition des précipités ainsi que leur distribution en taille sur une gamme beaucoup plus large (de 2 nm à 1 μm) que la DNPA. Un des principaux avantages du MET dans notre étude est le mode d'imagerie dit à haute résolution (HR) permettant d'identifier la symétrie cristalline des particules ainsi que leurs relations d'orientations avec la matrice. On parle de symétrie de particules car le MET-HR ne permet pas de résoudre la structure cristallographique. Nous avons également utilisé le mode EFTEM (Energy Filtered Transmission Electron Microscopy) qui permet d'obtenir des images des particules par sélection d'élément chimique. Il existe d'autres techniques d'observation par MET basées sur d'autres phénomènes d'interaction électron/matière [86] mais qui ne seront pas abordées dans ce manuscrit.

Les observations par microscopie électronique en transmission ont été réalisées au SRMA (CEA Saclay) sur un microscope JEOL 2010F opérant à 200 kV, équipé d'un canon à émission de champ, principalement utilisé pour l'imagerie haute résolution (MET-HR), ainsi que sur un microscope JEOL 2100 à source thermique LaB₆ équipé d'un filtre en énergie en bas de colonne pour l'imagerie par énergie filtrée (EFTEM).

Les lames minces sont réalisées par polissage électrolytique d'un disque de 3 mm de diamètre préalablement aminci mécaniquement jusqu'à une épaisseur de $100\ \mu\text{m}$. La solution utilisée est un mélange 90/10 d'éthanol absolu et d'acide perchlorique refroidi à -10°C .

2.2.2.1 Imagerie à haute résolution

Une image à haute résolution est obtenue en sélectionnant le faisceau direct ainsi que les faisceaux diffractés les plus proches de l'axe optique à l'aide d'un diaphragme suffisamment large placé dans le plan focal de l'objectif. L'image formée par ces faisceaux est alors une image d'interférences contenant toutes les propriétés de périodicité et de symétrie cristallines correspondant à l'ensemble du cliché de diffraction sélectionné. Elle s'apparente à une image agrandie de la projection de colonnes atomiques parallèlement au faisceau incident. Un exemple d'image MET haute résolution d'une nanoparticule dans le matériau Y3 est présenté sur la figure 2.5(a).

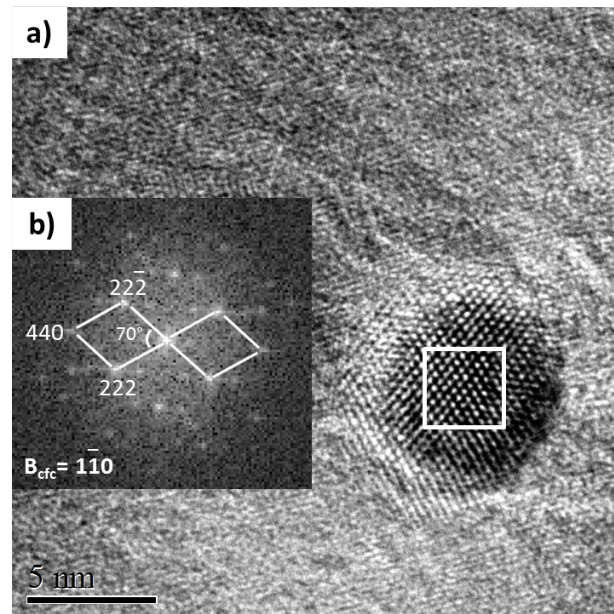


FIGURE 2.5 – Exemple (a) d'une image MET en haute résolution d'une nanoparticule du matériau Y3 à l'état brut de filage et (b) de sa transformée de Fourier (FFT). La structure de la particule est indexée comme étant une structure cubique à faces centrées.

L'interprétation de cette image, à savoir la détermination de la symétrie cristalline de la particule, passe par le calcul de la transformée de Fourier qui se fait par la technique numérique appelée FFT (Fast Fourier Transform) ou transformée de Fourier rapide en français. Sur la transformée de Fourier (figure 2.5(b)), la norme du vecteur entre la tache centrale et un point lumineux représente l'inverse d'une distance interplanaire caractéristique du cristal. Les angles entre ces vecteurs et leurs normes sont comparés à différentes structures théoriques potentiellement présentes dans les aciers ODS (Cf. tableau 2.4). Si ces angles et distances sont égaux on dira que la particule a une symétrie compatible avec telle ou telle structure. Lorsqu'une symétrie est identifiée, il est possible d'indexer les points lumineux

de la FFT et de déterminer la direction, aussi appelée axe de zone [B], selon laquelle le précipité est vu (figure 2.5(b)).

Le microscope utilisé n'ayant pas de correcteur d'aberrations sphériques, il est très difficile de déterminer la symétrie des particules inférieures à 4 nm de diamètre. Mais nous verrons par la suite que ce n'est pas impossible.

Cohérence cristallographique et relations d'orientations Dans ce manuscrit, une attention particulière est apportée à la cohérence des particules avec la matrice et à leurs relations d'orientations. Il est donc important de définir les différents termes de vocabulaire associés à la cohérence.

Dans le vocabulaire lié au phénomène de précipitation et au changement de phase, on appelle usuellement particule cohérente, une particule de même structure cristallographique que la phase mère (matrice). Une particule incohérente est une particule dont la structure cristallographique d'équilibre est différente de celle de la matrice. Dans les cinétiques de précipitation, une particule germe généralement de façon cohérente puis adopte sa propre structure cristallographique au-delà d'une taille critique.

Dans cette étude, on s'intéresse uniquement aux relations d'orientations aux interfaces qui peuvent être cohérentes lorsqu'il y a continuité des plans de la particule avec ceux de la matrice, et réciproquement. Certaines particules peuvent être cohérentes selon toutes les directions d'observations. Par exemple lorsque que les directions $\langle 001 \rangle$ et les plans $\{001\}$ de la particule sont parallèles aux directions $\langle 001 \rangle$ et aux plans $\{001\}$ de la matrice, ce cas de figure est appelé orientation cube sur cube. Lorsqu'il n'y a aucune continuité entre des plans de la particule et ceux de la matrice, leurs relations d'orientations sont dites, par abus de langage, incohérentes.

2.2.3 Sonde Atomique Tomographique (SAT)

2.2.3.1 Principe

Le principe de la SAT est basé sur l'évaporation par effet de champ. Pour évaporer un atome de sa surface, l'ioniser n fois et le placer à l'infini, il faut qu'il franchisse une barrière de potentiel $Q_{0,n}$ qui dépend de n et du matériau utilisé (figure 2.6). En présence d'un champ électrique, les potentiels ioniques et atomiques sont modifiés. La barrière d'énergie Q_n à franchir diminue et si elle est suffisamment faible, un atome pourra la franchir par activation thermique ou par effet tunnel.

Le champ électrique nécessaire pour extraire un atome de la surface du matériau est compris entre 10 et 40 $V \cdot nm^{-1}$. Un tel champ est obtenu par effet de pointe puisqu'il est fonction du rayon de courbure :

$$E = \frac{V}{\beta \times R} \quad (2.17)$$

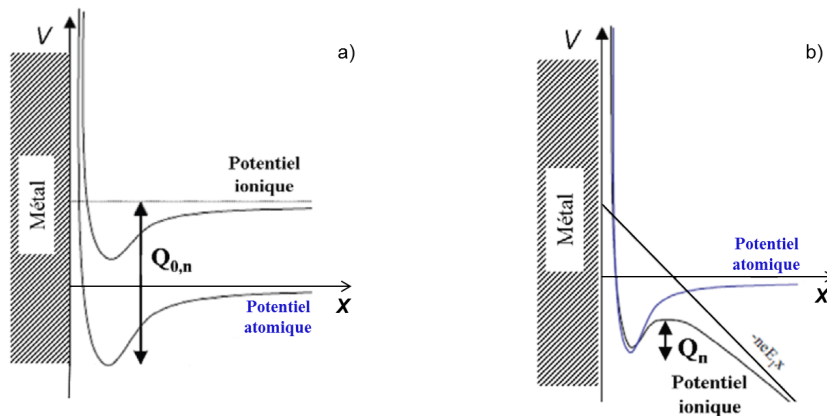


FIGURE 2.6 – Énergies potentielles V pour un atome et pour un ion chargé n fois en fonction de la distance X depuis l'interface du métal a) en l'absence de champ électrique et b) en présence d'un champ électrique E . La barrière de potentiel Q_n à franchir pour ioniser et arracher un atome de la surface diminue fortement en présence d'un champ électrique.

Avec :

- V le potentiel électrique ;
- β le facteur de forme fixé à 3,3 ;
- R le rayon de courbure en bout de pointe.

Dans le cas du fer ($E = 33 \text{ V} \cdot \text{nm}^{-1}$), avec un rayon de courbure de 50 nm, il faudra donc un potentiel électrique de 5,4 kV contre 4,0 kV pour du titane.

L'évaporation étant un processus thermiquement activé, deux types de stimuli sont utilisés pour franchir la valeur seuil ; par impulsions électriques ou lasers (figure 2.7). Lors d'une analyse, la pointe est maintenue à une température donnée (30–70 K) et à une tension (quelques kV) inférieure à la tension nécessaire à l'évaporation.

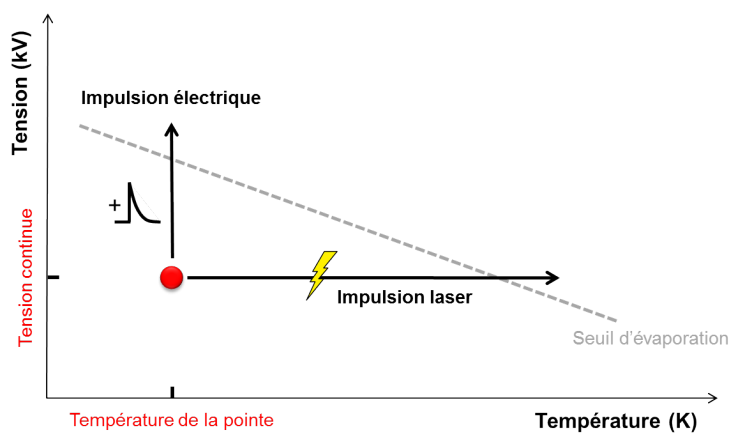


FIGURE 2.7 – Schéma représentant comment une augmentation de la tension ou de la température induit une évaporation par effet de champ.

L'application d'une impulsion électrique en bout de pointe augmente localement le champ électrique permettant aux atomes de franchir la valeur seuil d'évaporation. Ce type d'impulsion est désormais pilotée par une électrode locale placée face à la pointe à 30–40 μm de distance. L'inconvénient des impulsions électriques est qu'elles rajoutent un stress mécanique pouvant entraîner une rupture prématurée de la pointe. Les impulsions laser augmentent localement la température ce qui facilite l'évaporation mais augmente aussi la probabilité de migration des atomes en surface avant l'évaporation entraînant une dégradation de la résolution.

Une fois ionisé, l'ion est accéléré par une différence de potentiel vers un détecteur sensible en temps et en position. En effet, lorsqu'un ion impacte le détecteur, le temps de vol ($t_{\text{impact}} - t_{\text{impulsion}}$) et sa position (x, y) sont enregistrés. Le principe d'une expérience de sonde atomique est résumé sur la figure 2.8.

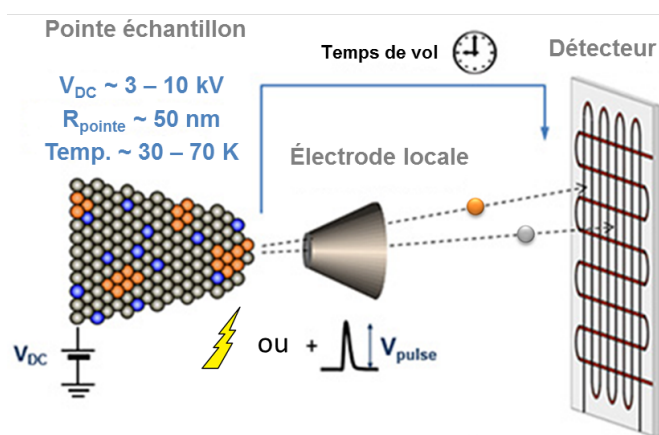


FIGURE 2.8 – Schéma de principe d'une expérience de sonde atomique tomographique.

Détermination de la nature chimique Après évaporation, la loi de conservation de l'énergie cinétique dit que :

$$\frac{1}{2} \times m \times \left(\frac{L}{t_v} \right)^2 = n \times e \times V_t \quad (2.18)$$

Avec :

- m la masse de l'ion évaporé ;
- L la distance échantillon–détecteur ;
- t_v le temps de vol ;
- n la charge de l'ion évaporé ;
- e la charge élémentaire de l'électron ;
- V_t le potentiel électrique total.

Il est donc possible de déduire la nature chimique de l'ion évaporé via son rapport masse sur charge :

$$\frac{m}{n} = 2 \times e \times V_t \times \left(\frac{t_v}{L}\right)^2 \quad (2.19)$$

A l'issue d'une analyse de sonde atomique, on obtient un spectre de masse qui représente le nombre d'atomes évaporés en fonction du rapport masse sur charge. En répertoriant les différents m/n attendus pour le matériau étudié, une espèce chimique est attribuée à chaque pic. Lors de l'évaporation, des ions moléculaires tels que des oxydes (TiO^{2+}) peuvent se former. Les rapports m/n ne correspondent donc pas uniquement à des ions monoatomiques.

Déconvolution des pics de masse Dans le cas des matériaux ODS, de nombreux éléments chimiques sont présents augmentant ainsi le nombre d'ions atomiques et moléculaires. Le signal de certains d'entre eux se superposent pouvant modifier significativement l'évaluation de la composition chimique. Dans ce cas, les pics sont décomposés sur la base du nombre de coups détectés pour les pics isotopiques de l'élément en question. Un exemple est la superposition du pic du fer $^{58}\text{Fe}^{2+}$ et du nickel $^{58}\text{Ni}^{2+}$ à 29 m/n^1 (figure 2.9). L'abondance relative et le nombre de coups détectés du pic $^{60}\text{Ni}^{2+}$ à 30 m/n sont utilisés pour estimer la proportion d'ions Ni^{2+} du pic à 29 amu . Un facteur de correction est donc déduit de ces déconvolutions et est appliqué au nombre de coups total de l'élément en question lors du calcul de composition chimique. Dans le cas du nickel, ce facteur de correction est de 3.

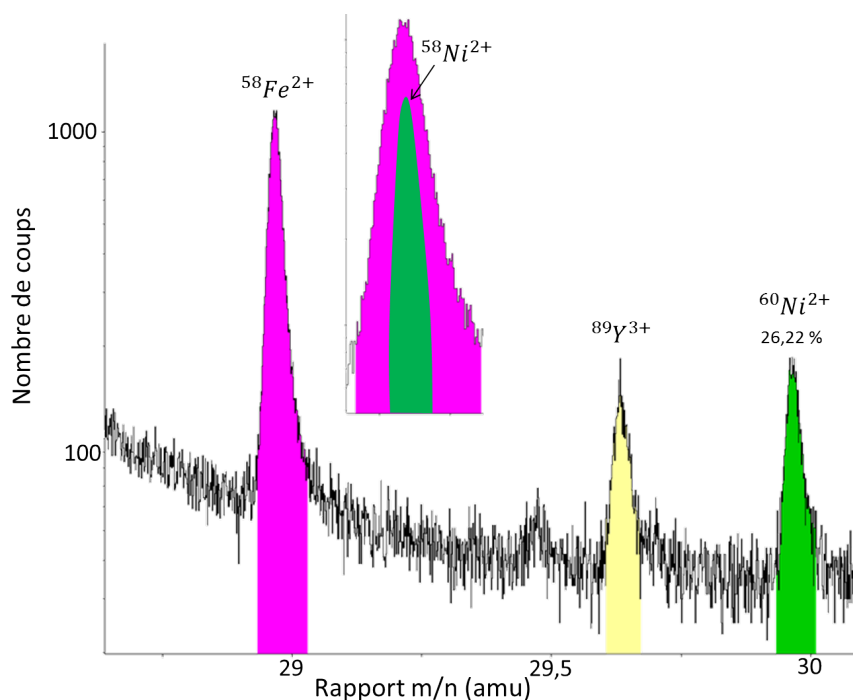


FIGURE 2.9 – Représentation schématique de la contribution de l'ion Ni^{2+} au pic de masse sur charge à 29 amu^1 .

1. Rapport entre la masse de l'atome (m) et sa charge (n). Cette unité est appelée amu en anglais pour atomic mass unit.

Reconstruction en 3D Les coordonnées (x, y) sur le détecteur de l'ion évaporé permettent par projection inverse de centre P de remonter à la position (x', y') qu'il occupait à la surface de la pointe (figure 2.10). Le rayon en bout de pointe est généralement de 50 nm mais la géométrie de l'échantillon n'est pas assimilable à une sphère parfaite. Dans le cas d'une sphère parfaite les atomes sont ionisés perpendiculairement à la surface. Dans le cas d'une pointe, loin de son axe, les trajectoires sont courbées en direction du détecteur. On parle de "compression" des trajectoires. La projection inverse des coordonnées (x, y) ne se fait donc pas à partir du centre O de la pointe mais du centre P défini par $(m + 1)R$ où $(m + 1)$ est un facteur de compression d'image. Les coordonnées (x', y') sont définies de la manière suivante :

$$x' = \frac{x}{G} \quad \text{et} \quad y' = \frac{y}{G} \quad (2.20)$$

Où G, le grandissement vaut :

$$G = \frac{L}{(m + 1)R} \quad (2.21)$$

Avec :

- L la distance échantillon-détecteur ;
- $(m + 1)$ le facteur de compression d'image ;
- R le rayon de courbure de la pointe.

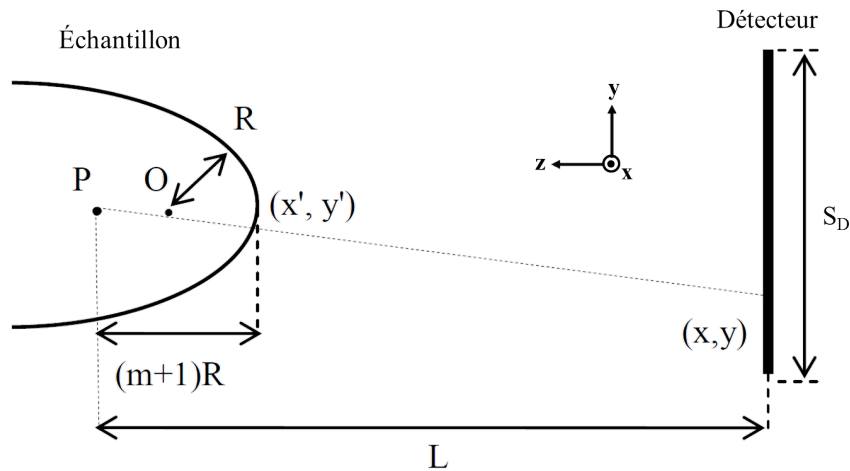


FIGURE 2.10 – Projection inverse de centre P des coordonnées détecteur (x, y) sur la surface de la pointe en (x', y') . Le centre de projection est défini par $(m + 1)R$. O étant le centre du cercle de rayon R du bout de la pointe.

Pour déterminer la coordonnée z , on considère que chaque atome contribue à la profondeur de la reconstruction 3D par un incrément δz , qui dépend du volume atomique moyen de l'atome V_{at} , du nombre cumulé d'ions δN , de la surface du détecteur S_D et du rendement de détection Ω selon la relation :

$$\delta z = \frac{\delta N \times V_{at}}{\Omega \times S_D} \times G^2 \quad \text{et} \quad z = \sum \delta z \quad (2.22)$$

Le processus de reconstruction nécessite donc de connaître plusieurs paramètres :

- L , S_D et Ω respectivement de 10 cm, 110 cm² et 37% ;
- β et $(m + 1)$ les facteurs de forme et de compression d'image. Ces paramètres ne sont pas optimisés et sont égaux aux recommandations du constructeur (3,3 et 1,65 respectivement) ce qui n'est pas gênant puisque nous nous concentrerons uniquement sur la composition chimique des nano-précipités et non sur leur forme exacte ;
- V_{at} le volume atomique moyen, qui est dans notre cas celui du fer (élément majoritaire).

Le résultat final d'une analyse en sonde atomique tomographique est une cartographie 3D de la position des atomes de chaque espèce au sein du volume sondé. La figure 2.11 met en évidence une précipitation de type Y-Ti-O au sein d'un alliage ODS 14%Cr puisque les positions atomiques de ces éléments sont corrélées. La vue en 2D ne permet pas de voir l'appauvrissement en Cr au niveau des particules.

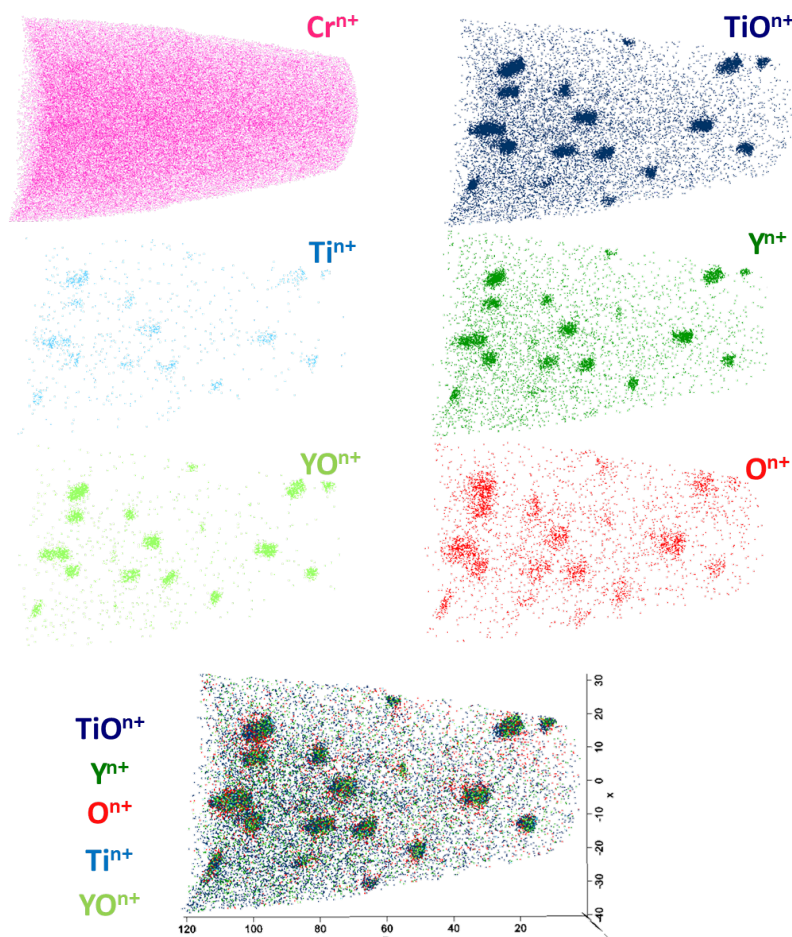


FIGURE 2.11 – Répartition des différents ions atomiques ou moléculaires après reconstruction des données de SAT dans un alliage ODS Fe-14Cr. L'image du bas montre une corrélation spatiale entre les atomes d'Y de Ti et d'O. Les dimensions du volume analysé sont données en nanomètres.

2.2.3.2 Concentrations chimiques

La concentration atomique C d'un élément chimique i est simplement calculée à partir de son ou ses pic(s) de masse :

$$C_i = \frac{N_i}{N_{total}} \quad (2.23)$$

Avec :

- N_i le nombre total d'atomes i dans le volume analysé ;
- N_{total} le nombre total d'atomes du volume analysé.

L'incertitude 2σ sur les concentrations atomiques est :

$$2\sigma = 2\sqrt{\frac{C(1-C)}{N_{total}}} \quad (2.24)$$

2.2.3.3 Limitations

La présence d'une phase secondaire comme des nano-oxydes peut introduire des artefacts appelés aberrations de trajectoires. En effet, il est fréquent que le champ d'évaporation de l'oxyde soit différent de celui de la matrice entraînant des phénomènes de recouvrements locaux illustrés sur la figure 2.12. Dans le cas des alliages ODS nous nous trouvons dans le scénario où le champ d'évaporation des oxydes est plus faible que celui de la matrice. Les directions d'évaporation des atomes du précipité seront convergentes alors que celles des atomes de la matrice seront divergentes. Ces aberrations de trajectoires vont altérer les dimensions apparentes mais surtout la composition chimique des précipités puisque des atomes de la matrice sont inclus dans les précipités. Il va donc falloir prendre en compte ces aberrations de trajectoires lors de l'analyse des données.

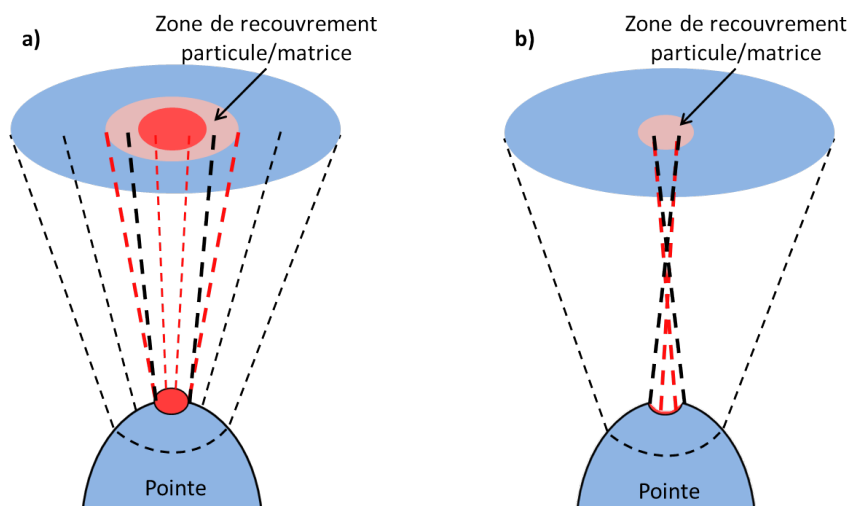


FIGURE 2.12 – Représentation schématique des zones de recouvrement entre les atomes de la matrice et ceux du précipité pour (a) un précipité ayant un champ d'évaporation plus élevé que la matrice et (b) un précipité ayant un champ d'évaporation plus faible que la matrice [87].

2.2.3.4 Traitement et analyse des données de SAT

À partir du volume reconstruit, l'objectif est d'isoler et de déterminer la composition chimique des précipités. Ces derniers sont identifiés via la méthode de séparation maximale [88]. Ce procédé est illustré sur la figure 2.13.

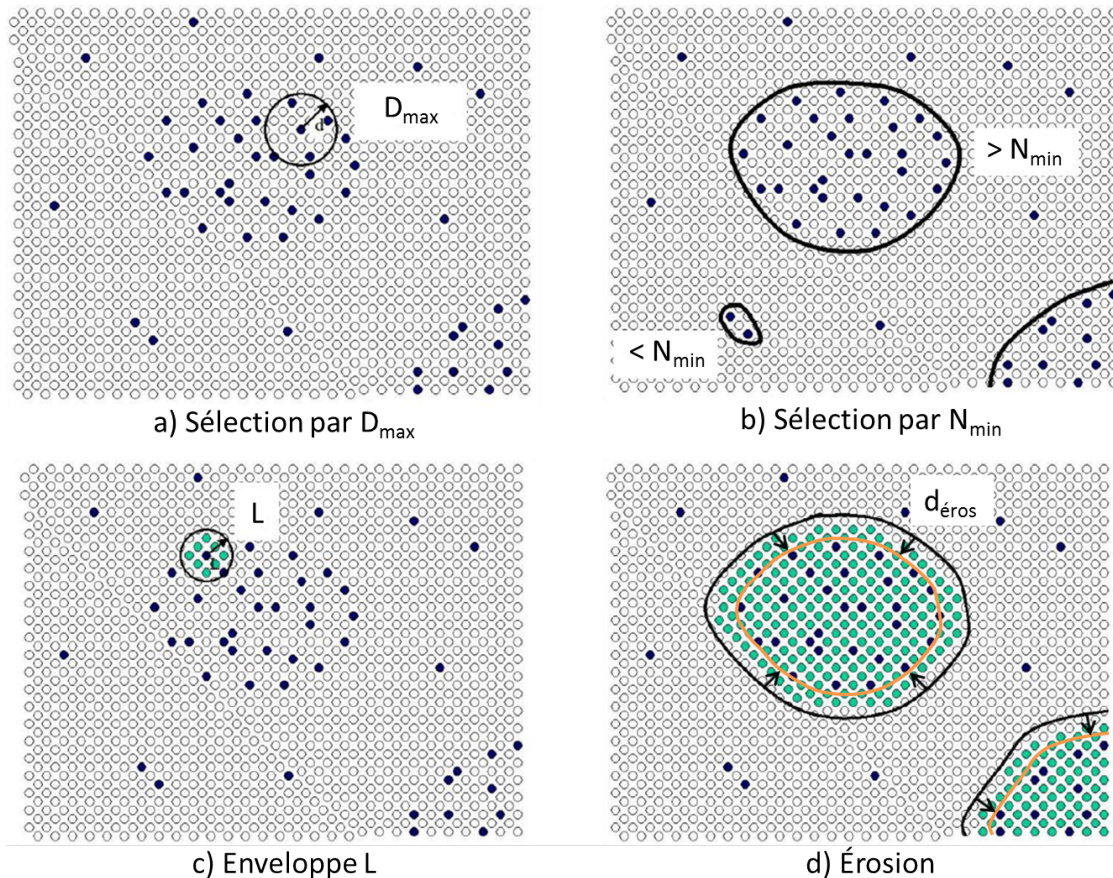


FIGURE 2.13 – Représentation schématique de la méthode de séparation maximale des précipités.

Pour un ion de soluté i (points bleus), une distance maximale D_{max} est choisie (figure 2.13(a)). Tout autre ion de même nature que i à l'intérieur de cette distance fera partie du précipité. Afin d'éliminer les petites particules dues aux fluctuations aléatoires, on applique une valeur seuil N_{min} sur le nombre minimum d'ions par particule (figure 2.13(b)). L'application d'une enveloppe de rayon L centrée sur les ions i permet d'inclure tout autre ion différent de i (points verts) comme élément constituant du précipité (figure 2.13(c)). Pour réduire l'effet de l'interface, une érosion est appliquée ($d_{éros}$), entraînant une légère diminution de la taille de l'amas (figure 2.13(d)).

La détermination des paramètres D_{max} , N_{min} , L et $d_{éros}$ est propre à chaque jeu de données. La validité de ces paramètres est systématiquement étudiée en comparant la taille et la forme des particules entre le jeu de données brutes et le jeu de données où les clusters sont extraits (figure 2.14). De manière générale D_{max} est compris entre 0,7 et 1,2 nm et N_{min} entre 8 et 15 atomes. La valeur de l'enveloppe L est systématiquement prise égale à D_{max} afin d'inclure

tous les ions différents de i comme éléments constitutants du précipité. Enfin, le $d_{éros}$ est appliqué à partir de la surface. Il est systématiquement pris égal à L afin de minimiser la contribution de l'interface et ainsi se rapprocher le plus possible de la composition à cœur du précipité.

Le choix de l'ion utilisé pour la détection des précipités n'est dans notre cas pas systématiquement le même. Pour le matériau de référence et les matériaux enrichis en oxygène, c'est l'ion TiO^{2+} qui est choisi alors que pour les matériaux enrichis en Y, c'est l'ion Y^{3+} .

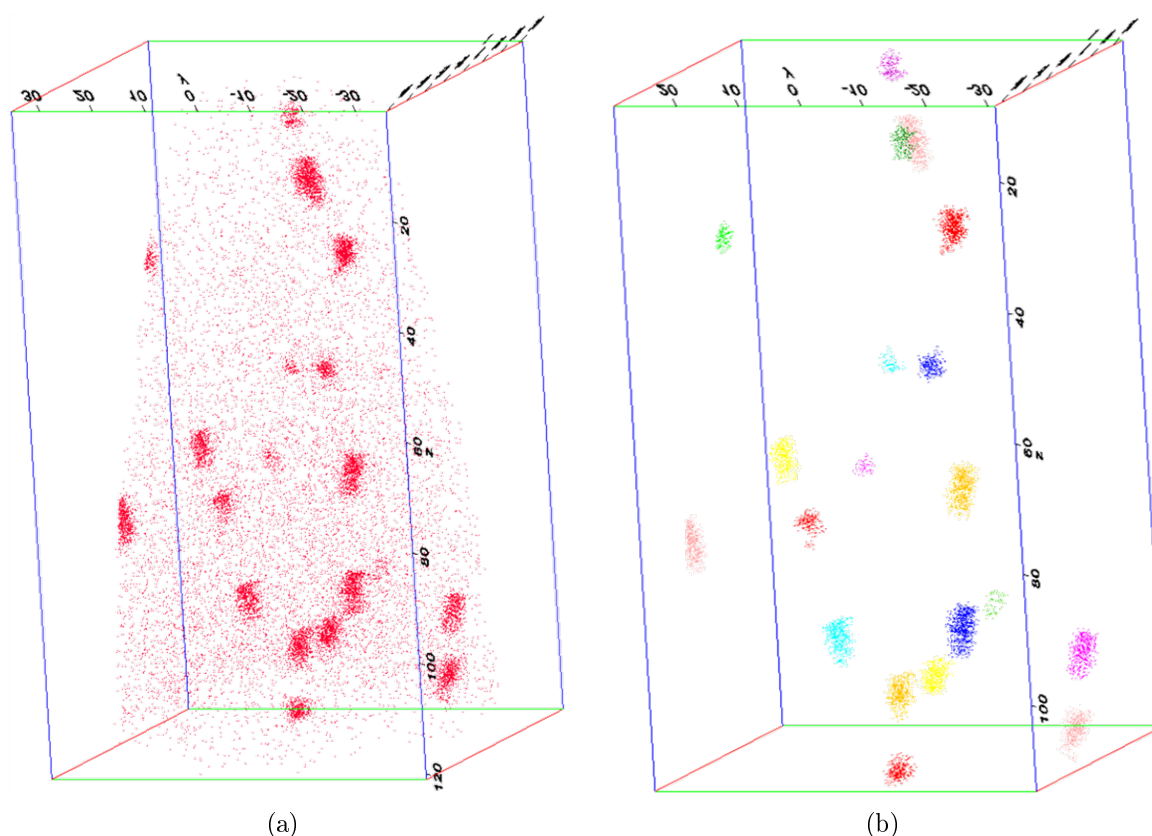


FIGURE 2.14 – Données de SAT (a) brutes montrant l'agglomération des ions TiO^{2+} en rouge et (b) traitées montrant les clusters extraits (chaque cluster ayant sa propre couleur) pour D_{max} et N_{min} respectivement égaux à 0,8 nm et 15 ions.

Pour "corriger" les aberrations de trajectoires mentionnées précédemment modifiant la composition chimique des particules, nous nous sommes inspirés de la méthode développée par Williams *et al.* [89]. Nous faisons l'hypothèse que le fer n'est pas un élément constitutif des précipités et que sa présence observée dans ces derniers est uniquement liée aux aberrations de trajectoires. En effet, dans les aciers ODS enrichis en titane, les précipités nanométriques les plus favorisés thermodynamiquement sont uniquement des oxydes à base de Ti, d'Y ou de Cr [90]. Le niveau de fer présent dans chaque cluster est alors utilisé afin de calculer et soustraire les contributions des autres éléments matriciels (Cr, W, Mn, Si, C et Ni). Le nombre d'atomes détectés correspondant à l'élément X dans le précipité j est donc corrigé

de la façon suivante :

$$X_{\text{nb de coups corrigé}}^j = X_{\text{nb de coups}}^j - \frac{Fe_{\text{nb de coups}}^j}{X_{\text{ratio}}} \quad (2.25)$$

Avec :

$$X_{\text{ratio}} = \frac{\text{Concentration totale en } Fe \text{ dans le matériau}}{\text{Concentration totale en } X \text{ dans le matériau}} \quad (2.26)$$

Cependant, cette "correction matricielle" n'est pas appliquée aux atomes de Ti, Y et O. Étant donné l'état de précipitation, la majeure partie des atomes Ti, Y et O n'est plus en solution solide. De toute façon, une légère correction prenant en compte une présence résiduelle de ces éléments dans la matrice entraînerait une faible variation de seulement 5%.

Par ailleurs, mesurer la concentration en oxygène des précipités est difficile car cet élément léger a tendance à diffuser à la surface de la pointe avant évaporation. Afin de corriger cette "perte" en oxygène, nous considérons que tout l'oxygène mesuré dans la zone d'érosion, appartient à la particule.

2.2.3.5 Préparation des échantillons

Les pointes ont été préparées par la technique de "Lift-out" au Michigan Center for Materials Characterization (MC²) à l'aide d'un MEB FEI Helios 650 Nanolab couplée à un faisceau d'ions (Ga⁺) focalisé. Cette technique ne sera pas détaillée ici mais est très bien expliquée dans la référence [91]. Par usinage annulaire progressif, nous obtenons un rayon de courbure en bout de pointe d'environ 50 nm.

Les analyses SAT ont également été faite au MC² sur une machine LEAP 4000 HR. Compte-tenu des faibles volumes analysés en SAT (typiquement 30×30×100 nm³) et du temps d'expérience limité, nous avons fait le choix de nous concentrer sur des échantillons ayant une densité de particules supérieure ou égale à 3·10²³ m⁻³ (environ 30 précipités par volume analysé). Le prélèvement des pointes est fait de façon à ce que la direction d'analyse soit systématiquement parallèle à la direction de filage.

2.3 Caractérisations microstructurales et mécaniques

2.3.1 Electron BackScatter Diffraction (EBSD)

La diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) dans un microscope électronique à balayage (MEB) est devenue un outil très puissant pour étudier différents aspects de la microstructure d'un matériau solide cristallin (taille de grains, type de joints de grains, désorientations locales ou orientations cristallographiques). Nous en décrirons ici le principe ainsi que les différents outils utilisés pour analyser la microstructure de nos alliages ODS.

2.3.1.1 Principe

Comme son nom l'indique, l'EBSD est une technique basée sur la diffraction des électrons rétrodiffusés. Certains électrons incidents sont déviés avec une faible perte d'énergie par le noyau des atomes du cristal. Ces électrons rétrodiffusés constituent alors une source divergente S d'électrons (figure 2.15(a)). Parmi ces électrons, certains en condition de Bragg sont diffractés par une famille de plans $\{hkl\}$ et forment deux cônes de diffraction de part et d'autre du plan diffractant. Les électrons diffractés proches de la surface et pouvant ressortir de l'échantillon vont alors intercepter l'écran de phosphore de la caméra CCD générant deux lignes de Kikuchi appelées bande. Les angles entre des triplets de bandes de Kikuchi sont ensuite comparés à une base de données théoriques afin de pouvoir les indexer automatiquement (figure 2.15(b)). Une fois ces bandes indexées, elles permettent de déterminer l'orientation cristalline du volume analysé (voxel)¹. En balayant la surface de l'échantillon avec le faisceau incident, il est donc possible de déterminer l'orientation cristallographique de chaque voxel. Une cartographie d'orientations de la surface de l'échantillon peut alors être construite et permet de corrélérer la texture cristallographique (orientations cristallographiques préférentielles) à la microstructure².

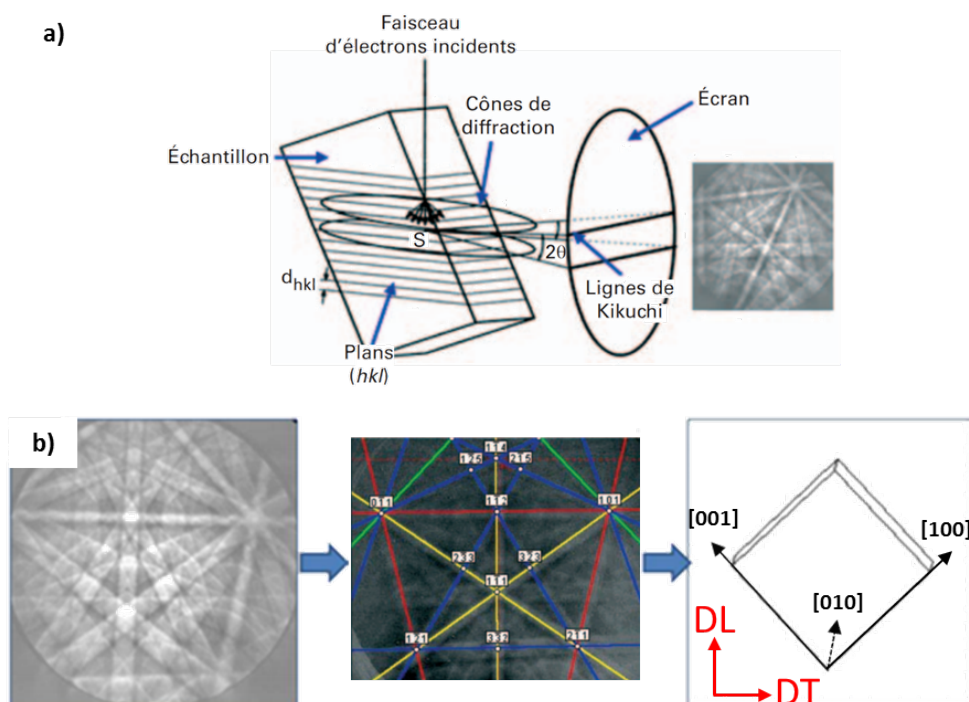


FIGURE 2.15 – Principe de formation des diagrammes de Kikuchi et de leur indexation [93].

L'EBSD étant une technique de surface, l'inclinaison de l'échantillon joue un rôle important sur la quantité d'électrons diffractés détectés. Des simulations Monte-Carlo ont montré

1. Pour plus de détails sur l'indexation des diagrammes de Kikuchi, le lecteur peut se référer à [92, 93].
 2. Pour plus de détails sur le passage du repère échantillon vers le repère du cristal le lecteur peut se référer à [94].

qu'une inclinaison de l'échantillon de 70° par rapport au faisceau incident permet de maximiser le rendement de rétrodiffusion et donc d'augmenter le contraste des diagrammes de Kikuchi [95,96]. Dans cette configuration, ce sont les premiers nanomètres (environ 10 nm selon la tension d'accélération utilisée) du matériau qui sont analysés [97]. La surface des échantillons doit donc être extrêmement bien polie et exempte de toute rugosité ou déformation de surface qui altérerait la qualité des diagrammes de Kikuchi et donc l'indexation.

2.3.1.2 Préparation des échantillons

La préparation d'un échantillon ferritique ODS pour une mesure d'EBSD se fait en trois étapes. Tout d'abord, l'échantillon est poli mécaniquement avec des papiers abrasifs en carbure de silicium (SiC) ayant une granulométrie de plus en plus fine (P320 à P2400). Il s'en suit un polissage sur un drap tissé avec une suspension diamantée de $3\ \mu\text{m}$ puis de $1\ \mu\text{m}$. Enfin, un polissage électrolytique de 8 s permet de supprimer tout écrouissage résiduel. L'électrolyte utilisé est l'électrolyte A2-I (mélange 40/60 d'eau et d'acide perchlorique). Chaque polissage est suivi d'un nettoyage de 2 minutes aux ultrasons dans un bécher d'éthanol.

Le risque lors des différents polissages est que certains précipités soient arrachés ou attaqués préférentiellement pendant l'électropolissage formant ainsi des cavités à la surface de l'échantillon. Il est donc important de limiter à la fois la pression appliquée sur l'échantillon lors du polissage mécanique et le temps du polissage électrolytique qui est de 8 s pour nos alliages.

2.3.1.3 Conditions d'analyses

Les cartographies d'EBSD sont réalisées à l'Université Paris-Sud à l'ICMMO (Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay) dans un MEB Zeiss Supra 55VP équipé d'un canon à émission de champ (FEG) et d'une caméra EBSD Hikari-OIM de la compagnie TSL-EDAX. La tension d'accélération est de 20 kV. Le balayage de la surface est fait en balayage faisceau. Le pas d'analyse (généralement 50 nm) et la taille des cartographies varient selon l'état de la microstructure (déformée à petits grains ou recristallisée à gros grains). Le post-traitement des données acquises est effectué à l'aide du logiciel OIMTM. L'indexation des diagrammes de Kikuchi se fait dans notre cas uniquement avec la phase ferritique α du fer.

2.3.1.4 Traitements des cartographies

La présence de zones fortement écrouies, de rayures sur la surface de l'échantillon, de joints de grains ou encore de particules de taille inférieure au pas d'analyse vont dégrader la qualité de l'indexation. Certains pixels vont donc avoir un indice de confiance (CI)¹ faible. Il est donc important de "nettoyer" la cartographie de ces pixels, c'est-à-dire de corriger leur orientation cristallographique en leur attribuant l'orientation d'un pixel voisin qui lui a un CI élevé.

1. L'indice de confiance est un indice compris entre 0 et 1 que le logiciel attribue à chaque pixel. Quand le logiciel est sûr à 100% de son indexation il attribue au pixel un CI de 1. A l'inverse quand plusieurs solutions d'indexations sont trouvées, le logiciel va attribuer un CI plus faible [98].

Une fois la cartographie nettoyée, chaque pixel d'un même grain se voit attribuer l'indice de confiance le plus élevé présent dans le grain. Cela permet d'avoir un seul CI par grain. Les pixels ou grains ayant un CI inférieur à une valeur seuil fixée à 0,1 pour nos matériaux, sont exclus de la cartographie.

2.3.1.5 Outils d'analyses

Image Qualité (IQ) La cartographie d'image qualité permet de rendre compte sur une échelle de niveaux de gris de la qualité des diagrammes de diffraction. Plus le pixel tend vers un niveau élevé (blanc), plus le volume analysé s'apparente à un cristal parfait. Ce mode de cartographie permet par exemple de visualiser les zones recristallisées ou les hétérogénéités de déformations dans les grains, les joints de grains et de mettre en évidence les précipités si leur taille est supérieure au pas d'analyse. Si ces derniers sont amorphes ou que leur structure cristalline est différente de la matrice alors leurs pixels ne seront pas indexés et apparaîtront en noir.

Cartographie IPF (Figure de Pôles Inverse) Une cartographie IPF est une représentation de la distribution des directions cristallographiques par rapport à une direction de l'échantillon. Ces directions cristallographiques sont coloriées à partir d'un triangle standard. Dans le cas de matériaux filés, le repère échantillon est constitué de deux directions : la direction de filage (DF) et la direction transverse (DT) (figure 2.16(a)). Il est intéressant de représenter les directions cristallographiques des grains parallèlement à l'une de ces directions.

La figure 2.16(b) montre une cartographie IPF d'un alliage ODS ferritique Fe-14Cr vue dans le plan (DF, DT) avec les directions cristallographiques parallèles à la direction de filage. Les grains verts ont leurs directions $\langle 110 \rangle$ parallèles à la direction de filage alors que les grains rouges ont leurs directions $\langle 100 \rangle$ parallèles à la direction de filage.

Dans la présente étude, toutes les cartographies IPF seront présentées avec les directions cristallographiques $\langle uvw \rangle$ parallèles à la direction de filage (DF). Les échantillons sont systématiquement prélevés dans le sens de filage afin de rendre compte des anisotropies de formes des grains dues au processus de mise en forme. Tracer une cartographie IPF pour une direction $\langle uvw \rangle$ spécifique permet de quantifier la proportion surfacique de cette composante. La tolérance sur ces directions spécifiques est prise égale à 15° .

