Evolution des nano-oxydes et de la microstructure au cours du procédé de fabrication d'aciers renforcés par dispersion d'oxydes

Gabriel Spartacus

▶ **To cite this version:**

Gabriel Spartacus. Evolution des nano-oxydes et de la microstructure au cours du procédé de fabrication d'aciers renforcés par dispersion d'oxydes. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2020. Français. NNT : 2020GRALI085 . tel-03187788

HAL Id: tel-03187788

https://theses.hal.science/tel-03187788v1

Submitted on 1 Apr 2021

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.

Université Grenoble Alpes

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Matériaux**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Gabriel SPARTACUS

Thèse dirigée par **Alexis DESCHAMPS, Professeur, Université Grenoble Alpes**, et
codirigée par **Joël MALAPLATE, Docteur, CEA Saclay**
et **Frédéric DE GEUSER, Chargé de recherche, Université Grenoble Alpes**

préparée au sein du **Laboratoire d'Analyse Microstructurale des Matériaux du CEA Saclay**
dans **l'École Doctorale I-MEP2**

Évolution des nano-oxydes et de la microstructure au cours du procédé de fabrication d'aciers renforcés par dispersion d'oxydes

Thèse soutenue publiquement le **« 16 décembre 2020 »**,
devant le jury composé de :

M. Yves, BRÉCHET
Directeur scientifique, Saint-Gobain, Président
M. Damien, FABRÈGUE
Professeur, MATEIS INSA Lyon, Membre
Mme. Cristelle, PAREIGE
Professeur, GPM Université de Rouen, Rapporteur
Mme. Myriam, DUMONT
Maitre de conférence HDR, MSMP Arts et Métiers, Rapporteur
M. Joël, MALAPLATE
Ingénieur chercheur, LA2M CEA Saclay, Encadrant
M. Frédéric, De GEUSER
Chargé de recherche, Université Grenoble Alpes, Encadrant
M. Alexis, DESCHAMPS
Professeur, Université Grenoble Alpes, Directeur de thèse

Évolution des nano-oxydes et de la microstructure au cours du procédé de fabrication d'aciers renforcés par dispersion d'oxydes

Gabriel SPARTACUS

2020

"True Alchemist do not transform lead into gold,
they transform the world into words"

William H. Gass

Table des matières

Introduction **1**

I État de l'art **7**

I.1 Contraintes sur le matériau de gainage du combustible Gen. IV 8

I.2 Procédé de fabrication 10

I.2.1 Le broyage 11

I.2.2 Le dégazage 12

I.2.3 La consolidation 13

I.2.4 Les traitements thermomécaniques post-consolidation 14

I.3 Choix des matériaux 14

I.3.1 Les renforts 15

I.3.2 La matrice 15

I.4 La précipitation grossière dans l'état consolidé 18

I.5 La précipitation nanométrique dans l'état consolidé 19

I.6 Évolution des nano-oxydes pendant la consolidation 22

I.6.1 Théorie de la cinétique de précipitation 22

I.6.2 Résultats expérimentaux disponibles 29

I.6.3 Résultats de simulation de précipitation 32

I.7 Conclusion de l'étude bibliographique 35

II Matériaux et techniques expérimentales **37**

II.1 Description des échantillons 38

II.1.1 Les nuances d'aciers ODS analysées 38

II.1.2 Échantillons compactés à froid : denses, observables et représentatifs de l'état post-broyage 42
II.1.3 Caractérisations de l'état Compacté à Froid 45
II.2 Caractérisation des carbures, carbonitrures et oxydes grossiers 51
II.3 Techniques de caractérisation 53
II.3.1 Diffusion aux petits angles 53
II.3.2 Diffusion de rayons-X aux petits angles 64
II.3.3 Diffusion des neutrons aux petits angles 68
II.3.4 Sonde atomique tomographique 71
II.3.5 Microscopie électronique 76
II.3.6 Diffraction des rayons-X in-situ 79