Taille des grains À partir d'une cartographie EBSD, il est possible de déterminer la taille moyenne des grains. Encore faut-il avoir défini ce qu'est un grain et la manière de représenter cette taille. Dans notre étude un grain est défini par un ensemble de pixels d'orientations voisines ($<15^\circ$) formant une aire A. La taille d'un grain est définie ici comme le diamètre du cercle d'aire équivalente à A.

Dans le cas de matériaux déformés comme les alliages ODS filés, il existe une sous-structure à l'intérieur des grains où les dislocations sont parfois arrangées en parois de dislocations ayant une désorientation comprise entre 2 et 15° . Ces parois sont appelées sous-joints de grains. Nous utiliserons donc les termes LAGB (Low Angle Grain Boundary) et HAGB (High Angle

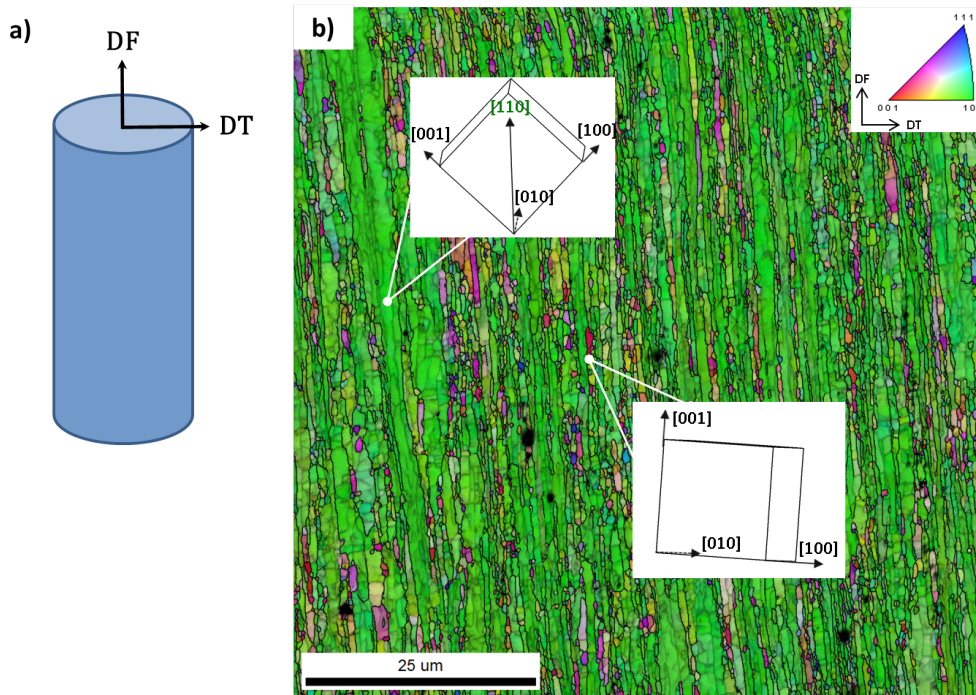


FIGURE 2.16 – a) Repère échantillon d'un matériau filé. b) Cartographie IPF d'un alliage ODS Fe-14Cr consolidé par filage et observé dans le plan (DF,DT). Les directions $\langle uvw \rangle$ sont parallèles à la direction de filage et représentées par une couleur définie dans le triangle standard. Les inserts montrent l'orientation cristalline d'un grain vert et d'un grain rouge par rapport au repère échantillon.

Grain Boundary) pour parler respectivement des sous-joints de grains (désorientation $< 15^\circ$) et joints de grains (désorientation $\geq 15^\circ$).

Kernel Average Misorientation (KAM) Le KAM permet de mesurer la désorientation moyenne entre le pixel considéré et ses n -ième voisins (figure 2.17) tout en excluant les désorientations supérieures à 15° (angle critique choisi pour définir un joint de grains). Mathématiquement, la désorientation moyenne θ_{KAM} est déterminée de la façon suivante :

$$\theta_{KAM} = \frac{1}{N_{total}} \sum_{i=1}^n \theta_i \quad (2.27)$$

Avec N_{total} le nombre total de pixels impliqués dans le calcul et θ_i l'angle de désorientation entre le voisin i et le pixel considéré. Ce calcul est répété pour chaque pixel de la cartographie ce qui permet de déterminer un θ_{KAM} moyen pour le matériau analysé.

À partir de cette désorientation moyenne θ_{KAM} Kamaya [99] a proposé une méthode pour calculer la densité de dislocations ρ :

$$\rho = \frac{\alpha \theta_{KAM}}{bna} \quad (2.28)$$

Avec :

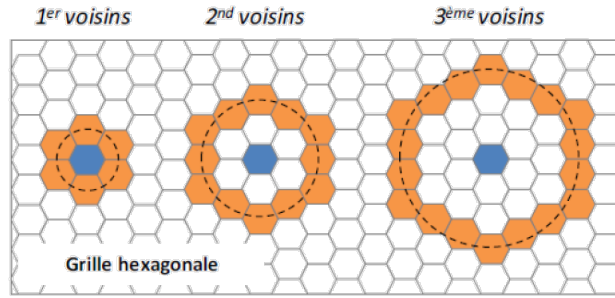


FIGURE 2.17 – Représentation du Kernel en fonction du $n^{\text{ième}}$ voisin pour un même pixel [23].

- α une constante égale à 2 pour des sous-joints de grains purement de flexion [100] ;
- b le vecteur de Burgers égal à 0,248 nm ;
- n le $n^{\text{ième}}$ voisin considéré ;
- a le pas d'analyse.

Cette méthode a le désavantage d'être dépendante du pas d'analyse variant d'une cartographie à l'autre. Ce facteur peut grandement influencer la valeur de la densité de dislocations déterminée. Ainsi, Kamaya [99] a proposé d'utiliser la désorientation par unité de longueur $d\theta_{KAM}/dx$. Ce paramètre est la pente de la droite représentant la désorientation moyenne d'un pixel en fonction du rayon du Kernel. La densité de dislocations indépendante du pas d'analyse est définie comme :

$$\rho = \frac{a}{b} \frac{d\theta_{KAM}}{dx} \quad (2.29)$$

C'est cette méthode que nous utilisons dans notre étude pour déterminer la densité de dislocations. En revanche, cette méthode ne permet pas de mesurer la densité totale de dislocations. En effet, les dislocations dans un matériau sont regroupées en deux catégories : les statistiquement stockées (SSD, statistically stored dislocations) de signes opposés pouvant s'annihiler entre elles et les géométriquement nécessaires (GND, geometrically necessary dislocations) toutes de même signe (figure 2.18). Les SSD sont des dislocations libres et locales à l'échelle de la maille cristalline alors que les GND sont des dislocations permettant d'accommoder la déformation plastique à l'échelle du grain. C'est donc la densité de dislocations géométriquement nécessaires que le KAM permet de mesurer. Betanda *et al.* [101] ont comparé la proportion entre SSD et GND dans un alliage Fe-48Ni laminé à froid en comparant l'énergie stockée estimée par diffraction de neutrons et par KAM. Ils ont montré que la proportion de dislocations SSD (8%) est relativement faible par rapport à celle des GND (92%). Nous supposons le même comportement dans nos alliages ODS.

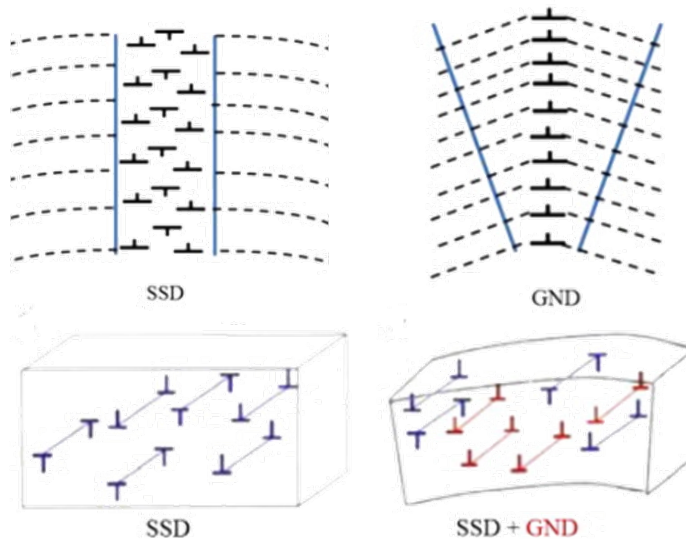


FIGURE 2.18 – Représentation schématique des dislocations statistiquement stockées (SSD) et des dislocations géométriquement nécessaires (GND) [101].

2.3.2 Dureté Vickers

La dureté des matériaux est mesurée à température ambiante avec une charge de 1 kg au SRMA, CEA Saclay. Cette charge de 1 kg marque l'échantillon sur plusieurs dizaines de micromètres. Cela nous permet d'être représentatif des propriétés générales du matériau puisque la taille moyenne des grains dans les alliages ODS est d'environ $1 \mu\text{m}$. Les mesures sont faites perpendiculairement à la direction de filage afin de sonder le même sens que les essais de traction uniaxiale, c'est-à-dire le sens longitudinal (direction de filage) du matériau. Chaque valeur de dureté présentée dans ce manuscrit est une moyenne de 10 mesures sur des échantillons plans d'un millimètre d'épaisseur pré-polis au papier SiC (P2400) afin de limiter d'éventuelles erreurs liées à la déformation de la surface.

2.3.3 Limite d'élasticité

2.3.3.1 Expérimentale

La limite d'élasticité expérimentale (σ_{Exp}) est déterminée de deux façons. De manière directe tout d'abord (σ_{ExpD})¹ via un essai de traction uniaxiale à température ambiante jusqu'à un allongement de 10% avec une vitesse de déformation de $1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Les essais de traction sont réalisés sur des éprouvettes standards de petites dimensions (figure 2.19(a)). La figure 2.19(b) montre une image d'une éprouvette de traction montée sur le support de la machine. La seconde manière est indirecte (σ_{ExpI}) à partir des mesures de dureté Vickers et d'une loi empirique [102] qui considère que dans les aciers à bas carbone la limite d'élasticité est proche de $2,7 \times \text{HV}$. En revanche, cette loi ne s'applique que pour une dureté supérieure à

1. En réalité, à partir des courbes de traction, c'est la limite élastique conventionnelle ($\sigma_{0,2Exp}$) qui est déterminée.

300 HV. Cette méthode est donc moins fiable qu'une mesure directe. Elle est utilisée lorsque la première ne peut pas être mise en œuvre.

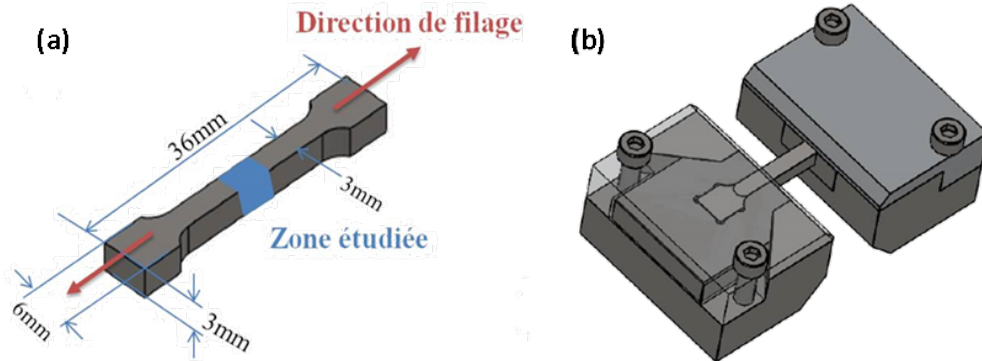


FIGURE 2.19 – Éprouvette de traction et son système d'amarrage. (a) Dimensions d'une éprouvette standard utilisée pour une mesure de traction uniaxiale. La section d'intérêt est de 9 mm². (b) Éprouvette et son système d'amarrage une fois montée sur la machine de traction.

2.3.3.2 Calculée

La limite d'élasticité est calculée (σ_c) à partir des travaux de Zhong et al. [103] qui la définissent de la façon suivante :

$$\sigma_c = M \times \tau_c \quad (2.30)$$

où M est le facteur de Taylor du polycristal qui est fonction de la microstructure. Ce facteur permet de passer de la cission résolue critique du monocristal τ_c à la limite d'élasticité du polycristal σ . Dans notre cas, M est pris égal à 3 [104]. La cission résolue critique d'un grain τ_c est définie de la façon suivante par les auteurs :

$$\tau_c = \tau_0 + \sqrt{\tau_p^2 + \tau_d^2} + \tau_g \quad (2.31)$$

Avec :

- τ_0 la cission résolue critique de la matrice sans particule ;
- τ_g contrainte due à la taille des grains (loi de Hall-Petch) ;
- τ_d contribution de la densité de dislocations ;
- τ_p contribution des nanoparticules.

La cission résolue critique n'est donc pas qu'une simple somme des différentes contributions au durcissement. La contribution des dislocations et des nanoparticules est exprimée sous la forme d'une somme quadratique afin de tenir compte de leur effet de synergie.

L'originalité des travaux de Zhong et al. [103] réside dans le calcul du terme τ_p pour lequel les auteurs :

- considèrent deux mécanismes d’interactions différents entre dislocations et nanoparticules. Il a été montré que ces dernières sont cisailées par les dislocations si leur rayon est < 2 nm, et sont contournées si leur rayon est ≥ 2 nm ;
- prennent en compte une double distribution¹ de tailles des particules, souvent rencontrée dans la littérature [27, 45, 58, 72, 79].

Le détail des calculs de chaque contribution ne sera pas développé ici mais est disponible dans la référence [103].

2.4 Complémentarité des techniques de caractérisation

L’étude d’un matériau nanostructuré comme un alliage ODS requiert une caractérisation à différentes échelles. Nous venons de voir que nous utilisons trois techniques différentes pour caractériser la nanoprécipitation (DNPA, SAT et MET) et une pour la microstructure des grains (EBSD). La force ou la faiblesse d’une technique repose sur la grandeur à analyser. Dans le tableau 2.6 nous avons regroupé les différentes grandeurs à analyser et pour chacune, nous avons attribué un degré de pertinence aux différentes techniques. Cette échelle de pertinence est graduée de 0 à 4 où 4 signifie que la technique utilisée est idéale pour caractériser la grandeur considérée.

Tableau 2.6 – Complémentarité des techniques de caractérisation utilisées pour étudier la nanoprécipitation et la microstructure de nos aciers ODS. Un niveau de pertinence de 0 (–) à 4 (++++) est associé à chaque technique pour la grandeur à caractériser.

	Nanoprécipités				Microstructure	
	Densité	Taille moyenne	Composition chimique	Symétrie	Taille de grains	Texture locale
SAT	++	+	+++	–	–	–
MET-HR	++	++	–	++++	++	–
DNPA	++++	++++	+	–	–	–
EBSD	–	–	–	–	++++	++++

Niveau de pertinence + + + + : Idéal ; + + + : Très pertinent ; + + : Pertinent
pour mesurer la grandeur + : Apporte une information ; – : Pas adapté

La SAT est une technique très locale. Les volumes analysés ne dépassent pas quelques centaines de nanomètres cube. Son utilisation sur des matériaux avec une forte densité (10^{23} – 10^{24} m⁻³) de nanoparticules est très intéressante. En effet, elle permet d’apporter des informations chimiques quantitatives sur les précipités quel que soit le nombre de particules détectées. En revanche, les aberrations de trajectoires et les algorithmes d’analyse de la

1. En réalité, le modèle peut prendre en compte tous types de distributions.

composition chimique limitent l'étude quantitative des très fines particules (1–2 nm de diamètre). La faible statistique de cette technique ne permet pas de déterminer une densité ou une taille moyenne de particules très fiable. À l'inverse de la SAT, la DNPA est une technique très statistique. L'utilisation du rayonnement neutronique permet de sonder de larges volumes (mm^3). Elle est donc idéale pour déterminer la densité, la taille moyenne et la fraction volumique de particules. L'utilisation d'un champ magnétique permet de séparer les contributions magnétiques et nucléaires. Leur rapport apporte une information qualitative sur la composition chimique des objets (rapport A).

La microscopie électronique à transmission à haute résolution (HR) est la seule technique permettant d'étudier la symétrie cristallographique des particules ainsi que leurs relations d'orientations avec la matrice. Cependant, en dessous de 3–4 nm de diamètre les particules n'ont généralement pas une structure périodique les rendant difficiles à analyser. Par ailleurs, le MET utilisé à faible grandissement permet d'obtenir des informations quantitatives sur la densité, la taille moyenne des particules et la taille des grains de la matrice. Ces informations sont limitées par les volumes analysés et l'épaisseur de la lame mince qui n'est pas constante. Enfin, l'EBSD est la technique idéale pour caractériser la microstructure à l'échelle des grains. Elle permet, sur de larges surfaces (jusqu'à quelques mm^2), de corrélérer les orientations cristallographiques des grains aux paramètres microstructuraux (taille et forme des grains, désorientations inter et intra-granulaires, etc.).

En résumé, l'étude de la nanoprécipitation dans les alliages ODS pousse les techniques de caractérisation à leurs limites. Un couplage de plusieurs techniques est donc indispensable.

Chapitre 3

Matériau de référence

Ce chapitre présente l'étude du comportement du matériau de référence soumis à différents traitements thermiques. Dans un premier temps, l'état consolidé aussi appelé brut de filage a été caractérisé tant au niveau microstructural que de la nanopréciipitation. Dans une seconde partie, l'évolution de cette précipitation à haute température est présentée ainsi que son impact sur la microstructure aux échelles microscopique et macroscopique du matériau. Ces résultats concernent le matériau élaboré au CEA ("Ref CEA") excepté quelques observations MET à haute résolution pour lesquelles le matériau "Ref indus" a été utilisé. Dans ce cas, la précision sera apportée.

3.1 État initial après consolidation

3.1.1 Microstructure générale

La microstructure après consolidation caractérisée par EBSD dans le sens de filage est présentée sur la figure 3.1. C'est une microstructure typique de filage affichant une texture cristallographique très prononcée avec 80% des grains ayant leur direction $\langle 110 \rangle$ parallèle à la direction d'extrusion (tolérance de 15°). La taille moyenne des grains est très fine d'environ $0,9 \mu\text{m}$.

Les désorientations intergranulaires supérieures à 15° sur la figure 3.1(a) sont matérialisées par un trait noir ce qui permet de mettre en évidence le caractère bimodal de la microstructure du matériau. En effet, la majorité des grains verts dont l'orientation cristallographique appartient à la fibre α ($\{hkl\}\langle 110 \rangle$) sont allongés dans le sens de filage avec un facteur d'allongement¹ pouvant atteindre 25. Ils résultent de la déformation des grains micrométriques existants avant filage. Les autres grains n'appartenant pas à la fibre α mais présentant des orientations cristallographiques aléatoires sont moins allongés (facteur d'allongement de 1 à 3) et plus petits ($< 1 \mu\text{m}$).

À l'intérieur des grains fortement texturés (grains verts), des sous-grains sont observables et illustrés sur la figure 3.1(b). Deux types de sous-grains sont présents : des sous-grains

1. Rapport entre la longueur du grain et sa largeur.

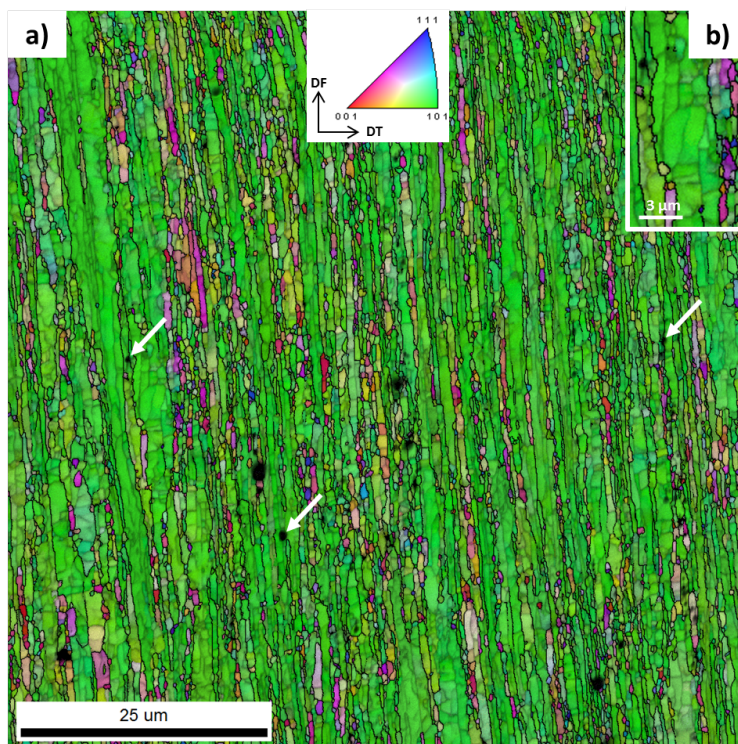


FIGURE 3.1 – a) Cartographie IPF de la microstructure du matériau de référence obtenue par EBSD selon une coupe longitudinale. b) Zoom sur la sous-structure de dislocations dans un grain vert. Les directions $\langle uvw \rangle$ sont parallèles à la direction de filage. Une désorientation supérieure à 15° entre deux grains est représentée par un trait noir.

allongés dans la direction de filage pouvant mesurer jusqu'à $10 \mu\text{m}$ de long, et des sous-grains plus équiaxes de quelques centaines de nanomètres à $2\text{--}3 \mu\text{m}$. Les variations de couleurs à l'intérieur même des grains et des sous-grains sont le signe d'une désorientation. Des profils de désorientations point par point et cumulées¹ ont été réalisés dans ces zones afin de caractériser finement cette sous-structure de dislocations.

La figure 3.2 est un exemple de profil de désorientation mesuré à travers plusieurs sous-grains équiaxes. Chaque pic de la désorientation point par point correspond à un sous-joint de grains. La distance entre ces pics donne la taille du sous-joint de grains selon la direction d'analyse. Dans cet exemple les sous-joints sont désorientés entre eux de 2 à 8° et ont une taille comprise entre 200 nm et $3,5 \mu\text{m}$. La désorientation cumulée par rapport à l'origine renseigne sur le gradient de désorientation à l'intérieur du sous-grain. Si la désorientation cumulée est constante c'est qu'il n'y a pas de gradient d'orientation au sein du sous-grain. On appellera faible gradient de désorientation un gradient inférieur à $0,5^\circ \cdot \mu\text{m}^{-1}$. Dans le cas du sous-grain entre 0 et $2 \mu\text{m}$ la désorientation cumulée n'est pas constante. Le gradient de désorientation est très élevé ($3^\circ \cdot \mu\text{m}^{-1}$). Les sous-grains ne sont donc pas restaurés.

1. La désorientation entre deux pixels voisins selon l'axe d'observation est ajoutée à la désorientation des pixels précédents. La désorientation à une distance X donnée est donc exprimée en fonction du pixel d'origine.

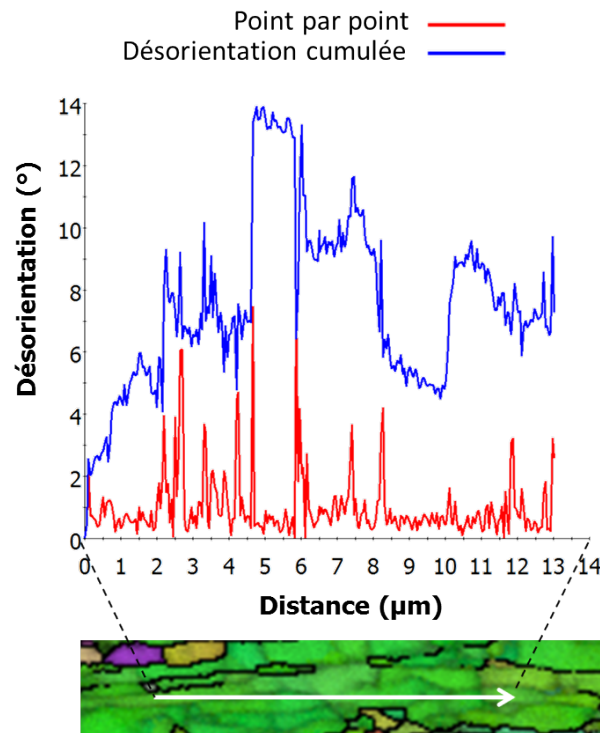


FIGURE 3.2 – Profils de désorientations point par point mesurés par EBSD dans les gros grains texturés ($\langle 110 \rangle // DF$) et allongés dans le sens de filage du matériau de référence à l'état brut de consolidation dans a) un grain ayant de nombreux sous-grains et b) dans un seul sous-grain de 10 μm de long.

De manière générale, les profils de désorientations mesurés à l'intérieur des autres grains verts allongés sont similaires au profil de la figure 3.2. En revanche, à l'intérieur des petits grains équiaxes d'orientations aléatoires, les gradients de désorientations sont soit nuls soit faibles. Ces petits grains n'ont donc quasiment pas subi de déformations plastiques lors du filage à chaud. Ils contiennent donc peu de dislocations.

La densité de dislocations moyenne mesurée par KAM dans le matériau de référence à l'état brut de filage est de $9 \pm 1 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$ ce qui est nettement plus élevé que les densités usuellement reportées pour un matériau recristallisé ($1 \cdot 10^{13}$) ou restauré ($1 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$).

Sur la figure 3.1(a), des zones non-indexées sont visibles en noir aux joints de grains (flèches blanches). Ces zones ont une structure cristallographique différente de celle de la matrice α . Des pointés EDS ont été réalisés sur ces zones (figure 3.3). Elles correspondent à des oxydes de 50 nm à 200 nm de diamètre riches en titane.

Concernant la dureté, la valeur mesurée varie avec le sens de prélèvement du matériau : sur une coupe longitudinale (équivalant à une sollicitation selon la direction radiale de la barre), elle est de 387 HV et de 436 HV sur une coupe transverse perpendiculaire à la direction d'extrusion (équivalant à une sollicitation selon la direction de filage). L'anisotropie des propriétés mécaniques est donc la conséquence de l'anisotropie microstructurale observée en EBSD.

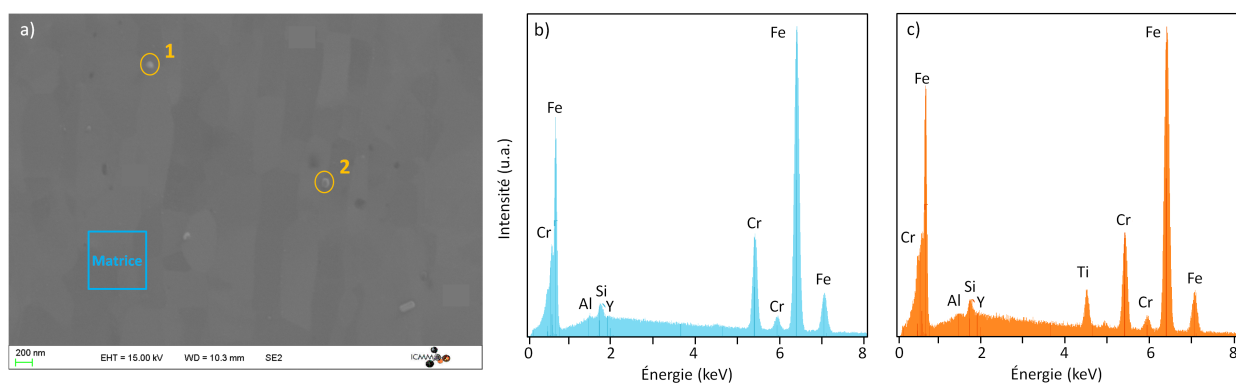


FIGURE 3.3 – a) Image en électrons secondaires de la surface du matériau de référence à l'état initial. Signal typique obtenu par un pointé EDS sur b) la matrice et sur c) les particules 2 et 3.

Pour résumer, la microstructure du matériau de référence après consolidation est très texturée ($\langle 110 \rangle // DF$). Cette texture de fibre α est due au procédé de filage. La microstructure présente une distribution bimodale de grains ; des petits grains équiaxes orientés aléatoirement et des gros grains très allongés et très texturés selon la direction d'extrusion. Dans ces grains allongés et fortement texturés, les sous-grains ont une taille comprise entre quelques centaines de nanomètres et une dizaine de microns. De forts gradients de désorientations ont été mesurés au sein de ces sous-grains quelle que soit leur taille. Ils sont le signe d'une grande densité de dislocations. L'anisotropie morphologique et la distribution bimodale de taille des grains induit une anisotropie des propriétés mécaniques.

3.1.2 Nanoprécipitation

3.1.2.1 Taille des renforts

L'intensité diffusée en DNPA d'origine magnétique, obtenue par soustraction des intensités diffusées perpendiculairement et parallèlement au champ magnétique, est présentée sur la figure 3.4(a).

Le profil de diffusion apparaît constitué des trois contributions déjà décrites dans le chapitre 2. Un ajustement des données permet d'extraire les caractéristiques de la précipitation de façon quantitative qui peuvent être représentées sous forme de distribution de tailles (figure 3.4(b)). Nous retrouvons une distribution bimodale de particules très fréquemment observée dans les alliages ODS [27, 79, 105]. Ces deux distributions gaussiennes sont centrées sur des rayons de 1,6 et 4,4 nm avec des écarts-types respectifs de 0,4 et 1,4 nm et des fractions volumiques de 1,4% et 0,2%. Les petites particules sont 130 fois plus nombreuses que les grosses particules. La fraction volumique totale et le nombre total de particules dans le matériau de référence après consolidation sont respectivement de 1,6% et $7 \pm 1,0 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$.

La fraction volumique expérimentale apparaît plus élevée qu'attendue. En effet, en faisant l'hypothèse que tout l'yttrium a précipité sous forme d' $Y_2Ti_2O_7$, la fraction volumique précipitée théorique maximale devrait être de 0,7% environ. Deux explications peuvent être avancées : (i) l'existence d'objets nanométriques de natures différentes mais de taille de même

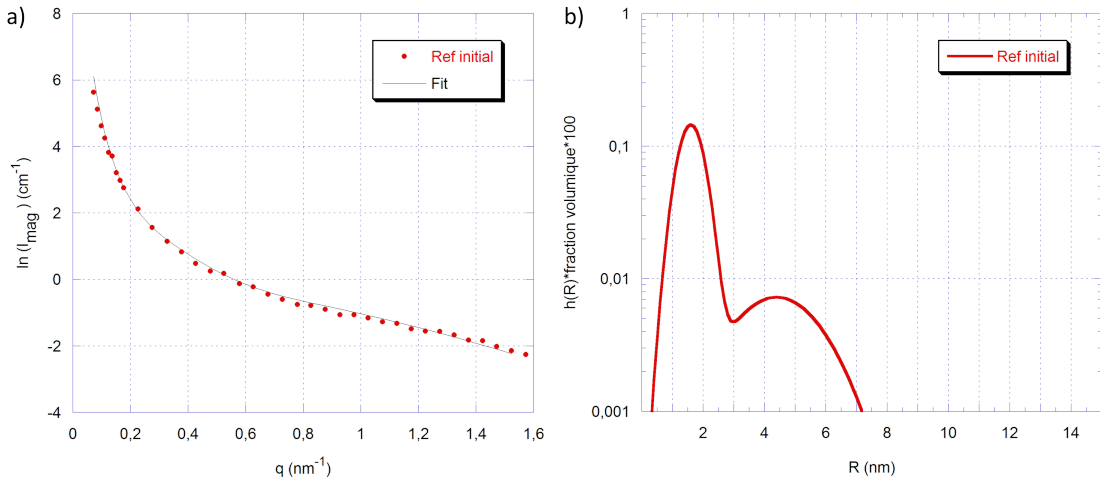


FIGURE 3.4 – a) Intensité diffusée en DNPA d’origine magnétique mesurée sur le matériau de référence après consolidation. b) Distribution de tailles des particules dans le matériau de référence à l’état consolidé obtenue après analyse du profil diffusé de la figure 3.4(a)

ordre de grandeur (carbures, nanoporosités ou dislocations), (ii) un écart à la stœchiométrie des particules. Par exemple si 50% des atomes métalliques (Ti et Y) étaient remplacés par du Cr, la fraction volumique serait multipliée par 2 (1,38%). Une combinaison de ces deux facteurs est également une éventualité.

Le rapport A obtenu par DNPA est de $2,60 \pm 0,10$. La valeur théorique du rapport A pour différentes structures et stœchiométries peut être calculée et comparée aux valeurs expérimentales. La valeur attendue pour des précipités Y_2O_3 de structure c.c. ou Y_2TiO_5 de structure orthorhombique ou $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ de structure c.f.c. dans une matrice Fe-14Cr (at%) est respectivement de 3,18, 2,52 et 2,51. Ces deux derniers sont les oxydes les plus couramment rencontrés dans la littérature lorsque le Ti est un élément d’alliage [43].

Un rapport expérimental de 2,60 peut ainsi correspondre à des oxydes Y_2TiO_5 ou $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ légèrement sur-stœchiométriques en yttrium ($\text{Y}_{2,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_{4,95}$ ou $\text{Y}_{2,2}\text{Ti}_{1,8}\text{O}_{6,9}$). Un écart au paramètre de maille théorique, impliquant forcément un écart à la stœchiométrie, peut aussi influencer la valeur du rapport A qui dépend du volume atomique moyen dans les particules et dans la matrice. Par exemple, si les particules ont un volume atomique légèrement plus faible, $11,4 \text{ \AA}^3$ au lieu de $11,7 \text{ \AA}^3$ pour la structure $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, la valeur du rapport A passe de 2,51 à 2,60. De plus, il est possible que la nature chimique des petits (1–2 nm de rayon) et des gros précipités (4–7 nm de rayon) ne soit pas identique. Un mélange 85/15 de particules $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et Y_2O_3 donnerait par exemple un rapport A de 2,61. Enfin, les conditions expérimentales peuvent aussi jouer un rôle important. La statistique de l’intensité nucléaire diffusée est liée au temps de comptage et n’est pas toujours très bonne. Les étapes de normalisation et de soustraction du porte-échantillon vont alors avoir un effet important et peuvent induire une fluctuation significative de la valeur finale de l’intensité diffusée parallèlement au champ.

Les seules données obtenues par DNPA ne suffisent pas pour identifier la nature chimique des précipités. Des caractérisations structurales et chimiques plus précises sont donc nécessaires.

3.1.2.2 Symétrie cristallographique

Les observations en MET réalisées sur le même échantillon analysé par DNPA sont présentées sur la figure 3.5(a). Une répartition dense et homogène de nanoparticules inférieures à 4 nm de diamètre apparaît. Dans ce matériau, deux sortes de particules sont présentes (figure 3.5(b)). La première, entourée en jaune, a une morphologie légèrement cuboïde de 3,5 nm de côté. La FFT associée à ce précipité est illustrée sur la figure 3.5(d). Du fait de sa petite taille, peu d'informations sont visibles. Sa symétrie et ses relations d'orientations avec la matrice n'ont pas pu être déterminées.

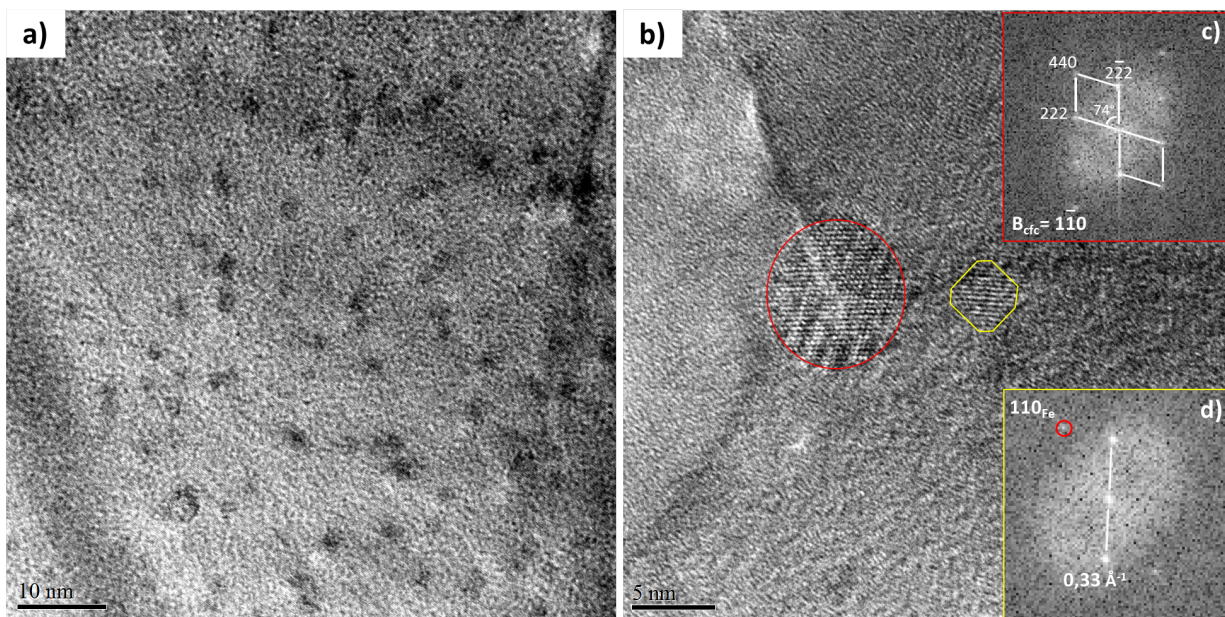


FIGURE 3.5 – Nanoparticules observées en MET dans le matériau de référence à l'état consolidé. a) Répartition dense et homogène de particules inférieures à 4 nm de diamètre et b) illustration de deux types de nanoparticules. L'une cuboïde de 3,5 nm de côté dont la symétrie n'a pu être résolue, et l'autre sphérique de 9 nm de diamètre de symétrie cubique à faces centrées.

La deuxième particule (cercle rouge) est sphérique avec un diamètre de 9 nm. La FFT de cette particule (figure 3.5(c)) permet d'identifier une symétrie cubique à faces centrées. Dans une vue selon l'axe de zone $[1\bar{1}0]$, l'indexation des taches d'interférences permet de remonter aux distances interplanaires du cristal. Elles sont compatibles avec la structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$. La particule rouge est totalement incohérente avec la matrice. Plusieurs précipités de ce type sont observés avec un diamètre supérieur à 7–8 nm. Cette population reste minoritaire et donc compatible avec la distribution de précipités détectée en DNPA centrée sur un rayon de 4,4 nm. Les données de MET et de DNPA sont en bon accord qualitatif au niveau des tailles et densités de particules.

3.1.2.3 Composition chimique des précipités

La composition chimique moyenne des précipités déterminée par SAT est présentée dans le tableau 3.1. Ces valeurs ont été déterminées à partir de l'analyse de deux pointes différentes (Ref 1 et Ref 2) ce qui représente un total de 138 précipités étudiés.

Tableau 3.1 – Composition chimique moyenne des précipités (%at) mesurée en SAT sur deux pointes différentes du matériau de référence après consolidation. Les rapports atomiques théoriques des phases YTiO_3 , Y_2TiO_5 et $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sont ajoutés pour comparaison. L'écart-moyen à la valeur moyenne de la concentration atomique et du rapport atomique est indiqué entre parenthèses. Par exemple pour le rapport Y/O et la concentration en chrome, il faut comprendre $\pm 0,04$ et $\pm 5\%$ respectivement autour de la valeur moyenne.

	Nb clusters	Cr	Y	Ti	O	C	Si	Mn
Ref 1	78	14(5)	4(2)	30(3)	49(4)	0,1(1)	1(1)	0,4(4)
Ref 2	60	11(7)	3(2)	32(3)	51(5)	1(1)	1(1)	0,5(5)

Échantillon	Ti/Y	Ti/O	Y/O	(Ti+Y)/O
Ref 1	8(5)	0,62(4)	0,08(4)	0,71(5)
Ref 2	10(4)	0,62(3)	0,06(4)	0,68(4)
YTiO_3	1	0,33	0,33	0,66
Y_2TiO_5	0,5	0,2	0,4	0,6
$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	1	0,29	0,29	0,57

Tout d'abord, les compositions chimiques mesurées dans les 2 différentes pointes sont très proches, ce qui prouve l'homogénéité du matériau et la représentativité des zones sélectionnées. Les particules sont riches en Ti et O ; la teneur en Y est plus faible qu'attendue avec seulement 4% atomique. Du fait des teneurs en Ti, Y et O, les rapports atomiques ne correspondent à aucune phase stœchiométrique connue. De plus, la composition chimique d'un précipité à un autre peut être très différente. Par exemple, le rapport atomique moyen de Ti/Y pour les 78 particules de l'échantillon Ref 1 est de 9 pour un écart-moyen de 5.

Le fait remarquable est la présence d'environ 10–15 %at de Cr. À partir des données brutes de SAT, un profil de concentration chimique à travers une nanoparticule met en évidence une distribution hétérogène du Cr (figure 3.6). Sur ce profil, la concentration en Y, Ti, O et Cr augmente puis diminue progressivement au passage de la particule. L'interface de la particule est diffuse, sa taille est d'environ 4–5 nm de diamètre. Les concentrations maximales en Y, Ti et O sont obtenues pour la distance $x = 7$ nm. En revanche, la concentration maximale en chrome est obtenue pour $x = 5$ nm et $x = 9$ nm. Ce profil de concentration montre donc un enrichissement en chrome en périphérie de la particule. Sur 4 particules analysées, ce phénomène est visible sur deux d'entre elles.

Plusieurs études par SAT [41, 106] dans des matériaux de composition nominale similaire à notre matériau de référence mettent en évidence la présence d'une couronne de chrome à l'interface des particules. Comme un tel enrichissement à l'interface modifie la correction matricielle (Chapitre 2, paragraphe 2.2.3.4), il n'a donc pas pu être quantifié. Par conséquent, si la périphérie de la particule est plus concentrée en chrome que le reste de la matrice (14 %at), alors une proportion plus importante que celle considérée doit être incluse aux particules par aberrations de trajectoires. Il est donc probable que la forte concentration

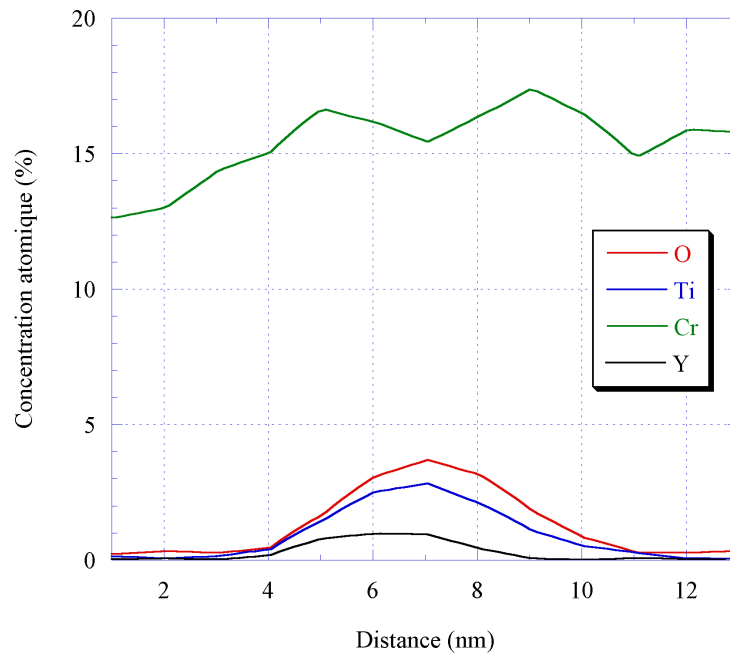


FIGURE 3.6 – Profil de concentration chimique à partir des données brutes de SAT à travers une nanoparticule du matériau de référence à l'état brut de consolidation dans la direction d'évaporation z . Les valeurs absolues des concentrations en Y, Ti, O et Cr à l'intérieur de la particule sont les valeurs brutes non-corrigées.

en chrome (10–15 %at) détectée dans les particules soit en partie due aux aberrations de trajectoires.

3.1.2.4 Résumé

Le matériau de référence après consolidation présente une nanoprécipitation dense répartie de façon homogène à l'échelle microscopique. La DNPA montre une double distribution de tailles de particules centrée sur environ 3 et 9 nm de diamètre. La proportion de grosses particules est 130 fois plus faible que celle des petites. Les grosses particules sont généralement de forme sphérique et ont une symétrie cubique à faces centrées compatible avec la structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$. Leurs relations d'orientations avec la matrice sont totalement incohérentes. La symétrie et les relations d'orientations avec la matrice des petites particules n'ont pas été résolues du fait de leurs petites tailles.

La composition chimique des petites particules a été précisée par SAT. Aucune correspondance avec une phase stœchiométrique n'a pu être établie. Clairement, les particules présentent un enrichissement en Ti (31%at) et O (50%at) et à moindre teneur, en Y (4%at) et en Cr (12%at). La distribution du Cr n'est pas homogène sur toutes les particules étudiées. Certaines particules présentent un enrichissement de la zone périphérique. La teneur en Cr mesurée à l'intérieur des particules par SAT (12%at) est certainement surestimée du fait des aberrations de trajectoires et de la forte concentration avérée à la périphérie.

3.2 Étude en température

Cette partie présente l'étude du comportement du matériau de référence après traitement thermique entre 1100 et 1400°C. Évidemment, ces températures (plus élevées) ne correspondent pas aux températures qu'une gaine de 4^{ème} génération subira en conditions normales de fonctionnement. Néanmoins, ces très hautes températures sont utilisées dans les traitements de mise en forme du matériau et surtout, elles peuvent être atteintes en conditions accidentelles. Il est donc important de connaître le comportement des matériaux ODS à ces températures pour des temps relativement courts (1 à 10 h). Nous verrons comment se comportent les nanoprecipités en termes de taille et de fraction volumique. L'évolution de leurs structures cristallographiques et morphologiques sera suivie par MET HR et leur composition chimique par SAT. La microstructure générale et les propriétés mécaniques qui résultent de ces traitements thermiques seront interprétées en fonction de l'évolution de la nanoprecipitation.

3.2.1 Évolution de la nanoprecipitation après traitement thermique

3.2.1.1 Taille des renforts

Après un traitement thermique de 10 h à 1150°C, les gros précipités initialement centrés sur une taille de 4,4 nm de rayon ont grossi de façon significative (figure 4.10). La distribution de taille déterminée par DNPA est décalée et centrée sur 5,2 nm. Après 10 h à 1300°C, les deux populations (petites et grosses particules) ont légèrement grossi. Elles sont maintenant centrées sur des tailles de 2,2 et 5,0 nm de rayon. La fraction volumique des particules a en revanche légèrement diminué de 1,6 à 1,5%. Cette diminution n'est pas liée à la dissolution de certaines particules mais à un fort grossissement. En effet, lors du traitement thermique, certaines particules grossissent bien au-delà de 10 nm de rayon. À partir de ce domaine de taille, les particules ne sont plus visibles en DNPA dans notre fenêtre angulaire d'observation.

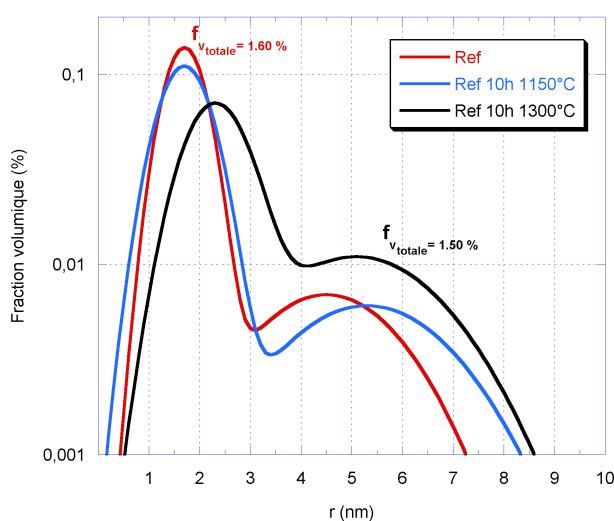


FIGURE 3.7 – Distributions de tailles des nanoparticules déterminées par DNPA sur le matériau de référence à l'état brut de filage et après un traitement thermique de 10 h à 1150°C et 1300°C.

Durant le traitement thermique, l'évolution de la précipitation est gouvernée par la coalescence. Les particules grossissent par mûrissement d'Ostwald, c'est-à-dire que les petites particules se dissolvent au profit des plus grosses. C'est la différence de taille entre les particules qui engendre une différence d'énergie libre et donc un flux de matière depuis les petites particules vers les grosses à travers la phase continue, c'est-à-dire la matrice. La densité de particules lors du recuit de 10 h à 1300°C a ainsi diminué de $7 \cdot 10^{23}$ à $2 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ ($\pm 2 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$). Cette diminution est donc principalement liée au phénomène de coalescence.

Le tableau 3.2 présente la valeur du rapport A dans le matériau de référence à l'état brut de filage et après un recuit de 10 h à 1150°C et de 10 h à 1300°C. Ce rapport reste constant (aux incertitudes près) quelle que soit la température de recuit. La stabilité de ce rapport A suggère que la nature chimique des particules ne change pas radicalement durant le recuit.

Tableau 3.2 – Évolution du rapport A mesuré par DNPA dans le matériau de référence avant et après recuit.

État	Rapport A
Initial	$2,60 \pm 0,10$
10 h 1150°C	$2,60 \pm 0,10$
10 h 1300°C	$2,70 \pm 0,10$

La stabilité du rapport A et la faible évolution de la taille des particules montrent que les nanoprecipités du matériau de référence sont très stables à haute température.

3.2.1.2 Symétrie cristallographique

La DNPA a précédemment montré des tailles de particules très fines (2,2 nm de rayon) même après un recuit de 10 h à 1300°C. Un traitement thermique à haute température (1400°C) est nécessaire pour obtenir des précipités de taille suffisamment élevée pour que leur symétrie et leurs relations d'orientations avec la matrice soient observables par MET à haute résolution. Par faute de disponibilité des installations, cette étude a été faite sur le matériau de référence industriel.

Comme le montre la figure 3.8(a) les particules sont réparties de façon dense et homogène avec une morphologie clairement cuboïde et une taille comprise entre 2 et 6 nm de côté. Les distributions de tailles ont été déterminées par MET et par DNPA (figure 3.9). La taille des particules mesurées par MET est exprimée comme le diamètre du cercle d'aire équivalente à la particule.

Les deux techniques détectent une population de petites particules centrée sur 2,5 nm de rayon. La distribution bimodale déjà observée à l'état consolidé persiste après recuit selon la DNPA. La deuxième distribution de grosses particules est moins visible en MET mais est néanmoins repérée. Le MET est moins adapté à cette population de faible densité numérique.

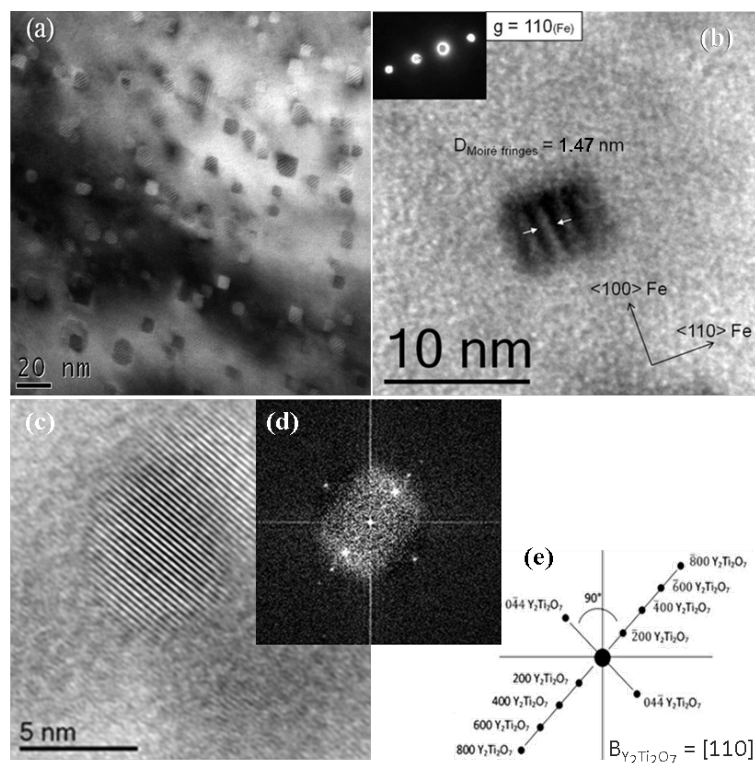


FIGURE 3.8 – Images obtenues par MET à haute résolution sur le matériau de référence industriel recuit 1 h à 1400°C. a) Illustration de la nanoprécipitation et de la morphologie cuboïde des oxydes. b) Franges de Moiré d'une particule isolée parallèles à la direction $\langle 110 \rangle$ de la matrice. c) Particule de morphologie différente accompagnée de d) sa FFT. e) Schéma de l'indexation de la transformée de Fourier de la particule démontrant une symétrie cubique à faces centrées compatible avec la structure $Y_2Ti_2O_7$ vue selon l'axe de zone $[110]$.

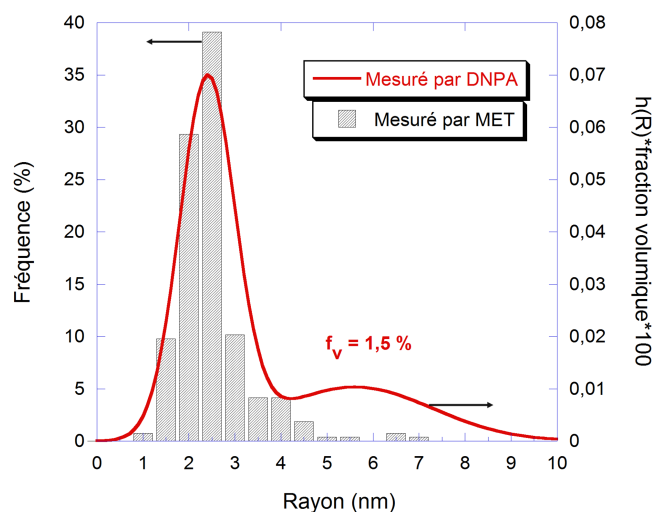


FIGURE 3.9 – Distributions de tailles des particules dans le matériau de référence industriel après un recuit de 1 h à 1400°C. Comparaison entre l'histogramme obtenu par MET et la distribution déduite des mesures de DNPA.

Les grosses particules sont centrées sur un rayon de 5,6 nm. La fraction volumique totale déterminée par DNPA est de 1,5%.

L'observation fine d'une particule isolée (figure 3.8(b)) de morphologie cuboïde, révèle des franges de Moiré espacées de 10,57 Å. Ces franges de Moiré sont caractéristiques d'une interface semi-cohérente entre la particule et la matrice. Le cliché de diffraction obtenu sur la matrice montre qu'elle est en axe de zone [110] (insert en haut à gauche). Les franges de Moiré et la direction $\langle 001 \rangle$ de la matrice sont parallèles. Les particules ont des interfaces semi-cohérentes selon la direction $\langle 110 \rangle$ de la matrice. En revanche, l'axe de zone suivant lequel les particules des figures 3.8(a) et 3.8(b) sont vues ne permet pas de déterminer leur symétrie.

Par ailleurs, des particules de morphologies différentes ont également été détectées. Par exemple, la figure 3.8(c) présente l'une d'entre elle avec une taille de 4 nm de rayon. La symétrie déduite par FFT apparait c.f.c. et coïncide avec la phase pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$. On peut supposer, étant donnée sa taille, que les particules de la figure 3.8(a) sont de même nature.

3.2.1.3 Composition chimique des précipités

La composition chimique des précipités après recuit dans le matériau de référence a été analysée par SAT. Étant donné l'accès restreint à la technique, et la nécessité d'avoir une importante densité de particules afin d'augmenter la statistique des analyses, nous avons choisi un recuit court (1 h à 1300°C) pour que l'évolution des particules ne soit pas trop avancée ($3 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ d'après la DNPA). Malgré cette précaution, seulement 25 particules réparties sur 3 pointes ont pu être détectées. La composition chimique moyenne est présentée dans le tableau 3.3 et comparée à celle des particules dans l'état brut de consolidation (Ref init).

Tableau 3.3 – Composition chimique moyenne des précipités (%at) mesurée par SAT dans le matériau de référence à l'état initial (brut de consolidation) et à l'état recuit 1 h à 1300°C. L'écart-moyen à la valeur moyenne de concentration atomique est indiqué entre parenthèses.

Échantillon	Nb particules	Cr	Y	Ti	O	C	Si
Ref init	138	13(6)	4(2)	31(3)	50(4)	0,5(5)	1(1)
Ref 1 h 1300°C	25	20(3)	13(2)	26(2)	40(2)	0,05(5)	0,9(4)

Après 1 h à 1300°C, les particules sont en moyenne plus riches en chrome et en yttrium qu'après consolidation. Les incertitudes sur les concentrations en éléments après traitement sont légèrement plus faibles qu'avant. Cela montre une homogénéisation de la composition chimique des particules. La figure 3.10 montre un profil de concentration chimique à travers une des particules du matériau de référence recuit. Ce profil fait apparaître un enrichissement en Y, Ti et O au cœur de la particule et la présence marquée du Cr à l'interface. Le diamètre total est de l'ordre de 8 nm de diamètre avec des interfaces larges de 2 nm d'épaisseur. Sur 5 particules analysées, toutes présentent un profil de concentration analogue.

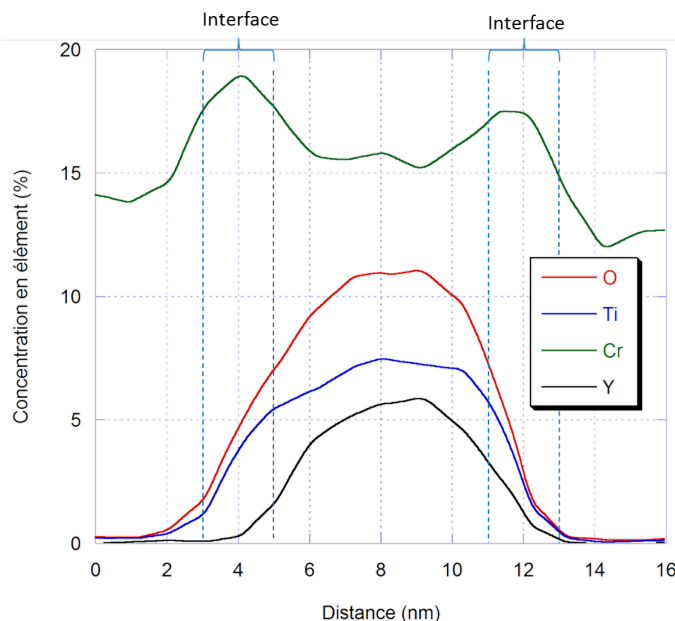


FIGURE 3.10 – Profil de concentration chimique à partir des données de SAT à travers une nanoparticule du matériau de référence recuit 1 h à 1300°C dans la direction d'évaporation z . Les concentrations en Y, Ti, O et Cr sont les concentrations brutes non-corrigées.

La teneur moyenne en Cr des particules a augmenté de 50% pendant le recuit. Cette valeur est discutable en absolu du fait des aberrations de trajectoires en SAT. Néanmoins, ces limitations expérimentales ne sont pas liées à l'échantillon et il est donc possible de conclure à partir de l'augmentation relative entre l'état initial et l'état recuit à un réel enrichissement du Cr avec le traitement thermique. D'après le profil de concentration chimique, le Cr semble majoritairement situé en périphérie.

En réunissant toutes les analyses effectuées sur les 2 états (initial et recuit), il est intéressant de visualiser l'évolution des teneurs en Y, Ti et O, constituants essentiels du cœur des précipités, en fonction de la taille des particules exprimée en nombre d'atomes. Les teneurs sont normalisées à 100% pour une lecture rapide des rapports Ti/Y et (Ti+Y)/O.

La figure 3.11 met ainsi clairement en évidence une augmentation de la concentration en Y avec la taille des particules au détriment de la teneur en Ti et O. À forte taille, au-delà de 1500 atomes, soit 2–3 nm de diamètre, les courbes de tendance montrent que les concentrations ont atteint des valeurs stationnaires : 51(2)% d'oxygène, 31(2)% de titane et 18(3)% d'yttrium, i.e. $YTi_{1.7}O_{2.8}$. Cette composition est très déficiente en oxygène et à moindre mesure en yttrium par rapport à la stœchiométrie attendue $Y_2Ti_2O_7$ d'après la symétrie cristallographique déterminée par MET. Précisons que dans la littérature concernant les alliages ODS, peu d'auteurs observent des particules avec une composition stœchiométrique en oxygène après traitement des données de sonde atomique [107–109].

La composition chimique de la matrice a été mesurée par SAT dans le matériau de référence à l'état initial (brut de filage) et à l'état recuit 1 h à 1300°C (tableau 3.4). La concentration

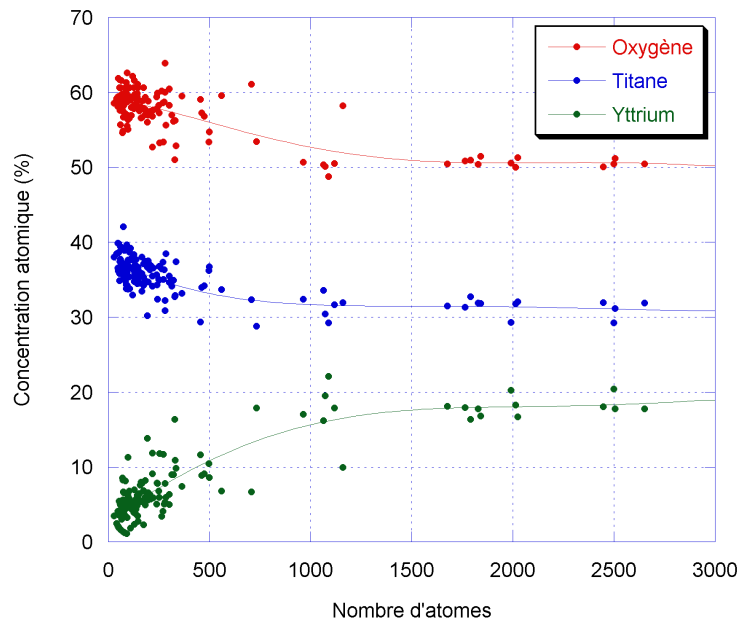


FIGURE 3.11 – Teneurs (at%) en O, Ti, et Y des particules obtenues par SAT en fonction de leur taille exprimée en nombre d’atomes dans le matériau de référence. À titre d’exemple, 50 atomes représentent une taille d’environ 0,5 nm de diamètre et 2000 atomes une taille de 3 nm.

en yttrium dans la matrice montre que 1/3 des atomes d’yttrium n’ont pas encore précipité après l’étape de consolidation. Après recuit, seulement 10% de l’yttrium initial est encore présent en solution solide. L’enrichissement en yttrium des particules durant le traitement thermique est donc cohérent avec la diminution de la concentration dans la matrice. Les concentrations en Ti et O dans la matrice diminuent également après recuit. Comme leurs concentrations n’augmentent pas dans les précipités détectés en SAT, il est supposé que le titane et l’oxygène précipitent sous forme d’oxydes plus gros non-détectables en SAT.

Tableau 3.4 – Composition chimique globale (%at) du matériau de référence mesurée par analyses chimiques et comparée aux compositions chimiques locales (%at) mesurées par SAT dans la matrice à l’état initial et à l’état recuit.

	Analyses chimiques	Composition chimique de la matrice (%at)	
		État initial	1 h 1300°C
Fe	84,5	84,2 ± 1,1	82,4 ± 2,0
Cr	13,9	13,5 ± 0,5	15,7 ± 1,8
Y	0,12	0,04 ± 0,03	0,01 ± 0,01
Ti	0,30	0,10 ± 0,08	0,03 ± 0,02
O	0,48	0,26 ± 0,15	0,11 ± 0,04
C	0,17	0,06 ± 0,10	0,01 ± 0,01
Si	0,49	0,64 ± 0,08	0,36 ± 0,21

La comparaison entre la fraction volumique déterminée par DNPA et les compositions chimiques des précipités et de la matrice déterminées par SAT soulève plusieurs remarques :

- 1) À partir des données de SAT, la fraction atomique précipitée (f_{at}^p) est calculée en tenant compte de la composition chimique des particules et des concentrations en éléments restant en solution dans la matrice. Cette fraction atomique précipitée déterminée par SAT n'est pas cohérente avec celle déterminée par DNPA¹. Par exemple à l'état initial, si on considère 0,2%at de titane précipité, la fraction totale pour respecter la composition chimique déterminée par SAT doit être de 0,65% soit 1/3 de la valeur déduite par DNPA.
- 2) La fraction atomique totale des éléments Y, Ti et O est de 0,9%. Pour atteindre la valeur de 1,6% obtenue par la DNPA, il faudrait rajouter beaucoup de Cr et/ou de Fe dans les oxydes.

Compte-tenu des résultats de SAT qui n'ont pas montré l'existence d'une autre population de particules différente des oxydes, la fraction volumique précipitée "vue" en DNPA est très surestimée. Rappelons que lors de l'exploitation du signal d'origine magnétique de DNPA, nous faisons l'hypothèse que les particules sont non-magnétiques. En revanche, la composition chimique des particules déterminée par SAT permet d'exploiter le signal nucléaire en calculant le contraste nucléaire des particules ($\Delta\rho_{nucl}^2$). Le paramètre d'ajustement devient donc $f_v^p \Delta\rho_{nucl}^2$ au lieu de $f_v^p \Delta\rho_{magn}^2$. Les résultats des ajustements effectués sur le signal nucléaire pour le matériau de référence à l'état initial et à l'état recuit 1 h à 1300°C sont comparés aux ajustements du signal magnétique (tableau 3.5).

Tableau 3.5 – Paramètres d'ajustements obtenus à partir du signal magnétique ou nucléaire de DNPA sur le matériau de référence à l'état initial et à l'état recuit pendant 1 h à 1300°C.

Ref	Signal	r_1 (nm)	σ_1 (nm)	r_2 (nm)	σ_2 (nm)	fv_1 (%)	fv_2 (%)	fv_{tot} (%)
init	magn	1,6	0,4	4,4	1,4	1,38	0,24	1,60
	nucl	1,4	0,4	4,4	1,4	0,75	0,13	0,88
1h 1300	magn	2,0	0,6	5,2	1,7	1,30	0,32	1,60
	nucl	2,0	0,6	5,2	1,4	0,65	0,22	0,87

Les tailles de particules déduites des ajustements du signal magnétique ou nucléaire sont identiques et nous retrouvons les mêmes tendances (taille des particules avant recuit et augmentation de la taille des particules à fraction volumique constante durant le traitement

1. La fraction atomique précipitée (f_{at}^p) se détermine à partir de la fraction volumique précipitée (f_v^p) déterminée en DNPA :

$$f_{at}^p = f_v^p \times V_{at}^m / V_{at}^p \quad (3.1)$$

Avec V_{at}^m le volume atomique de la matrice et V_{at}^p le volume atomique des précipités. Dans le cas d'une structure pyrochlore (symétrie observée pour les particules du matériau de référence à l'état recuit), son volume atomique de 11,7 Å³ est très proche de celui de la matrice (11,77 Å³) ; la fraction atomique est donc quasiment égale à la fraction volumique : 1,61%.

thermique). Par contre, la fraction volumique totale déduite du signal nucléaire est de 0,88% contre 1,60% à partir du signal magnétique. Théoriquement, si les particules sont non-magnétiques et que leur contraste nucléaire ($\Delta\rho_{nucl}^2$) est juste, les 2 fractions volumiques devraient être équivalentes. Même en modifiant légèrement la composition chimique des particules, la fraction volumique déterminée à partir du signal nucléaire reste d'environ 0,9%.

Les distributions de tailles des particules mesurées en DNPA restent correctes mais la valeur absolue de la fraction volumique précipitée est erronée. En revanche, les variations observées (diminution de fraction volumique ou élargissement des distributions de tailles) restent correctes. La "vraie" fraction volumique de particules précipitées dans le matériau de référence à l'état initial ou à l'état recuit doit être d'environ 0,9%. Cette valeur est plus cohérente avec les teneurs en éléments d'addition et les données de SAT.

Cette différence entre les résultats obtenus sur les deux contributions de l'intensité diffusée en DNPA peut être certainement imputée à une mauvaise estimation du contraste magnétique. Les particules ne peuvent pas, dans ce cas, être considérées simplement comme des trous magnétiques (effet des interfaces?). Par ailleurs, rappelons que la présence de fer dans les oxydes ou en périphérie a été exclue lors du traitement des données de SAT mais une faible concentration reste envisageable.

3.2.2 Évolution de la microstructure et des propriétés mécaniques

La microstructure du matériau de référence après 10 h de traitement thermique à 1300°C est présentée sur la figure 3.12(a). Elle est très similaire à celle observée après consolidation figure 3.12(b). Les grains ont gardé une forme très anisotrope et une orientation cristallographique préférentielle de type fibre α à 81%. La taille moyenne des grains a légèrement augmenté de 0,9 à 1,45 μm .

La sous-structure de grains à l'intérieur des grains texturés α et allongés est toujours présente après recuit (figure 3.13). Plusieurs profils de désorientations montrent une taille de sous-grains de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres (figure 3.13(a)). Dans la zone étudiée, les sous-grains sont restaurés car la désorientation cumulée est constante en leur sein. En revanche, d'autres zones présentent encore des désorientations élevées comme illustré par la figure 3.13(b), où le gradient de désorientations à l'intérieur du sous-grain est de $0,9^\circ \cdot \mu\text{m}^{-1}$. La densité de dislocations mesurée par KAM a diminué de moitié passant de 9 à $4,5 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$ ($\pm 1 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$) ce qui confirme une restauration de la microstructure.

La microstructure du matériau de référence après un recuit de 10 h à 1300°C est donc stable. Nous observons une restauration des grains mais aucun signe de recristallisation. Rappelons que ce n'est qu'à partir de 1450°C qu'Alamo *et al.* [110] observent la recristallisation de la microstructure dans une barre d'alliage ferritique ODS de composition proche de notre matériau de référence.

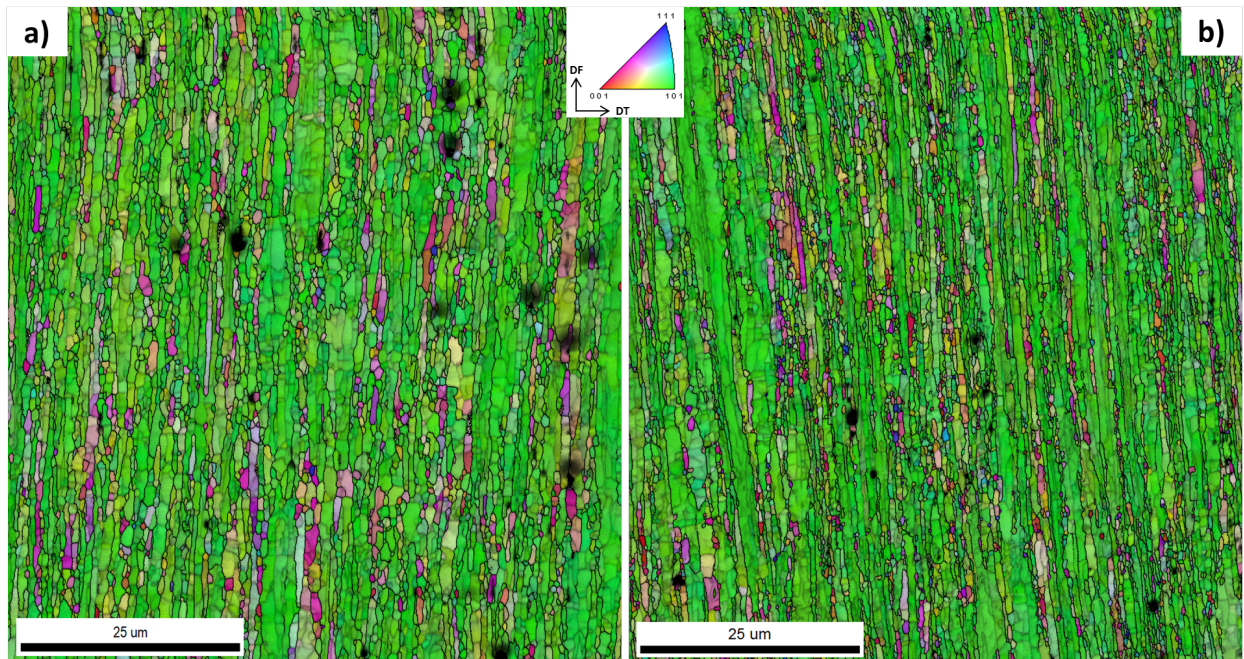


FIGURE 3.12 – Microstructure observée dans le sens longitudinal du matériau de référence a) après un recuit de 10 h à 1300°C et b) à l'état initial avant recuit. Les directions $\langle uvw \rangle$ sont parallèles à la direction de filage (DF). Une désorientation supérieure à 15° entre deux grains est matérialisée par un trait noir.

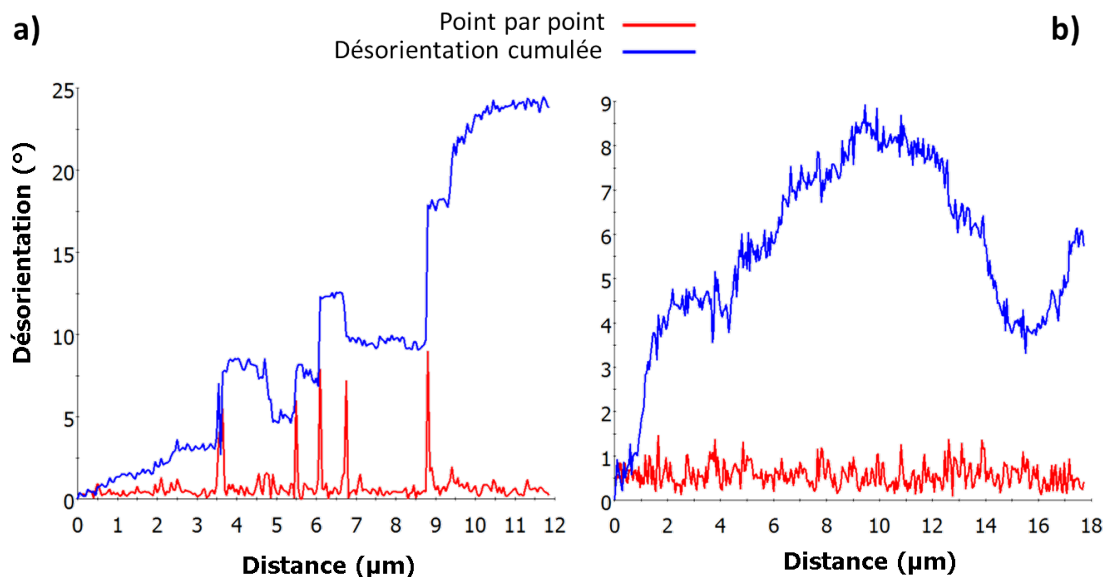


FIGURE 3.13 – Profils de désorientations point par point mesurés dans les gros grains verts allongés dans la direction de filage à partir de la cartographie IPF (figure 3.12(a)) dans le matériau de référence à l'état recuit 10 h à 1300°C. a) Zone d'un grain ayant de nombreux petits sous-grains et b) une autre zone à l'intérieur d'un seul long sous-grain.

Sur une coupe transversale, la dureté Vickers du matériau de référence après un traitement thermique de 1 h à 1300°C est de 341 HV (± 9 HV) contre 436 HV à l'état initial. Les propriétés mécaniques résultent de plusieurs contributions qui peuvent être calculées à partir de nos données expérimentales. Ces calculs, réalisables uniquement dans le cadre de cet alliage pour lequel la nanodispersion est quantitativement caractérisée, permettent d'identifier l'importance de chaque contribution.

Comme présenté dans le paragraphe 2.3.3.2, la limite d'élasticité calculée (σ_c) est fonction du facteur de Taylor M ($= 3,0$) et de la cission résolue critique (τ_c) : $\sigma_c = M \times \tau_c$. Dans le modèle utilisé dans cette étude, la cission résolue critique (CRC) est définie par :

$$\tau_c = \tau_0 + \sqrt{\tau_p^2 + \tau_d^2} + \tau_g \quad (3.2)$$

Avec :

- τ_0 la cission résolue critique de la matrice. C'est une valeur intrinsèque à la matrice ferritique prise égale à 27 MPa [111] ;
- τ_g la contrainte due à la taille des grains (loi de Hall-Petch), notée HP. C'est une contrainte inversement proportionnelle à la racine carrée de la taille des grains déterminée par EBSD ;
- τ_d la contribution des dislocations. Elle est aussi déterminée par EBSD ;
- τ_p la contribution totale des nanoparticules. Elle prend en compte la distribution bimodale de tailles déterminée par DNPA. Le modèle fait une distinction entre les particules de rayon inférieur à 2 nm qui sont cisailées par les dislocations et les particules plus grosses qui sont contournées (mécanisme d'Orowan). Seule la contribution totale des particules est présentée¹.

Le modèle permet donc de déterminer les différentes contributions au durcissement. À partir de ces contributions, τ_c et la limite d'élasticité du polycristal σ_c sont déterminées. La limite d'élasticité ainsi calculée est alors comparée à celle déterminée expérimentalement soit de façon directe (mesure de traction uniaxiale, σ_{ExpD}) soit de façon indirecte ($\sigma_c = 2,7 \times \text{HV}$, σ_{ExpI}).

Les données d'entrée nécessaires à la modélisation de la limite d'élasticité ont été déterminées expérimentalement (tableau 3.6). Dans notre approche, nous considérons que la contribution au durcissement des particules est uniquement liée aux nanoparticules détectées en DNPA, c'est-à-dire à des particules inférieures à 20 nm de diamètre. La fraction volumique utilisée (0,9%) est celle redéterminée à partir du signal nucléaire. Les données microstructurales (d_g et ρ_d) sont celles de l'état recuit 10 h à 1300°C.

La figure 3.14 présente la limite d'élasticité calculée du matériau de référence à l'état initial brut de consolidation et l'état recuit 1 h à 1300°C. À l'état initial brut de filage comme à l'état recuit, les limites d'élasticité calculées et expérimentales sont en très bon accord.

1. Les détails du calcul de τ_p sont disponibles dans la référence [103].

Tableau 3.6 – Paramètres d’entrée mesurés par DNPA (R_i , σ_i et f_i la fraction volumique de la distribution i) et EBSD (d_g et ρ_d) utilisés pour le calcul des différentes contributions au durcissement et de la limite d’élasticité dans le matériau de référence à l’état initial et l’état recuit pendant 1 h à 1300°C.

État	R_1 (nm)	σ_1 (nm)	f_1 (%)	R_2 (nm)	σ_2 (nm)	f_2 (%)	$d_g(\mu\text{m})$	$\rho_d (m^{-2})$
Initial	1,4	0,4	0,75	4,4	1,4	0,13	0,9	$9,1 \cdot 10^{14}$
1h 1300°C	2,0	0,6	0,65	5,2	1,4	0,22	1,45	$4,5 \cdot 10^{14}$

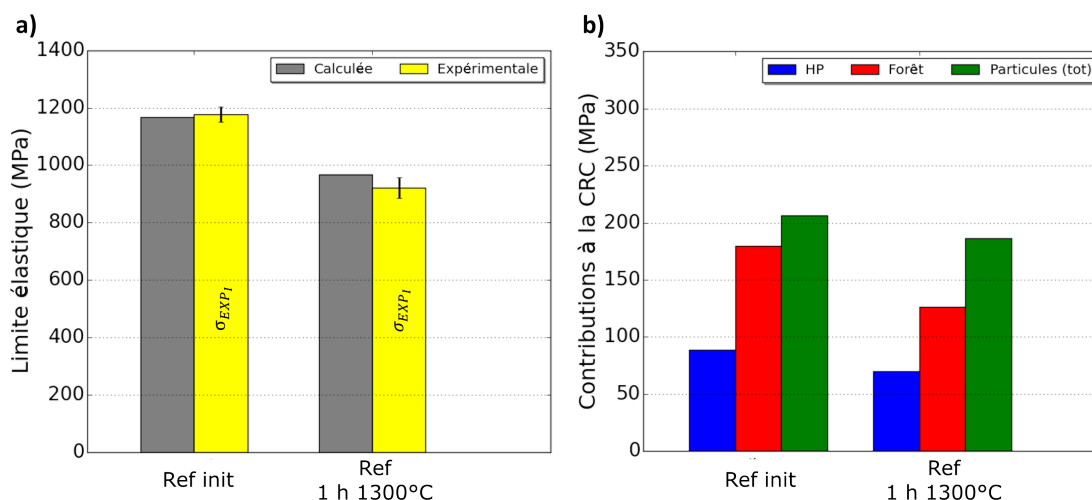


FIGURE 3.14 – Simulation de la limite d’élasticité du matériau de référence avant et après traitement thermique de 1 h à 1300°C. a) Comparaison entre les limites d’élasticité simulée et expérimentale (déterminée de façon directe (D) ou indirecte (I)). b) Détails des différentes contributions (grains notée HP et dislocations notée forêt) à la cission résolue critique (CRC).

Avant recuit, la contribution au durcissement la plus importante est celle des nanoparticules avec 206 MPa, puis de la forêt de dislocations contribuant à hauteur de 180 MPa et enfin de la taille des grains avec 89 MPa pour une limite d’élasticité de 1168 MPa. Après recuit, la contribution des particules et de la forêt sont respectivement de 186 MPa et 126 MPa pour une limite d’élasticité de 967 MPa. La diminution de 20% de la limite d’élasticité après recuit est quasiment entièrement imputable aux variations de taille des particules et à la diminution de la densité de dislocations.

Notons que même après une dégradation de 20 %, les propriétés mécaniques du matériau de référence après 1 h à 1300°C restent encore très bonnes en vue d’une application en tant que matériau de gainage.

3.3 Synthèse et discussion

Dans ce chapitre, nous avons étudié le comportement en température du matériau de référence en suivant l’évolution de sa microstructure au sens large du terme, en prenant en compte la matrice, la nanopréciptation et le comportement mécanique du matériau de référence.

3.3.1 Nanoprécipitation

3.3.1.1 État initial

Après consolidation du matériau de référence par extrusion à chaud à 1100°C, la DNPA et le MET révèlent une dispersion dense et homogène de nanoprecipités. Ces particules ont des tailles différentes pouvant être regroupées selon deux distributions gaussiennes de tailles centrées sur 3,2 et 8,8 nm de diamètre, les petites tailles représentant la quasi-totalité des particules. Les plus grosses particules ont une symétrie cubique à faces centrées compatible avec la structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$ avec des relations d'orientations incohérentes avec la matrice.

Les petites particules sont trop fines pour pouvoir déterminer leur symétrie et leurs relations d'orientations avec la matrice. Hirata et al. [36] ont réussi à étudier des nanoparticules de seulement 2 à 3 nm de diamètre grâce à la dernière technologie de microscopes corrigés de l'aberration sphérique¹. En comparant leurs clichés à haute résolution à une simulation par dynamique moléculaire, ils ont démontré que la structure atomique des très petites particules Y-Ti-O des aciers ODS s'apparente à la phase TiO de structure type NaCl pouvant accommoder jusqu'à 10%at de lacunes. Ces oxydes, lorsque leur taille est inférieure à 5 nm de diamètre ont des relations d'orientations cohérentes ou partiellement cohérentes avec la matrice et ont une composition chimique variable avec un rapport atomique Ti/Y oscillant entre 1,7 et 10.

La composition chimique moyenne des particules déterminée par SAT est statistiquement représentative des petites particules (distribution centrée sur 3,2 nm de diamètre) puisqu'elles sont 130 fois plus nombreuses que les grosses. En moyenne, ces particules sont riches en Ti (31%) et en O (50%) et à moindre teneur en Y (3%) et en Cr (12%). Leur rapport atomique Ti/Y moyen est de 9 et leur rapport métal sur oxygène (M/O) d'environ 1 ce qui serait cohérent avec les particules TiO observées par Hirata et al. avec une substitution de certains atomes de Ti par de l'Y ou du Cr. Cette structure est capable d'accueillir un grand nombre de lacunes [113] pouvant aider à stabiliser ce type de composé non-stœchiométrique Y-Cr-Ti-O.

À l'interface des nanoprecipités, un enrichissement en chrome a également été observé par SAT. Plusieurs auteurs [41, 106] ont observé par SAT ce type de couronne à l'interface des nanoparticules de 5 à 10 nm de diamètre dans des aciers ODS Fe-12Cr ou Fe-14Cr. En revanche, la littérature n'est pas claire sur la présence du chrome à cœur des particules. La sonde atomique souvent utilisée ne permet pas de conclure car du fait de l'interface riche en chrome, la teneur en Cr mesurée à l'intérieur des particules pourrait résulter d'aberrations de trajectoires. Dans une étude sur le matériau de référence industriel, Ribis et al. [114] ont montré avec certitude, par EFTEM, que le chrome est bien un élément présent à cœur de certaines petites particules (≤ 5 nm de diamètre).

1. La résolution des microscopes corrigés est en moyenne améliorée d'un facteur 3 passant de 0,24 nm à 0,08 nm [112].

3.3.1.2 Comportement des nanoparticules après traitement thermique

Après traitement thermique la taille des nanoparticules évolue peu même après 10 h à 1300°C. Les distributions de tailles des particules sont désormais centrées sur 4,4 et 10 nm de diamètre. Toutes les particules présentent une symétrie compatible avec une structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$. Leurs relations d'orientations avec la matrice sont au minimum partiellement cohérentes. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature. En effet, dans un alliage similaire Fe-14Cr-0,3Ti-0,2Y₂O₃, Boulnat *et al.* [25] ont identifié des particules de taille supérieures à 6 nm de diamètre de structure pyrochlore avec des relations d'orientations cohérentes de type cube sur cube avec la matrice. Dans un alliage riche en titane Fe-14Cr-1Ti-0,3Y₂O₃, Wu *et al.* [35] confirment aussi la présence de particules ayant une symétrie compatible avec la structure $Y_2Ti_2O_7$ pour des particules supérieures à 5-6 nm de diamètre.

En revanche, même si les nanoparticules du matériau de référence ont une symétrie compatible avec la structure pyrochlore, leur composition chimique montre un écart important à la stœchiométrie $Y_2Ti_2O_7$. Dans notre étude, nous avons mis en évidence un enrichissement en yttrium des particules lorsque leur taille augmente. À partir d'environ 2-3 nm de diamètre, la composition chimique des particules tend vers un état stationnaire où le rapport atomique Ti/Y est de 1,7. Sakasegawa *et al.* [34] ont mis en évidence une corrélation entre la taille des particules et leur composition chimique dans un alliage ODS plus concentré en titane (Fe-14Cr-1Ti-0,3Y₂O₃). Ils observent que pour des particules de 1 à 18 nm de diamètre, le rapport Ti/Y diminue de 10 à 0,8-1, ce qui est du même ordre de grandeur que nos observations.

Après un recuit d'1 h à 1300°C, la teneur en chrome des particules augmente de 12 à 20%. Des profils de concentrations chimiques à travers les particules montrent que toutes les particules de taille supérieure à 3 nm ont une concentration en chrome plus élevée à l'interface qu'à cœur. London *et al.* [108] observent le même comportement en SAT sur un alliage ODS similaire au nôtre (Fe-14Cr-0,2Ti-0,3Y₂O₃) où l'interface des particules est de plus en plus riche en chrome lorsque la taille augmente.

Les fractions atomiques précipitées déterminées par DNPA en utilisant le signal d'origine magnétique ne sont pas en accord avec les résultats de SAT ni avec les teneurs initiales en Y, Ti et O. Une meilleure évaluation de la fraction volumique a été obtenue à partir de l'intensité d'origine nucléaire en intégrant la composition chimique observée en SAT. La fraction volumique précipitée est de l'ordre de 0,9%.

3.3.2 Microstructure

À l'issue du procédé d'extrusion, la microstructure est très texturée. 80 % des grains ont une orientation cristallographique préférentielle de type fibre α ($\{hkl\}\langle 110 \rangle$). La forte acuité de la texture montre qu'il n'y a pas ou peu eu de recristallisation dynamique lors du filage.

Les particules très fines détectées après consolidation doivent bloquer ce phénomène lors de l'extrusion à chaud. Les grains texturés sont très allongés dans la direction de filage alors que les autres grains sont plus équiaxes et ont des orientations cristallographiques aléatoires. Les grains fortement texturés et allongés présentent une sous-structure de dislocations avec des sous-joints désorientés de 2 à 15°. De forts gradients de désorientations sont mesurés à l'intérieur de ces sous-grains, signe d'une énergie stockée importante. L'anisotropie microstructurale génère une anisotropie des propriétés mécaniques.

Après traitement thermique, la microstructure évolue très peu. La taille des grains augmente légèrement mais la microstructure reste similaire à celle de l'état initial. La densité de dislocations a diminué de moitié. Ces observations permettent de conclure à une simple restauration de la microstructure du matériau de référence à 1300°C. La stabilité de la microstructure est sûrement due à la stabilité des nanoparticules. Boulmat *et al.* [18] ont montré dans un alliage ODS Fe-14Cr-0,3Ti-0,3Y₂O₃ que les énergies motrices de recristallisation (pression capillaire et énergie stockée) sont contre-balancées par la force d'ancrage des nanoparticules, aussi appelée pression de Zener. Tant que cette pression ne diminue pas, c'est-à-dire tant que la densité de particules ne diminue pas du fait de leur faible grossissement, la microstructure est figée.

Les propriétés mécaniques du matériau de référence ont été étudiées par dureté et par traction uniaxiale. Les différentes contributions à la limite élastique ont été calculées à partir des caractérisations microstructurales (précipitation, densité de dislocations et taille de grains). La limite d'élasticité est pilotée à 80% par les nanoparticules et la densité de dislocations. La coalescence des particules et la diminution de la densité de dislocations durant le recuit de 1 h à 1300°C entraînent une diminution de 20% de la limite d'élasticité passant expérimentalement de 1185 à 966 MPa. Néanmoins, les propriétés mécaniques sont encore très bonnes en vue d'une application en tant que matériau de gainage.

3.4 À retenir

Tableau 3.7 – Récapitulatif des données microstructurales obtenues sur le matériau référence à l'état consolidé et à l'état recuit à 1300°C.

	État consolidé		État recuit (1300°C)	
Matrice	0,9	Taille des grains (μm)	1,45	
	Morphologique : // DF 80% fibre α	Texture des grains	Morphologique : // DF 80% fibre α	
Nanoparticules	3,2	D_{moyen} (nm)	4,4	
	0,9	Fraction volumique (%)	0,9	
	Mal définie	Symétrie cristallographique	c.f.c. compatible avec $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	
	Très riche en Ti et O		Stœchiométrie différente de $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	
	[Y] faible (Ti/Y \simeq 10) Cr surtout à l'interface	Composition chimique	Augmentation de [Y] (Ti/Y \simeq 1,7) Augmentation de [Cr] : + à l'interface qu'à cœur	
	1185	Limité d'élasticité (MPa)	966	

Le comportement en température du matériau de référence est globalement stable jusqu'à 1300°C.

Chapitre 4

Effet de la teneur en oxygène

Afin d'étudier précisément l'influence de la teneur en oxygène sur la précipitation et la microstructure des alliages ODS, deux nuances dérivées du matériau de référence ont été élaborées avec un ajout de 0,3 (matériau O1) ou de 1 %m (matériau O2) d'oxyde de fer Fe_2O_3 . Ce composé est dissous durant le broyage, les atomes de fer s'ajoutant à la matrice, l'enrichissement en oxygène est ainsi contrôlé. Le comportement de ces matériaux enrichis sera systématiquement comparé à celui du matériau de référence pour identifier l'impact de la teneur en oxygène.

Les compositions chimiques en pourcentage atomique du matériau de référence et des matériaux enrichis en oxygène à l'état brut de filage sont mesurées par différentes analyses chimiques (tableau 4.1). Pour les 3 matériaux, les concentrations chimiques des différents éléments sont très proches excepté un écart à la composition nominale sur le titane pour les matériaux O1 et O2. Au terme de la mise en forme, les matériaux faiblement (O1) et fortement (O2) enrichis en oxygène ont respectivement 0,35 et 1,16 pourcents atomique d'oxygène de plus que le matériau de référence.

Tableau 4.1 – Compositions chimiques (mesurées par FRIR, CIR et ICP-MS) en pourcentage atomique du matériau de référence et des nuances O1 et O2 enrichies respectivement de 0,3 et 1%_m en Fe_2O_3 .

Matériau	Fe	Cr	W	Ti	Y	O	Si	C
Ref	Bal	13,94	0,27	0,30	0,12	0,48	0,49	0,17
O1	Bal	14,38	0,27	0,20	0,14	0,83	0,49	0,14
O2	Bal	14,10	0,27	0,21	0,12	1,64	0,37	0,13

4.1 État consolidé

4.1.1 Microstructure

Les microstructures après consolidation sont présentées sur la figure 4.1. Le matériau faiblement enrichi en oxygène (O1) a une microstructure similaire à celle du matériau de référence

(c.f. figure 3.1) avec 72 % des grains orientés (15° de dispersion) avec leur direction $\langle 110 \rangle$ parallèle à la direction d'extrusion et une taille moyenne des grains de $0,80 \mu\text{m}$. En revanche, le matériau fortement enrichi en oxygène (O2) présente une microstructure nettement moins texturée (50 %) avec une taille moyenne de grains plus faible ($0,70 \mu\text{m}$) et une proportion de petits grains d'orientations aléatoires plus importante.