III Évolutions de nano et microstructure : aciers ODS ferritiques Fe-14Cr-1W 83
III.1 Cinétique de précipitation 84
III.2 Évolution de la chimie des nano-oxydes 90
III.2.1 Résultats de diffusion de rayons-X anomale 90
III.2.2 Résultats de diffusion de neutrons 95
III.2.3 Résultats de sonde atomique tomographique 99
III.3 Discussion sur l'évolution de la nano-précipitation 112
III.3.1 Présence d'amas à l'état post-broyage 112
III.3.2 Croissance et évolution de la chimie en température 115
III.3.3 Stabilité lors du maintien à 1100℃ 119
III.4 Évolution de la microstructure granulaire 123
III.5 Conclusion du Chapitre III 133

IV Variations de la nature de la matrice : aciers ODS ferritiques / martensitiques Fe-9Cr-1W et Fe-11Cr 135
IV.1 Cinétique de précipitation 136
IV.2 Évolution de la chimie des nano-oxydes 142
IV.2.1 Résultats de la nuance Fe-9Cr-1W 142
IV.2.2 Résultats de la nuance Fe-11Cr 162

IV.3 Discussion . . . 164
IV.3.1 Changement de phase de la matrice . . . 164
IV.3.2 Comportement de l'aluminium . . . 169
IV.3.3 Conclusion . . . 170
IV.4 Évolution de la microstructure granulaire . . . 171
IV.5 Conclusion du Chapitre IV . . . 179

V Variations des propriétés des renforts : aciers ODS ferritiques Fe-14Cr-1W 181
V.1 Les nuances à fort et faible taux de renforts . . . 182
V.1.1 Cinétique de précipitation . . . 182
V.1.2 Évolution de la microstructure granulaire . . . 190
V.2 Les nuances avec des variations en yttrium, titane ou oxygène . . . 199
V.2.1 Cinétique de précipitation . . . 199
V.2.2 Évolution de la microstructure granulaire . . . 216
V.3 Conclusion du Chapitre V . . . 227

VI Simulation de la cinétique de précipitation des nano-oxydes 231
VI.1 Simulation sur un acier purement ferritique . . . 234
VI.1.1 Variations du taux d'oxygène . . . 235
VI.1.2 Variations de l'énergie d'interface . . . 237
VI.1.3 Variations du produit de solubilité . . . 239
VI.1.4 Discussion . . . 240
VI.2 Simulation sur un acier ferritique / martensitique . . . 243
VI.2.1 Variations de l'énergie d'interface . . . 244
VI.2.2 Discussion . . . 245
VI.3 Conclusion du Chapitre VI . . . 248