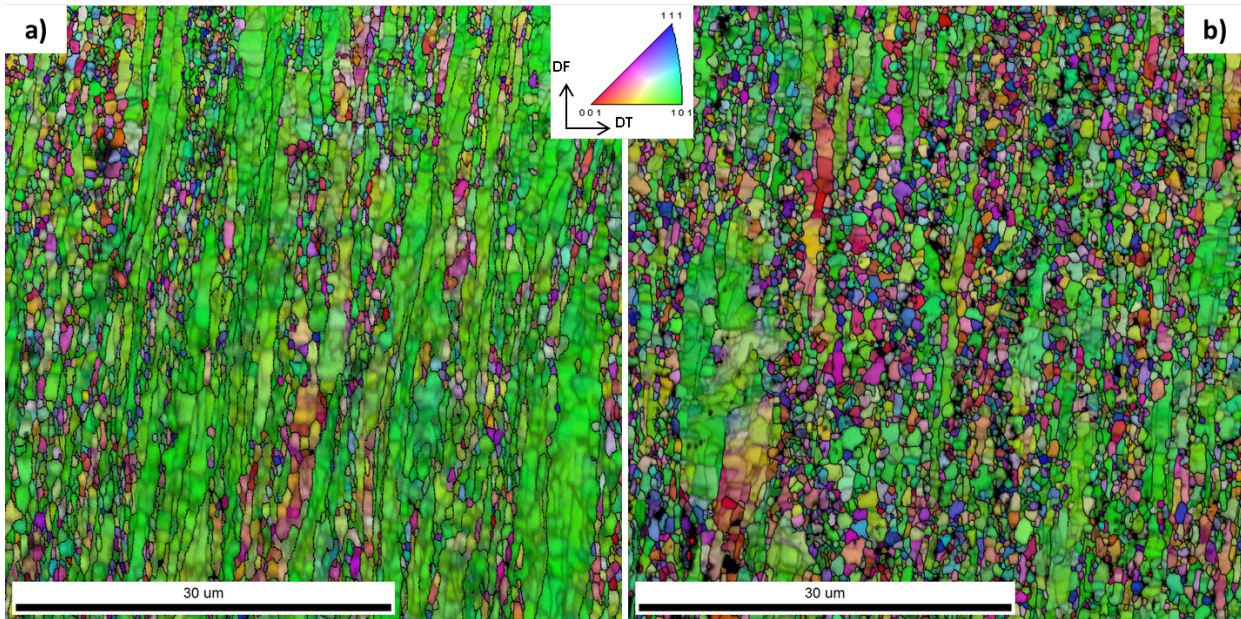


FIGURE 4.1 – Cartographies IPF obtenues par EBSD dans le sens longitudinal du matériau (a) O1 et (b) O2. Les directions $\langle uvw \rangle$ sont parallèles à la direction de filage. Une désorientation supérieure à 15° entre deux grains est matérialisée par un trait noir.

Les grains fortement texturés (grains verts) des matériaux O1 et O2 ont comme le matériau de référence une sous-structure de dislocations et une taille de plusieurs micromètres. Des profils de désorientations point par point, à l'intérieur de ces grains, mettent en évidence une sous-structure identique dans les matériaux faiblement (figure 4.2(a)) ou fortement enrichis en oxygène (figure 4.2(b)). Dans ces deux nuances, la taille des sous-grains apparaît plus homogène (1 à $2 \mu\text{m}$) que dans le matériau de référence. Dans les nuances O1 et O2, les gradients de désorientations observés sont très disparates, élevés pour certains sous-grains ($3^\circ \mu\text{m}^{-1}$) et nuls pour d'autres, signe que certains sous-grains sont restaurés. Les petits grains équiaxes d'orientations aléatoires ne présentent aucun gradient de désorientation.

La densité de dislocations mesurée dans les matériaux O1 et O2 est respectivement de 9 et $8 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$ ($\pm 1 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$), valeurs proches de celle du matériau de référence ($9 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$).

Des analyses EDS sur le matériau O2 ont mis en évidence la présence de deux types de particules de grosses tailles (figure 4.3) : les plus fines, de 100 à 200 nm de diamètre, sont riches en titane. Elles le sont aussi probablement en oxygène mais cet élément est difficilement détectable pour les tailles considérées. Des particules similaires ont été observées dans le matériau de référence. Les plus grosses, de 400 à 600 nm de diamètre, sont sans aucun doute des oxydes de silicium. Ces deux populations de particules sont localisées aux joints de

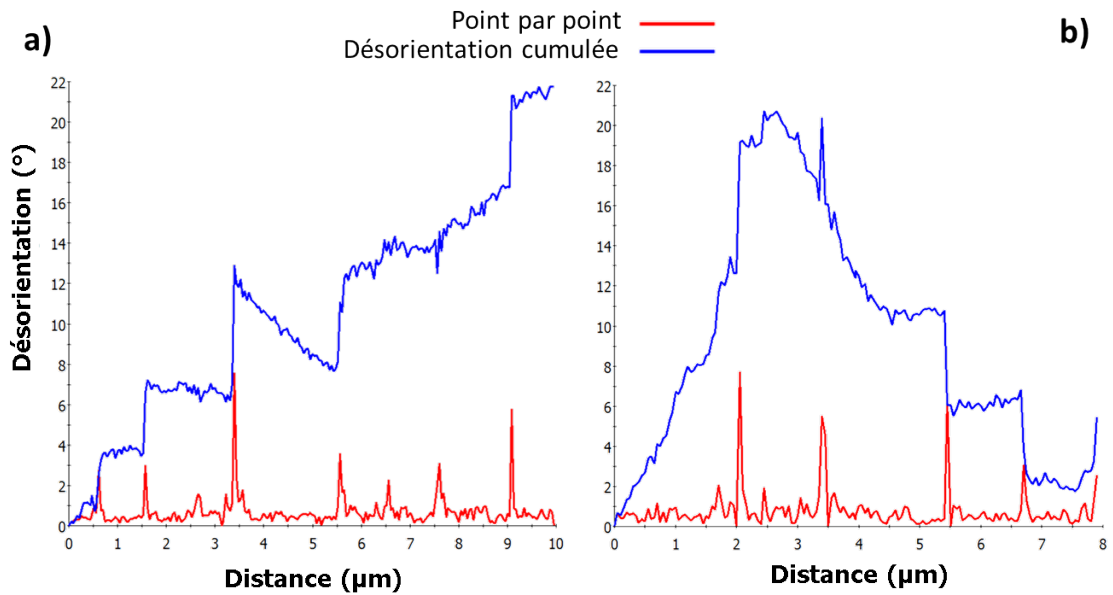


FIGURE 4.2 – Profils de désorientations point par point mesurés par EBSD dans les gros grains texturés ($\langle 110 \rangle // DF$) et allongés dans le sens de filage du matériau a) O1 et b) O2 à l'état brut de consolidation.

grains. Ces résultats ont été confirmés sur plusieurs zones étudiées. Quelques oxydes riches en chrome ont aussi été détectés. Pour rappel, seuls des oxydes de titane d'environ 200 nm de diamètre avaient été détectés dans le matériau de référence.

Dans les matériaux O1 et O2, les mesures de diffusion aux petits angles montrent clairement une augmentation du signal diffusé à très petits angles avec la teneur en oxygène (figure 4.4). Dans cet interval de vecteurs de diffusion, l'intensité diffusée suit une loi asymptotique dite de Porod (section 2.2.1.3), ce qui traduit l'existence d'objets de grandes tailles. L'intensité est proportionnelle à la surface totale des interfaces S_T (grains, particules, porosités). Les grains étant de tailles similaires dans ces 3 matériaux (0,9, 0,8 et 0,7 μm respectivement pour le matériau de référence et les nuances O1 et O2), leur contribution au signal diffusé ne permet pas d'expliquer les différences d'intensité. Les augmentations mesurées à très petits angles sont très certainement corrélées à l'existence des grosses particules observées par EDS.

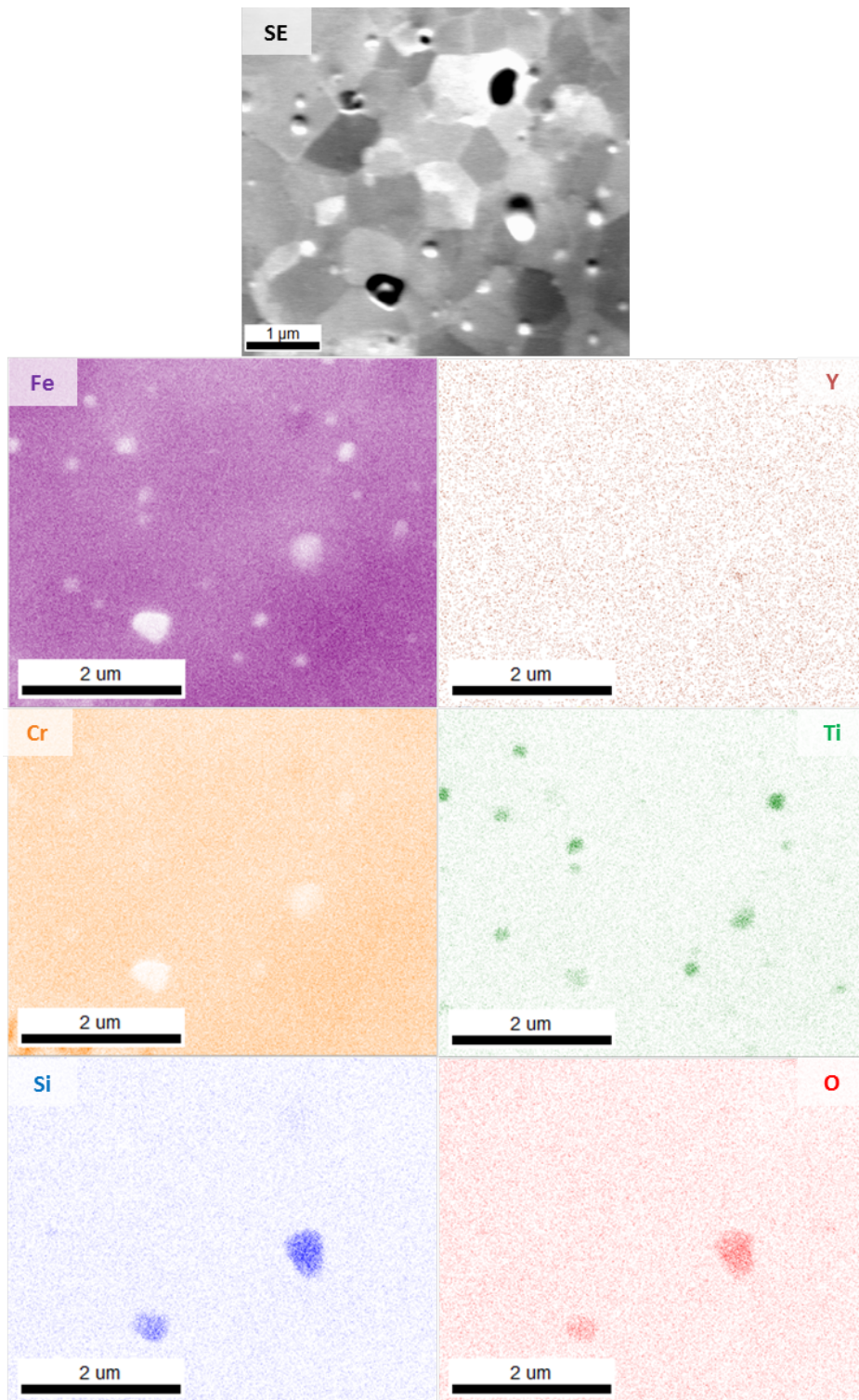


FIGURE 4.3 – Cartographies EDS sur le matériau O2 à l'état brut de filage montrant des particules riches soit en titane (100 à 200 nm de diamètre) soit en silicium et contenant de l'oxygène (400 à 600 nm).

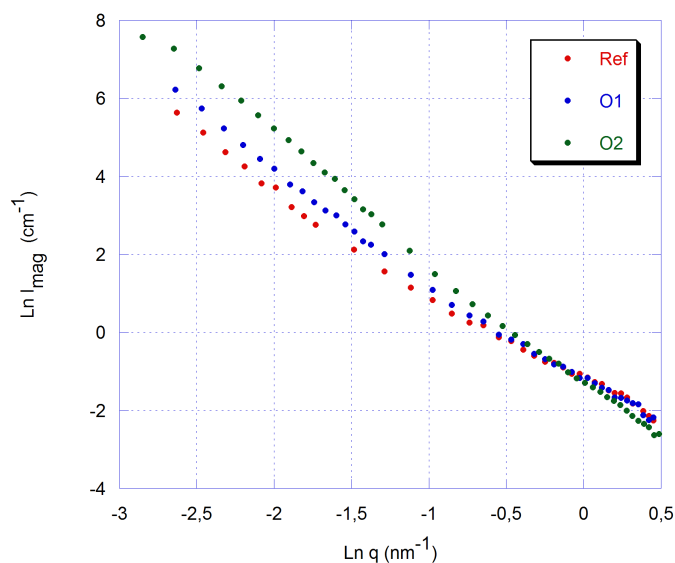


FIGURE 4.4 – Intensités magnétiques diffusées à très petits angles mesurées sur le matériau de référence et les nuances faiblement et fortement enrichis en oxygène O1 et O2.

4.1.2 Nanoprécipitation

4.1.2.1 Taille

Les distributions de tailles de particules des matériaux Ref, O1 et O2 issues de l'analyse des données de DNPA sont présentées sur la figure 4.5. Les deux distributions de ces 3 matériaux sont centrées sur des rayons moyens du même ordre de grandeur mais avec l'ajout d'oxygène, les tailles de particules sont légèrement

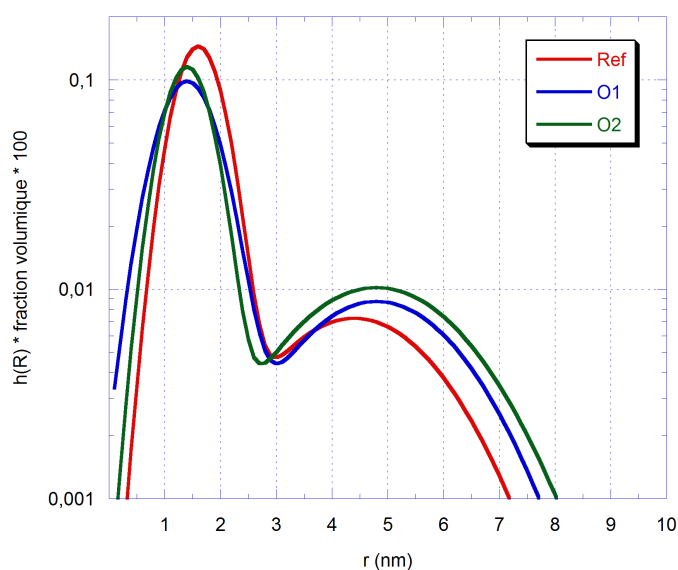


FIGURE 4.5 – Distributions de tailles des particules des matériaux Ref, O1 et O2 à l'état brut de filage.

plus faibles pour les petites particules et plus élevées pour les plus grosses (1,4 et 4,8 dans les nuances O1 ou O2 contre 1,6 et 4,4 nm dans le matériau de référence). Les fractions volumiques sont aussi équivalentes : 1,60% pour le matériau de référence et 1,50% pour les matériaux enrichis en oxygène. Cette légère différence pourrait être un effet indirect de la teneur en titane, *a priori* plus faible dans les matériaux O1 et O2 (0,21%at contre 0,30%at dans le matériau de référence).

En revanche, les rapports A des matériaux enrichis en oxygène sont plus élevés (tableau 4.2). Cette augmentation pourrait être liée soit à l'existence d'une autre population de particules de nature chimique différente (ex : carbures ou Y_2O_3) soit à une variation de la stœchiométrie des oxydes. L'oxygène étant introduit sous forme de Fe_2O_3 , il est envisageable que le broyage mécanique n'ait pas été suffisant pour dissocier tous les atomes de fer et d'oxygène ; certains amas résiduels peuvent être envisagés ; dans ce cas, la présence de fer dans les oxydes mêmes à de faibles teneurs ($\leq 10\%$ at) peut entraîner une augmentation du rapport A via une diminution du contraste nucléaire. L'enrichissement en oxygène des matériaux a des effets notables sur la nature chimique des précipités mais la DNPA ne suffit pas, à elle seule, pour les identifier.

Tableau 4.2 – Rapport A des matériaux de référence, faiblement et fortement enrichis en oxygène O1 et O2.

Matériau	Rapport A
Ref	$2,60 \pm 0,10$
O1	$2,90 \pm 0,10$
O2	$3,05 \pm 0,05$

4.1.2.2 Symétrie des nanoparticules

La symétrie et les relations d'orientations des nanoparticules dans les matériaux faiblement (O1) et fortement enrichis en oxygène (O2) à l'état brut de consolidation ont été étudiées par MET à haute résolution. Dans les 2 matériaux, une densité importante de petites particules ($< 5-6$ nm de diamètre) est observée et des particules plus grossières de 10 nm de diamètre et plus sont aussi présentes mais restent minoritaires.

Dans le matériau O1, les images (a) et (d) de la figure 4.6 ont une résolution suffisante permettant d'observer des particules de seulement 2 à 3 nm de diamètre et de voir une différence d'arrangement atomique avec la matrice. Le contour blanc matérialise l'interface particule/matrice. Du fait de leur petite taille, leur morphologie est difficile à déterminer. La figure 4.6(b) montre l'arrangement en "losange" spécifique à la particule.

La figure 4.6(c) est la transformée de Fourier de la figure 4.6(a). En rouge est représentée la symétrie liée aux taches d'interférences de la matrice, et en blanc celle de la particule. La symétrie de la matrice est bien identifiée comme cubique centrée vue selon l'axe de zone $[1\bar{1}0]$. La symétrie de la particule est identifiée comme cubique à faces centrées avec

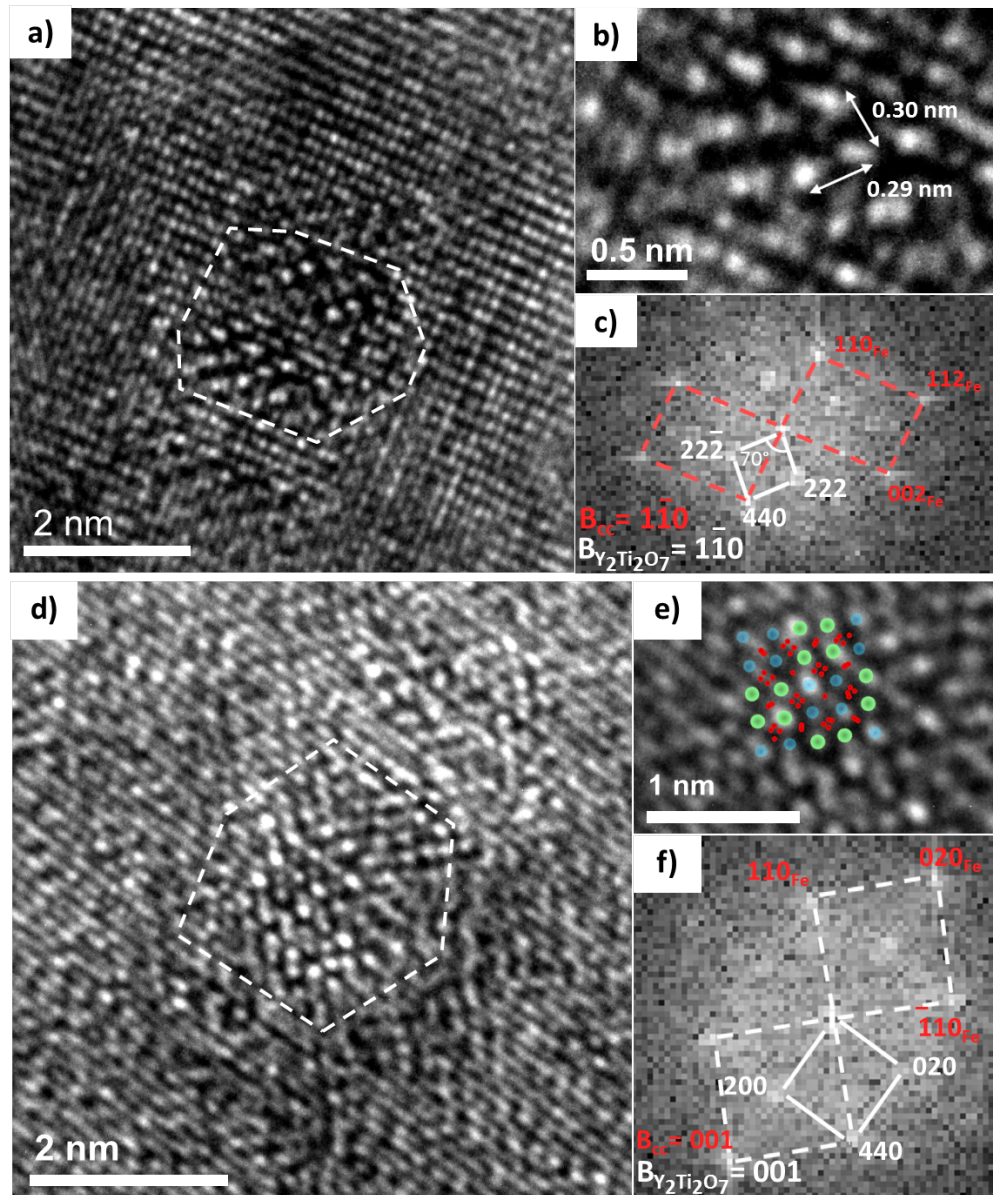


FIGURE 4.6 – Images MET à haute résolution des petites particules rencontrées dans le matériau faiblement enrichi en oxygène O1 à l'état brut de consolidation. a) et d) Petites particules d'environ 3 nm de diamètre. Du fait de leur petite taille leur interface matérialisée par un contour blanc est arbitraire. Les images b) et e) sont des zooms respectifs des images a) et d). Les images c) et f) sont les FFT respectives des images a) et d) montrant des particules de symétrie cubique à faces centrées compatibles avec la phase pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$ et ayant des relations d'orientations totalement cohérentes avec la matrice de type cube sur cube ($\langle 110 \rangle_{Y_2Ti_2O_7} \parallel \langle 110 \rangle_{Fe}$ et $\{100\}_{Y_2Ti_2O_7} \parallel \{100\}_{Fe}$). L'image e) montre une très bonne superposition entre la structure théorique pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$ vu selon l'axe de zone $[001]$ et l'image de haute résolution (En bleu : Ti, en vert : Y et en rouge : O).

des distances interplanaires compatibles avec la structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$ vue selon le même axe de zone que la matrice. Les plans (440) de la particule sont parallèles aux plans (110) de la matrice. Leurs directions $[1\bar{1}0]$ sont aussi parallèles. Par conséquent, les relations d'orientations de cette particule avec la matrice sont totalement cohérentes, elles sont dites cube sur cube : les directions $\langle 110 \rangle_{Y_2Ti_2O_7}$ sont parallèles aux directions $\langle 110 \rangle_{Fe}$ et la famille de plans $\{100\}_{Y_2Ti_2O_7}$ est parallèle à la famille de plans $\{100\}_{Fe}$.

La deuxième particule (figure 4.6(d)) a également une structure cubique à faces centrées compatible avec la structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$ vue selon l'axe de zone $[001]$ identique à celui de la matrice (figure 4.6(f)). Là encore, les plans (440) de la particule sont parallèles aux plans (110) de la matrice et leurs directions respectives $[001]$ sont également parallèles. Les relations d'orientations sont donc totalement cohérentes de type cube sur cube. Une troisième particule de ce type de 5 nm de diamètre a été observée.

Dans le matériau fortement enrichi en oxygène (O2), deux particules de 5 et 7 nm de diamètre ont été identifiées (figures 4.7(a) et (d) respectivement) avec une morphologie soit pentagonale soit sphéroïdale. Elles ont toutes les deux une symétrie cubique centrée et sont vues selon le même axe de zone $[4\bar{2}1]$. Les distances interplanaires mesurées sont légèrement différentes entre ces particules comme illustré sur les figures 4.7(b) et (e). Dans les deux cas, les deux particules ne sont pas compatibles avec les structures généralement rencontrées dans les alliages ODS ferritiques (Y_2O_3 , $Y_2Ti_2O_7$, Y_2TiO_5 , $YTiO_3$, $YCrO_3$ ou TiO_2). Les relations d'orientations de ces deux particules sont partiellement cohérentes avec leurs plans (132) parallèles aux plans (110) de la matrice. 3 autres particules de ce type ont été observées avec des relations d'orientations différentes mais également partiellement cohérentes avec la matrice.

Concernant les plus grosses particules dans le matériau O1, l'une d'elles est présentée sur la figure 4.8(a). Sa morphologie est sphérique et son diamètre est de 12 nm. Sa FFT révèle une symétrie cubique à faces centrées compatible avec la structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$ avec des relations d'orientations incohérentes avec la matrice. La figure 4.8(b) présente une particule de 13 nm de diamètre observée dans le matériau fortement enrichi en oxygène (O2). Sa morphologie est cubique. Les transformées de Fourier de la matrice et de la particule sont strictement identiques. Les relations d'orientations entre la particule et la matrice sont donc totalement cohérentes. La symétrie est identifiée comme étant cubique centrée vue selon la direction $[1\bar{1}0]$. Les distances interplanaires mesurées sont compatibles avec la structure du fer α de la matrice mais ne correspondent à aucune structure connue, comme dans le cas des petites particules.

En résumé, les petites particules (< 5 nm de diamètre) du matériau faiblement enrichi en oxygène (O1) sont de symétrie cubique à faces centrées compatibles avec la phase pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$. Ces particules sont majoritaires et leurs tailles sont cohérentes avec les distributions de tailles obtenues en DNPA. Leur morphologie n'est pas clairement déterminée mais leurs relations d'orientations avec la matrice cohérentes de type cube sur cube. Les plus grosses particules (10 nm de diamètre et plus) sont aussi c.f.c. compatibles avec la structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$ mais avec des relations d'orientations incohérentes. Leur morphologie

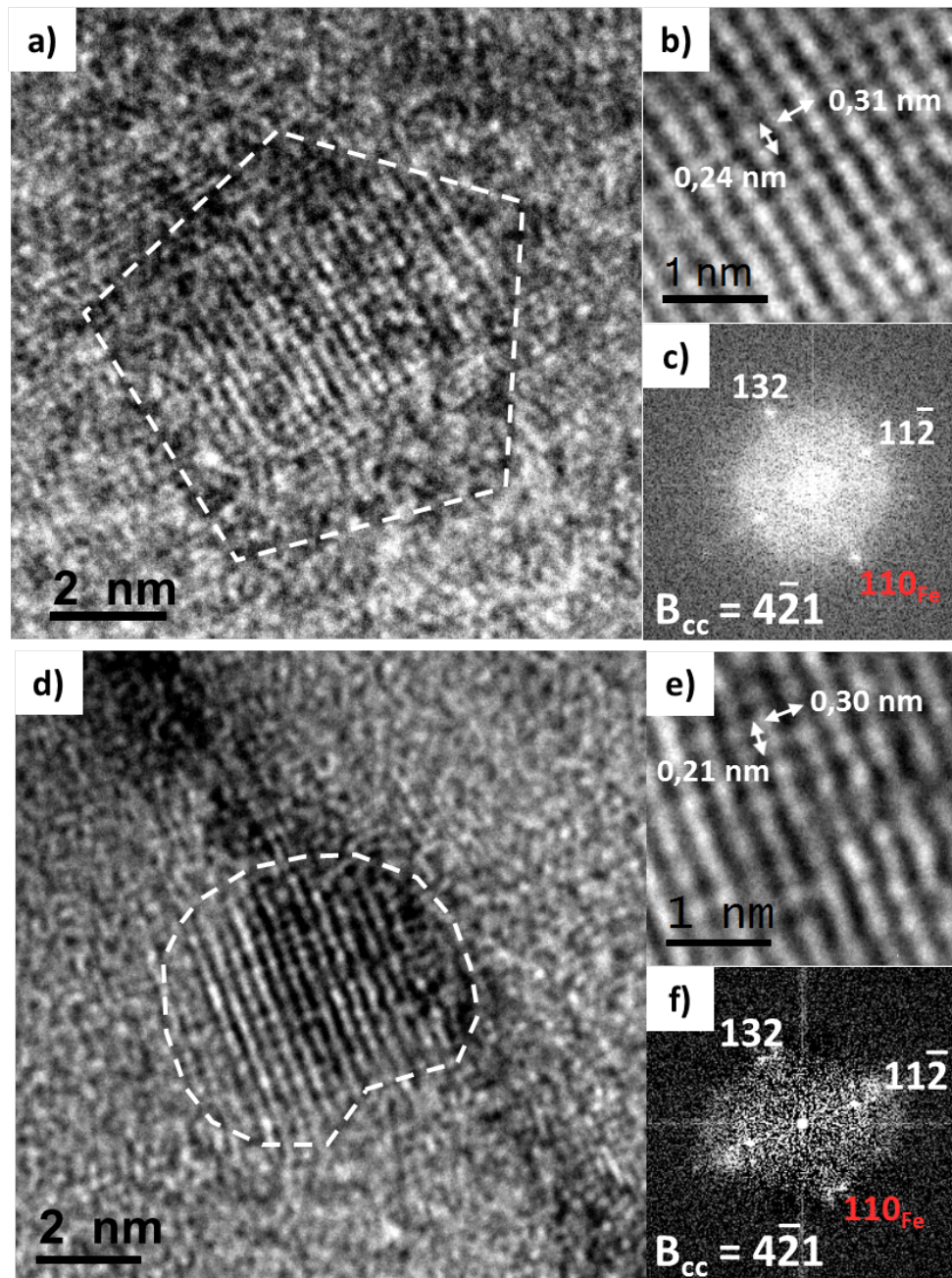


FIGURE 4.7 – Images MET à haute résolution des petites particules rencontrées dans le matériau fortement enrichi en oxygène O2 à l'état brut de consolidation. a) Particule de 5 nm de diamètre et d) de 7 nm de diamètre. Les images b) et e) sont des zooms respectifs des images a) et d). Les images c) et f) sont les FFT respectives des images a) et d) montrant des particules de symétrie cubique centrée ne correspondant à aucune phase connue avec des relations d'orientations partiellement cohérentes avec la matrice.

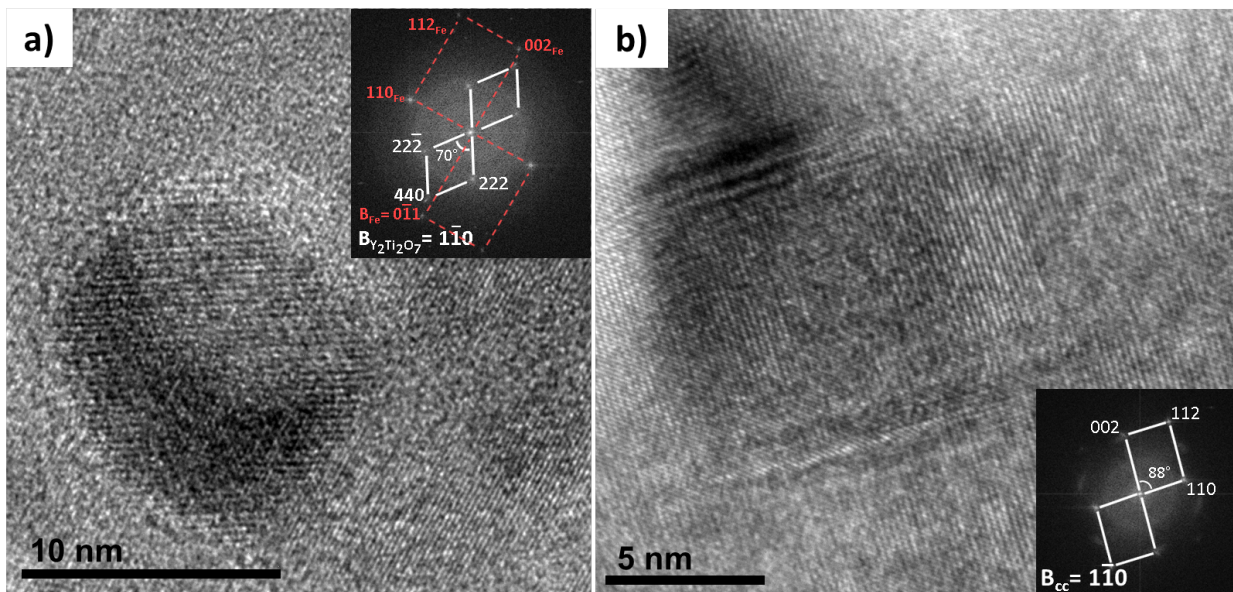


FIGURE 4.8 – Structure a) d’une particule de type pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$ incohérente avec la matrice dans le matériau O1 faiblement enrichi en oxygène et b) cubique centrée de phase inconnue dans le matériau O2 fortement enrichi en oxygène à l’état consolidé.

est sphérique. Les petites particules du matériau de référence n’avaient pas pu être identifiées mais les plus grosses étaient aussi minoritaires, de morphologie sphérique et de symétrie cubique à faces centrées compatible avec la structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$ avec des relations d’orientations incohérentes avec la matrice.

Dans le matériau O2, les petites et les grosses particules ont la même symétrie cubique centrée ne correspondant à aucune phase connue. La morphologie des petites particules n’est pas claire et leurs relations d’orientations sont partiellement cohérentes avec la matrice. Les plus grosses sont de morphologie cuboïde et sont partiellement cohérentes avec la matrice.

4.1.2.3 Composition chimique des nanoparticules

La composition chimique des particules a été étudiée par SAT à raison de 2 à 3 pointes par matériau. 434 et 172 particules ont été observées respectivement dans les matériaux O1 et O2 (tableau 4.3). Dans les deux cas, les particules sont riches en Ti, O et Cr et dans une moindre mesure en yttrium. Ces compositions chimiques ne correspondent à aucune phase stœchiométrique connue. Les concentrations en yttrium et titane sont identiques à celles du matériau de référence. En revanche, la teneur en Cr des matériaux O1 et O2 est légèrement plus importante au détriment de la teneur en oxygène.

À l’image du matériau de référence, des profils de concentrations dans la direction d’évaporation à travers certaines nanoparticules des nuances O1 et O2 ont montré un enrichissement en Cr à la périphérie des particules (figure 4.9). Les principaux éléments au cœur des précipités sont le titane, l’oxygène et l’yttrium.

Tableau 4.3 – Composition chimique moyenne des précipités (%at) déterminée par SAT dans les matériaux de référence et enrichis en oxygène O1 et O2 à l'état initial (brut de consolidation). L'écart-moyen à la valeur moyenne de concentration atomique est indiqué entre parenthèses.

Échantillon	Nb particules	Cr	Y	Ti	O	C	Si
Ref init	138	13(6)	4(2)	31(3)	50(4)	0,5(5)	1(1)
O1 init	434	21(8)	5(3)	30(5)	42(5)	-	1,5(1)
O2 init	172	19(7)	5(3)	29(5)	44(6)	-	2(1,5)

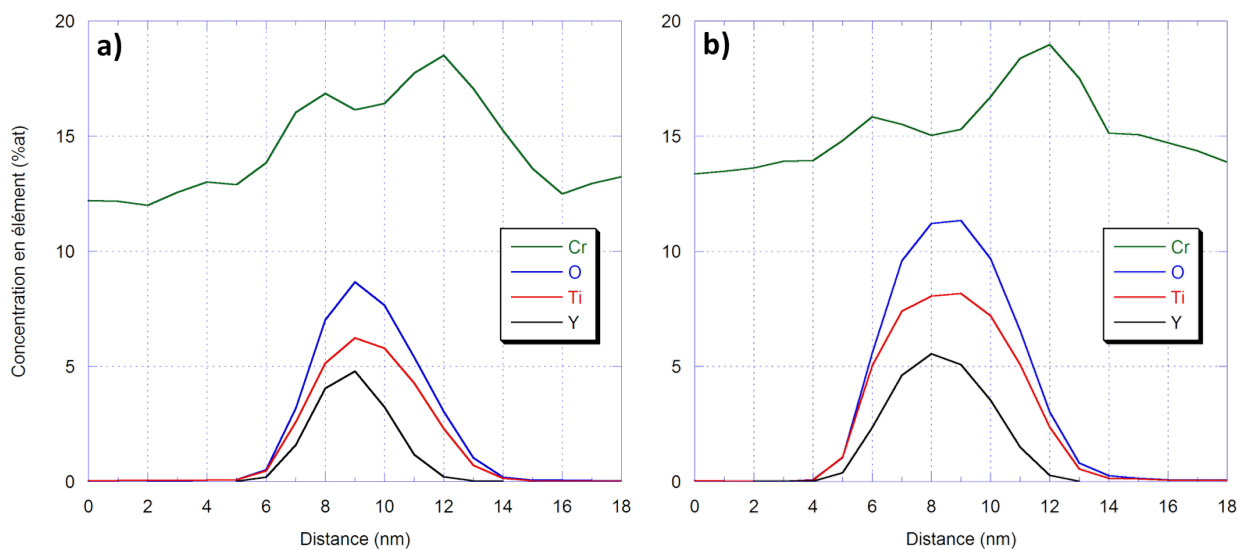


FIGURE 4.9 – Profil de concentration chimique à partir des données de SAT à travers une nanoparticule a) du matériau O1 et b) du matériau O2 à l'état brut de filage dans la direction d'évaporation.

La composition chimique de la matrice, loin de tout précipité, a été étudiée par SAT sur 10 zones de $8 \times 8 \times 8 \text{ nm}^3$. Les teneurs en éléments en solution solide ainsi déterminées, sont comparées à la composition chimique "Bulk" des alliages (tableau 4.4).

Dans les matériaux O1 et O2, les teneurs en Y, Ti et O encore en solution solide dans la matrice à l'état initial sont proches de 0. La totalité des atomes d'Y, de Ti et d'O a donc précipité lors de la phase de consolidation à chaud alors que 1/3 de ces éléments était encore en solution solide dans le matériau de référence. La cinétique de précipitation est donc accélérée lorsque la concentration en oxygène augmente. Ce phénomène peut s'expliquer par une sursaturation en oxygène plus importante augmentant la force motrice de précipitation, ce qui a une incidence sur les mécanismes de germination des particules.

Pour résumer, la composition chimique des particules après consolidation dans les matériaux enrichis en oxygène n'apparaît pas radicalement différente de celle des particules du matériau de référence exceptée une teneur en Cr légèrement plus importante. La DNPA avait pourtant montré des rapports A plus importants en fonction de la quantité d'oxygène ajoutée suggérant une nature chimique différente des particules dans les deux matériaux O1

et O2. Cette différence est difficilement explicable mais pourrait être liée à la présence de fer dans les nanoparticules des matériaux O1 et O2. Par ailleurs, la cinétique de précipitation, vue l'appauvrissement de la matrice en solutés, est plus rapide lorsque la sursaturation en oxygène est plus importante mais la taille moyenne des plus petits oxydes obtenus après filage est légèrement plus faible.

Tableau 4.4 – Composition chimique "Bulk" (%at) des matériaux O1 et O2 (mesurée par FRIR, CIR et ICP-MS) comparée à la composition chimique locale de la matrice (%at) mesurée par SAT loin des particules.

Matériau O1			
	Composition	Composition chimique de la matrice (%at)	
	"Bulk "	O1 initial	Ref initial
Fe	83,6	$84,6 \pm 0,6$	$84,2 \pm 1,1$
Cr	14,4	$13,4 \pm 0,6$	$13,5 \pm 0,5$
Y	0,14	$0,01 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,03$
Ti	0,20	$0,02 \pm 0,02$	$0,10 \pm 0,08$
O	0,83	$0,07 \pm 0,04$	$0,26 \pm 0,15$
C	0,14	$0,01 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,01$
Si	0,49	$0,56 \pm 0,09$	$0,64 \pm 0,08$

Matériau O2			
	Composition	Composition chimique de la matrice (%at)	
	"Bulk "	O2 initial	Ref initial
Fe	83,2	$86,0 \pm 1,0$	$84,2 \pm 1,1$
Cr	14,1	$12,8 \pm 0,5$	$13,5 \pm 0,5$
Y	0,12	$0,01 \pm 0,0$	$0,04 \pm 0,03$
Ti	0,20	$0,02 \pm 0,0$	$0,10 \pm 0,08$
O	1,64	$0,03 \pm 0,01$	$0,26 \pm 0,15$
C	0,13	$0,01 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,01$
Si	0,37	$0,45 \pm 0,10$	$0,64 \pm 0,08$

4.1.3 Conclusion

L'ajout d'oxygène impacte de façon perceptible la taille et la fraction volumique précipitée des oxydes nanométriques, et *a priori* la composition chimique et la symétrie cristallographique des nanoparticules. Dans le cas d'un fort ajout d'oxygène (1% de Fe_2O_3), les particules ont une symétrie cubique centrée ne correspondant à aucune phase connue alors que pour un ajout de 0,3% de Fe_2O_3 (matériau O1) la symétrie reste similaire à celle du matériau de référence c'est-à-dire c.f.c. compatible avec la structure $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ présentant des relations d'orientations cohérentes avec la matrice.

Si au niveau de la nanopréciptation les différences sont fines, au niveau de la microstructure elles sont plus marquées. Dans le matériau de référence, seuls des oxydes de titane de 100–200 nm de diamètre ont été détectés alors qu'un fort ajout d'oxygène entraîne la formation d'oxydes de silicium et de chrome d'environ 500 nm de diamètre localisés aux joints de grains. La présence de tels oxydes risque de diminuer les propriétés mécaniques du matériau notamment en fluage à haute température par une fragilisation des joints de grains [115]. De plus, la texture cristallographique et morphologique des grains est d'autant moins accusée que l'ajout d'oxygène est important. En effet, la fraction surfacique de grains orientés $\{hkl\}\langle 110 \rangle$ dans le matériau de référence est de 80% contre 72% dans le matériau O1 et 50% dans le matériau O2.

L'évolution de ces différentes microstructures a été étudiée à hautes températures notamment le comportement des nano-oxydes et les conséquences sur les propriétés mécaniques.

4.2 Comportement en température

4.2.1 Cinétique de coalescence

L'évolution en termes de taille et de fraction volumique précipitée des oxydes a été suivie à hautes températures par DNPA. La figure 4.10 montre les variations observées dans les deux matériaux O1 et O2 comparées à celles du matériau de référence.

Dans le cas du matériau O1 faiblement enrichi en oxygène (figure 4.10(a)) la variation de la taille des oxydes est très légère après 10 h à 1150°C. En revanche à 1300°C, elle est plus prononcée avec des distributions centrées sur 3,2 et 6,2 nm contre 2,2 et 5,0 nm dans le matériau de référence. Les distributions sont également plus larges témoignant d'une plus grande dispersion autour des valeurs moyennes. Cette croissance s'accompagne d'une légère baisse de la fraction volumique "apparente" en DNPA. Cette baisse peut être due soit à une dissolution des particules, ce qui est improbable dans nos conditions, soit à une croissance trop importante des oxydes qui génère alors une intensité diffusée en DNPA dans un domaine angulaire extrêmement faible proche du faisceau direct transmis. Dans nos conditions expérimentales de mesures, les contributions des grosses particules ne peuvent pas être mesurées en totalité. Au mieux, le comportement asymptotique obtenu dans le domaine $qR \gg 1$ est observé. Ce dernier s'ajoute à la contribution aux très petits angles de la matrice et des hétérogénéités de grosses tailles. Dans notre cas, on estime qu'au-delà de 10 nm de

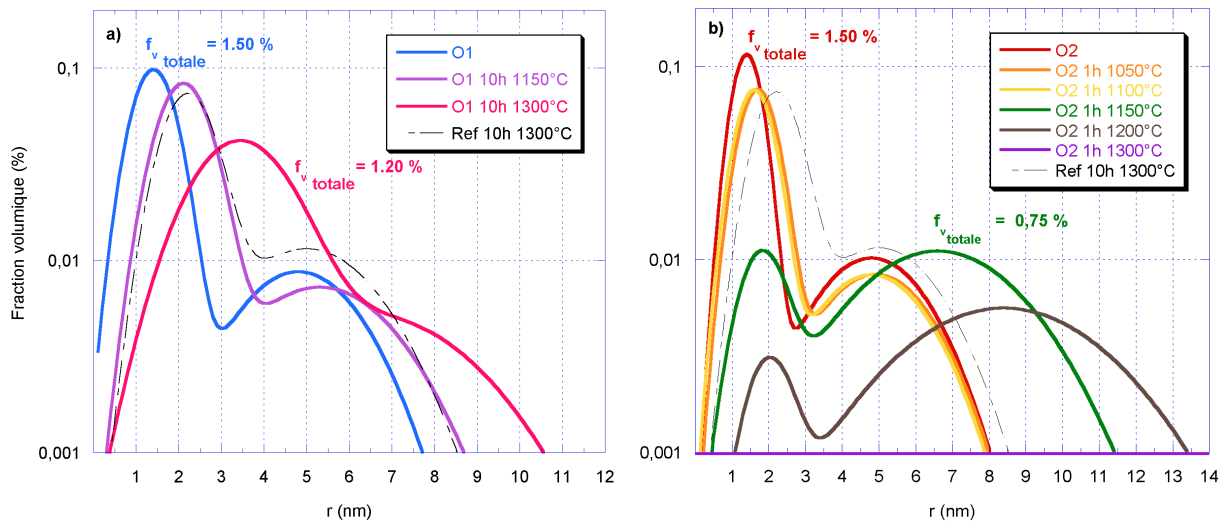


FIGURE 4.10 – Évolution de la distribution de tailles des particules après traitements thermiques pour a) le matériau O1 et b) le matériau O2.

rayon, les particules ne contribuent que faiblement dans la partie du signal ajustée par les 2 distributions gaussiennes. Une diminution de la fraction volumique précipitée associée aux 2 distributions de tailles est alors observée.

Dans le cas du matériau O2 fortement enrichi en oxygène (figure 4.10(b)), la croissance des particules est déjà très importante après seulement 1 h à 1150°C. À 1200°C, les petites particules ont quasiment disparu et après 1 h à 1300°C, plus aucune particule nanométrique n'est détectable. L'ensemble du signal est asymptotique et suit une loi de Porod. Le grossissement des oxydes est gérée par le mécanisme de coalescence (mûrissement d'Ostwald) dans tous ces matériaux mais avec une cinétique d'autant plus rapide que l'ajout d'oxygène est important.

Pour comprendre l'origine de cette accélération de la cinétique de coalescence nous avons suivi *ex-situ* par METHR l'évolution de la symétrie des particules et de leurs relations d'orientations avec la matrice après recuit.

4.2.2 Symétrie et relations d'orientations des nanoparticules

Pour le matériau O2 fortement enrichi en oxygène, la DNPA a montré une croissance très rapide des nano-oxydes à partir de 1150°C. L'échantillon recuit 1 h à 1150°C analysé en DNPA a été étudié par MET à haute résolution. Après recuit, la forte augmentation de taille observée en DNPA est aussi visible en MET à faible grossissement (figure 4.11). Sur ces images, les particules inférieures à 5–10 nm de diamètre sont difficilement observables. Avant recuit, très peu de particules de 10 à 50 nm de diamètre sont visibles (figure 4.11(a)) contrairement à l'état recuit. De plus grosses particules, d'environ 200 nm de diamètre sont aussi présentes aux joints de grains après recuit (figure 4.11(b)). Les bandes noires observées sur la figure 4.11(a) ne proviennent pas de l'échantillon mais d'aberrations optiques provenant du microscope.

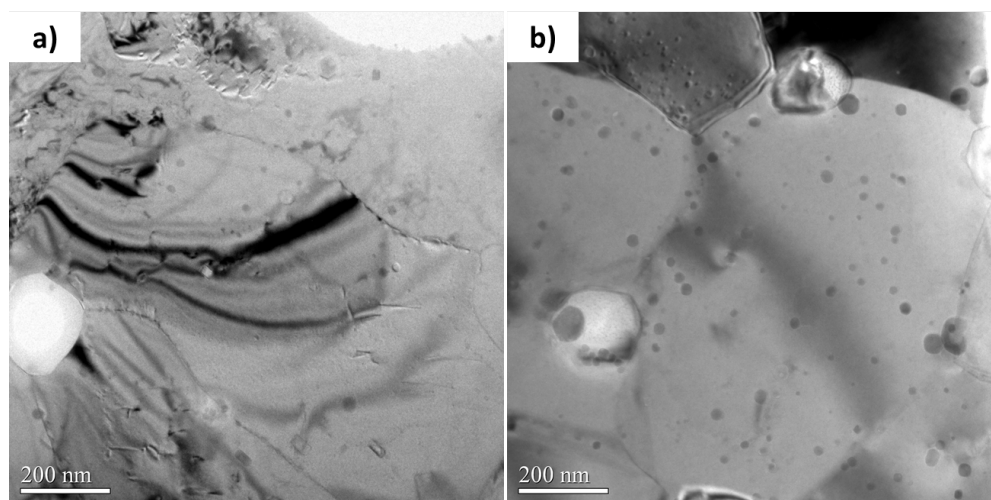


FIGURE 4.11 – Images MET à faible grossissement du matériau O2 fortement enrichi en oxygène a) à l'état brut de consolidation et b) après recuit à 1150°C pendant 1 h. Les bandes noires observées sur l'image a) proviennent des aberrations optiques du microscope.

Les figures 4.12(a) et (d) montrent la symétrie de deux particules après 1 h à 1150°C dans le matériau O2 fortement enrichi en oxygène. Ces particules ont un diamètre de 9 et 6 nm respectivement et une morphologie sphérique. Leur transformée de Fourier respective (figures 4.12(c) et (f)) révèle que ces particules ont des relations d'orientations totalement incohérentes avec la matrice et que leur symétrie est orthorhombique avec des distances interréticulaires compatibles avec la phase YTiO_3 . La structure théorique de cette phase a été simulée, orientée selon l'axe de zone identifié (soit $[001]$, soit $[0\bar{1}2]$), puis superposée à l'image de haute résolution (figures 4.12(b) et (e)). Une très bonne superposition de la structure théorique et de la symétrie haute résolution est obtenue confirmant la présence de particules de structure orthorhombique correspondant à la phase YTiO_3 . Cette structure n'avait pas été observée dans le matériau de référence. Dans la littérature, une seule référence mentionne son observation [67]. Le matériau en question a une composition nominale similaire à notre matériau de référence ($\text{Fe-14Cr-2W-0,3Ti-0,3Y}_2\text{O}_3$) mais avec une concentration réelle en oxygène de 0,48%*m* identique à celle de notre matériau O2. Au total dans le matériau O2 recuit 1 h à 1150°C, 12 particules ont clairement été identifiées : 9 correspondent à la phase YTiO_3 avec des relations d'orientations incohérentes, 2 ont une symétrie cubique centrée ne correspondant à aucune phase connue avec des relations d'orientations partiellement cohérentes et une autre a une structure particulière décrite ci-dessous.

La figure 4.13 montre cette particule de 12 nm de diamètre où deux symétries cristallographiques différentes coexistent au sein de la même particule. La symétrie de la région supérieure (figure 4.13(b)) est très similaire à celle des particules observées à l'état brut de filage (figure 4.7). Elle est de symétrie cubique centrée vue selon l'axe de zone $[\bar{7}51]$ avec des distances interréticulaires ne correspondant à aucune phase connue (figure 4.13(c)). De plus, cette zone a des relations d'orientations partiellement cohérentes avec la matrice ($((231)_{\text{Particule}} // (110)_{\text{Fe}}$). La symétrie cristallographique de la zone inférieure est différente (figure 4.13(d)). Sa FFT montre une symétrie orthorhombique avec des distances inter-

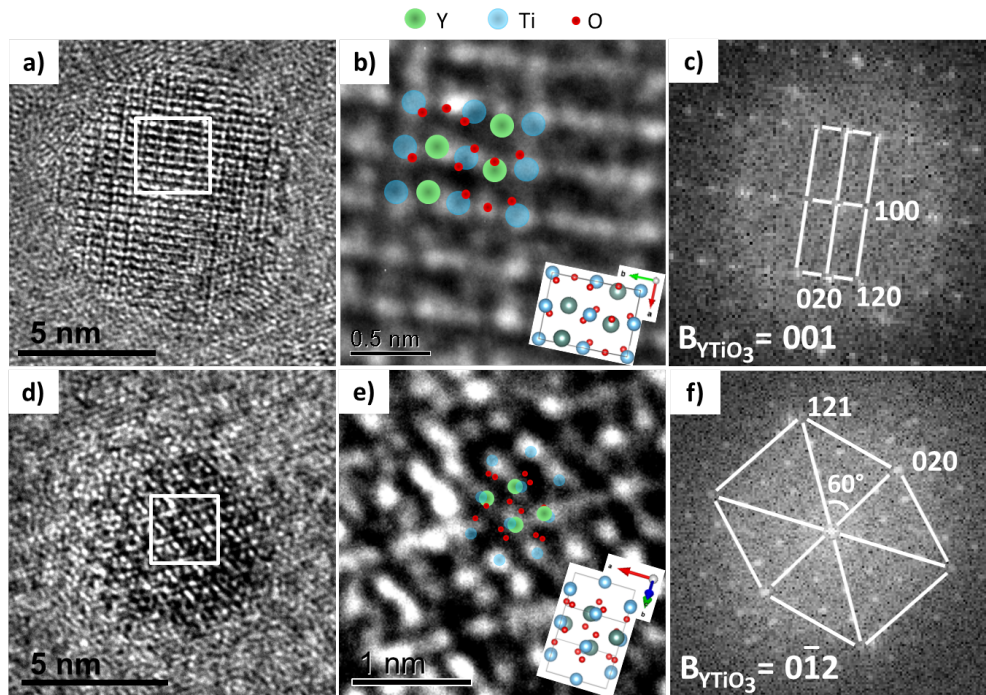


FIGURE 4.12 – Images MET haute résolution a) et d) de deux nanoparticules de 9 et 6 nm de diamètre respectivement observées dans le matériau O2 fortement enrichi en oxygène après un recuit de 1 h à 1150°C. Les images c) et f) sont les FFT respectives des images a) et d) montrant une symétrie orthorhombique compatible avec la structure YTiO_3 . La structure théorique YTiO_3 vue selon l'axe de zone $[001]$ b) ou $[0\bar{1}2]$ e) se superpose parfaitement à l'image à haute résolution a) ou d).

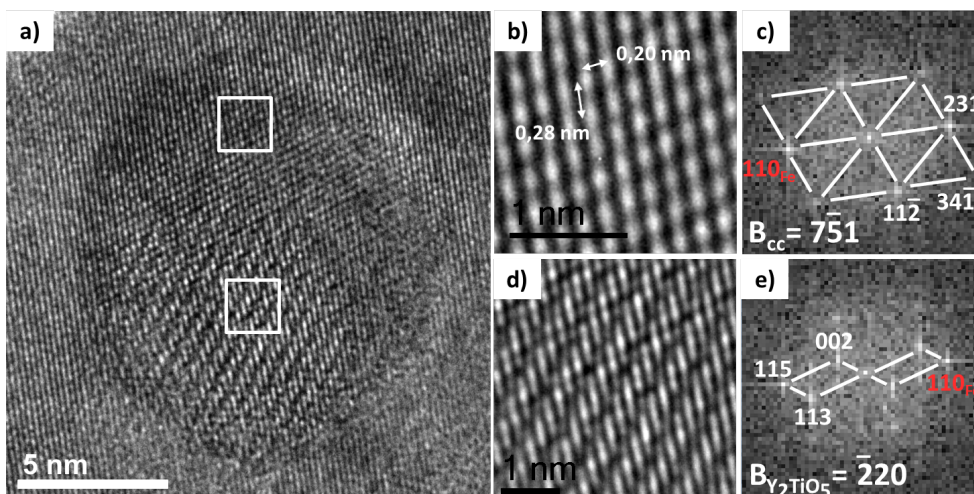


FIGURE 4.13 – a) particule bi-structurée observée dans le matériau O2 fortement enrichi en oxygène après 1 h à 1150°C. b) symétrie de la zone supérieure et c) la FFT associée montrant une symétrie cubique centrée ne correspondant à aucune phase connue. d) symétrie de la zone inférieure et e) la FFT associée montrant une symétrie orthorhombique compatible avec la structure Y_2TiO_5 .

réticulaires compatibles avec la structure Y_2TiO_5 . Cette particule conserve des relations d'orientations partiellement cohérentes puisque ses plans (115) sont parallèles aux plans (110) de la matrice.

Il est très probable que cette particule bi-structurée soit en train de transiter entre sa structure d'origine cubique centrée et sa structure d'équilibre orthorhombique Y_2TiO_5 . Les figures 4.12 et 4.13 prouvent donc que les deux phases orthorhombiques $YTiO_3$ et Y_2TiO_5 co-existent au sein du matériau O2 avec une prédominance de la première. Nous supposons que les particules compatibles avec la phase $YTiO_3$ transitent aussi de la même manière. Par ailleurs, la transition vers la structure d'équilibre ne semble pas se faire au-delà de la même taille pour toutes les particules. Les relations d'orientations et les variations de stœchiométrie initiales jouent probablement un rôle sur la taille critique à partir de laquelle les particules changent de structure.

Dans le matériau O1 faiblement enrichi en oxygène, après un recuit long de 10 h à 1300°C, la majorité des particules développent des relations d'orientations spécifiques avec la matrice (figure 4.14(a)). Ces particules ont une morphologie sphérique, une taille comprise entre 6 et 10 nm de diamètre et des franges de Moiré espacées en moyenne de 1,45 nm. Ces particules ont donc des relations d'orientations au minimum partiellement cohérentes avec la matrice. Dans le matériau de référence, des particules très similaires ont été présentées mais de morphologie cubique et de symétrie cubique à faces centrées compatible avec la structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$.

En revanche, toutes les particules ne présentent pas des franges de Moiré comme celles présentées précédemment. C'est le cas des particules de 10 à 20 nm de diamètre pour lesquelles deux symétries différentes ont été identifiées. La première, figure 4.14(b), correspond à une particule de symétrie cubique à faces centrées compatible avec la structure $Y_2Ti_2O_7$ avec des relations d'orientations incohérentes avec la matrice. La deuxième particule, figure 4.14(c), correspond à une particule de symétrie orthorhombique compatible avec la structure Y_2TiO_5 avec des relations d'orientations partiellement cohérentes avec la matrice $((11\bar{5})_{Particule} // (011)_{Fe})$.

En résumé, l'addition d'oxygène perturbe la structure cristallographique des nano-oxydes sous traitement thermique. Dans le cas du matériau O2 fortement enrichi en oxygène (1%*m* de Fe_2O_3) et recuit 1 h à 1150°C, nous avons montré que les particules changent de structure durant le recuit. Elles transitent depuis une structure cubique centrée vers une structure orthorhombique correspondant soit à la phase $YTiO_3$ soit Y_2TiO_5 . Cette transformation semble se faire progressivement à l'intérieur même des particules comme en atteste l'image d'une particule bistructurée. Un ajout plus faible d'oxygène (0,3%*m*) ne perturbe pas autant la symétrie des nanoparticules. Les plus petites (<10 nm de diamètre) sont similaires à celles du matériau de référence avec une morphologie sphérique et des relations d'orientations partiellement cohérentes avec la matrice alors que les plus grosses (10 à 20 nm de diamètre) sont compatibles soit avec la phase $Y_2Ti_2O_7$ soit avec la phase Y_2TiO_5 . La nature et les relations d'orientations des nano-oxydes dans le matériau O1 semblent ainsi être un mélange de celles des matériaux de référence et fortement enrichi en oxygène O2.

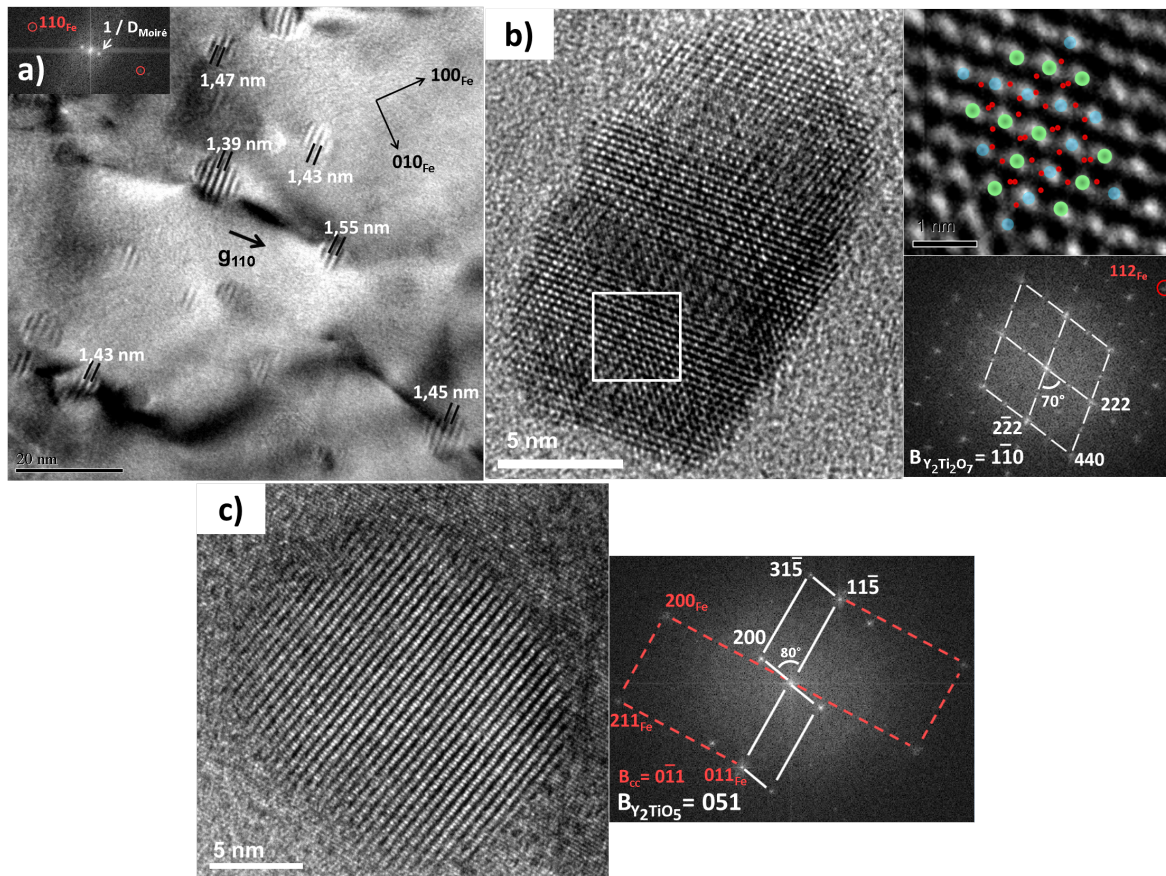


FIGURE 4.14 – Images MET à haute résolution représentatives de la nanoprécipitation après 10 h à 1300°C dans le matériau O1 faiblement enrichi en oxygène. a) particules de 6 à 10 nm de diamètre de morphologie sphérique présentant des franges de Moiré espacées en moyenne de 1,45 nm. b) particule de symétrie cubique à faces centrées compatible avec la structure $Y_2Ti_2O_7$ ayant des relations d'orientations totalement incohérentes avec la matrice. c) particule de symétrie orthorhombique compatible avec la structure Y_2TiO_5 avec des relations d'orientations partiellement cohérentes.

4.2.3 Composition chimique

La composition chimique des particules après traitement thermique a été étudiée par sonde atomique tomographique pour les deux matériaux O1 et O2. Étant donnée l'évolution rapide des distributions de tailles mesurées par DNPA et la nécessité d'avoir une importante densité de particules afin d'augmenter la statistique d'analyse, nous avons privilégié des recuits courts à faible température (1h à 1150°C pour le matériau O1 et 0,5h à 1150°C pour le matériau O2) pour que la précipitation ne soit pas trop avancée. Le nombre total de particules analysées pour chaque matériau avant et après recuit est résumé dans le tableau 4.5.

Après recuit, la composition chimique moyenne des particules du matériau O1 est similaire à celle de l'état initial exceptée une légère diminution de la teneur en Cr. Le recuit de 1 h à 1150°C n'est pas suffisant pour modifier la composition chimique moyenne des particules. Ce résultat est cohérent avec la stabilité de la distribution de tailles des particules déterminée par DNPA à 1150°C (figure 4.10).

Tableau 4.5 – Composition chimique moyenne des précipités (%at) mesurée par SAT dans le matériau de référence et les matériaux enrichis en oxygène O1 et O2 à l'état initial (brut de consolidation) et à l'état recuit. L'écart-moyen à la valeur moyenne de concentration atomique est indiqué entre parenthèses.

Échantillon	Nb particules	Cr	Y	Ti	O	C	Si
Ref init	138	13(6)	4(2)	31(3)	50(4)	0,5(5)	1(1)
Ref 1h 1300°C	25	20(3)	13(2)	26(2)	40(2)	-	0,9(4)
O1 init	434	21(8)	5(3)	30(5)	42(5)	-	1,5(1)
O1 1h 1150°C	315	14(9)	4(3)	34(6)	46(6)	-	1,1(1)
O2 init	172	19(7)	5(3)	29(5)	44(6)	-	2(1,5)
O2 30min 1150°C	24	15(3)	17(3)	18(2)	41(2)	-	4,5(1)

Pour le matériau O2 fortement enrichi en oxygène, la tendance est différente. La teneur moyenne en yttrium dans les particules a nettement augmenté alors que la teneur en titane a diminué de 1/3. Les écarts aux valeurs moyennes ont aussi diminué signe d'une homogénéisation de la composition chimique lors du traitement thermique.

Les profils de concentration chimique mesurés à travers plusieurs nanoparticules du matériau O2 en SAT montrent que l'enrichissement en chrome à la périphérie des particules est toujours présent et même plus marqué après recuit. Un exemple est donnée sur la figure 4.15. Ce comportement est analogue à celui observé pour les particules du matériau de référence.

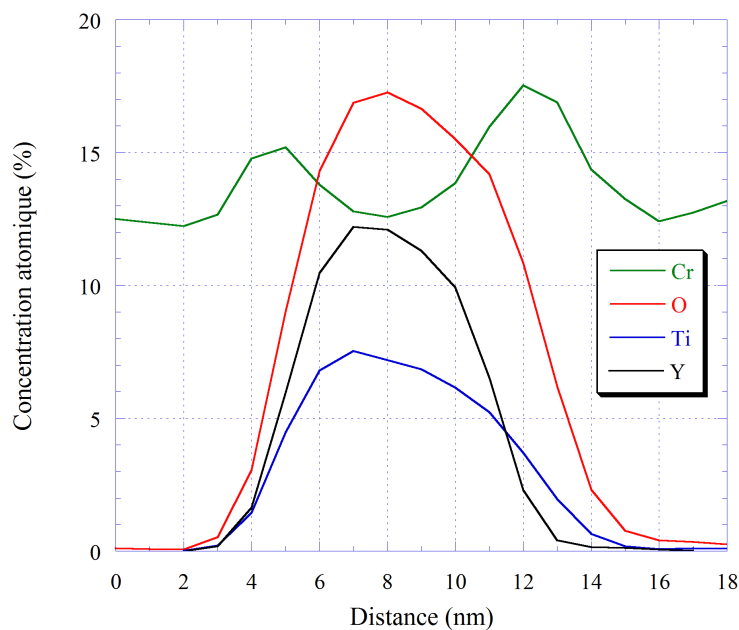


FIGURE 4.15 – Profil de concentration chimique à partir des données de SAT à travers une nanoparticule de l'alliage O2 recuit 30 minutes à 1150°C dans la direction d'évaporation z. Les concentrations en Y, Ti, O et Cr sont les concentrations brutes non-corrigées.

En réunissant les analyses effectuées avant et après recuit pour chaque matériau, il est intéressant de visualiser l'évolution des teneurs en Y, Ti et O, constituants essentiels du cœur des précipités, en fonction de la taille des particules exprimée en nombre d'atomes. Les teneurs sont normalisées à 100% pour une lecture rapide des rapports Ti/Y et (Ti+Y)/O (figure 4.16).

Dans le cas du matériau O1, la composition chimique des particules dépend de leur taille. Les petites particules (<200 atomes) sont très riches en Ti et O et dans une moindre mesure en yttrium (figure 4.16(a)). Plus leur taille augmente plus elles sont riches en yttrium. À partir de 1000 atomes (environ 3 nm), la composition chimique des particules tend vers un état stationnaire : 52% d'oxygène, 32% de titane et 16% d'yttrium i.e. $YTi_2O_{3,25}$. Cette composition ne correspond à aucune phase stœchiométrique connue. L'évolution de la composition chimique des particules en fonction de leur taille est similaire à celle observée pour le matériau de référence. Pour rappel, l'état stationnaire obtenu dans le cas du matériau de référence correspond à une stœchiométrie $YTi_{1,7}O_{2,8}$.

Dans le cas du matériau O2, les petites particules sont aussi très riches en Ti et O. La teneur en yttrium augmente également avec la taille des particules mais l'état stationnaire n'est atteint qu'aux alentours de 10 000 atomes où la composition chimique est de 52% d'oxygène, 22% de titane et 26% d'yttrium i.e. $YTi_{0,85}O_2$. Exceptée une teneur en oxygène un peu faible, cette stœchiométrie est proche de la phase $YTiO_3$. Ce résultat est cohérent avec la symétrie orthorhombique compatible avec la structure $YTiO_3$ des particules observées dans ce matériau par MET-HR après recuit.

Comme évoqué dans le chapitre précédent, la quantification de l'oxygène est très délicate en SAT car cet atome léger a tendance à diffuser à la surface de la pointe avant évaporation l'excluant donc des précipités lors du traitement de données. Il est donc probable que la concentration chimique en oxygène de nos particules soit sous-estimée ce qui expliquerait les écarts à la stœchiométrie d'équilibre.

L'évolution de la composition chimique des particules est aussi visible à travers le rapport A obtenu par DNPA (tableau 4.6). Dans les deux matériaux O1 et O2, la diminution du rapport A est d'autant plus marquée que la température est élevée. Cette évolution du rapport A témoigne de la variation des contrastes chimiques et donc de la nature chimique des précipités ou bien, de la densité chimique. Dans le matériau O2 fortement enrichi, il décroît de 3,05 à 2,2 après 1 h à 1150°C. La valeur atteinte est proche de la valeur théorique attendue pour la phase $YTiO_3$ (2,22) ce qui est en accord à la fois avec la structure observée par MET-HR et avec le rapport Ti/Y mesuré par SAT. Pour le matériau O1, la diminution du rapport A est moins importante; il se stabilise vers 2,50 après 10 h à 1300°C. Cette valeur est compatible avec les phases $Y_2Ti_2O_7$ (2,51) et Y_2TiO_5 (2,52). Ces deux structures ont été observées en MET-HR. Le rapport atomique Ti/Y, proche de 2, mesuré par SAT ne correspond pas à ces structures. L'excès de titane mesuré en SAT doit être considéré avec prudence, car le traitement des données de SAT peut introduire un biais. En effet, la teneur en titane dépend de la déconvolution de plusieurs pics de masse, comme à 32 amu par exemple entre TiO^{2+} et O^{2+} , pour lesquels une ambiguïté persiste.

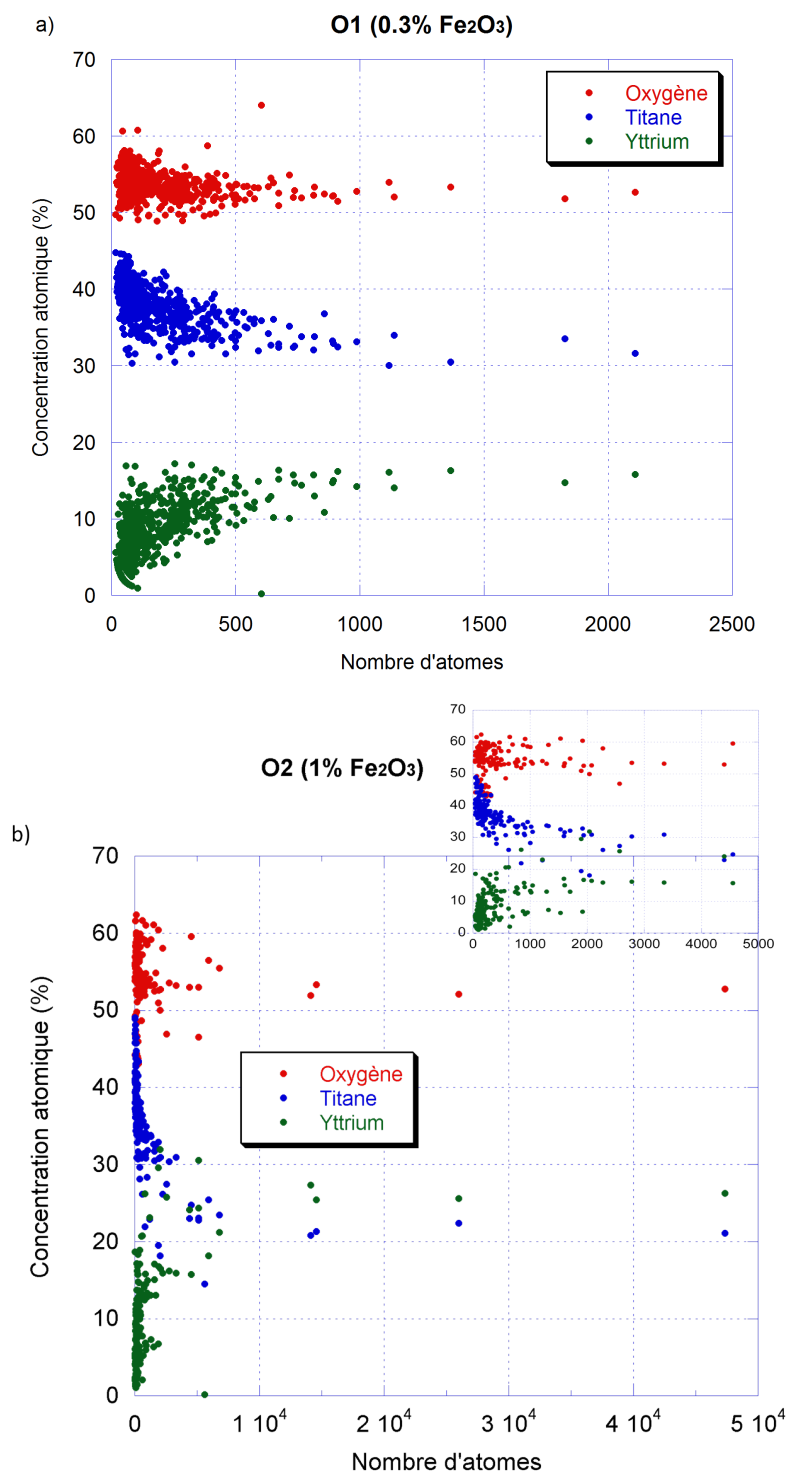


FIGURE 4.16 – Composition chimique des particules (at%) obtenue par SAT en fonction de leur taille exprimée en nombre d'atomes dans le matériau a) O1 et b) O2. 50 atomes représentent une taille de particule de 0,5 nm de diamètre, 5 000 atomes de 4 nm et 25 000 atomes de 10 nm.

Tableau 4.6 – Rapports A déterminés par DNPA sur les matériaux O1 et O2 à des état recuits et non-recuit.

Matériau O1	Rapport A	Matériau O2	Rapport A
Brut de filage	2,90 ± 0,10	Brut de filage	3,05 ± 0,05
1h 1150°C	2,80 ± 0,10	1h 1100°C	2,80 ± 0,15
10h 1300°C	2,50 ± 0,15	1h 1150°C	2,20 ± 0,25

Les compositions chimiques moyennes des zones éloignées de tout précipité dans les matériaux O1 et O2 après recuit sont identiques à celles mesurées à l'état initial. Tous les atomes de Ti, Y, et O ont précipité.

Compte tenu des proportions de chaque élément chimique dans les oxydes et des teneurs restant en solution solide dans les matériaux O1 et O2, nous avons redéterminé la fraction volumique précipitée selon la démarche présentée au chapitre précédent.

Avec les résultats de SAT, nous évaluons la fraction volumique précipitée entre 0,7 et 1% en fonction de la teneur en Cr considérée dans les particules alors que l'exploitation du signal d'origine magnétique de DNPA mène à une fraction volumique de 1,5% pour l'état initial dans les deux matériaux O1 et O2.

À partir des compositions chimiques déterminées par SAT, les contrastes nucléaires ($\Delta\rho_{nucl}^2$) des particules du matériau O1 et O2 ont été recalculés. Leur prise en compte dans l'ajustement des données de DNPA d'origine nucléaire révalue les fractions volumiques précipités (f_v) à environ 0,6% pour O1 et O2 (tableau 4.7). Après recuit, seul l'alliage O2 présente une augmentation de sa fraction volumique. En effet, elle s'élève à 0,8% après un recuit de 30 minutes à 1150°C. Cette augmentation est difficilement explicable.

Néanmoins, la fraction volumique précipitée de nanoparticules reste inférieure à 1%. Compte-tenu de la teneur en oxygène initiale (1,64%at) et de la teneur restant en solution solide (environ 0,05%at), on peut supposer qu'1%at d'oxygène est sous forme de gros oxydes de plusieurs centaines de nanomètres non observables en DNPA, SAT et MET.

Tableau 4.7 – Fractions volumiques (%) obtenues à partir de l'ajustement du signal magnétique ou nucléaire de DNPA sur les matériaux O1 et O2 à l'état initial et à l'état recuit à 1150°C pendant 1 h et 0,5 h.

		État initial	Recuit à 1150°C
O1	magn	1,5	1,5
	nucl	0,6	0,65
O2	magn	1,5	1,09
	nucl	0,55	0,80

4.3 Hyper-texturation et perte des propriétés mécaniques

4.3.1 Microstructure

Les microstructures des matériaux O1 et O2 recuits à 1300°C respectivement pendant 10 h et 1 h sont présentées sur la figure 4.17.

Le matériau O1 faiblement enrichi présente une microstructure (figure 4.17(a)) quasi-identique à celle de l'état consolidé (c.f. figure 4.1) puisque la taille moyenne des grains n'a que légèrement augmenté de 0,80 à 0,90 μm . La texture de fibre α est restée constante (72%) avec une anisotropie de forme des grains encore très marquée. Les grains verts allongés ont toujours une sous-structure de dislocations de quelques micromètres. Certains sous-grains ont un gradient de désorientations encore marqué alors que d'autres ont un gradient nul synonyme de restauration. La microstructure de ce matériau est donc stable à haute température.

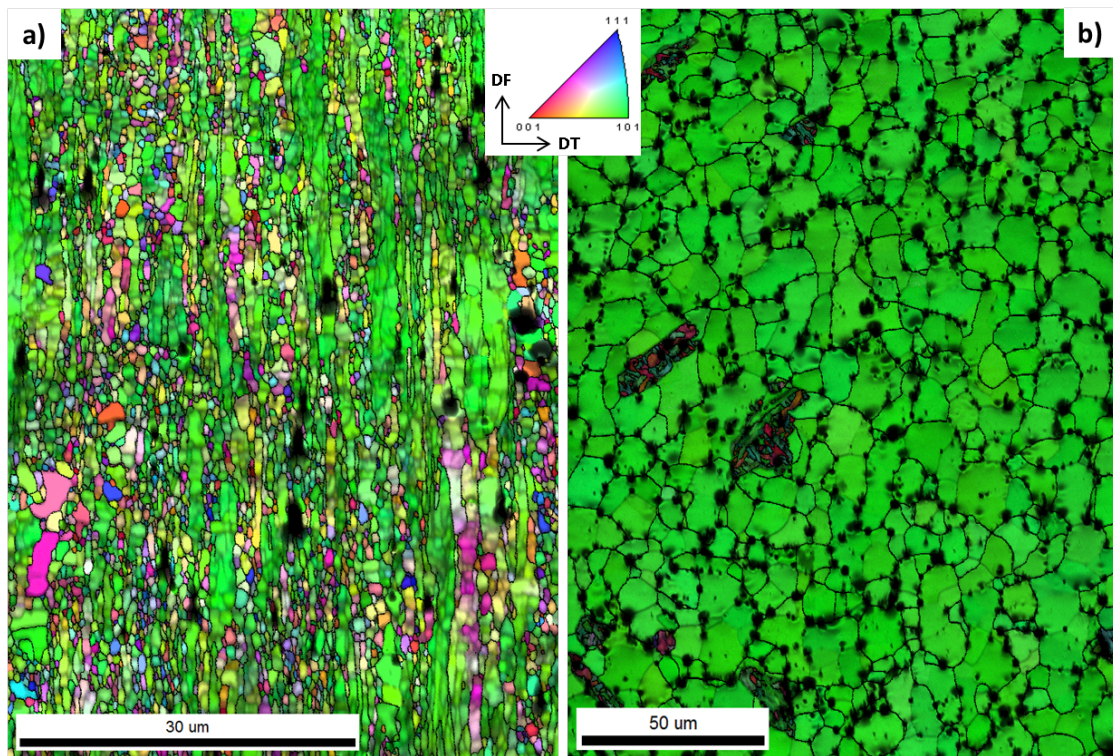


FIGURE 4.17 – Microstructure dans le sens longitudinal du matériau (a) O1 après 10h à 1300°C et (b) du matériau O2 après 1h à 1300°C. Les directions $\langle uvw \rangle$ sont parallèles à la direction de filage. Une désorientation supérieure à 15° entre deux grains est représentée par un trait noir.

La microstructure du matériau O2 fortement enrichi en oxygène est radicalement différente. Après 1 h à 1300°C, la texture de filage s'est renforcée. La quasi-totalité (98%) des grains ont leur direction cristallographique $\langle 110 \rangle$ parallèle à la direction de filage. Ils sont équiaxes et ont une taille de 5 à 30 μm . La figure 4.18 montre un profil de désorientation à l'intérieur d'un grain texturé vert de plus 20 μm . La mesure de la désorientation point par point montre que des sous-grains d'environ 6 μm sont encore présents faiblement désorientés entre eux (3

et 5°). Le gradient de désorientation à l'intérieur de ces derniers est nul, signe de recristallisation. Par ailleurs, quelques zones ont une orientation différente de l'orientation principale et ont une géométrie en forme de lattes caractéristique de la phase martensitique. Les joints de grains sont décorés par de nombreuses particules micrométriques (points noirs). Des analyses EDS sur ces dernières montrent qu'elles sont riches en oxygène, silicium et titane, et parfois en manganèse. Quelques-unes ($\sim 2 \mu\text{m}$) ont été observées en microdiffraction par MET : ces particules se sont révélées amorphes.

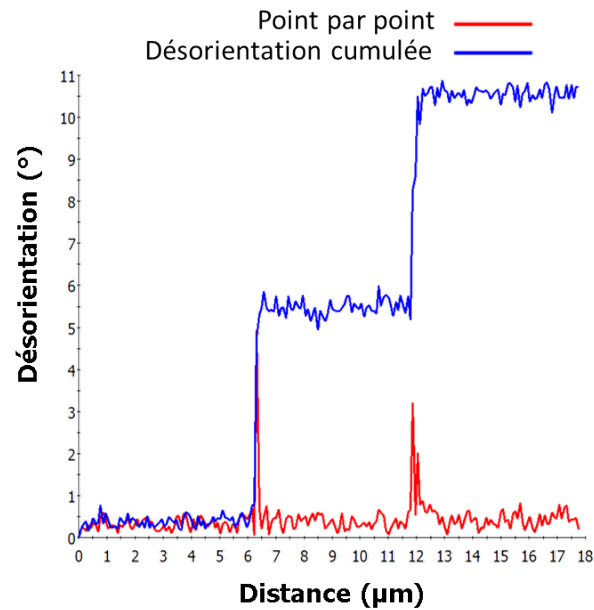


FIGURE 4.18 – Profil de désorientation à l'intérieur d'un grain texturé vert du matériau O2 après 1 h à 1300°C . La désorientation point par point montre la présence de 2 sous-grains de $6 \mu\text{m}$ de diamètre désorientés de 3 et 5° . La désorientation cumulée montre un gradient de désorientation nul à l'intérieur de ces sous-grains.

L'hypertexturation du matériau O2 recuit est un phénomène inattendu non observé dans les autres nuances quels que soient les traitements thermiques. Afin de comprendre ce phénomène, nous nous sommes intéressés finement à l'évolution des grains et des joints pendant le traitement thermique. L'évolution de la microstructure a été suivie par EBSD après 1 h de recuit entre 1050 et 1300°C par pas de 50°C . Les paramètres pertinents sont la taille des grains, la proportion des joints de grains fortement ($>15^\circ$, HAGB) et faiblement ($<15^\circ$, LAGB) désorientés, la densité de dislocations (via le paramètre KAM) et les proportions des différentes composantes de texture.

Jusqu'à 1150°C , la fraction d'HAGB augmente alors que la taille de grains reste constante (figure 4.19(a)). Dans le même temps, la densité de dislocations diminue fortement de $7,7$ à $3,2 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$. Dans cette gamme de température, c'est donc uniquement les sous-grains à l'intérieur des grains parents texturés $\langle 110 \rangle // \text{DF}$ qui restaurent et grossissent.

Au-delà de 1150°C , la proportion de joints de grains HAGB diminue, la taille des grains

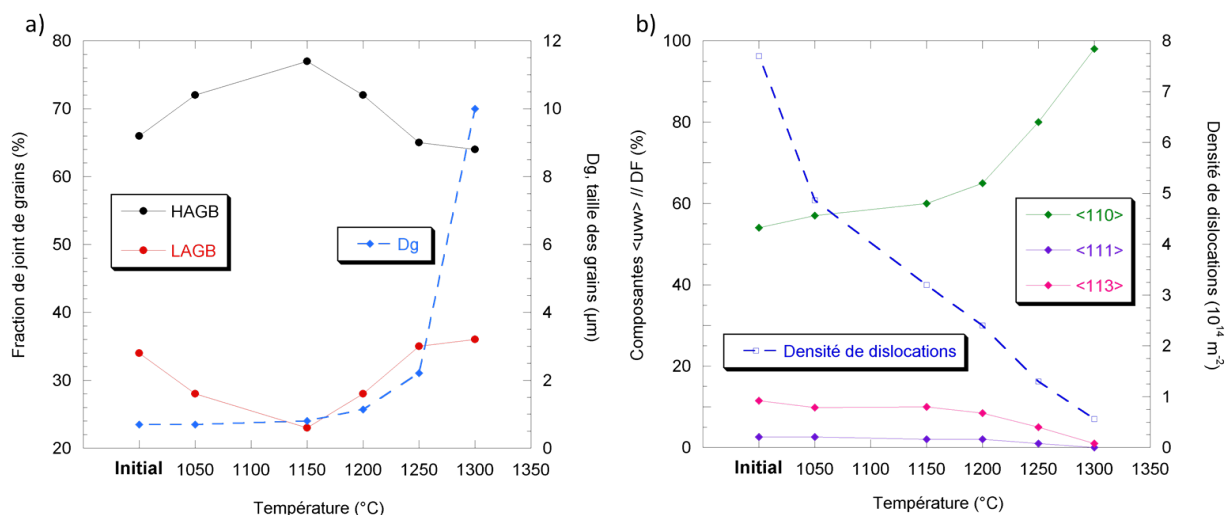


FIGURE 4.19 – Données microstructurales obtenues par EBSD sur le matériau O2 fortement enrichi en oxygène pour des recuits d'1 h entre 1050 et 1300°C par pas de 50°C. a) Evolution de la taille des grains (D_g) et de la proportion de joints de grains fortement ($>15^\circ$, HAGB) et faiblement ($<15^\circ$, LAGB) désorientés. b) Evolution de la densité de dislocations et de la fraction des principales composantes de texture ($\langle uvw \rangle$) parallèles à la direction de filage.

augmente et la texture de fibre α se renforce au détriment des autres orientations. À partir de cette même température, nous avons vu que la structure cristallographique des particules change et ces dernières coalescent rapidement avec la température de recuit. Leur force d'ancrage devient donc nulle laissant une plus grande mobilité aux dislocations, aux sous-joints et joints de grains ce qui permet la croissance des grains. Nous observons que ce sont les gros grains texturés verts qui croissent aux dépens des petits grains d'orientations aléatoires dans le matériau O2. Un tel scénario implique que les grains verts soient déjà exempts de toute dislocation. Leur croissance peut alors s'expliquer par la différence de taille (effet de capillarité) qui existe entre ces grains et les autres. Par conséquent, la taille moyenne des grains augmente alors que la fraction de joints de grains HAGB diminue. Après 1 h à 1300°C, la densité de dislocations mesurée ($0,6 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$) est caractéristique d'une microstructure recristallisée.

Le renforcement de la texture initiale de fibre α et la présence à l'état final de sous-joints de grains dans les grains d'orientations $\langle 110 \rangle$ confirment que la microstructure du matériau O2 évolue par croissance de ses sous-grains puis croissance de ses grains. Ce mécanisme de recristallisation est un phénomène de restauration généralisée.

4.3.2 Propriétés mécaniques

Les limites d'élasticité expérimentales des matériaux de référence, O1 et O2 à l'état initial et après un recuit d'1 h à 1300°C sont comparées sur la figure 4.20.

À l'état initial, les propriétés mécaniques des trois matériaux sont proches. La limite d'élasticité du matériau de référence est de 1177 MPa et de 1166 et 1102 MPa (± 15 MPa) respectivement pour les matériaux O1 et O2.

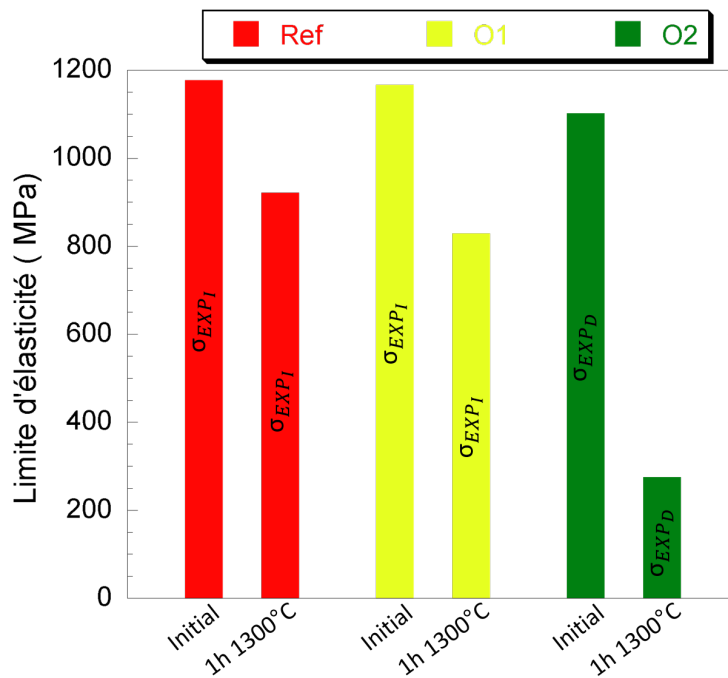


FIGURE 4.20 – Comparaison des limites d'élasticité expérimentales déterminées soit de façon directe (σ_{EXP_D}) soit de façon indirecte (σ_{EXP_I}) des matériaux de référence, O1 et O2 à l'état initial et à l'état recuit 1 h 1300°C.

Après 1 h à 1300°C, la limite d'élasticité, comparée à celle du matériau de référence, se dégrade en fonction de la teneur en oxygène. La limite d'élasticité du matériau O1 faiblement enrichi est de 829 MPa contre 920 MPa pour le matériau de référence. Cette différence s'explique par une taille moyenne des nanoparticules légèrement plus élevée dans l'alliage O1. Dans le cas du matériau O2, la limite d'élasticité après recuit est divisée par 4. L'effet combiné de la rapide coalescence des nanoparticules et de la recristallisation de la microstructure est à l'origine de cette dégradation des propriétés mécaniques. La limite d'élasticité du matériau O2 après recuit (275 MPa) s'apparente à celle du fer pur non-renforcé pour la même taille de grains (10–20 μm) [116].

4.4 Discussion

L'étude de l'effet de l'oxygène sur la précipitation et la microstructure a révélé des comportements différents selon la concentration initiale en oxygène.

Après consolidation, nous avons observé une densité de précipités de taille de 100 à 500 nm de diamètre d'autant plus importante que la concentration en oxygène augmente. Ces particules, de types Ti-O, Si-O ou Cr-O, se forment probablement lors du pré-chauffage de consolidation de la poudre broyée. Les nano-oxydes sont également légèrement impactés puisque les petites particules (1^{ère} distribution de taille observée en DNPA) sont plus fines que dans le matériau de référence. Du fait de la sursaturation en oxygène plus élevée dans les alliages O1 et surtout O2, on peut s'attendre à un flux de germination plus important lors de la montée en température de la poudre avant consolidation, qui serait responsable d'un nombre de germes plus grand et d'un rayon moyen à l'état initial plus faible. On peut aussi s'attendre à ce que les particules précipitent plus tôt que dans le matériau de référence. Cette précipitation avancée limiterait la recristallisation des grains avant filage ce qui donnerait lieu à une microstructure plus fine et moins texturée après filage. Ce scénario permet d'expliquer que l'ajout d'oxygène augmente la proportion de petits grains équiaxes d'orientations aléatoires au détriment des gros grains de la fibre α engendrés par la déformation.

La concentration en oxygène influe sur le comportement de la nanoprécipitation et de la microstructure.

- Avant recuit, les nanoparticules du matériau O2 ont une symétrie cristallographique et une composition chimique ne correspondant à aucune particule connue. Dans les matériaux O1 et de référence, elles ont une symétrie pyrochlore avec pour certaines d'entre elles des relations d'orientations totalement cohérentes avec la matrice. Ces différences à l'état initial se renforcent davantage lors des recuits à haute température.
- Après recuit, les nanoparticules du matériau le plus enrichi en oxygène (O2) ont une structure totalement différente puisqu'elles sont de symétrie orthorhombique, majoritairement compatibles avec la structure YTiO_3 . L'observation d'une particule présentant les deux symétries cubique centrée et orthorhombique laisse supposer que les particules observées à l'état brut de consolidation grossissent durant le traitement thermique jusqu'à une certaine taille critique puis changent progressivement de structure pour une structure d'équilibre orthorhombique. La transformation de phases interrompue que nous avons observée montre en revanche une structure orthorhombique du type Y_2TiO_5 . Il est envisageable que les particules YTiO_3 se transforment de manière équivalente. Le schéma de principe du présent mécanisme est illustré sur la figure 4.21. Étant donné le domaine de tailles pour lesquelles les deux symétries sont observées, le rayon critique au-delà duquel la transformation a lieu dépend certainement des caractéristiques de la particule (relations d'orientations avec la matrice, composition chimique initiale de la particule).