Conclusion générale 249

Perspectives 253

A Article sur la précipitation grossière 257

B Plans du four de SAXS in-situ **293**

C Étude du spectre de masse de sonde atomique tomographique **297**

C.0.1 Superpositions de pics 297

C.0.2 Traînes thermiques 300

C.0.3 Cas particuliers 302

C.0.4 Quelques données supplémentaires 302

D Contrôle de la précipitation par modification du traitement thermique **303**

E Paramétrage des simulations de précipitation **307**

E.1 paramètres d'entrée du modèle PreciSo 307

E.1.1 Format des paramètres d'entrée 307

E.1.2 Programme 307

E.2 Création de la distribution initiale de précipités 312

E.2.1 Méthode 312

E.2.2 Programme 313

E.3 Programme pour le lancement des simulations PreciSo 318

E.4 Programme simple d'exploitation des courbes 322

Bibliographie **324**

Résumé en Français

Les **aciers renforcés par dispersion d'oxydes** (**ODS** pour Oxide Dispersion Strengthened) sont des matériaux candidats pour leur utilisation comme gainage du combustible pour des centrales nucléaires de génération IV. Dans ces aciers, une dispersion de **nano-oxydes Y-Ti-O** à l'origine de l'essentiel des propriétés mécaniques de l'alliage, est incorporée dans une matrice par **métallurgie des poudres**. Pendant ce procédé, une poudre d'acier Fe-Cr est **broyée** avec une poudre d'Y_2O_3 et une poudre de TiH_2, afin de mettre en solution l'Y, le Ti et l'O, autrement immiscible dans la matrice. Le broyage induit aussi une microstructure de très petits grains avec une forte densité de dislocations. La poudre obtenue est ensuite consolidée par filage à chaud ou compaction isostatique à chaud à une température de **1100**℃. Cette étape induit la **précipitation des nano-oxydes**, finement dispersés dans la matrice, en forte densité numérique et extrêmement stables à haute température. La **microstructure** évolue aussi pendant le recuit, de façon concomitante à l'évolution des nano-oxydes, qui agissent comme **points d'ancrage** pour les joints de grains et les dislocations. Ceci mène à un phénomène de **croissance anormale des grains** (croissance importante de certains grains seulement), et à une répartition de taille de grains bimodale après consolidation. L'objectif de cette thèse est de caractériser la **cinétique et les évolutions de chimie des nano-oxydes**, ainsi que les **évolutions de la microstructure granulaire**, pendant le procédé de fabrication, qui sont encore mal compris. Ces résultats sont cruciaux pour la maitrise du procédé de fabrication des aciers ODS, et représentent un jeu de données unique pour le développement de simulations de précipitation.

Ainsi, des échantillons de poudres après broyage ont été **compactés à froid**, afin de les densifier sans induire la précipitation des nano-oxydes. Ces échantillons ont été ensuite caractérisés au cours du traitement thermique de consolidation. La cinétique de précipitation a été mesurée sur plusieurs nuances d'aciers ODS par **diffusion de rayons-X aux petits angles** (**SAXS** pour Small Angle X-ray Scattering) **in-situ pendant le traitement thermique jusqu'à 1100**℃. Pour caractériser les évolutions de chimie et de structure des nano-oxydes, des mesures de **SAXS anomales** au seuil de l'Y (in-situ), au seuil du Ti (ex-situ), de **diffusion de neutrons aux petits angles** et de **sonde atomique tomographique** ont été réalisées. Finalement, l'évolution de la microstructure granulaire a été caractérisée par **diffraction des rayons-X in-situ**.

Ces caractérisations ont été réalisées sur des aciers **ODS ferritiques et ferritiques / martensitiques**, ainsi que sur des aciers ODS comportant des **variations sur les propriétés des renforts**. En particulier, la présence **d'amas** de très petite taille contenant de l'Y, de l'O et du Ti dans une moindre mesure a été constatée dès la condition post-broyage. Ces amas, évoluent en chimie et en structure jusqu'à devenir des nano-oxydes stables, **$Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore et Y_2TiO_5 orthorhombique**, dans des proportions variables suivant les nuances. De plus, une augmentation de la vitesse de croissance et de coalescence a été observée lors du **changement de phase** de la matrice des ODS ferritiques / martensitiques. La comparaison entre les résultats de cinétique de précipitation et de microstructure granulaire a permis la compréhension des températures de croissance anormale des grains, suivant la nuance considérée. Finalement, les comparaisons des **simulations de précipitation** avec les résultats expérimentaux ont permis d'obtenir de nouveaux éléments de compréhension des mécanismes de précipitations.

Abstract in English

Oxide Dispersion Strengthened (ODS) steels with a Fe-Cr matrix are of great interest in the development of generation IV fission nuclear power plants as a fuel cladding material. These materials, **elaborated by powder metallurgy**, include a high density of **Y-Ti-O oxide** precipitates of a few nm, providing the main contribution to the ODS steels strength. During the fabrication process, powders of Fe-Cr steel, Y_2O_3 and TiH_2 are **milled** together to obtain a super-saturated solution of Y, Ti and O, otherwise insoluble in Fe. The obtained powder is subsequently processed by Hot Extrusion or Hot Isostatic Pressing around **1100**℃. This induces the **precipitation of Y-Ti-O** and leads to a fully dense steel with finely dispersed nano-oxides in high density, extremely stable even at very high temperature. Moreover, the complex microstructure induced by the milling stage, including high density of dislocations and very small grain size, also evolve during the heating, in an intricate ways with the evolution of the nano-oxides that act as strong **pinning points** for both grain boundaries and dislocations. This features leads to **abnormal grain growth** (significant growth of some grains, while others remain stable) and therefore a bimodal grain size after consolidation.