La présence de particules YTiO_3 est plutôt rare dans les alliages ODS base fer. En effet, à notre connaissance, seulement Unifantowicz *et al.* [67] ont observé avec certitude ce

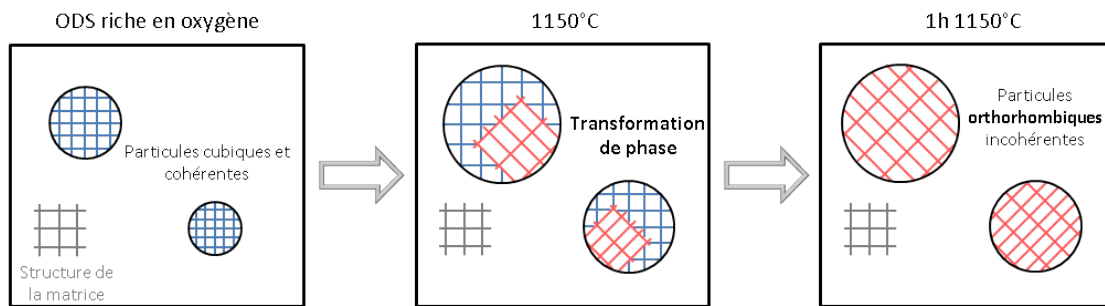


FIGURE 4.21 – Représentation schématique de la transformation de phases des nanoparticules opérant à 1150°C dans le matériau O2 fortement enrichi en oxygène.

type de particules. La composition nominale de leur matériau était identique à celle de notre matériau de référence mais un dosage de la concentration en oxygène a révélé une teneur excessivement élevée (0,48 wt%), ce qui rend leur alliage comparable à notre nuance O2. Par ailleurs, dans un autre matériau de composition nominale Fe-14Cr-0,2Ti-0,3Y₂O₃, London *et al.* [107] ont observé 85 % de particules de symétrie orthorhombique Y₂TiO₅. Là encore, la concentration en oxygène mesurée (0,38 wt%) est supérieure à celle attendue (0,08 wt%). Dans ces deux études [67] et [107], les fortes concentrations en oxygène résultent probablement d'une pollution importante lors de l'élaboration. D'autres auteurs ont aussi rencontré des particules de type Y₂TiO₅. Le tableau 4.8 résume les différentes particules observées en fonction de la composition chimique du matériau, ou plus particulièrement du rapport atomique (Ti+Y)/O. En reportant ces observations ainsi que nos résultats, nous pouvons proposer un diagramme d'existence de ces différentes symétries et stœchiométries (figure 4.22).

Tableau 4.8 – Récapitulatif des types de particules observées en fonction de la composition chimique, et en particulier du rapport (Ti+Y/O) de différents alliages ODS ferritiques.

Référence		Fe	Cr	W	Ti	Y	O	(Ti+Y)/O	Particules observées
[117]	wt%	Bal	17,75	0,95	0,26	0,44	0,11	-	Uniquement $Y_2Ti_2O_7$
	at%		18,91	0,29	0,30	0,27	0,38	1,51	
[73]	wt%	Bal	13,61	0,89	0,26	0,50	0,16	-	Principalement $Y_2Ti_2O_7$ et quelques Y_2TiO_5
	at%		14,53	0,27	0,30	0,31	0,55	1,11	
[118]	wt%	Bal	13,13	0,54	0,19	0,22	0,11	-	Uniquement $Y_2Ti_2O_7$
	at%		13,93	0,16	0,24	0,14	0,39	0,97	
[31]	wt%	Bal	13,13	0,54	0,19	0,22	0,11	-	Uniquement $Y_2Ti_2O_7$
	at%		13,93	0,16	0,24	0,14	0,39	0,97	
Matériau Ref	wt%	Bal	13,13	0,90	0,31	0,20	0,11	-	Uniquement $Y_2Ti_2O_7$
	at%		13,93	0,27	0,30	0,12	0,48	0,88	
[107] ¹	wt%	Bal	11,10	-	0,18	0,6	0,17	-	$Y_2Ti_2O_7$ et Y_2TiO_5
	at%		11,78	-	0,21	0,16	0,60	0,62	
Matériau O1	wt%	Bal	13,59	0,90	0,17	0,22	0,24	-	$Y_2Ti_2O_7$ et Y_2TiO_5
	at%		14,38	0,27	0,20	0,14	0,83	0,40	
[108]	wt%	Bal	14,00	-	0,20	0,24	0,38	-	85 % Y_2TiO_5 et 15 % $Y_2Ti_2O_7$
	at%		14,87	-	0,20	0,24	1,52	0,29	
[67]	wt%	Bal	17,75	0,95	0,26	0,24	0,48	-	Présence d' $YTiO_3$
	at%		18,91	0,29	0,30	0,15	1,66	0,27	
Matériau O2	wt%	Bal	13,45	0,9	0,18	0,20	0,48	-	75 % $YTiO_3$ + 8 % Y_2TiO_5
	at%		14,09	0,27	0,21	0,12	1,64	0,20	

1. Données non disponible dans l'article mais fournies personnellement par l'auteur

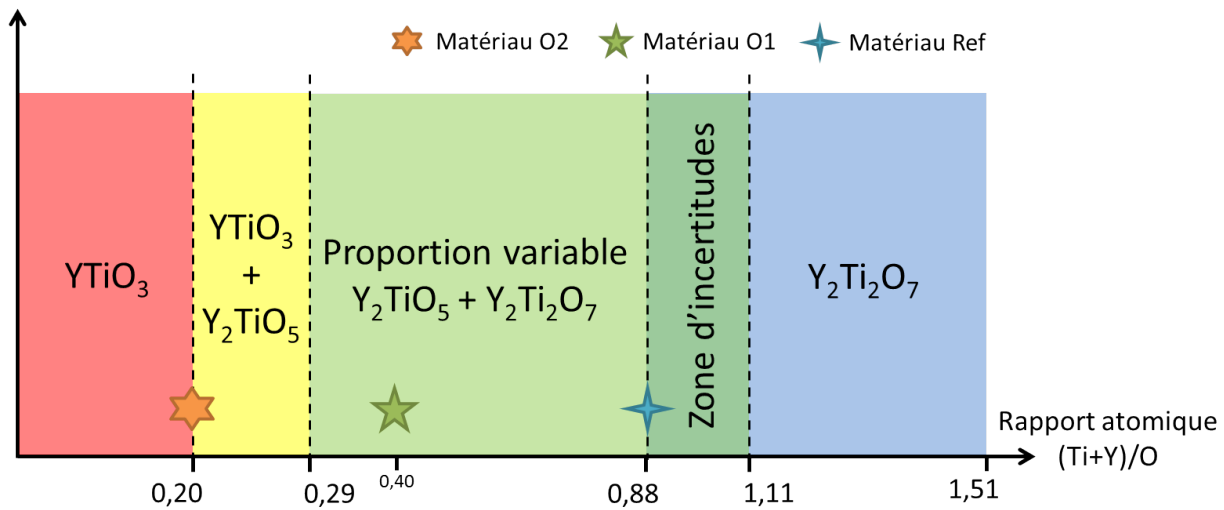


FIGURE 4.22 – Symétries cristallographiques observées pour des nanoparticules du système Y-Ti-O dans des alliages Fe–Cr(11 à 18%*m*) en fonction du rapport atomique (Ti+Y)/O dans le matériau.

Ce diagramme montre que pour un rapport atomique (Ti+Y)/O :

- inférieur à 0,2, seule la symétrie de type YTiO_3 est observée.
- entre 0,2 et 0,29, il existe une zone de transition avec l'apparition progressive de la symétrie Y_2TiO_5 .
- entre 0,29 et 0,88, la phase de symétrie YTiO_3 n'est plus observée alors qu'apparaît la symétrie $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ dans des proportions d'autant plus importantes que (Ti+Y)/O augmente.
- entre 0,88 et 1,11, certains auteurs relatent avoir constaté la structure Y_2TiO_5 mais ce n'est pas systématique.
- au-delà de 1,11, sans ambiguïté, l'ensemble de la littérature est unanime, seule la symétrie $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ est présente.

Le diagramme d'existence des phases ternaires Y, Ti et O présenté (figure 4.22) est valable dans une gamme de rapport atomique Y/Ti comprise entre 0,4 et 1,2. Au-delà, la phase binaire Y_2O_3 se forme.

Ces tendances sont observées pour des matériaux dont la teneur en chrome est comprise entre 11 et 18%*m*. Par conséquent, les domaines d'existence observés sont *a priori* indépendants de la teneur en chrome pour les concentrations considérées.

4.5 Conclusion

L'étude de 2 nuances O1 et O2 enrichies en oxygène (0,3 et 1%_m de Fe₂O₃, respectivement) après consolidation et après traitements thermiques à hautes températures ont montré des effets importants sur la nanopréciptation et par conséquent sur le comportement de la microstructure.

Au niveau de la nanopréciptation : L'ajout d'oxygène affine légèrement la taille moyenne des précipités observés après consolidation dans la gamme de taille 0–10 nm de diamètre. Cet affinement de taille peut résulter d'un flux de germination plus important et donc d'une densité de germes plus grande. La nature et la symétrie des particules ne diffèrent pas de celles observées dans le matériau de référence pour un ajout de 0,3%. En revanche, avec un fort ajout d'oxygène (1% de Fe₂O₃), la symétrie est cubique centrée sans correspondance avec une phase connue. Seulement cette nuance présente des oxydes de silicium et de chrome d'environ 500 nm de diamètre issus de la teneur élevée en oxygène.

Sous traitement thermique, la cinétique de coalescence des particules est d'autant plus rapide que l'ajout d'oxygène est important. Dans le matériau le plus chargé en oxygène, dès 1200°C, les particules atteignent des grands diamètres (>20 nm). Une étude fine et systématique réalisée par MET à différents stades de la précipitation a permis de montrer l'existence d'une transformation de phase au sein d'une particule entre la symétrie cubique centrée et une symétrie orthorhombique compatible avec la structure Y₂TiO₅ et d'établir une étroite corrélation entre le rapport atomique (Ti+Y)/O et la nature des phases obtenues. En effet, les phases orthorhombiques YTiO₃, Y₂TiO₅ puis cubique à faces centrées Y₂Ti₂O₇ apparaissent successivement quand le rapport (Ti+Y)/O augmente, avec une coexistence de plusieurs phases dans des zones intermédiaires. Les phases orthorhombiques présentent une cinétique de coalescence beaucoup plus rapide que la phase pyrochlore.

Au niveau macroscopique : La microstructure après filage est constituée de petits grains submicroniques équiaxes et non texturés et de grains de plusieurs micromètres allongés dans la direction de filage et texturés $\langle 110 \rangle // DF$. La texture morphologique et cristallographique des grains est d'autant plus faible que l'ajout d'oxygène est important. En effet, de 80% dans le matériau de référence, elle diminue à 72% avec un ajout de 0,3%_m de Fe₂O₃ et chute à 50% pour un fort ajout (1%).

La sursaturation plus élevée en oxygène dans les matériaux enrichis, augmente probablement la force motrice de précipitation des nano-renforts et des oxydes de titane et silicium. En précipitant plus tôt lors du traitement thermique de pré-filage, ces particules vont limiter le développement des gros grains recristallisés qui durant le filage adoptent la texture de fibre α . La microstructure avant filage des alliages enrichis en oxygène est donc probablement plus fine que celle du matériau de référence.

Après traitement thermique, des comportements radicalement opposés ont été observés selon le taux d'enrichissement :

- Pour un faible ajout (0,3%), les particules d'Y₂Ti₂O₇, stables en température, coalescent lentement. Par conséquent, la faible mobilité des dislocations et des joints de

grains ne permet pas à la microstructure d'évoluer. Elle reste similaire à l'état consolidé.

- Pour un fort ajout (1%), les particules YTiO_3 et Y_2TiO_5 coalescent rapidement à partir de 1150°C laissant la microstructure évoluer librement. Jusqu'à 1150°C la microstructure est stable, seulement les sous-grains orientés $\langle 110 \rangle // \text{DF}$ restaurent et grossissent au sein des grains parents. Au-delà de 1150°C , les joints de grains sont rapidement très mobiles du fait de la diminution de densité de nanoparticules. Les gros grains orientés $\langle 110 \rangle // \text{DF}$ croissent par capillarité aux dépens des grains sub-micrométriques d'orientations aléatoires pour atteindre une texture de fibre α de 98% après 1 h à 1300°C . La recristallisation de la microstructure est donc obtenue par un mécanisme de restauration généralisée.

À 1300°C , le fort grossissement des nanoparticules combiné à la recristallisation, entraîne une dégradation des propriétés mécaniques du matériau O2 (fortement enrichi en oxygène) d'un facteur 4 en terme de limite d'élasticité contre 1,4 dans le matériau O1 (0,3 % de Fe_2O_3).

La concentration en oxygène est donc un paramètre très important à maîtriser. L'inévitable pollution lors du broyage mécanique rend cette étape cruciale dans le processus de fabrication des alliages ODS. Si le rapport atomique $(\text{Ti}+\text{Y})/\text{O}$ du matériau est inférieur à 0,4¹ (matériau O1), alors il y a un risque de modification de la structure des particules et donc d'accélération du phénomène de coalescence, ce qui aboutit à une perte inacceptable des propriétés mécaniques.

1. Avec un rapport atomique Y/Ti compris entre 0,4 et 1,2 pour assurer des composés ternaires.

Chapitre 5

Effet de la teneur en yttrium

Afin d'étudier précisément l'influence de la teneur en yttrium sur la précipitation et la microstructure des aciers ODS, trois nuances dérivées du matériau de référence ont été élaborées avec un ajout de 0,3 (matériau Y1), de 0,7 (matériau Y2) et de 1‰m (matériau Y3) d'yttrium métallique Y. Cet élément est mis en solution solide dans la matrice durant la mécanosynthèse rendant la poudre broyée encore plus sursaturée en yttrium. Le comportement de ces matériaux enrichis sera systématiquement comparé à celui du matériau de référence pour identifier l'impact de la teneur en yttrium.

Les compositions chimiques en pourcentage atomique du matériau de référence et des matériaux enrichis en yttrium à l'état brut de filage sont mesurées par différentes analyses chimiques (tableau 5.1). Pour les 4 matériaux, les concentrations chimiques sont très proches à l'exception d'une teneur en oxygène plus élevée dans les matériaux Y2 et Y3. La teneur supplémentaire en oxygène n'est pas proportionnelle à la quantité d'yttrium introduite. Une pollution lors du broyage est donc envisagée. Au terme de la mise en forme, les matériaux faiblement (Y1), moyennement (Y2) et fortement enrichis (Y3) en yttrium ont un rapport atomique (Ti+Y)/O variant de 0,88 à 1,31. Ce rapport est équivalent dans le cas des matériaux Y1 et Y2.

Tableau 5.1 – Compositions chimiques (mesurées par FRIR, CIR et ICP-MS) en pourcentage atomique du matériau de référence et des matériaux Y1, Y2 et Y3 respectivement enrichis de 0,3, 0,7 et 1‰m en Y.

Matériau	Fe	Cr	W	Ti	Y	O	Si	C	(Ti+Y)/O
Ref	Bal	13,94	0,27	0,30	0,12	0,48	0,49	0,17	0,88
Y1	Bal	14,53	0,27	0,30	0,30	0,55	0,51	0,18	1,09
Y2	Bal	14,44	0,27	0,32	0,48	0,76	0,49	0,10	1,06
Y3	Bal	14,52	0,27	0,31	0,64	0,73	0,49	0,13	1,31

5.1 État consolidé

5.1.1 Microstructure de consolidation

La microstructure du matériau de référence et des nuances enrichies en yttrium (Y1, Y2 et Y3) a été étudiée par EBSD selon une coupe longitudinale. Après consolidation, la microstructure de ces 4 matériaux est très différente selon la teneur en yttrium (figure 5.1). Le tableau 5.2 regroupe les valeurs de différents paramètres microstructuraux pour chaque matériau. La forte texture cristallographique des grains $\langle 110 \rangle // DF$ (correspondant à la couleur verte) observée dans le matériau de référence est beaucoup moins marquée lorsque la teneur en yttrium augmente. En effet, elle diminue quasiment de moitié entre le matériau de référence (80%) et le matériau Y3 fortement enrichi (44%).

Tableau 5.2 – Valeurs des paramètres microstructuraux extraites de l’analyse des cartographies IPF présentées figure 5.1 pour les matériaux de référence, Y1, Y2 et Y3 à l’état brut de consolidation.

Échantillon	Taille de grains (μm)	Texture α (%)	HAGB (%)	ρ_d ($\cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$)
Ref	0,9	80	52	9 ± 1
Y1	0,7	57	51	7 ± 1
Y2	0,8	46	60	$8,5 \pm 1$
Y3	0,9	44	64	$7,5 \pm 1$

En plus de diminuer l’acuité de la texture cristallographique, l’ajout d’yttrium limite la texturation morphologique des grains. Dans le matériau de référence, de nombreux grains de $45 \mu\text{m}$ de long sur $1\text{--}2 \mu\text{m}$ de large sont observables alors qu’ils sont beaucoup plus rares au fur et à mesure que la teneur en yttrium augmente. Cette diminution de densité de gros grains se fait au profit de petits grains équiaxes d’environ $1 \mu\text{m}$ d’orientation aléatoire. Dans les nuances Y1 et Y2, des bandes de gros grains α sont encore partiellement visibles. Dans la nuance Y3, les rares grains α sont moins anisotropes et répartis aléatoirement dans la microstructure. L’augmentation de la densité de petits grains entraîne une hausse notable de la fraction de joints de grains fortement désorientés (HAGB) avec la teneur en yttrium.

Les densités de dislocations mesurées dans les matériaux Y1, Y2 et Y3 sont légèrement plus faibles que dans le matériau de référence. Néanmoins, il n’y a pas de variation continue de la densité de dislocations avec la teneur en yttrium.

5.1.2 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des matériaux Y1, Y2 et Y3 après l’étape de consolidation ont été déterminées par dureté Vickers et comparées à celles du matériau de référence (tableau 5.3). Pour chaque matériau, deux plans ont été caractérisés : une coupe longitudinale ($//$ à DF) et une coupe transversale (\perp à DF) afin d’analyser l’anisotropie des propriétés mécaniques.

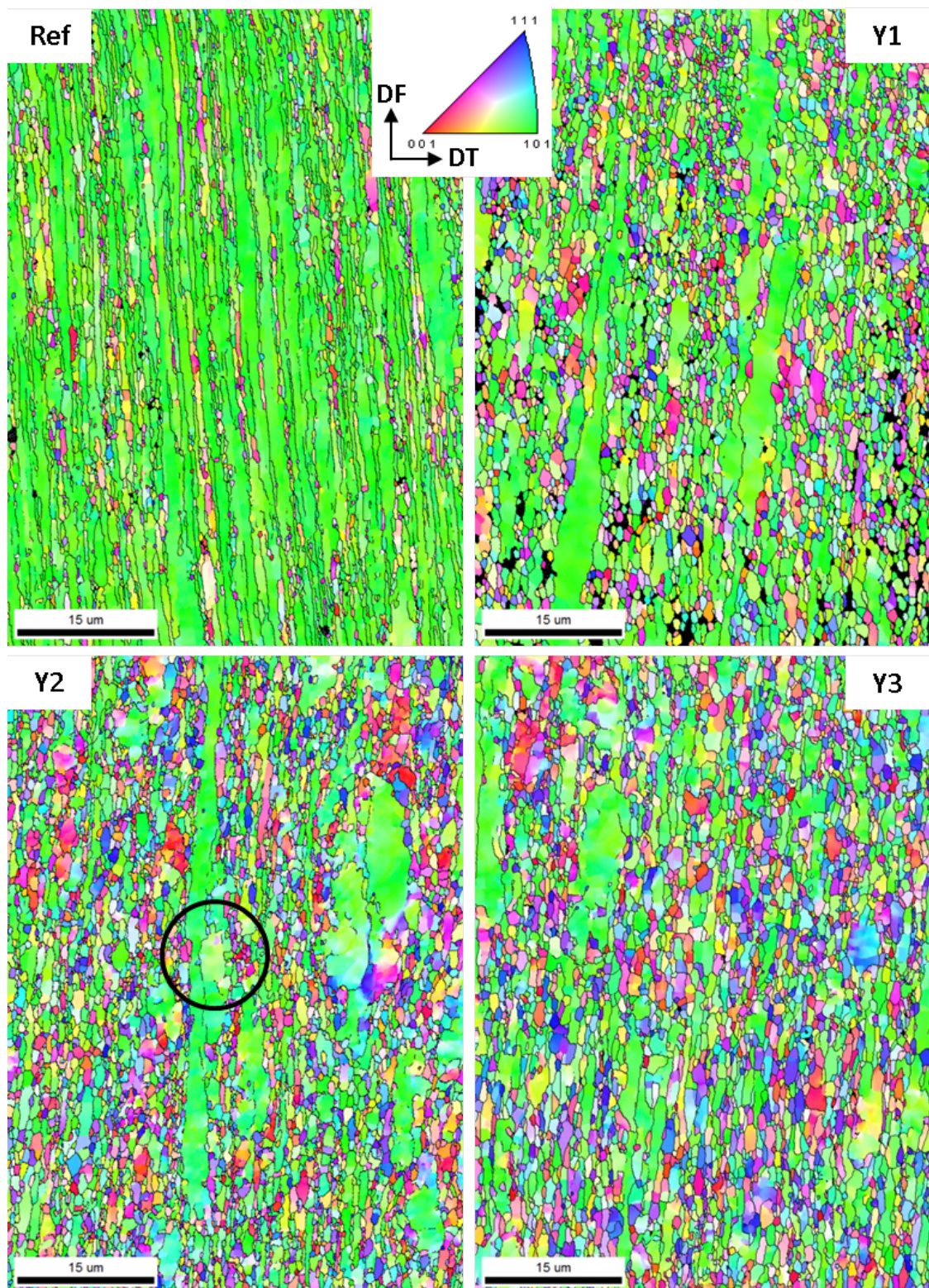


FIGURE 5.1 – Cartographies IPF obtenues par EBSD selon une coupe longitudinale sur le matériau de référence (Ref), et les trois nuances faiblement, moyennement et fortement enrichies en Yttrium (Y1, Y2 et Y3). Les directions (uvw) sont parallèles à la direction de filage. Une désorientation supérieure à 15° entre deux grains est représentée par un trait noir.

Tableau 5.3 – Dureté Vickers (HV) mesurée sur les matériaux de référence, Y1, Y2 et Y3 à l'état brut de consolidation dans deux plans différents.

Coupe étudiée	Ref	Y1	Y2	Y3
Transversale	436 \pm 3	387 \pm 6	376 \pm 6	350 \pm 3
Longitudinale	387 \pm 3	359 \pm 5	346 \pm 4	326 \pm 3

La différence de dureté entre le sens de prélèvement transversal et longitudinal diminue avec la teneur en yttrium. Ceci est cohérent avec les observations microstructurales précédentes puisqu'en fonction de la concentration en yttrium, les grains sont moins texturés morphologiquement. Les propriétés mécaniques sont donc plus isotropes pour les nuances enrichies en yttrium que celles du matériau de référence.

Par ailleurs, quel que soit le plan d'observation considéré, les propriétés mécaniques diminuent au fur et à mesure que le taux d'yttrium augmente. Les analyses EBSD ont pourtant montré des tailles de grains et des densités de dislocations proches pour ces 4 matériaux après consolidation. Les seules données microstructurales n'expliquent pas cette différence. Elle doit donc trouver son origine à l'échelle de la nanopréciptation.

5.1.3 Nanoprécipitation

5.1.3.1 Taille et fraction volumique

Les distributions de tailles de particules des matériaux Ref, Y1, Y2 et Y3 issues de l'analyse des données de DNPA sont présentées sur la figure 5.2(a). Il est clair que l'augmentation de la teneur en yttrium s'accompagne d'une augmentation de la taille moyenne des particules. Par exemple, la population de petites particules dans les matériaux Ref, Y1, Y2 et Y3 est respectivement centrée sur une taille de 1,6, 1,8, 2,4 et 2,6 nm de rayon. La fraction volumique associée aux grosses particules augmente également avec la teneur en yttrium. Dans le matériau de référence, la deuxième population représente 15% de la fraction volumique totale détectée contre 30, 30 et 35% dans les matériaux Y1, Y2 et Y3 respectivement. Les distributions sont également plus larges témoignant d'une plus grande dispersion autour des valeurs moyennes, spécialement pour la deuxième population de grosses particules.

De plus, l'augmentation de la teneur en yttrium s'accompagne d'une baisse de la fraction volumique totale "apparente" en DNPA. Comme expliqué au chapitre précédent, cette diminution est probablement liée à une croissance importante de certaines particules qui génèrent alors une intensité diffusée dans un domaine angulaire extrêmement faible et non détectable dans nos conditions de mesures correspondant à des particules de tailles très supérieures à 10 nm de rayon. L'augmentation de l'intensité diffusée aux petits angles en fonction de la teneur en yttrium confirme que la proportion de grosses particules (>10 nm de rayon) est de plus en plus importante avec l'enrichissement en yttrium (figure 5.2(b)).

L'enrichissement en yttrium des matériaux a donc un effet notable, après consolidation, sur la taille et la fraction volumique des nanopréciptés.

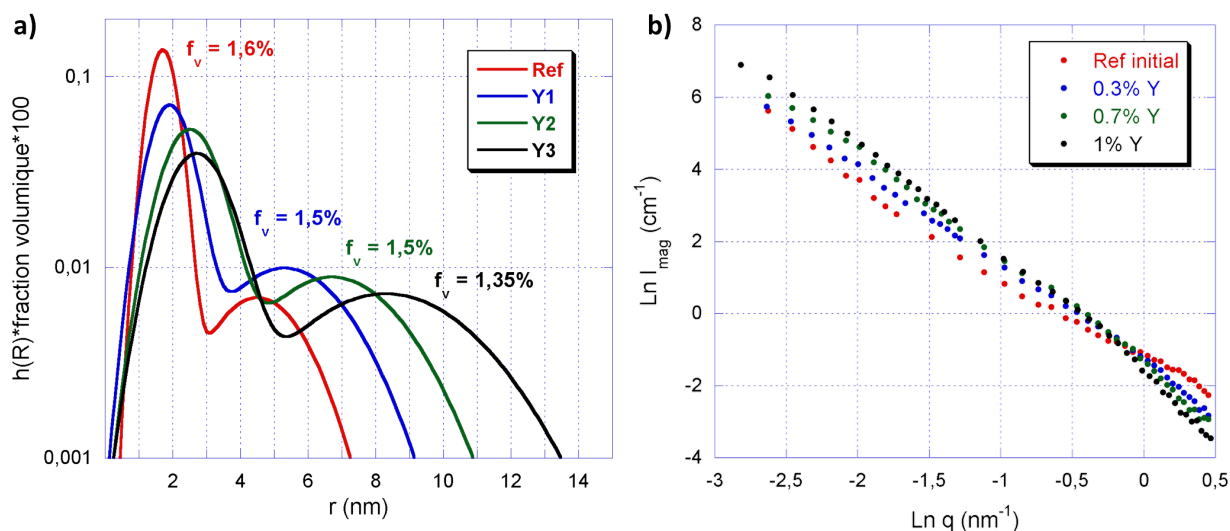


FIGURE 5.2 – Analyses issues des données de DNPA. a) Distribution de tailles des particules du matériau de référence (Ref) et des matériaux faiblement (Y1), moyennement (Y2) et fortement (Y3) enrichis en yttrium à l'état brut de filage et b) comparaison des intensités diffusées à petits angles.

5.1.3.2 Composition chimique

Nous avons essayé de caractériser la composition chimique des nanoparticules des matériaux moyennement et fortement enrichis en yttrium (Y2 et Y3) par sonde atomique mais les résultats ne sont pas statistiquement exploitables. Sur un total de 3 points analysés, toutes se sont rompues assez rapidement durant l'essai. Seulement 3 précipités en moyenne sont détectés par pointe. Les densités de nanoparticules dans ces matériaux sont trop faibles pour permettre l'analyse chimique des précipités avec seulement une ou deux pointes. L'accès à cette technique étant limité durant cette thèse, nous avons fait le choix de ne pas poursuivre la caractérisation des matériaux enrichis en yttrium par SAT. Néanmoins, la composition chimique de la matrice a pu être déterminée pour le matériau Y3 et est présentée dans le tableau 5.4.

Les concentrations atomiques restant en solution solide dans la matrice après consolidation sont très faibles. En effet, 85% des atomes de titane et plus de 90% des atomes d'oxygène et d'yttrium ont précipité lors de la consolidation à chaud. Dans le matériau de référence, ces fractions atomiques précipitées étaient seulement de 50% pour l'oxygène et 66% pour les atomes d'yttrium et de titane. Du fait de la sursaturation plus élevée en yttrium dans l'alliage Y3, la force de démixion y est probablement plus élevée ce qui entraîne une précipitation sans doute plus rapide et plus conséquente que dans le matériau de référence.

Les rapports A obtenus par DNPA nous renseignent qualitativement sur la nature chimique des particules (tableau 5.5). Le rapport A des matériaux enrichis en yttrium est plus élevé que celui du matériau de référence. Cette augmentation peut s'expliquer par une concentration en yttrium dans les précipités plus importante. En effet, lorsque cette concentration augmente, le contraste d'origine nucléaire diminue ce qui augmente le rapport A . Les valeurs mesurées sont proches de la valeur théorique de la phase cubique centrée Y_2O_3 (3,18). Néan-

Tableau 5.4 – Composition chimique globale (%at) du matériau Y3 mesurée par analyses chimiques comparée à la composition chimique moyenne de la matrice (%at) mesurées par SAT loins des particules.

Alliage Y3 initial		
	Analyses chimiques	Composition chimique de la matrice (%at)
Fe	82,9	$84,4 \pm 1,7$
Cr	14,5	$13,8 \pm 1,4$
Y	0,64	$0,02 \pm 0,02$
Ti	0,31	$0,05 \pm 0,03$
O	0,73	$0,06 \pm 0,04$
C	0,13	$0,01 \pm 0,02$
Si	0,49	$0,45 \pm 0,05$

moins, des particules pyrochlore cubiques à faces centrées sur-stœchiométriques en yttrium ($Y_{2,7}Ti_{1,3}O_{6,65}$) peuvent également correspondre à un rapport A de 3,19. La présence de ces deux phases est envisagée.

Tableau 5.5 – Rapport A des matériaux de référence, faiblement, moyennement et fortement enrichis en yttrium Y1, Y2 et Y3.

Matériau	Rapport A
Ref	$2,60 \pm 0,10$
Y1	$3,20 \pm 0,10$
Y2	$3,10 \pm 0,10$
Y3	$3,40 \pm 0,10$

Des pointés chimiques par EDS et des analyses EFTEM ont aussi été réalisés. Dans le matériau Y1, comme dans le matériau Y2, de nombreuses particules de 50 à 200 nm de diamètre sont visibles en électrons secondaires (figure 5.3(a)) ce qui est cohérent avec l'augmentation du signal de Porod mesuré en DNPA. La figure 5.3(b) présente le signal obtenu par un pointé EDS sur la matrice du matériau Y1 alors que la figure 5.3(c) présente le signal obtenu sur des particules ayant une taille de 50 à 200 nm (particules 1, 2, 3 et 4). En EDS, le signal collecté provient d'une profondeur d'au moins un micromètre. Les particules analysées ne faisant pas plus de 200 nm de diamètre, le signal récupéré est principalement celui de la matrice. Néanmoins, sur la figure 5.3(c), un pic correspondant à la présence d'yttrium est détectable alors que les pics caractéristiques du titane n'évoluent pas. Les particules 1, 2, 3 et 4 sont donc probablement des oxydes d'yttrium¹. Ce résultat est intéressant car dans

1. Le signal de l'oxygène est probablement plus intense sur les pointés des particules mais il se recouvre avec le signal des raies L_{α} très intense du fer et du chrome

le matériau de référence, les particules supérieures à 100 nm de diamètre étaient riches en titane alors qu'en ajoutant 0,3%_m d'yttrium à l'alliage, ces oxydes changent de composition chimique et sont pauvres voir exempts de titane. Il est attendu que l'yttrium en excès, puisse former des oxydes.

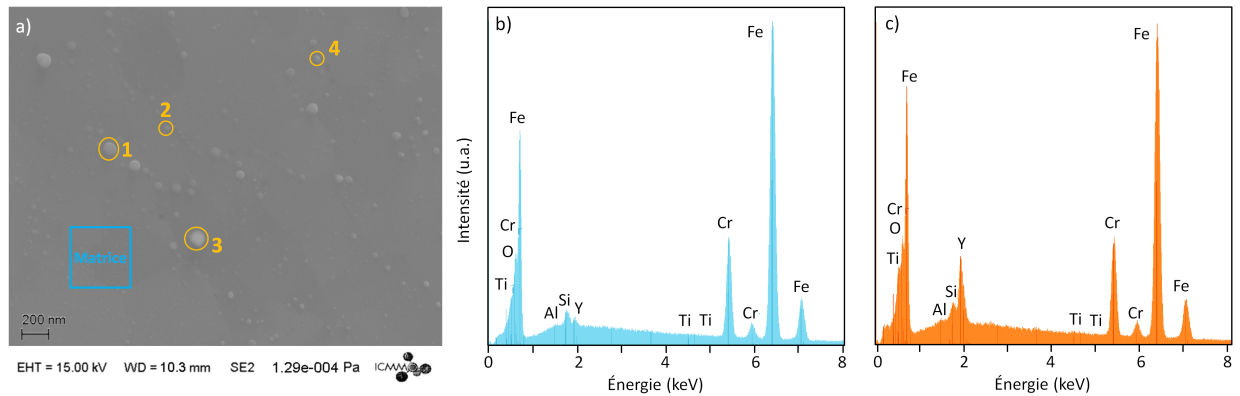


FIGURE 5.3 – a) Image en électrons secondaires de la surface de l'échantillon Y1 à l'état initial. Signal obtenu par un pointé EDS sur b) la matrice et sur c) les particules 1, 2, 3 ou 4.

Dans le matériau Y3, les particules de 5 à 40 nm de diamètre sont toutes riches en titane et en oxygène (figure 5.4). Elles le sont probablement aussi en yttrium mais cet élément est difficilement détectable en EFTEM dans des particules de taille inférieure à 100 nm et/ou en faible concentration [119]. L'ensemble de ces informations n'a pas pu être vérifié pour les matériaux Y1 et Y2 mais sont supposés être les mêmes. Par ailleurs, une zone de la région analysée montre un enrichissement en carbone.

Une autre zone a été étudiée à plus faible grandissement (figure 5.5). Le temps d'exposition utilisé ne permet d'analyser que les grosses particules (100 nm). Ces dernières sont riches principalement en oxygène et en yttrium mais pas en titane. Par conséquent, dans le matériau Y3 aussi, les grosses particules sont assimilables à des oxydes d'yttrium. Par ailleurs, une particule allongée de 100 nm montre une composition chimique différente, très riche en carbone.

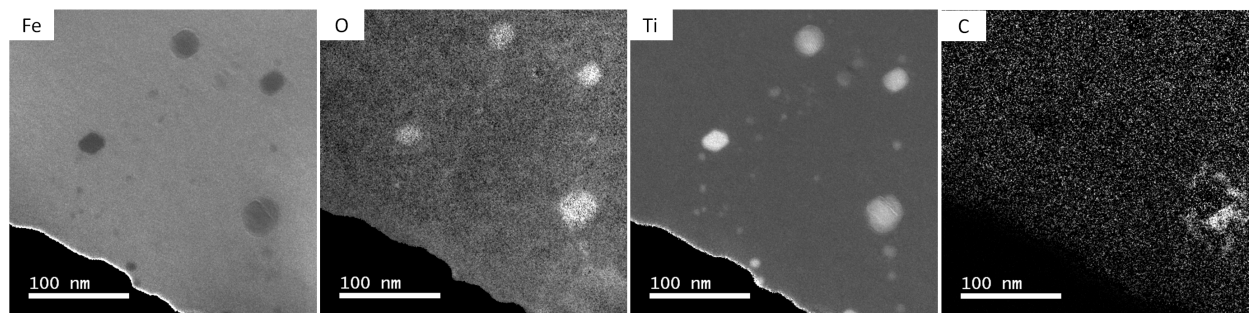


FIGURE 5.4 – Cartographies chimiques obtenues par EFTEM dans le matériau Y3 à l'état initial pour des particules de 5 à 40 nm de diamètre.

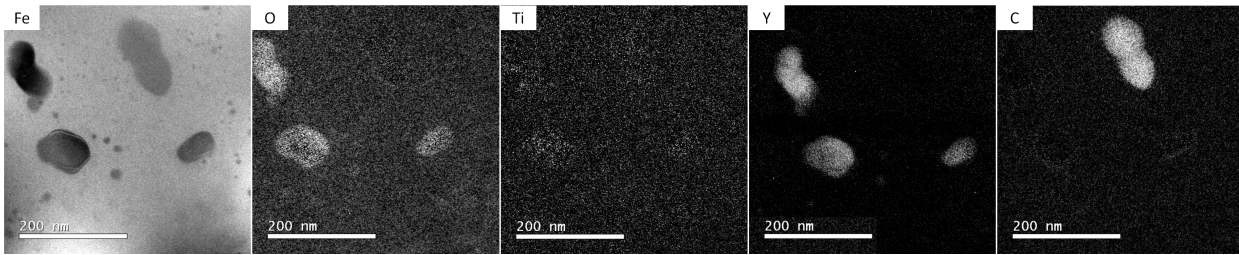


FIGURE 5.5 – Cartographies chimiques obtenues par EFTEM dans le matériau Y3 à l'état initial pour des particules de 100 nm de diamètre.

D'après les observations EDS et EFTEM, la composition chimique des particules est fonction de leur taille. Pour des particules de 5 à 40 nm de diamètre, des particules d'oxydes riches en Ti, et aussi probablement en Y, ont été observées alors qu'au-delà de 100 nm seulement des oxydes d'yttrium sont détectés. Quelques zones enrichies en carbone ont par ailleurs été révélées laissant supposer la présence de carbures. Des carbures de chrome ou de titane ont déjà été observés dans des aciers ODS de composition équivalente [120, 121] mais ce dernier (TiC) est peu probable dans notre cas, car le carbone et le titane ne sont pas détectés simultanément par EFTEM.

5.1.3.3 Symétrie et relations d'orientations

La symétrie et les relations d'orientations des nanoparticules avec la matrice ont été étudiées par MET à haute résolution (HR). Les expériences et analyses de MET-HR étant chronophages, tous les matériaux n'ont pas pu être étudiés avec la même attention. Nous nous sommes donc focalisés sur le matériau le plus enrichi en yttrium (Y3). La nanoprecipitation dans ce matériau sera illustrée et présentée en détail alors que les autres matériaux (Y1 et Y2) seront présentés de façon plus synthétique.

Dans l'alliage Y3, différentes symétries de particules ont été observées en fonction de leur taille. Les plus petites particules de 4 à 7 nm de diamètre présentent une symétrie cubique à faces centrées avec une morphologie cuboïde. L'une d'entre elles est présentée sur la figure 5.6(a). Cette particule, de 6 nm de diamètre, est vue selon l'axe de zone $[1\bar{1}2]$. Elle présente des relations d'orientations cohérentes avec la matrice puisque ses plans cristallographiques (444) sont parallèles aux plans (200) de la matrice. Les distances interplanaires mesurées ne correspondent pas à la structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$. Deux autres particules de taille et symétrie identiques ont été identifiées avec des relations d'orientations pouvant être différentes (par exemple : $(220)_{cfc} // (110)_{Fe}$).

D'autres particules de symétrie cubique à faces centrées et légèrement plus grosses ont été détectées. L'une d'entre elles est présentée sur la figure 5.6(b). Cette particule a une morphologie sphérique, une taille de 8 nm de diamètre et une symétrie cubique à faces centrées vue selon l'axe de zone $[1\bar{1}0]$ avec des distances interplanaires compatibles avec la structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$. Sur cette image, la résolution est suffisante pour déterminer l'axe de zone de la matrice $[1\bar{1}0]$. Lorsque la transformée de Fourier est réalisée uniquement sur la particule, les taches d'interférences de la matrice disparaissent. Aucune relation d'orienta-

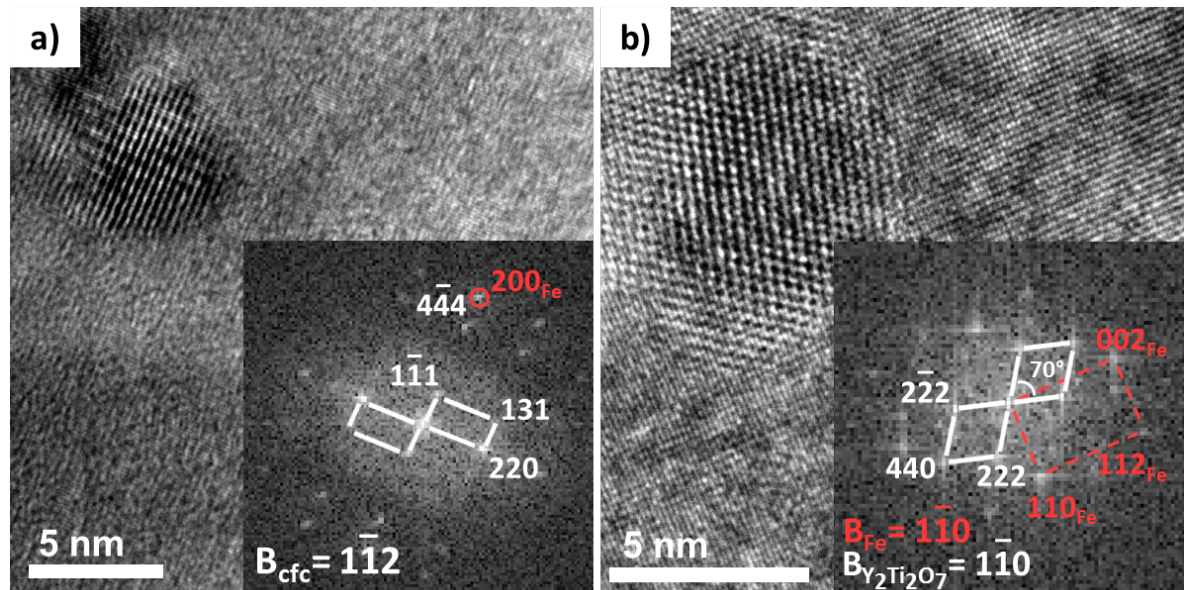


FIGURE 5.6 – Images MET à haute résolution dans le matériau fortement enrichi en yttrium (Y3) à l'état brut de consolidation. a) Particule de 6 nm de diamètre de symétrie cubique à faces centrées avec des relations d'orientations partiellement cohérentes avec la matrice. b) Particule de 8 nm de diamètre de symétrie cubique à faces centrées ne présentant aucune relation d'orientation avec la matrice.

tion n'existe donc entre la particule et la matrice selon la direction d'observation. Une autre particule de ce type d'environ 8 nm de diamètre a été observée.

Sur 5 particules de taille inférieure à 8 nm pour lesquelles la symétrie est identifiable, toutes présentent une symétrie cubique à faces centrées. Les plus petites ont une morphologie cuboïde, des relations d'orientations partiellement cohérentes avec la matrice et une structure non-déterminée alors que les plus grosses ont une morphologie sphérique, une symétrie compatible avec la structure pyrochlore et des relations d'orientations incohérentes avec la matrice.

Par ailleurs, des particules de diamètre supérieur à 10 nm sont aussi présentes (figure 5.7). Les particules des figures 5.7(a) et (b) sont toutes les deux indexées comme des particules de symétrie cubique centrée compatibles avec la phase Y_2O_3 mais ayant des tailles bien différentes, 14 nm de diamètre équivalent pour la première (figure 5.7(a)) contre 60 nm pour la seconde (figure 5.7(b)). De plus, elles ont toutes les deux une morphologie ovoïde et des relations d'orientations incohérentes avec la matrice. En effet, les taches d'interférences de la matrice ne correspondent à aucune tache liée aux particules. Deux autres particules d'environ 15 nm de diamètre ont aussi été identifiées avec la même symétrie c.c. compatible avec la structure Y_2O_3 et des relations d'orientations incohérentes avec la matrice. Ce type de particules (taille d'environ 15 nm de symétrie cubique centrée) n'a pas été observé dans le matériau de référence.

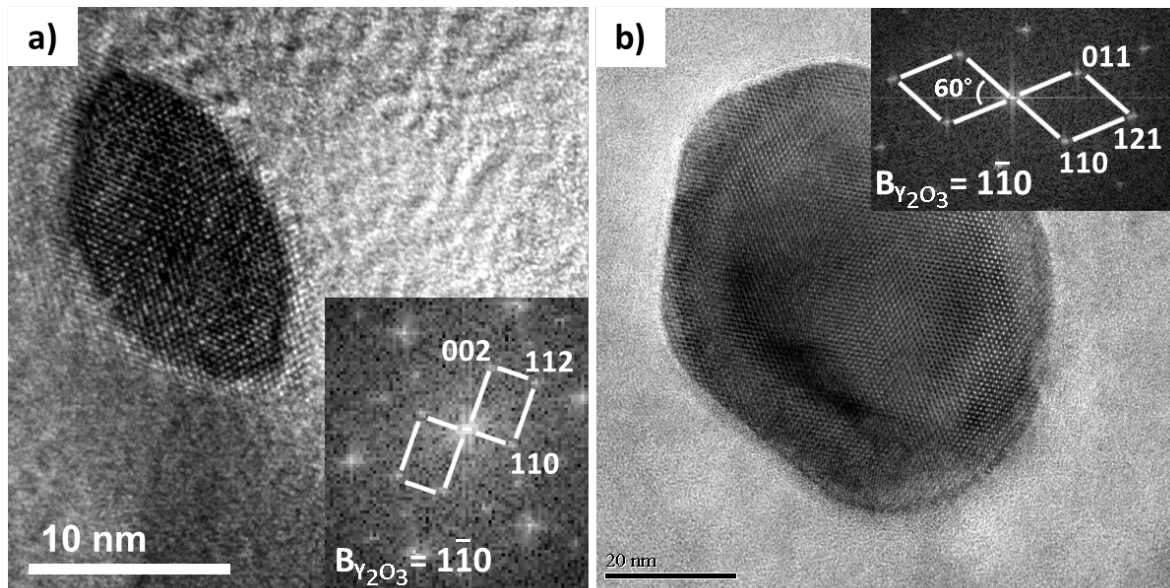


FIGURE 5.7 – Images MET à haute résolution dans le matériau fortement enrichi en yttrium (Y3) à l'état brut de consolidation. Particules de structure cubique centrée de a) 14 nm de diamètre et b) 60 nm de diamètre ayant toutes les deux des relations d'orientations incohérentes avec la matrice.

Dans l'alliage Y2, une particule de 7 nm de diamètre a pu être étudiée. Sa morphologie est sphérique et sa symétrie est identifiée comme cubique à face centrées ne correspondant à aucune structure connue. Ses relations d'orientations sont partiellement $((220)_{particule} // (110)_{Fe})$ ou totalement¹ cohérentes avec la matrice.

Dans l'alliage Y1, les nanoparticules n'ont pas été étudiées en détail. Des images à faible grandissement en MET (imagerie conventionnelle) ont permis d'observer un mélange de particules avec une morphologie soit cuboïde soit sphérique, les particules cuboïdes étant les plus fines.

En résumé, les matériaux dopés en yttrium présentent tous de très gros oxydes dans la gamme de taille 50–200 nm riches en yttrium mais *a priori*, pas ou peu en titane. La nuance Y3 est la seule à montrer des carbures.

À une échelle plus fine, les oxydes se présentent sous différentes formes :

- Des particules de symétrie c.c. compatibles avec la structure Y_2O_3 sans relations d'orientations avec la matrice. C'est le cas des oxydes de taille supérieure à 10 nm de diamètre, nombreux dans l'alliage Y3.
- Des particules de symétrie c.f.c : (i) Certaines d'entre elles, sont plutôt sphériques, avec une structure de type $Y_2Ti_2O_7$, mais sans relation d'orientation. Elles ont une taille d'environ 8 nm de diamètre et ont été observées dans l'alliage Y3. (ii) Les plus fines d'entre elles (inférieures à 8 nm de diamètre) ont une morphologie cuboïdale, des relations d'orientations cohérentes mais ne présentent pas la symétrie $Y_2Ti_2O_7$. Elles ont été observées dans les alliages Y2 et Y3.

1. La résolution de l'image ne permet pas de savoir si la matrice est aussi en axe de zone ou non.

L'alliage Y1, étudié seulement en imagerie conventionnelle, présente une majorité de fines particules (inférieures à 8 nm de diamètre) soit sphériques soit cuboïdales.

5.2 Évolution de la nanoprécipitation sous traitement thermique

5.2.1 Taille et fraction volumique

La distribution de taille des particules après traitements thermiques dans les matériaux enrichis en yttrium a été étudiée par DNPA. Pour chaque matériau, des recuits de 1 h et 10 h ont été effectués à 1150°C et à 1300°C (figure 5.8).

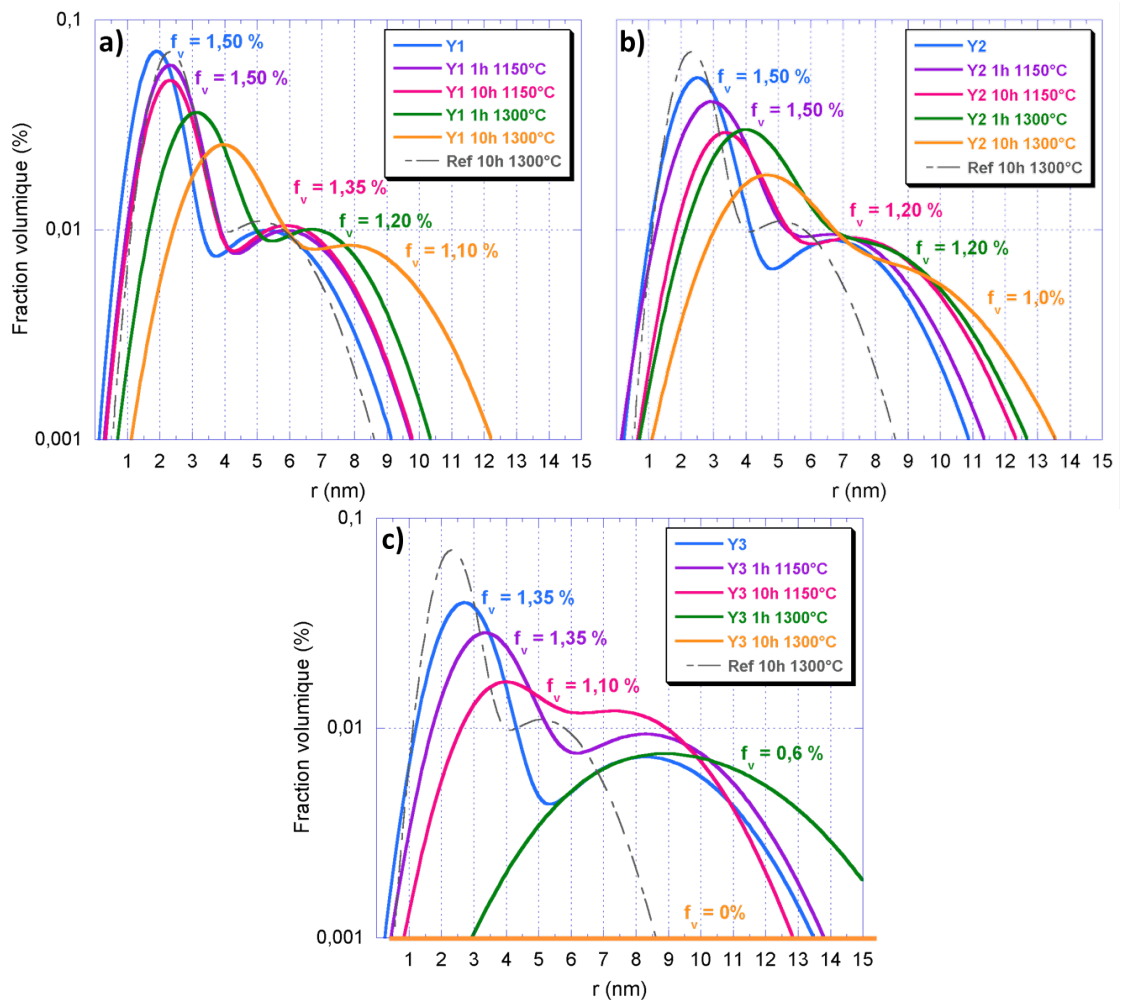


FIGURE 5.8 – Évolution de la distribution de taille des particules déterminée à partir des données de DNPA lors de différents traitements thermiques dans a) le matériau faiblement enrichi en yttrium (Y1), b) moyennement enrichi (Y2) et c) fortement enrichi (Y3). La distribution de taille des particules du matériau de référence après 10 h à 1300°C est ajoutée comme point de comparaison.

Pour l'alliage Y1, à 1150°C, quelle que soit la durée de recuit, les particules ont très légèrement grossi (figure 5.8(a)). À 1300°C, les tailles des particules augmentent nettement pour atteindre 3,8 et 7,8 nm de rayon après 10 h contre 2,2 et 5 nm dans le matériau de référence. L'évolution de la précipitation entraîne une diminution de la fraction volumique apparente de -27% après 10 h.

Dans l'alliage Y2, le même phénomène que dans l'alliage Y1 est observé avec plus d'amplitude. Les tailles de particules atteintes sont plus élevées (figure 5.8(b)). Elles sont de 4,4 nm et 8,2 nm de rayon après 10 h à 1300°C. La fraction volumique précipitée est également plus faible dans la nuance Y2 que dans Y1 pour un même traitement thermique (-33% après 10 h). Un élargissement des distributions est parallèlement observé, atténuant très nettement leur caractère bimodal ce qui montre la très grande dispersion de taille entre 1 et 15 nm de rayon.

Dans l'alliage Y3, déjà après 1 h à 1150°C, un grossissement des particules est flagrant (figure 5.8(c)). Après 10 h les distributions sont très décalées et élargies, la fraction volumique associée a diminué. L'alliage Y3 à l'état recuit 10 h à 1150°C présente à peu près les mêmes caractéristiques que l'alliage Y2 recuit 10 h à 1300°C. À plus haute température (1300°C), 1 h de traitement suffit pour voir la fraction volumique divisée par 2. Une seule distribution de taille est maintenant détectée. Elle est centrée sur 9 nm de rayon. Au-delà de 1 h à 1300°C, plus aucune particule n'est détectée en DNPA ce qui signifie qu'elles ont toutes dépassé largement la dizaine de nanomètres.

L'évolution du rapport A en fonction de la température dans le matériau de référence et les matériaux Y1, Y2, Y3 dopés en yttrium est présentée dans le tableau 5.6.

Tableau 5.6 – Rapports A du matériau de référence et des matériaux faiblement, moyennement et fortement enrichis en yttrium Y1, Y2 et Y3 en fonction du traitement thermique appliqué.

	Rapport A				
	Initial	1 h 1150°C	10 h 1150°C	1 h 1300°C	10 h 1300°C
Ref	2,60 ± 0,10	2,70 ± 0,15	2,60 ± 0,10	2,65 ± 0,10	2,70 ± 0,10
Y1	3,15 ± 0,10	3,15 ± 0,10	3,20 ± 0,15	3,15 ± 0,15	3,10 ± 0,10
Y2	3,10 ± 0,10	3,25 ± 0,10	3,15 ± 0,15	3,10 ± 0,20	3,0 ± 0,10
Y3	3,35 ± 0,10	3,25 ± 0,10	3,35 ± 0,20	-	-

Globalement, le rapport A mesuré sur les 3 matériaux enrichis en yttrium à l'état initial est de l'ordre de 3,15 à 3,4; ce qui est très nettement supérieur à celui de l'alliage de référence. Cette valeur n'évolue pas au cours du recuit, compte-tenu des incertitudes de mesures. Signalons que pour le recuit à 1300°C, les données de DNPA obtenues sur l'alliage Y3 fortement enrichi ne permettent pas de déterminer le rapport A du fait du comportement asymptotique engendré par le très fort grossissement des particules.

En résumé, les résultats de DNPA montrent que :

- La nature chimique des oxydes est différente de celle présente dans le matériau de référence. Le rapport A de 3,2 résulte probablement d'une coexistence de plusieurs types de particules (cf. section 5.1.3.2). Cet effet est visible dès les faibles ajouts d'yttrium (0,3%_m Y).
- En présence d'yttrium, la taille des particules augmente plus rapidement sous traitement thermique. Cette accélération de cinétique est d'autant plus importante que la concentration en Y est élevée.

5.2.2 Symétrie et relations d'orientations

Comme à l'état brut de filage, la symétrie et les relations d'orientations des particules avec la matrice sont présentées en détails pour le matériau Y3 le plus enrichi en yttrium (figure 5.9).

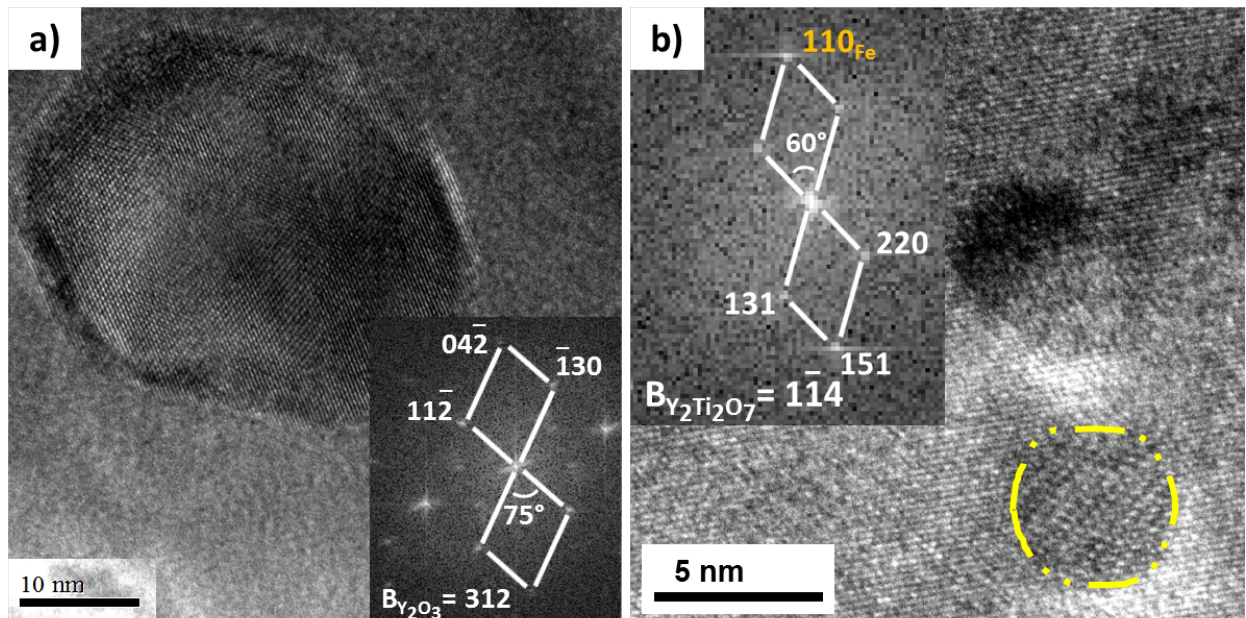


FIGURE 5.9 – Images MET–HR dans le matériau fortement enrichi en yttrium (Y3) après 1 h à 1300°C. a) Particule de symétrie cubique centrée compatible avec la structure Y_2O_3 avec des relations d'orientations incohérentes avec la matrice. b) Plus petite particule observée (5,5 nm de diamètre) ayant une symétrie cubique à faces centrées compatible avec la structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$ et avec des relations d'orientations partiellement cohérentes avec la matrice ($(151)_{particule} // (110)_{Fe}$).

Dans cet alliage (Y3) après un recuit d'1 h à 1300°C, la symétrie de cinq particules a été résolue. La première, présentée figure 5.9(a), d'environ 35 nm de diamètre a une symétrie cubique centrée compatible avec la structure Y_2O_3 . Aucune des taches d'interférences de la particule ne correspond à celles de la matrice ce qui montre que les relations d'orientations sont incohérentes. Trois autres particules similaires ont été identifiées avec des diamètres respectifs de 32, 40 et 100 nm. La dernière particule identifiée est de 5,5 nm de diamètre (figure 5.9(b)). Dans ce matériau, les petites particules sont rares et cette dernière est la plus petite que nous avons pu visualiser. Sa symétrie est cubique à faces centrées avec des

distances interplanaires compatibles avec la structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$. Ses plans (151) sont parallèles avec les plans (110) de la matrice, ce qui lui confère des relations d'orientations partiellement cohérentes.

Dans l'alliage Y2 recuit 10 h à 1300°C, deux particules de tailles voisines (31,5 et 33 nm de diamètre) ont été identifiées avec une structure cubique centrée compatible avec la structure Y_2O_3 et des relations d'orientations incohérentes avec la matrice. De nombreuses petites particules (< 10 nm de diamètre) de morphologie sphérique ont aussi été observées mais leur symétrie n'a pas pu être déterminée. Chaque particule ayant une FFT exploitable montre des relations d'orientations partiellement cohérente avec la matrice. En effet, au moins une de leurs taches d'interférence est commune à une tache de la matrice.

Dans l'alliage Y1, après 1 h à 1300°C, les nanoparticules ont été étudiées par MET à des grandissements plus faibles qu'en MET-HR à haute résolution (figure 5.10).

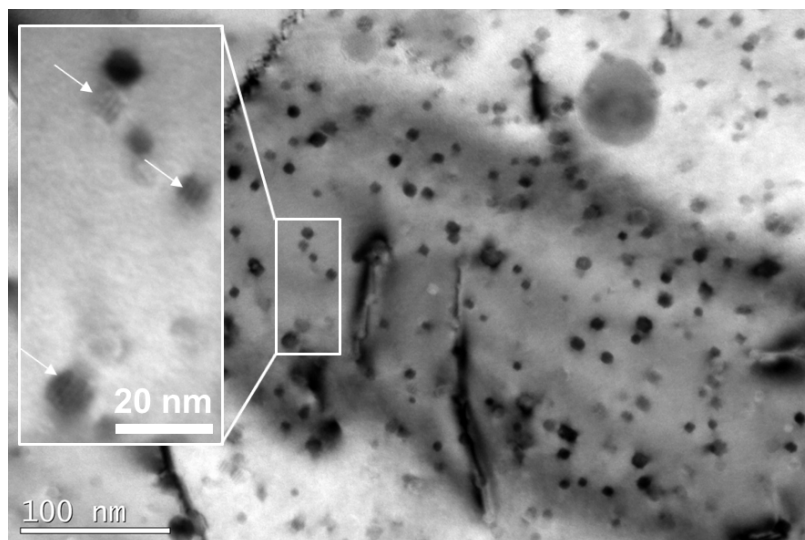


FIGURE 5.10 – Image MET à faible grandissement illustrant la nanopréciipitation du matériau faiblement enrichi en yttrium Y1 après un recuit de 1 h à 1300°C. L'insert est une zone agrandie de l'image principale mettant en évidence des particules de morphologie cuboïde ayant des franges de Moiré (flèches blanches).

Sur cette figure, de nombreuses petites particules (< 10 nm de diamètre) sont visibles, ce qui est cohérent avec la distribution de taille obtenue en DNPA. Certaines ont une morphologie sphérique alors que d'autres ont une morphologie cuboïde. Parmi ces dernières, certaines présentent des franges de Moiré (flèches blanches) similaires à celles observées dans le matériau de référence après recuit. Elles ont donc au minimum des relations d'orientations partiellement cohérentes avec la matrice.

En résumé, après un recuit à haute température (1300°C), la symétrie des nanoparticules des matériaux enrichis en yttrium reste sensiblement la même que celle observée à l'état initial. Les plus grosses particules sont toujours de symétrie cubique centrée avec des relations d'orientations incohérentes. Elles ont fortement grossi (> 20 nm de diamètre), ce qui induit une diminution de la fraction volumique apparente déterminée en DNPA après recuit. Les

plus petites particules observées après recuit ont toujours une symétrie cubique à faces centrées avec des relations d'orientations partiellement cohérentes avec la matrice. Uniquement dans le matériau faiblement enrichi Y1, des particules de morphologie cuboïde sont encore présentes. Plus l'enrichissement est important, plus la proportion de grosses particules de symétrie cubique centrée correspondant à la structure Y_2O_3 est importante.

5.3 Évolution de la microstructure

La variation de la dureté est un bon traceur des évolutions microstructurales. Ce paramètre a été mesuré pour chaque recuit pour l'ensemble des nuances. La figure 5.11 présente les résultats obtenus après 1 h à différentes températures.

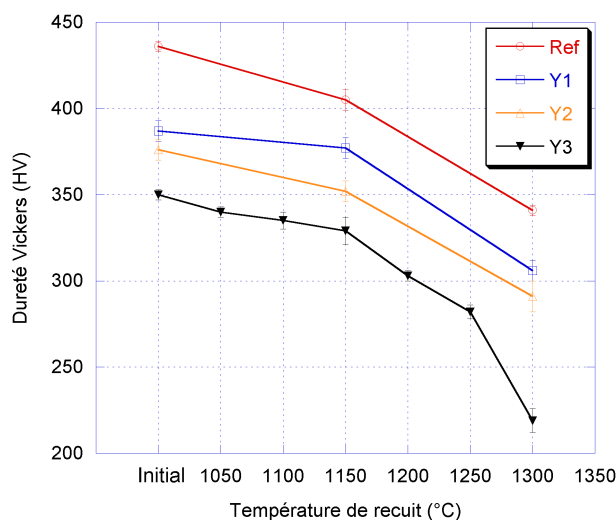


FIGURE 5.11 – Dureté Vickers des matériaux de référence, Y1, Y2, et Y3 après un recuit d'1 h à différentes températures.

À l'état initial, la dureté diminue vivement avec la teneur en yttrium, avec un écart important entre le matériau de référence (436 HV) et Y3 (351 HV). La dureté du matériau de référence et des matériaux faiblement (Y1) et moyennement (Y2) enrichis présente un comportement similaire : elle est maximale à l'état initial puis décroît de façon monotone avec la température de recuit. Seul le matériau Y3 présente une chute de dureté importante après 1 h à 1300°C signe d'une évolution microstructurale significative. Le matériau Y2 ne présente *a priori* pas d'évolution importante après 1 h à 1300°C, par conséquent, nous avons fait le choix d'étudier l'effet d'un recuit long de 10 h à 1300°C. La figure 5.12 présente la microstructure de ces deux matériaux après un recuit à 1300°C de 10 h pour Y2 et d'1 h pour Y3. La microstructure du matériau de référence après 10 h à 1300°C (figure 5.12(a)) est rappelée à titre de comparaison.

La microstructure de l'alliage Y2 recuit 10 h à 1300°C (figure 5.12(b)) apparaît très hétérogène contrairement à celle du matériau de référence après un traitement équivalent (figure 5.12(a)). En effet, une région représentant environ 20% de l'aire totale et constituée

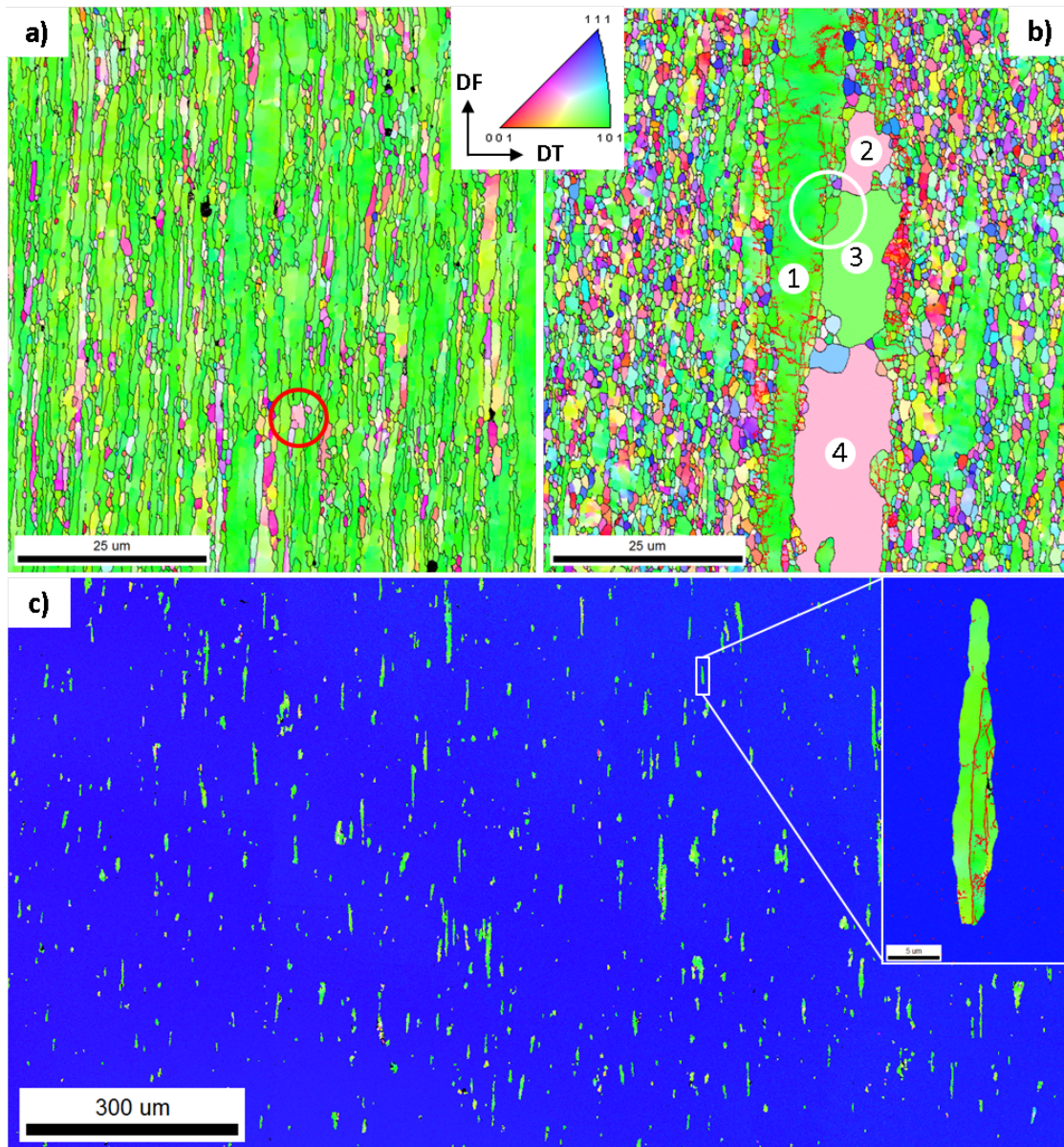


FIGURE 5.12 – Cartographies IPF obtenues par EBSD selon une coupe longitudinale. a) Matériau de référence après 10 h à 1300°C. b) Matériau Y2 moyennement enrichi en yttrium après 10 h à 1300°C. Les traits rouges à l'intérieur du grain numéro 1 représentent des sous-joints faiblement désorientés (entre 2 et 15°) alors que les grains 2, 3 et 4 en sont dépourvus. c) Matériau Y3 fortement enrichi après 1 h à 1300°C. Un agrandissement montre un grain vert ayant des sous-joints faiblement désorientés.

de quelques gros grains apparaît au milieu d'une zone de petits grains équiaxes dont la taille est de l'ordre du micromètre. Parmi ces gros grains, l'un (n°1 vert) de forme très allongée et d'orientation cristallographique $\langle 110 \rangle // DF$ présente encore des traces de sous-grains (traits rouges), signe qu'il n'est pas totalement restauré ou recristallisé. Par contre, trois grains voisins (n°2, 3 et 4) de forme moins anisotrope et de taille de l'ordre de quelques dizaines de micromètres ne présentent aucune trace de sous-grains, ni de gradient de désorientation.

Il est probable qu'un mécanisme de restauration généralisée soit à l'origine de ces 3 gros grains. Le grain n°3 a en effet conservé une orientation proche de $\langle 110 \rangle // DF$. Ce phénomène de restauration généralisée est encore visible au niveau de la frontière entre les grains n°1 et 3 sur la figure 5.12(b) (cercle blanc); le grain n°3 contient encore un sous-grain résiduel à sa périphérie qui tend à disparaître au profit de la zone restaurée.

L'origine des grains roses, d'orientation $\langle 113 \rangle // DF$, pourrait aussi provenir du même mécanisme. En effet, dans les bandes déformées α présentes à l'état initial (figure 5.1(c)), de fortes désorientations intragranulaires comprises entre les directions $\langle 110 \rangle$ et $\langle 113 \rangle // DF$ ont été observées. L'une d'entre elles est mise en évidence par un cercle noir (figure 5.1(c)). Néanmoins, un mécanisme de germination-croissance ne peut pas être totalement exclu pour ces grains roses. En effet, il est possible que des petits grains d'orientations $\langle 113 \rangle // DF$ présents au voisinage des bandes déformées α , croissent à leurs dépens. Un germe de ce genre est mis en évidence sur la figure 5.12(a) par un cercle rouge.

L'orientation $\langle 113 \rangle // DF$ des grains 2 et 4 est tout de même surprenante mais déjà reportée dans la littérature pour un alliage ODS Fe-20Cr-5,5Al-0,5Y₂O₃. En effet, Pimentel *et al.* [122] ont constaté, lors de traitements thermiques à 1300°C, l'apparition d'une orientation proche de type $\langle 112 \rangle$. Une simulation par dynamique moléculaire [123] leur a permis de justifier l'apparition de cette orientation à partir de sa désorientation particulière avec les grains de la matrice orientés α : les grains orientés $\langle 112 \rangle // DF$ ont un joint de flexion (tilt boundary) particulier (dit $\langle 110 \rangle$) avec les grains voisins orientés $\langle 110 \rangle // DF$ ce qui leur confère une mobilité plus élevée que les autres types de joints. Cette orientation de joint particulière pourrait expliquer pourquoi seulement l'orientation $\langle 113 \rangle // DF$ apparaît si le mécanisme de germination-croissance était considéré.

Dans le cas du matériau Y3 fortement enrichi en yttrium, la microstructure est radicalement différente et extrêmement surprenante après un recuit d'1 h à 1300°C (figure 5.12(c)). Afin d'avoir une cartographie représentative de la microstructure, une zone suffisamment large de $2,5 \times 1 \text{ mm}^2$ a été étudiée avec un pas d'analyse de 500 nm. Sur cette cartographie, la direction $\langle 111 \rangle // DF$ correspondant à la couleur bleue est prépondérante à 98%. Dans cette zone, la désorientation est nulle. Aucun joint ou sous-joint de grain n'est détecté. La zone bleue correspond donc à un seul grain millimétrique d'orientation $\{110\}\langle 111 \rangle$. Par ailleurs, des petits grains allongés (de 5 à 150 μm de long) dans la direction de filage ayant une orientation $\{hkl\}\langle 110 \rangle$ sont présents et répartis de façon homogène au sein du gros grain. Ces grains sont similaires à ceux observés dans les microstructures après consolidation. Un zoom de l'un d'entre eux montre la présence de sous-joints de grains (traits rouges). La microstructure du matériau Y3 après recuit est donc presque complètement recristallisée et s'apparente, à l'échelle de l'EBSD, à un mono-cristal avec de nombreux petits grains résiduels de la déformation.

Afin de comprendre l'origine de la microstructure recristallisée du matériau Y3, nous nous sommes intéressés à l'évolution des grains lors de recuits en nous focalisant sur les premiers stades de la recristallisation observables soit en baissant la température (1200 ou 1250°C), soit en diminuant le temps de recuit (5, 10, 15 ou 20 minutes) à 1300°C. Pour cette étude, les échantillons ont été prélevés selon une coupe transversale (\perp à DF).

Les recuits en dessous de 1300°C ne permettent pas la recrystallisation du matériau. À 1300°C , après 5 minutes de recuit (figure 5.13(b)), les petits grains ont doublé de taille (1 à $2\ \mu\text{m}$) par rapport à l'état initial (figure 5.13(a)). Jusqu'à 15 minutes de recuit, la microstructure du matériau Y3 est figée et identique à la figure 5.13(b), aucune variation de taille ou d'orientation cristallographique des grains n'est observée. Par contre, après 20 minutes de recuit, des grains recrystallisés de grandes tailles (20 à $25\ \mu\text{m}$) possédant une direction cristallographique $\langle 111 \rangle // \text{DF}$ sont apparus (figure 5.13(c)). Ce laps de temps donne un ordre d'idée du temps d'incubation nécessaire au phénomène de recrystallisation. La croissance anormale de ces grains est très rapide mais semble bloquée localement par des petits grains comme le montre les flèches blanches sur la cartographie EBSD. Ces derniers se retrouvent entourés et isolés au sein de la zone $\langle 111 \rangle // \text{DF}$. Ces petits grains issus de la déformation n'évoluent plus avec la durée de recuit du moins jusqu'à 1 h. Les mécanismes à l'origine de leur maintien peuvent être divers (alignement de particules, nature du joint de grain, etc.) mais restent néanmoins méconnus.

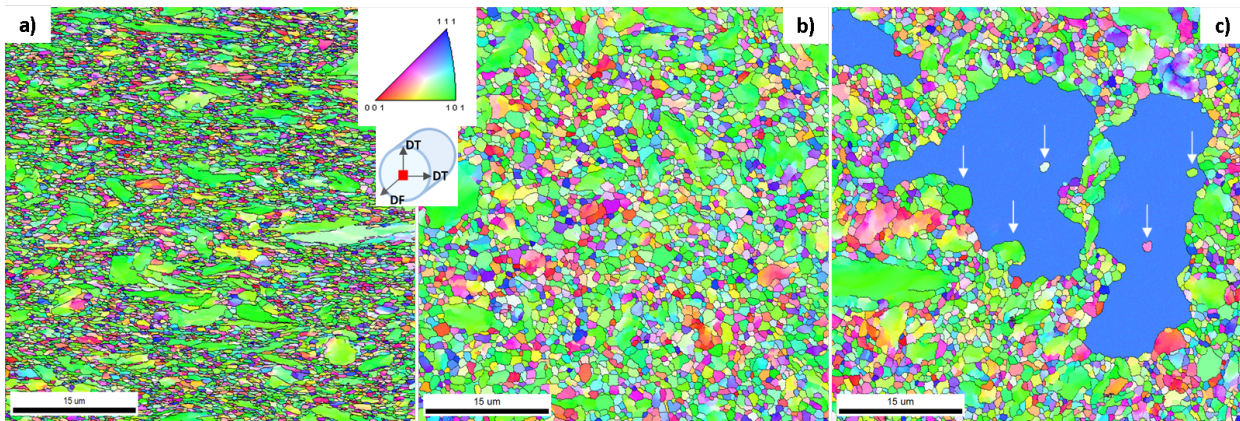


FIGURE 5.13 – Cartographies IPF obtenues par EBSD selon une coupe transversale du matériau Y3 fortement enrichi en yttrium a) à l'état brut de filage, b) après un recuit de 5 minutes à 1300°C et c) après un recuit de 20 minutes à 1300°C . Des recuits de 10 et 15 minutes à 1300°C montrent une microstructure identique à celle de l'image b). Les directions cristallographiques sont représentées selon la direction de filage.

En résumé, à 1300°C , la recrystallisation de la microstructure du matériau Y3 est totale et mène au développement de l'orientation préférentielle $\langle 111 \rangle // \text{DF}$. En effet, les grains recrystallisent et croissent rapidement jusqu'à obtenir des grains millimétriques. L'acuité de la texture est quasiment maximale avec 98% de grains d'orientation $\langle 111 \rangle // \text{DF}$. Ce phénomène, n'a pas lieu dans le matériau Y2. Cette différence est probablement à relier avec la nanoprécipitation.

5.4 Discussion

La teneur en yttrium a une incidence importante sur la microstructure en général. D'une part, la précipitation, que ce soit les nano-renforts ou les grosses particules, diffère selon le taux d'ajout. D'autre part, la microstructure induite durant la consolidation et après les traitements thermiques postérieurs varie avec la teneur d'yttrium ajoutée.

Après consolidation : L'ensemble des particules détectées, à l'échelle du nanomètre ou de la centaine de nanomètre, voit leur taille augmenter avec la teneur en yttrium. Les distributions de nano-renforts présentent un élargissement très marqué vers les grands rayons et une fraction volumique associée moindre. Certaines particules sont même suffisamment grosses pour sortir de la fenêtre d'observation de DNPA. D'après les intensités de DNPA et les observations en MEB, la proportion de grosses (20–100 nm) et très grosses particules (>100 nm) est plus importante quand la teneur en yttrium augmente.

Pour les plus fines particules d'environ 2 nm de rayon, une variation linéaire du rayon moyen en fonction du rapport atomique Y/Ti est observée (figure 5.14).

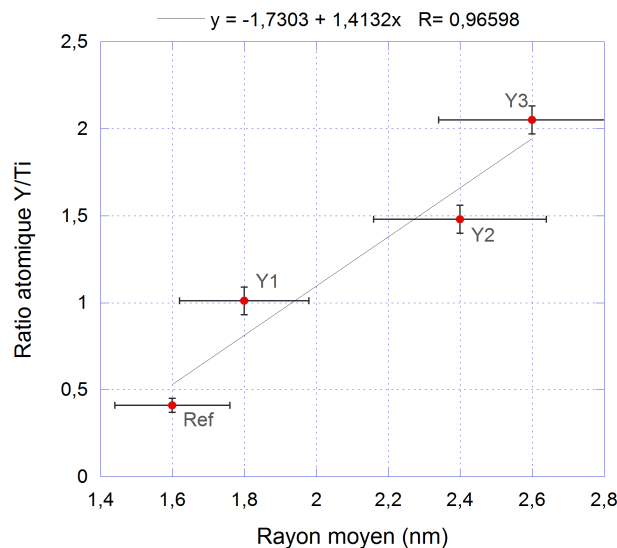


FIGURE 5.14 – Rayon moyen des particules, correspondant à la première distribution de taille détectée en DNPA, en fonction du rapport atomique Y/Ti.

La nature chimique et la structure cristallographique de ces particules sont différentes selon la nuance considérée. En l'absence d'analyses chimiques par SAT, les indices fournis par la DNPA, à travers l'évolution des contrastes de diffusion, montrent une évolution de la composition chimique moyenne avec la teneur en yttrium ajoutée. En couplant avec l'étude des symétries réalisées par MET-HR, plusieurs natures de particules observées dans l'alliage le plus riche en yttrium (Y3) sont envisageables :

- Les plus fines de forme cuboïdale ou sphérique, de symétrie cubique à faces centrées avec des relations d'orientations cohérentes ou partiellement cohérentes ne présentant pas la structure de la phase $Y_2Ti_2O_7$, peuvent effectivement résulter d'un fort décalage à la stoechiométrie dû à un enrichissement en yttrium.

- Certains oxydes de 5 à 8 nm sont compatibles avec la structure $Y_2Ti_2O_7$ mais sans relation d'orientation avec la matrice ce qui explique qu'ils aient pu grossir autant durant la phase de consolidation.
- La plupart des gros oxydes $R > 10$ nm sont de symétrie c.c. sans relation d'orientation avec la matrice et compatible avec la structure Y_2O_3 . Cette précipitation est connue pour présenter une cinétique de coalescence beaucoup plus rapide que celle des particules de type pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$ [32,124] qui sont observées de façon quasi-exclusive dans le matériau de référence.

La microstructure obtenue après consolidation est elle aussi très impactée par la teneur en yttrium. La microstructure est hétérogène. Elle est constituée de grains microniques allongés dans la direction de filage d'orientations cristallographiques appartenant à la fibre α et de petits grains submicroniques équiaxes sans orientation préférentielle. La proportion de ces deux populations varie avec la teneur en yttrium. Plus elle augmente, plus la formation d'une microstructure fine est favorisée au détriment de la fibre α .

La sursaturation en yttrium de la matrice après broyage est probablement responsable de cette microstructure. À l'image des matériaux enrichis en oxygène, en précipitant plus tôt, les précipités vont empêcher rapidement la formation de gros grains anormaux de la dizaine de micromètres durant la montée en température de la poudre. La proportion de petits grains submicroniques avant filage serait donc plus importante avec la teneur en yttrium ce qui expliquerait qu'après filage, la fraction de fibre α soit plus faible.

Après traitement thermique : La taille des particules augmente d'autant plus rapidement que la teneur en yttrium est importante. Aucune nouvelle phase n'a été détectée. Dans chaque matériau, les plus petites particules observables (< 10 nm de diamètre) après un recuit de 1300°C , présentent toutes des relations d'orientations partiellement cohérentes avec la matrice alors que les plus grosses (20 à 100 nm) ont toutes des relations incohérentes et une symétrie compatible avec la structure Y_2O_3 . Plus l'enrichissement en Y est élevé, plus la proportion de la phase Y_2O_3 est importante.

Les microstructures atteintes après traitement thermique sont très différentes selon la teneur en yttrium :

- Le matériau Y2 moyennement enrichi (0,7%), montre une hétérogénéité accrue de la microstructure à savoir des plages de petits grains équiaxes non texturés et de gros grains formés dans ou proches des bandes allongées et texturées α héritées du filage.
- Le matériau Y3 a développé rapidement une nouvelle microstructure de type "monocristalline" à l'échelle millimétrique orientée $\langle 111 \rangle // \text{DF}$.

Le formalisme donné par B. Hary [125] décrit la force motrice, notée P_{tot} , régissant la croissance des germes pendant la recristallisation comme la contribution de trois termes :

$$P_{tot} = P_c + P_v - P_z \quad (5.1)$$

Où P_c est la pression capillaire exercée sur les joints de grains, P_v la pression volumique correspondante à la différence d'énergie stockée entre deux grains voisins et P_z la pression de

Zener représentant la force d'ancrage exercée par des particules. Lorsque la pression totale du système est positive, il évolue en terme de croissance des sous-grains ou des grains afin de tendre vers l'équilibre ($P_{tot} = 0$). Lorsqu'elle est négative ou nulle, le système est figé et n'évolue pas. P_c et P_v sont positives et poussent le système à évoluer alors que P_z freine le mouvement des joints de grains. Ces trois pressions sont définies de la façon suivante :

$$P_c = \frac{\gamma}{\beta R} \quad P_v = \alpha \mu b^2 \cdot \Delta\rho \quad P_z = K \frac{\gamma F_v^n}{r} \quad (5.2)$$

Avec γ l'énergie d'interface du joint de grains ($0,79 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$), β une constante géométrique ($0,5$), R le rayon moyen des grains, α une constante prise égale à $0,5$, μ le module de cisaillement (80 GPa), b le module du vecteur de Burgers ($0,248 \text{ nm}$), $\Delta\rho$ la densité de dislocations, K et n des constantes prises égales respectivement à $1,5$ et 1 , F_v la fraction volumique de précipités et r leur rayon moyen. À partir des données mesurées en EBSD et en DNPA, les différentes pressions peuvent être évaluées pour comprendre la croissance des grains à 1300°C (tableau 5.7).

Tableau 5.7 – Pressions capillaire (P_c), volumique (P_v) et de Zener (P_z) évaluées à partir des données déterminées en EBSD (R_{moyen} et $\Delta\rho$) et en DNPA (r_{moyen} et F_v).

	Y2	Y3
	10 h 1300°C	15 min 1300°C
R_{moyen} grains (μm)	1	1
P_c (MPa)	1,6	1,6
$\Delta\rho$ (10^{14} m^{-2})	3,7	3,5
P_v (MPa)	0,9	0,9
r_{moyen} particules (nm)	4,8	6
F_v particules (%)	1	0,7
P_z (MPa)	2,5	1,4
P_{tot} (MPa)	0	1,1

Les données pour le matériau Y3 ont été prises avant l'apparition des premiers germes de recristallisation, c'est-à-dire au bout de 15 min à 1300°C . La force d'ancrage des particules n'est plus assez forte pour empêcher le mouvement des joints de grains. La force motrice principale est donc l'énergie capillaire ce qui confirme le phénomène de croissance anormale observé à partir de 20 minutes. En revanche, cette force motrice n'explique pas le développement de l'orientation $\langle 111 \rangle$.

La texture de recristallisation $\langle 111 \rangle // \text{DF}$ dans les alliages ODS a déjà été observée mais pour des microstructures initiales encore plus déformées que celles de nos matériaux. Dans sa thèse, H. Réglé [56] a montré qu'une barre d'alliage ODS étirée à 60% après filage présente une texture de recristallisation $\langle 111 \rangle // \text{DF}$ après traitement thermique à 1100°C . Narita *et al.* [55] ont aussi montré, après laminage, une texture de recristallisation $\{110\}\langle 111 \rangle$ à partir

d'une texture initiale $\{111\}\langle 110\rangle$ sans pouvoir en expliquer l'origine. Afin de comprendre la croissance préférentielle des grains $\langle 111\rangle // DF$, une estimation de l'énergie stockée via la densité de dislocations dans les grains de différentes orientations a été réalisée.

Le tableau 5.8 montre que pour les 3 états recuits intermédiaires (5, 10 ou 15 min), la densité de dislocations est la plus faible dans les grains orientés $\langle 111\rangle // DF$. Les variations sont faibles mais systématiquement, la même tendance est observée. La quantité de dislocations présentes dans les grains de différentes orientations peut se résumer comme suit : $\rho_{\langle 110\rangle} > \rho_{\langle 001\rangle} > \rho_{\langle 111\rangle}$.

Tableau 5.8 – Densités de dislocations mesurées par KAM dans les grains orientés selon une direction $\langle uvw\rangle$ spécifique parallèle à la direction de filage.

Y3 1300°C			
Densité de dislocations (10^{14} m^{-2})	5 min	10 min	15 min
$\rho_{\langle 110\rangle}$	4,4	4,2	3,7
$\rho_{\langle 001\rangle}$	3,7	3,9	3,0
$\rho_{\langle 111\rangle}$	3,2	3,3	2,8
$\rho_{moyenne}$	4,4	4,5	3,5

Les grains orientés $\langle 111\rangle // DF$ présentent l'énergie stockée la plus faible et sont donc favorables énergétiquement pour se développer aux dépens des grains de plus forte énergie. Leur croissance est plus rapide que celle des autres orientations de la microstructure. Cette croissance anormale est favorisée par la diminution de densité des particules par un mécanisme de coalescence également très rapide à cette température.

Les forces motrices de recristallisation ont aussi été évaluées pour le matériau Y2 après 10 h à 1300°C (tableau 5.7). Les résultats montrent que la pression totale du système est nulle ce qui explique la microstructure non-recristallisée. À la place, quelques grains de 10 à 30 μm se sont développés par restauration généralisée dans les bandes texturées α résiduelles. À notre connaissance, ce type de microstructure dans les alliages ODS n'a jamais été reportée dans la littérature.

5.5 Conclusion

L'étude de nuances dopées en yttrium, comparées au matériau de référence Fe-14Cr-1W-0,3Ti-0,3Y₂O₃, avec 0,3, 0,7 et 1%_m a permis de mettre en évidence un effet important de l'yttrium sur la formation des oxydes impactant le comportement de l'alliage durant l'élaboration et les traitements thermiques post-consolidation.

Les caractéristiques fines de la nanopréciptation ont montré une augmentation de la taille des nano-renforts dès l'état consolidé. Ces particules diffèrent de celles de l'alliage de référence sur plusieurs aspects. Deux types distincts de particules existent :

- Des particules de diamètre inférieur à 10 nm avec des relations d'orientations partiellement cohérentes avec la matrice et de symétrie c.f.c. mais incompatible avec la structure pyrochlore Y₂Ti₂O₇. Dans l'alliage fortement dopé en yttrium, certaines de diamètre proche de 8 nm peuvent présenter la structure attendue Y₂Ti₂O₇. La stœchiométrie des particules n'a pas pu être vérifiée par SAT mais les mesures de DNPA suggèrent des variations de composition chimique : une sur-stœchiométriques en yttrium (Y_{2,7}Ti_{1,3}O_{6,65}) est envisageable ce qui expliquerait l'incompatibilité de structure avec la phase attendue. Cette population constitue une variation par rapport à celle du matériau de référence sans être une rupture.
- Des particules de diamètre supérieur à 10 nm qui ont toutes une symétrie c.c. compatible avec la structure Y₂O₃ avec des relations d'orientations incohérentes avec la matrice. Des mesures EDS montrent effectivement des oxydes d'yttrium dans une gamme de taille de 50 à 200 nm mais pas d'oxydes de titane comme dans le matériau de référence.

Sous traitement thermique à haute température, entre 1150 et 1300°C, ces deux populations d'oxydes grossissent d'autant plus vite que la teneur en yttrium est élevée. Ainsi, à 1300°C, à partir de 0,7%_m d'yttrium, la nanopréciptation a disparu après 1 h au profit de particules très dispersées en taille de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres. Les cinétiques de croissance des particules par coalescence (mûrissement d'Ostwald) sous recuit sont donc très différentes avec l'ajout d'yttrium. L'absence partielle ou totale de relations d'orientations des phases formées a pour effet d'augmenter l'énergie d'interface des précipités et donc de favoriser la coalescence.

Les conséquences d'un enrichissement en yttrium sur la microstructure sont également observées après consolidation. La microstructure est constituée : (i) de petits grains équiaxes et non texturés de moins d'un μm de taille et (ii) de grains de plusieurs micromètres allongés dans la direction de filage ayant une orientation cristallographique appartenant à la texture de fibre α induite lors de la déformation. La proportion de fibre α est d'autant plus faible que la teneur en yttrium est élevée. En effet, de 80% dans le matériau de référence, elle chute à 50% avec des ajouts de 0,7 et 1% d'yttrium.

Cette diminution s'expliquerait par une cinétique de précipitation plus rapide lors du recuit de pré-filage due à la sursaturation en yttrium plus importante. En précipitant plus tôt, les nano-renforts et oxydes d'yttrium limitent la formation de gros grains qui durant le filage, adoptent la texture de fibre α .

Sous recuits à hautes températures, si la microstructure du matériau de référence n'évolue quasiment pas, celles des matériaux dopés en yttrium peuvent être très singulières. À 1300°C, lorsque l'ajout d'yttrium est supérieur à 0,7%, la microstructure est recristallisée et présente une nouvelle orientation cristallographique préférentielle $\langle 111 \rangle // DF$. À cette température, la coalescence des particules est rapide, ces dernières sont très grosses et leur densité est faible, ce qui a pour effet de diminuer drastiquement la force d'ancrage sur les joints de grains. La pression capillaire devient alors la force motrice principale de la recristallisation. De plus, comme l'énergie stockée dans les grains orientés $\langle 111 \rangle // DF$ est la plus faible, ce sont ces derniers qui se développent aux dépens des autres orientations. Par conséquent, en fonction des hétérogénéités locales de déformation et de répartition des particules, quelques grains ayant l'orientation $\langle 111 \rangle // DF$ vont croître de façon anormale. Cette croissance est extrêmement rapide puisque des grains millimétriques sont observés après 1 h à 1300°C. Jusqu'à 0,7% d'ajout d'yttrium, les pressions de capillarité et volumique sont contrebalancées par la pression d'ancrage des particules ce qui ne permet pas à la microstructure de recristalliser.

Au vu de ces résultats, l'ajout de 0,7% d'yttrium apparaît comme la valeur seuil à ne pas dépasser pour garder de bonnes propriétés mécaniques jusqu'à 1300°C.

Conclusions et perspectives

Pour répondre aux besoins croissants de l'industrie, des matériaux à très hautes propriétés sont développés. Parmi les matériaux émergents, les composites de type matrice métallique renforcée par des nanoparticules (oxydes, carbures, intermétalliques, etc.) sont de bons candidats dans les domaines de l'aéronautique ou du nucléaire. En particulier, la génération future de réacteurs nucléaires comme la filière à neutrons rapides refroidie au sodium (RNR-Na) prévue à l'horizon 2050 nécessite le développement, pour les structures internes, de matériaux métalliques résistants aux conditions de service (fortes doses d'irradiation, hautes températures, etc.). Dans ce contexte, les alliages ODS à base fer sont de bons candidats sous réserve d'une association matrice métallique–nanorenforts parfaitement maîtrisée.

Les alliages ODS ferritiques Fe–14Cr renforcés par une dispersion d'oxydes nanométriques riches en Y et Ti, allient résistance à l'irradiation neutronique et excellentes propriétés mécaniques, notamment en fluage à hautes températures. La nature, la formation et la stabilité des nanorenforts, garants des propriétés mécaniques, résultent de plusieurs mécanismes complexes. Ce travail s'est positionné sur la compréhension des effets induits par de légères variations des teneurs en éléments précipitants : O et Y.

La démarche adoptée a été d'isoler les effets de chacun de ces éléments chimiques en variant la teneur en oxygène ou en yttrium autour d'une composition chimique de référence Fe–14Cr–1W–0,3Ti–0,3Y₂O₃ très prometteuse pour les applications visées. Au total, 6 nuances ont été étudiées (1 référence, 2 enrichies en oxygène avec 0,3 et 1%_m de Fe₂O₃ et 3 enrichies en yttrium avec 0,3, 0,7 et 1%_m d'Y). Cette étude a reposé sur une caractérisation la plus précise possible et approfondie de la microstructure du système matrice–nanoparticules. Elle a donc nécessité la mise en œuvre de plusieurs techniques de pointes comme la diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA) et la microscopie électronique en transmission à haute résolution (MET-HR) pour corrélérer la taille des précipités à leur symétrie cristallographique, la sonde atomique tomographique (SAT) pour appréhender la nature chimique des nanorenforts et la diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) pour obtenir une description de la microstructure à une échelle mésoscopique.

Ces techniques ont été exploitées jusqu'à leurs limites de résolution et ont permis de décrire ce système composite après élaboration et lors de son évolution sous sollicitations thermiques à hautes températures. Ainsi, des effets majeurs des éléments d'addition sur la formation de ces systèmes composites, sur leur évolution en température et par conséquent sur les propriétés mécaniques, ont été mis en évidence par ce travail ; une vue synthétique et schématique en est proposée à travers la figure 6.15 ci-dessous.

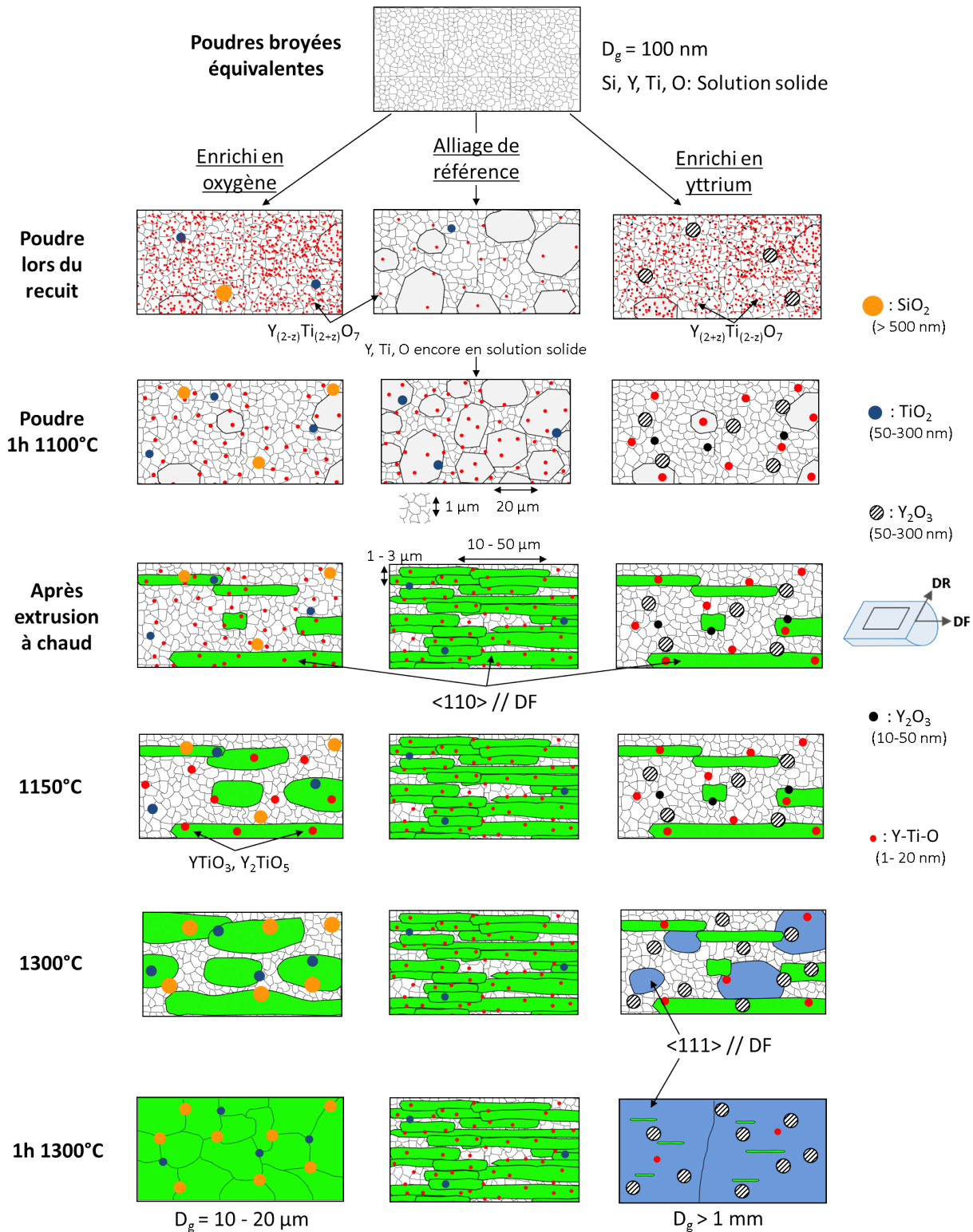


FIGURE 6.15 – Représentation schématique des évolutions microstructurales d’alliages ODS enrichis soit en oxygène soit en yttrium par rapport à une composition de référence Fe-14Cr-1W-0,3Ti-0,3Y₂O₃ depuis l’état broyé jusqu’à l’état recuit à haute température après avoir été consolidés par extrusion à chaud.

Nous avons montré que le paramètre crucial est la cinétique de précipitation des nanorenforts. Elle conditionne l'évolution de la microstructure globale que ce soit avant, après filage ou sous traitement thermique. Cette cinétique est propre à la nature des phases précipitant, à leur structure cristallographique et aux relations d'orientations à l'interface particules/matrice. Ce dernier paramètre détermine la stabilité des nanorenforts et par voie de conséquence les mécanismes de recristallisation, et *in fine* les propriétés mécaniques.

Dans le matériau de référence, lors du traitement thermique de pré-filage de la poudre broyée, la précipitation des nanoparticules et la recristallisation des grains submicroniques sont des événements concomitants. Durant cette étape, la précipitation est lente et incomplète et une partie des grains présente une croissance importante (tailles de plusieurs dizaines de micromètres). Lors du filage, ces gros grains se déforment, s'allongent dans la direction de filage et adoptent l'orientation cristallographique préférentielle $\langle 110 \rangle // DF$, alors que les petits grains plus "durs", sont peu déformés. C'est un mécanisme de recristallisation dynamique continue qui opère mais qui est ralenti par la présence des nanorenforts de diamètre inférieur à 4 nm. En fin de filage, la microstructure est très anisotrope constituée de longs grains (plusieurs micromètres ou dizaines de micromètres de longueur et de 1 à 3 μm de large) et de petits grains submicroniques équiaxes, aléatoirement orientés. La texture est une fibre α ($\{hkl\}\langle 110 \rangle$) très marquée (80%).

Les nanorenforts formés sont proches de la phase $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ avec une sur-stœchiométrie en titane, de morphologie cuboïde et de structure, à maturation, cubique à faces centrées. Les relations d'orientations avec la matrice sont parfaitement cohérentes, minimisant l'énergie d'interface particules/matrice et donc la cinétique de coalescence. Cette fine dispersion d'oxydes à évolution lente sous traitement thermique confère à l'alliage une microstructure fine à haute limite d'élasticité et stable en température jusqu'à 1300°C, sans prémisses de recristallisation.

Ce scénario reste en partie valable dans une fenêtre de teneurs en éléments d'addition O et Y relativement étroite (0,3%*m*). En effet, lorsque le matériau est fortement enrichi en oxygène (1%*m* de Fe_2O_3) ou en yttrium (0,7 ou 1%*m*), une divergence de comportement est observée dès l'élaboration en favorisant une microstructure plus isotrope et équiaxe au détriment des gros grains.

Son origine provient probablement d'une précipitation anticipée et rapide lors du traitement thermique de pré-filage induite par la sursaturation plus élevée en oxygène ou en yttrium, qui limite la formation des gros grains micrométriques. Bien que les effets de l'oxygène et de l'yttrium en excès apparaissent similaires à l'état consolidé, les causes et les incidences sur le comportement en température sont radicalement différentes.

Dans le cas de d'un fort ajout d'oxygène, plusieurs fronts de précipitation sont observés : de gros oxydes de type SiO_2 , TiO_2 qui ont peu d'effet sur la microstructure et des nanoparticules majoritairement de phase non connue riches en Y, Ti et O de symétrie cubique centrée. La germination de ces fines particules durant la phase de pré-consolidation est plus rapide que dans le matériau de référence et surtout totale. La dispersion d'oxydes est plus dense mais certainement trop fine pour bloquer de façon optimale la mobilité des

joints et dislocations durant l'élaboration. À hautes températures, une transformation de phases de ces fines particules vers des structures orthorhombiques à partir de 1150°C a été mise en évidence. Un diagramme d'existence de ces structures orthorhombiques et cubiques à faces centrées a été proposé en fonction du rapport atomique (Ti+Y)/O du matériau. Après transformation, les relations d'orientations des nanorenforts avec la matrice sont incohérentes permettant une coalescence extrêmement rapide. La microstructure, désormais mobile, recristallise par un mécanisme de restauration généralisée conduisant à une hyper-texturation (de type $\langle 110 \rangle$ parallèle à la direction de filage DF) du matériau à 1300°C.

Dans le cas d'un fort ajout d'yttrium, durant le filage, les nanoparticules plus grosses et moins denses facilitent la recristallisation dynamique des grains texturés $\langle 110 \rangle$ et affinent la microstructure. Elles sont pour une partie, proches de la phase $Y_2Ti_2O_7$ avec une probable sur-stœchiométrie en yttrium et pour l'autre, compatibles avec la structure Y_2O_3 avec des relations d'orientations incohérentes et présentent une cinétique de coalescence rapide. Sous traitement thermique, le phénomène de recristallisation est favorisé par la croissance rapide de ces oxydes devenus moins efficaces dans le processus d'ancrage. Un mécanisme de germination-croissance de grains orientés $\langle 111 \rangle // DF$ et d'énergie stockée plus faible, génère une microstructure après 1 h de recuit à 1300°C singulière constituée à 98% de grains millimétriques orientés $\langle 111 \rangle // DF$ et à 2% de petits grains éparses très allongés orientés $\langle 110 \rangle // DF$ d'une centaine de micromètres de long.

Pour ces deux éléments chimiques O et Y, une faible variation de leur teneur (ajout de 0,3%*m*) autour de la composition de référence induit des comportements intermédiaires entre les scénarii extrêmes présentés précédemment avec l'apparition progressive des nouvelles précipitations au détriment de la phase recherchée $Y_2Ti_2O_7$.

En conclusion, ce travail a montré que dans les domaines de composition chimique explorés :

- La variation des teneurs en O et en Y peuvent induire des états consolidés à peu près équivalents en termes de nanodispersion et de propriétés mécaniques bien que les mécanismes inhérents soient différents.
- Les évolutions induites à hautes températures aboutissent *in fine* à des microstructures radicalement différentes.
- Le paramètre crucial est la nature de la nanodispersion, plus particulièrement sa structure et la cinétique de précipitation associée.
- Le passage d'un mécanisme à un autre intervient de façon quasi-continue avec la teneur en O et en Y, néanmoins les valeurs seuil pour conserver de bonnes caractéristiques mécaniques peuvent être fixées à 0,3%*m* de Fe_2O_3 et 0,7%*m* d'yttrium.

Pour confirmer les mécanismes proposés et approfondir la compréhension de ces systèmes, plusieurs voies sont à explorer. Dans un premier temps, une expérimentation complémentaire est nécessaire pour obtenir, sur les nuances dopées en Y, le même degré de caractérisation que les nuances enrichies en oxygène. En particulier, des expériences de SAT, technique à laquelle l'accès a été limité, pourraient par exemple confirmer la composition $Y_2Ti_2O_7$ supposée sur-stœchiométrique en yttrium.

L'étape clé dans la formation des différentes nanodispersions est le traitement thermique de pré-filage voire même l'état broyé dans lequel la mise en solution des composés d'addition n'est peut-être pas totale. Une caractérisation fine des poudres apparaît indispensable, si possible *in situ* durant la phase de chauffage et de traitement thermique. Cette étude permettrait de montrer l'existence de différents chemins et cinétiques de précipitation selon la nature et la quantité de l'ajout. Parallèlement, les mécanismes de germination des nanophases pourraient être précisés par dynamique moléculaire et leur évolution comparée aux phases d'équilibre prédites par la simulation thermodynamique.

Un aspect qui a été observé mais pas approfondi durant ce travail est la présence systématique d'une couronne de chrome autour des particules. Son origine et son incidence sur les cinétiques de précipitation et de coalescence méritent d'être étudiées. En particulier, ce point est à corrélérer avec la teneur en chrome initiale de l'alliage, susceptible d'être modifiée en vue de l'application finale de ces matériaux.

Bibliographie

- [1] R. L. Klueh, P. J. Maziasz, I. S. Kim, L. Heatherly, D. T. Hoelzer, N. Hashimoto, E. A. Kenik, and K. Miyahara. Tensile and creep properties of an oxide dispersion-strengthened ferritic steel. *Journal of Nuclear Materials*, 307 :773–777, 2002.
- [2] S. Ukai, M. Harada, H. Okada, M. Inoue, S. Nomura, S. Shikakura, K. Asabe, T. Nishida, and M. Fujiwara. Alloying design of oxide dispersion-strengthened ferritic steel for long-life FBRS core materials. *Journal of Nuclear Materials*, 204 :65–73, 1993.
- [3] M. K. Miller, E. A. Kenik, K. F. Russell, L. Heatherly, D. T. Hoelzer, and P. J. Maziasz. Atom probe tomography of nanoscale particles in ODS ferritic alloys. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 353 :140–145, 2003.
- [4] M. Klimiankou, R. Lindau, and A. Moslang. TEM characterization of structure and composition of nanosized ODS particles in reduced activation ferritic-martensitic steels. *Journal of Nuclear Materials*, 329 :347–351, 2004.
- [5] Forum GenIV. Technology roadmap update for generation IV nuclear energy systems. https://www.gen-4.org/gif/jcms/c_60729/technology-roadmap-update-2013.
- [6] P. Yvon and F. Carre. Structural materials challenges for advanced reactor systems. *Journal of Nuclear Materials*, 385 :217–222, 2009.
- [7] P. J. Cunat. Aciers inoxydables - Critères de choix et structure . *Techniques de l'ingénieur*, M4540 :1–17, 2000.
- [8] J. S. Benjamin. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. *Metallurgical Transactions*, 1 :2943–2950, 1970.
- [9] J. Eckert, L. Schultz, and K. Urban. Formation of quasicrystals by mechanical alloying. *Applied Physics Letters*, 55 :117–119, 1989.
- [10] L. Toualbi, M. Ratti, G. Andre, F. Onimus, and Y. de Carlan. Use of neutron and X-ray diffraction to study the precipitation mechanisms of oxides in ODS materials. *Journal of Nuclear Materials*, 417 :225–228, 2011.
- [11] M. Hilger, I. ad Tegel, M. J. Gorley, Grant. P. S., T. Weissgarber, and B. Kieback. The structural changes of Y₂O₃ in ferritic ODS alloys during milling. *Journal of Nuclear Materials*, 447 :242–247, 2014.
- [12] M. J. Alinger, G. R. Odette, and D. T. Hoelzer. On the role of allow composition and processing parameters in nanocluster formation and dispersion strengthening in nanostructured ferritic alloys. *Acta Materialia*, 57 :392–406, 2009.

- [13] M. Loyer-Prost, J. S. Merot, J. Ribis, Y. Le Bouar, L. Chaffron, and F. Legendre. High resolution Transmission Electron Microscopy characterization of a milled oxide dispersion strengthened steel powder. *Journal of Nuclear Materials*, 479 :76–84, 2016.
- [14] M. Ratti. *Développement de nouvelles nuances d'aciers ferritiques/martensitiques pour le gainage d'éléments combustibles des réacteurs à neutrons rapides au sodium*. Thèse de doctorat, Institut polytechnique de Grenoble, France, 2009.
- [15] P. Miao, G. R. Odette, T. Yamamoto, M. Alinger, D. Hoelzer, and D. Gragg. Effects of consolidation temperature, strength and microstructure on fracture toughness of nanostructured ferritic alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 367 :208–212, 2007.
- [16] M. Couvrat. *Fabrication d'ODS à hautes performances : relation procédé-microstructure*. Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, France, 2011.
- [17] C. Estournes. Mise en forme de matériaux par frittage flash. *Techniques de l'ingénieur*, 1 :1–8, 2006.
- [18] X. Boulnat, D. Fabregue, M. Perez, M. H. Mathon, and Y. Decarlan. High-Temperature Tensile Properties of Nano-Oxide Dispersion Strengthened Ferritic Steels Produced by Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering. *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*, 44A :2461–2465, 2013.
- [19] H. T. Zhang, Y. N. Huang, H. P. Ning, C. A. Williams, A. J. London, K. Dawson, Z. L. Hong, M. J. Gorley, C. R. M. Grovenor, G. J. Tatlock, S. G. Roberts, M. J. Reece, H. X. Yan, and P. S. Grant. Processing and microstructure characterisation of oxide dispersion strengthened Fe-14Cr-0,4Ti-0,25Y₂O₃ ferritic steels fabricated by spark plasma sintering. *Journal of Nuclear Materials*, 464 :61–68, 2015.
- [20] J. H. Yoon, Y. Lee, S. H. Kang, T. S. Byun, and D. T. Hoelzer. Effects of Partial Phase Transformation on Characteristics of 9Cr Nanostructured Ferritic Alloy. *Current Nanoscience*, 10 :47–50, 2014.
- [21] A. Serrano, M. Garcia-Junceda, R. Hernandez, and M. H. Mayoral. On anisotropy of ferritic ODS alloys. *Materials Science and Technology*, 30 :1664–1668, 2014.
- [22] X. Boulnat, M. Perez, D. Fabregue, T. Douillard, M. H. Mathon, and Y. De Carlan. Microstructure Evolution in Nano-reinforced Ferritic Steel Processed by Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering. *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*, 45A :1485–1497, 2014.
- [23] A. Karch. *Étude des évolutions microstructurales lors de la transformation à chaud d'aciers ferritiques renforcés par dispersion d'oxydes*. Thèse de doctorat, Mines Paris-Tech France, 2014.
- [24] M. Brocq, B. Radiguet, S. Poissonnet, F. Cuvilly, P. Pareige, and F. Legendre. Nanoscale characterisation and formation mechanism of nanoclusters in an ODS steel elaborated by reactive-inspired ball-milling and annealing. *Journal of Nuclear Materials*, 409 :80–85, 2011.
- [25] X. Boulnat, M. Perez, D. Fabregue, S. Cazottes, and Y. de Carlan. Characterization and modeling of oxides precipitation in ferritic steels during fast non-isothermal consolidation. *Acta Materialia*, 107 :390–403, 2016.

- [26] N. Sallez, P. Donnadieu, E. Courtois-Manara, D. Chassaing, C. Kubel, F. Delabrouille, M. Blat-Yrieix, Y. de Carlan, and Y. Brechet. On ball-milled ODS ferritic steel recrystallization : From as-milled powder particles to consolidated state. *Journal of Materials Science*, 50 :2202–2217, 2015.
- [27] M. Ratti, D. Leuvrey, M. H. Mathon, and Y. de Carlan. Influence of titanium on nanocluster (Y, Ti, O) stability in ODS ferritic materials. *Journal of Nuclear Materials*, 386-88 :540–543, 2009.
- [28] M. C. Brandes, L. Kovarik, M. K. Miller, and M. J. Mills. Morphology, structure, and chemistry of nanoclusters in a mechanically alloyed nanostructured ferritic steel. *Journal of Materials Science*, 47 :3913–3923, 2012.
- [29] D. J. Larson, P. J. Maziasz, I. S. Kim, and K. Miyahara. Three-dimensional atom probe observation of nanoscale titanium-oxygen clustering in an oxide-dispersion-strengthened Fe-12Cr-3W-0,4Ti+Y₂O₃ ferritic alloy. *Scripta Materialia*, 44 :359–364, 2001.
- [30] M. K. Miller, D. T. Hoelzer, E. A. Kenik, and K. F. Russell. Nanometer scale precipitation in ferritic MA/ODS alloy MA957. *Journal of Nuclear Materials*, 329 :338–341, 2004.
- [31] M. K. Miller, C. M. Parish, and Q. Li. Advanced oxide dispersion strengthened and nanostructured ferritic alloys. *Materials Science and Technology*, 29 :1174–1178, 2013.
- [32] J. Ribis and Y. De Carlan. Interfacial strained structure and orientation relationships of the nanosized oxide particles deduced from elasticity-driven morphology in oxide dispersion strengthened materials. *Acta Materialia*, 60 :238–252, 2012.
- [33] Y. R. Wen, Y. Liu, A. Hirata, F. Liu, T. Fujita, Y. H. Dou, D. H. Liu, B. Liu, Z. M. Liu, and C. T. Liu. Innovative processing of high-strength and low-cost ferritic steels strengthened by Y-Ti-O nanoclusters. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 544 :59–69, 2012.
- [34] H. Sakasegawa, L. Chaffron, F. Legendre, L. Boulanger, T. Cozzika, M. Brocq, and Y. de Carlan. Correlation between chemical composition and size of very small oxide particles in the MA957 ODS ferritic alloy. *Journal of Nuclear Materials*, 384 :115–118, 2009.
- [35] Y. Wu, E. M. Haney, N. J. Cunningham, and G. R. Odette. Transmission electron microscopy characterization of the nanofeatures in nanostructured ferritic alloy MA957. *Acta Materialia*, 60 :3456–3468, 2012.
- [36] A. Hirata, T. Fujita, Y. R. Wen, J. H. Schneibel, C. T. Liu, and M. W. Chen. Atomic structure of nanoclusters in oxide-dispersion-strengthened steels. *Nature Materials*, 10 :922–926, 2011.
- [37] M. L. Lescoat, J. Ribis, Y. Chen, E. A. Marquis, E. Bordas, P. Trocellier, Y. Serruys, A. Gentils, O. Kaitasov, Y. de Carlan, and A. Legris. Radiation-induced Ostwald ripening in oxide dispersion strengthened ferritic steels irradiated at high ion dose. *Acta Materialia*, 78 :328–340, 2014.
- [38] K. Nogiwa, A. Nishimura, A. Yokoyama, S. Ohtsuka, T. Kaito, M. Inoue, T. Ohkubo, and K. Hono. Characterization of the microstructure of dual-phase 9Cr-ODS steels

- using a laser-assisted 3D atom probe. *Journal of Nuclear Materials*, 417 :201–203, 2011.
- [39] M. K. Miller, K. F. Russell, and D. T. Hoelzer. Characterization of precipitates in MA/ODS ferritic alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 351 :261–268, 2006.
- [40] C. A. Williams, G. D. W. Smith, and E. A. Marquis. The effect of Ti on the coarsening behavior of oxygen-rich nanoparticles in oxide-dispersion-strengthened steels after annealing at 1200 degrees C. *Scripta Materialia*, 67 :108–111, 2012.
- [41] E. A. Marquis. Core/shell structures of oxygen-rich nanostructures in oxide-dispersion strengthened Fe-Cr alloys. *Applied Physics Letters*, 93, 2008.
- [42] M. Klimenkov, R. Lindau, and A. Moslang. New insights into the structure of ODS particles in the ODS-Eurofer alloy. *Journal of Nuclear Materials*, 386-88 :553–556, 2009.
- [43] G. R. Odette, M. J. Alinger, and B. D. Wirth. Recent developments in irradiation-resistant steels. *Annual Review of Materials Research*, 38 :471–503, 2008.
- [44] C. A. Williams, E. A. Marquis, A. Cerezo, and G. D. W. Smith. Nanoscale characterisation of ODS-Eurofer 97 steel : An atom-probe tomography study. *Journal of Nuclear Materials*, 400 :37–45, 2010.
- [45] S. Y. Zhong, J. Ribis, V. Klosek, Y. de Carlan, N. Lochet, V. Ji, and M. H. Mathon. Study of the thermal stability of nanoparticle distributions in an oxide dispersion strengthened (ODS) ferritic alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 428 :154–159, 2012.
- [46] V. V. Lifshitz, I. M. Slyozov. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 19 :35–50, 1961.
- [47] L. Barnard, N. Cunningham, G. R. Odette, I. Szlufarska, and D. Morgan. Thermodynamic and kinetic modeling of oxide precipitation in nanostructured ferritic alloys. *Acta Materialia*, 91 :340–354, 2015.
- [48] N. J. Cunningham, M. J. Alinger, D. Klingensmith, Y. Wu, and G. R. Odette. On nano-oxide coarsening kinetics in the nanostructured ferritic alloy MA957 : A mechanism based predictive model. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 655 :355–362, 2016.
- [49] Z. Oksiuta, M. Lewandowska, and K. J. Kurzydowski. Mechanical properties and thermal stability of nanostructured ODS RAF steels. *Mechanics of Materials*, 67 :15–24, 2013.
- [50] T. S. Chou and Hkdh Bhadeshia. Recrystallization temperatures in mechanically alloyed oxide-dispersion-strengthened MA956 and MA957 steels. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 189 :229–233, 1994.
- [51] J. J. Shen, H. L. Yang, Y. F. Li, S. Kano, Y. Matsukawa, Y. Satoh, and H. Abe. Microstructural stability of an as-fabricated 12Cr-ODS steel under elevated-temperature annealing. *Journal of Alloys and Compounds*, 695 :1946–1955, 2017.
- [52] T. Grosdidier, E. Suzon, and F. Wagner. Primary recrystallization in an ODS FeAl alloy : an effective way to modify texture and microstructure. *Intermetallics*, 12 :645–654, 2004.

- [53] C. Capdevila, M. K. Miller, G. Pimentel, and J. Chao. Influence of recrystallization on phase separation kinetics of oxide dispersion strengthened Fe-Cr-Al alloys. *Scripta Materialia*, 66 :254–257, 2012.
- [54] C. L. Chen, Y. M. Dong, and S. M. Fu. Strain Heterogeneity, Recovery and Recrystallization of Nanostructured ODS Alloys during Cold Deformation. *Materials Transactions*, 53 :1795–1800, 2012.
- [55] T. Narita, S. Ukai, T. Kaito, S. Ohtsuka, and T. Kobayashi. Development of two-step softening heat treatment for manufacturing 12Cr-ODS ferritic steel tubess. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 41 :1008–1012, 2004.
- [56] H. Réglé. *Alliages ferritiques 14/20Cr renforcés par dispersion d'oxydes : effets des procédés de mise en forme sur les textures de déformation, la recristallisation et les propriétés de traction*. Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, Orsay, France, 1994.
- [57] M. Dade. *Plasticité d'alliages nanorenforcés pour le gainage combustible des réacteurs de 4ème génération : Compréhension et modélisation de l'influence des différents paramètres microstructuraux sur le comportement d'alliages modèles*. Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, France, 2015.
- [58] S. Y. Zhong, J. Ribis, T. Baudin, N. Lochet, Y. De Carlan, V. Klosek, and M. H. Mathon. The effect of Ti/Y ratio on the recrystallisation behaviour of Fe-14%Cr oxide dispersion-strengthened alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 452 :359–363, 2014.
- [59] X. Boulnat, N. Sallez, M. Dade, A. Borbely, J. L. Bechade, Y. de Carlan, J. Malaplate, Y. Brechet, F. de Geuser, A. Deschamps, P. Donnadieu, D. Fabregue, and M. Perez. Influence on oxide volume fraction on abnormal growth of nanostructured ferritic steels during non-isothermal treatments : An in situ study. *Acta Materialia*, 97 :124–130, 2015.
- [60] Z. Oksiuta and N. Baluc. Optimization of the chemical composition and manufacturing route for ODS RAF steels for fusion reactor application. *Nuclear Fusion*, 49 :1–6, 2009.
- [61] F. Di Gabriele, S. Amore, C. Scaiola, E. Arato, R. Giuranno, D. and Novakovic, and E. Ricci. Corrosion behaviour of 12Cr-ODS steel in molten lead. *Nuclear Engineering and Design*, 280 :69–75, 2014.
- [62] C. Fazio, D. G. Briceno, M. Rieth, A. Gessi, J. Henry, and L. Malerba. Innovative materials for Gen IV systems and transmutation facilities : The cross-cutting research project GETMAT. *Nuclear Engineering and Design*, 241 :3514–3520, 2011.
- [63] M. Dade, J. Malaplate, J. Garnier, F. De Geuser, N. Lochet, and A. Deschamps. Influence of consolidation methods on the recrystallization kinetics of a Fe-14Cr based ODS steel. *Journal of Nuclear Materials*, 472 :143–152, 2016.
- [64] I. Hilger, F. Bergner, A. Ulbricht, A. Wagner, T. Weissgarber, B. Kieback, C. Heintze, and C. D. Dewhurst. Investigation of spark plasma sintered oxide-dispersion strengthened steels by means of small-angle neutron scattering. *Journal of Alloys and Compounds*, 685 :927–935, 2016.
- [65] A. Karch, D. Sornin, F. Barcelo, S. Bosonnet, Y. de Carlan, and R. Loge. Microstructural characterizations of 14Cr ODS ferritic steels subjected to hot torsion. *Journal of Nuclear Materials*, 459 :53–61, 2015.

- [66] P. Olier, J. Malaplate, M. H. Mathon, D. Nunes, D. Hamon, L. Toualbi, Y. de Carlan, and L. Chaffron. Chemical and microstructural evolution on ODS Fe-14CrWTi steel during manufacturing stages. *Journal of Nuclear Materials*, 428 :40–46, 2012.
- [67] P. Unifantowicz, T. Plocinski, C. A. Williams, R. Schaublin, and N. Baluc. Structure of complex oxide nanoparticles in a Fe-14Cr-2W-0.3Ti-0.3Y₂O₃ ODS RAF steel. *Journal of Nuclear Materials*, 442 :S158–S163, 2013.
- [68] S. Ukai, T. Kaito, S. Ohtsuka, T. Narita, M. Fujiwara, and T. Kobayashi. Production and properties of nano-scale oxide dispersion strengthened (ODS) 9Cr martensitic steel claddings. *Isij International*, 43 :2038–2045, 2003.
- [69] N. J. Cunningham, Y. Wu, A. Etienne, E. M. Haney, G. R. Odette, E. Stergar, D. T. Hoelzer, Y. D. Kim, B. D. Wirth, and S. A. Maloy. Effect of bulk oxygen on 14YWT nanostructured ferritic alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 444 :35–38, 2014.
- [70] C. Zheng. *Metallic oxide nano-clusters synthesis by ion implantation in high purity Fe-10Cr alloy*. Thèse de doctorat, Université Paris Saclay, France, 2015.
- [71] S. Y. Zhong, J. Ribis, N. Lochet, Y. de Carlan, V. Klosek, V. Ji, and M. H. Mathon. The Effect of Y/Ti Ratio on Oxide Precipitate Evolution in ODS Fe-14 Wt Pct Cr Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*, 46A :1413–1418, 2015.
- [72] S. Y. Zhong, J. Ribis, N. Lochet, Y. de Carlan, V. Klosek, and M. H. Mathon. Influence of nano-particle coherency degree on the coarsening resistivity of the nano-oxide particles of Fe-14Cr-1W ODS alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 455 :618–623, 2014.
- [73] S. Y. Zhong. *Étude des évolutions microstructurales à haute température en fonction des teneurs initiales en Y, Ti et O et, de leur incidence sur les hétérogénéités de déformation dans les aciers ODS Fe-14Cr-1W*. Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, Orsay, France, 2012.
- [74] B. Migaud. Le dosage de l'oxygène par fusion réductrice sous courant d'argon. Étude des blancs. Application à l'analyse des métaux et alliages réfractaires. *La Revue de Métallurgie Paris*, 63 :137–148, 1966.
- [75] EAG. Techniques, iga. <http://www.eaglabs.fr/cm/iga.html>.
- [76] J. Diaz. *Étude et développement de la spectroscopie d'émission optique sur plasma induit par laser pour la réalisation d'analyses de terrain : application à l'analyse en ligne de métaux dans les liquides*. Thèse de doctorat, Université Paris Sud - Paris XI, Orsay, France, 2013.
- [77] G. E. Bacon. *Neutron diffraction, 3rd Edition*. Clarendon press, Oxford, 1975.
- [78] F. Nallet. Introduction à la diffusion aux petits angles. *Collection SFN*, 11 :17–42, 2010.
- [79] M. H. Mathon, M. Perrut, S. Zhong, and Y. de Carlan. Small angle neutron scattering study of martensitic/ferritic ODS alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 428 :147–153, 2012.
- [80] A. T. Aldred. Ferromagnetism in iron-chromium alloys .1. Bulk magnetization measurements. *Physical Review B*, 14 :219–227, 1976.

- [81] J. M. D. Coey and D. H. Ryan. Current trends in amorphous magnetism. *IEEE Transactions on Magnetics*, 20 :1278–1283, 1984.
- [82] V. F. Sears. Neutron scattering lengths and cross sections. *Neutron News*, 3 :26–37, 1992.
- [83] LLB edition. Small angle neutron scattering facility paxy. <http://www-llb.cea.fr/fr-en/pdf/paxy-llb.pdf>.
- [84] M. H. Mathon, A. Barbu, F. Dunstetter, F. Maury, N. Lorenzelli, and C. H. De Novion. Experimental study and modeling of copper precipitation under electron irradiation in dilute FeCu binary alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 245 :224–237, 1997.
- [85] M. H. Mathon. *Étude de la précipitation et des mécanismes microscopiques de durcissement sous irradiation dans des alliages ferritiques dilués*. Thèse de doctorat, Université de Paris 11, Orsay, France, 1995.
- [86] D. B. Williams and C. B. Carter. *Transmission Electron Microscopy : A textbook for Materials Science*. Springer Science, 2009.
- [87] E. A. Marquis and J. M. Hyde. Applications of atom-probe tomography to the characterisation of solute behaviours. *Materials Science and Engineering R-Reports*, 69 :37–62, 2010.
- [88] D. Vaumousse, A. Cerezo, and P. J. Warren. A procedure for quantification of precipitate microstructures from three-dimensional atom probe data. *Ultramicroscopy*, 95 :215–221, 2003.
- [89] C. A. Williams, P. Unifantowicz, N. Baluc, G. D. W. Smith, and E. A. Marquis. The formation and evolution of oxide particles in oxide-dispersion-strengthened ferritic steels during processing. *Acta Materialia*, 61 :2219–2235, 2013.
- [90] R. Chinnappan. Thermodynamic stability of oxide phases of Fe-Cr based ODS steels via quantum mechanical calculations. *Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 45 :188–193, 2014.
- [91] K. Thompson, D. Lawrence, J. D. Larson, D. J. and Olson, T. F. Kelly, and B. Gorman. In situ site-specific specimen preparation for atom probe tomography. *Ultramicroscopy*, 107 :131–139, 2007.
- [92] F. Brisset, M. Repoux, J. Ruste, F. Grillon, and F. Robaut. *L'EBSD : historique, principe et exemples d'applications, Chapitre XVI, Microscopie Electronique à Balayage et Microanalyses*. EDP Sciences, 2009.
- [93] T. Baudin. L'analyse EBSD – Principe et cartographies d'orientations. *Techniques de l'ingénieur*, M4138 :1–17, 2010.
- [94] A. L. Etter and T. Baudin. *Représentation des orientations cristallines - Quelques exemples, Chapitre 6.1, Rayonnement synchrotron, rayons X et neutrons au service des matériaux*. EDP Sciences–Collection Science des matériaux, 2012.
- [95] H. Drescher, L. Reimer, and H. Seidel. Backscattering and secondary electron emission of 10-100 KeV electrons and correlations to scanning electron microscopy. *Phys.*, 29 :331–340, 1970.
- [96] S. L. Dudarev, P. Rez, and M. J. Whelan. Theory of electron backscattering from crystals. *Phys.*, 51 :3397–3412, 1995.

- [97] S Zaefferer. On the formation mechanisms, spatial resolution and intensity of backscatter Kikuchi patterns. *Ultramicroscopy*, 107 :254–266, 2007.
- [98] D. P. Field. Recent advances in the application of orientation imaging. *Ultramicroscopy*, 67 :1–9, 1997.
- [99] M. Kamaya. Assessment of local deformation using EBSD : Quantification of accuracy of measurement and definition of local gradient. *Ultramicroscopy*, 111 :1189–1199, 2011.
- [100] Q. Liu, D. J. Jensen, and N. Hansen. Effect of grain orientation on deformation structure in cold-rolled polycrystalline aluminium. *Acta Materialia*, 46 :5819–5838, 1998.
- [101] Y. A. Betanda, A. L. Helbert, F. Brisset, M. H. Mathon, T. Waeckerle, and T. Baudin. Measurement of stored energy in Fe-48Ni alloys strongly cold-rolled using three approaches : Neutron diffraction, Dillamore and KAM approaches. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 614 :193–198, 2014.
- [102] E. J. Pavlina and C. J. Van Tyne. Correlation of yield strength and tensile strength with hardness for steels. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 17 :888–893, 2008.
- [103] S. Y. Zhong, V. Klosek, Y. de Carlan, and M. H. Mathon. Modeling of structural hardening in oxide dispersion-strengthened (ODS) ferritic alloys. *Journal of Materials Science*, 51 :2540–2549, 2016.
- [104] G. Y. Taylor. *Deformation and flow of solids*. Grammel. R, Springer, Berlin, 1956.
- [105] C. Zheng, A. Gentils, J. Ribis, O. Kaitasov, V. A. Borodin, M. Descoins, and D. Mangelinck. The feasibility of Al-based oxide precipitation in Fe-10Cr alloy by ion implantation. *Philosophical Magazine*, 94 :2937–2955, 2014.
- [106] A. J. London, S. Lozano-Perez, S. Santra, S. Amirthapandian, B. K. Panigrahi, C. S. Sundar, and C. R. M. Grovenor. Comparison of atom probe tomography and transmission electron microscopy analysis of oxide dispersion strengthened steels. *Journal of Physics Conference Series*, 522, 2013.
- [107] A. J. London, S. Santra, S. Amirthapandian, B. K. Panigrahi, R. M. Sarguna, S. Balaji, R. Vijay, C. S. Sundar, S. Lozano-Perez, and C. R. M. Grovenor. Effect of Ti and Cr on dispersion, structure and composition of oxide nano-particles in model ODS alloys. *Acta Materialia*, 97 :223–233, 2015.
- [108] A. J. London, S. Lozano-Perez, M. P. Moody, S. Amirthapandian, B. K. Panigrahi, C. S. Sundar, and C. R. M. Grovenor. Quantification of oxide particle composition in model oxide dispersion strengthened steel alloys. *Ultramicroscopy*, 159 :360–367, 2015.
- [109] V. de Castro, E. A. Marquis, S. Lozano-Perez, R. Pareja, and M. L. Jenkins. Stability of nanoscale secondary phases in an oxide dispersion strengthened Fe-12Cr alloy. *Acta Materialia*, 59 :3927–3936, 2011.
- [110] A. Alamo, H. Regle, G. Pons, and J. L. Bechade. Microstructure and textures of ODS ferritic alloys obtained by mechanical alloying. *Mechanical Alloying*, 88 :183–190, 1992.

- [111] S. Queyreau, G. Monnet, and B. Devincere. Slip systems interactions in alpha-iron determined by dislocation dynamics simulations. *International Journal of Plasticity*, 25 :361–377, 2009.
- [112] P. J. Cunat. Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Formation des images. *Techniques de l'ingénieur*, M4135 :1–13, 2008.
- [113] L. M. Huisman, A. E. Carlsson, C. D. Gelatt, and H. Ehrenreich. Mechanisms for energetic-vacancy stabilization - TiO and TiC. *Physical Review B*, 22 :991–1006, 1980.
- [114] J. Ribis, M. A. Thual, T. Guilbert, Y. De Carlan, and A. Legris. Relaxation path of metastable nanoclusters in oxide dispersion strengthened materials. *Journal of Nuclear Materials*, 484 :183–192, 2017.
- [115] S. Ohtsuka, S. Ukai, and M. Fujiwara. Nano-mesoscopic structural control in 9CrODS ferritic/martensitic steels. *Journal of Nuclear Materials*, 351 :241–246, 2006.
- [116] C. S. Obayi, R. Tolouei, C. Paternoster, S. Turgeon, B. A. Okorie, D. O. Obikwelu, G. Cassar, J. Buhagiar, and D. Mantovani. Influence of cross-rolling on the microtexture and biodegradation of pure iron as biodegradable material for medical implants. *Acta Biomaterialia*, 17 :68–77, 2008.
- [117] M. L. Lescoat, J. Ribis, A. Gentils, O. Kaitasov, Y. De Carlan, and A. Legris. In situ TEM study of the stability of nano-oxides in ODS steels under ion-irradiation. *Journal of Nuclear Materials*, 428 :176–182, 2012.
- [118] B. Mazumder, C. M. Parish, H. Bei, and M. K. Miller. The role of processing route on the microstructure of 14YWT nanostructured ferritic alloy. *Journal of Nuclear Materials*, 465 :204–211, 2015.
- [119] A. G. Certain, K. G. Field, T. R. Allen, M. K. Miller, J. Bentley, and J. T. Busby. Response of nanoclusters in a 9Cr ODS steel to 1 dpa, 525 degrees C proton irradiation. *Journal of Nuclear Materials*, 407 :2–9, 2010.
- [120] M. Klimiankou, R. Lindau, and A. Moslang. Direct correlation between morphology of (Fe,Cr)₂₃C₆ precipitates and impact behavior of ODS steels. *Journal of Nuclear Materials*, 36 :173–178, 2007.
- [121] P. Olier, M. Couvrat, C. Cayron, N. Lochet, and L. Chaffron. Incidence of mechanical alloying contamination on oxides and carbides formation in ODS ferritic steels. *Journal of Nuclear Materials*, 442 :S106–S111, 2013.
- [122] G. Pimentel, J. Chao, and C. Capdevila. Recrystallization Process in Fe-Cr-Al Oxide Dispersion-Strengthened Alloy : Microstructural Evolution and Recrystallization Mechanism. *Journal of Metals*, 66 :780–792, 2014.
- [123] G. Pimentel, I. Toda-Caraballo, and C. Capdevila. Experimental and computational analysis of abnormal grain growth. *Materials Science and Technology*, 31 :1618–1626, 2015.
- [124] C. Hin and B. D. Wirth. Formation of Y₂O₃ nanoclusters in nano-structured ferritic alloys : Modeling of precipitation kinetics and yield strength. *Journal of Nuclear Materials*, 402 :30–37, 2010.

- [125] B. Hary. *Compréhension et modélisation de l'influence du taux de renforts et de la texture de déformation sur la recristallisation des aciers ODS ferritiques*. Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay, France, 2017.

Titre : Effet de l'oxygène et de l'yttrium sur la nanopréciipitation et sur la recristallisation dans un alliage ODS Fe-14Cr

Mots clés : ODS, précipitation, recristallisation, nano-oxydes, microstructure

Les alliages ferritiques Fe—14Cr renforcés par une dispersion d'oxydes (ODS) riches en Y, Ti et O sont envisagés comme matériaux de structure pour la prochaine génération de réacteurs nucléaires. Ils allient résistance à l'irradiation neutronique et excellentes propriétés mécaniques, notamment en fluage à hautes températures.

Ce travail s'est positionné sur la compréhension des effets induits par de légères variations en oxygène et en yttrium autour d'une composition chimique de référence Fe—14Cr—1W—0,3Ti—0,3Y₂O₃.

Nous avons montré que le paramètre crucial est la cinétique de précipitation des nanorenforts. Elle conditionne l'évolution de la microstructure globale que ce soit avant, après filage ou sous traitement thermique. Cette cinétique est propre à la nature des phases précipitant, à leur structure cristallographique

et aux relations d'orientations à l'interface particules/matrice. Ce dernier paramètre détermine la stabilité des nanorenforts et par voie de conséquence les mécanismes de recristallisation, et *in fine* les propriétés mécaniques.

La variation des teneurs en oxygène et en yttrium peuvent induire des états consolidés à peu près équivalents en termes de nanodispersion et de propriétés mécaniques bien que les mécanismes inhérents soient différents.

Les enrichissements en oxygène et en yttrium conduisent tous les deux à une recristallisation du matériau à 1300°C mais avec des mécanismes radicalement différents.

Les résultats de cette étude permettent de proposer des valeurs seuil à ne pas dépasser, 0,3% de Fe₂O₃ et 0,7% d'yttrium, pour conserver de bonnes propriétés mécaniques.

Title : Effect of oxygen and yttrium on the nanoprecipitation and the recrystallization in a Fe-14Cr ODS alloy

Keywords : ODS, precipitation, recrystallization, nano-oxides, microstructure

Abstract : Fe—14Cr ODS ferritic alloys reinforced by a dispersion of oxides rich in Y, Ti and O are considered suitable structural materials structural for the 4th generation of nuclear reactors. They combine neutron irradiation resistance and excellent mechanical properties, especially creep properties at high temperatures.

This work is dedicated to the understanding of the effects induced by a small oxygen and yttrium variation around a reference chemical composition: Fe—14Cr—0,3Ti—0,3Y₂O₃.

We showed that the crucial parameter is the precipitation kinetic of the nano-reinforcements which is responsible for the microstructure evolution before, after or during the thermal annealing. This kinetic is proper to the nature of the precipitating phases, their

structure and to the orientation relationships at the particle/matrix interfaces. This last parameter determines the stability of the nano-reinforcements, hence the recrystallization mechanisms and their mechanical properties.

The concentration variation of oxygen and yttrium can induce similar consolidated states in terms of nano-dispersion and mechanical properties even if the underlying mechanisms are different.

Both the oxygen and yttrium enrichments lead to a recrystallization of the material at 1300°C by completely different mechanisms.

This study allows to propose threshold values of 0,3% Fe₂O₃ and 0,7% yttrium, that should not be exceeded in order to maintain the quality of the mechanical properties.