The aim of this thesis is to characterize both **kinetics and chemical evolution of the nano-oxides** during the fabrication process of these steels, as well as the **grain microstructure evolution**, which are still misunderstood. Such experimental characterization would be invaluable to further control the fabrication process and improve available model of the ODS precipitation kinetics. For this purpose, cold pressed specimens from as-milled powder were prepared (in order to achieve dense specimens without precipitation) and observed by means of various in-situ or ex-situ techniques. In particular, **in-situ Small Angle X-ray Scattering** measurements were performed during the heating **until 1100**℃ to measure the precipitation kinetics of several ODS grades. The chemistry and structure of nano-oxides were assessed thanks to **anomalous SAXS** at Y (performed in-situ) and Ti (ex-situ) edges, ex-situ **small angle neutron scattering** and **atom probe tomography**. Then, the grain microstructure was monitored by **in-situ X-ray diffraction**.

These characterizations allow to describe the whole kinetics of **purely ferritic ODS**, **ferritic / martensitic** ODS and ODS strengthened with variation of the strengthening powders. In particular, this study highlights a non-homogeneous as-milled stage with **clusters** containing Y, O and Ti in lesser extent. These clusters evolve in chemistry and structure until reaching a stable structure and stoichiometry, revealed to be $\mathbf{Y_2Ti_2O_7}$ **pyrochlore and** $\mathbf{Y_2TiO_5}$ **orthorhombic** depending on the ODS steel grade. Moreover, a **kinetic modification** induced by the in temperature **phase transformation** of the matrix in the ferritic / martensitic ODS (increasing the growth and coarsening rate) was observed. Correlation between nano-oxide and the grain microstructure evolutions were performed and help in the comprehension of the abnormal grain growth temperature and final grain morphology, from one ODS grade to another. Finally, comparisons of the **precipitation simulations** with experimental data allow to get more insights on the nano-oxides properties.

Liste des abréviations

Liste des abréviations rencontrés dans ce manuscrit (par ordre alphabétique) :

123 :

1NN : 1st Nearst Neighbors distances (distances premiers voisins).

A :

ASTRID : Advanced Sodium Technological Reactor for Industrial Demonstration

B :

BSE : Back Scattered Electrons (Electrons rétrodiffusés).

C :

CF : Compacté à Froid [échantillons produit par le procédé de compaction à froid].

CIC : Compaction Isostatique à Chaud.

DXPA : Diffusion de Rayons-X aux Petits Angles.

E :

EMPA : Electron Probe Micro Analyser (Microsonde).

EDS : Energy Dispersive Spectroscopy.

EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy

F :

FIB : Focussed Ion Beam (faisceau d'ion focalisé).

FSD : ForScattering Diodes

H :

HAADF : High-Angle Annular Dark Field

L :

LA2M : Laboratoire d'Analyse Microstructurale des Matériaux

LTMEx : Laboratoire de Technologie des Matériaux Extrêmes

M :

MO : Microscope [Micrographie] Optique.

MEB : Microscope [Micrographie] Électronique à Balayage.

MET : Microscope [Micrographie] Électronique en Transmission.

O :

ODS : Oxyde Dispersion Strenghtened (renforcés par dispersion d'oxydes).

R :

RNR-Na : Réacteurs à Neutrons Rapides à caloporteur sodium (Na).

S :

SANS : Small Angle Neutron Scattering (Diffusion de Neutrons aux petits Angles).

SAT : Sonde Atomique Tomographique.

STEM : Scanning Transmission Electron Microscope .

SAXS : Small Angle X-ray Scattering (Diffusion de Rayons-X aux petits Angles).

T :

TKD : Transsmision Kikuchi Diffraction

Remerciements

"Toutes les grandeurs de ce monde ne valent pas un bon ami."
Voltaire, Jeannot et Colin (1764).

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury de ma thèse Myriam Dumont et Cristelle Pareige en tant que rapportrices, Yves Bréchet en tant qu'examinateur et président de jury et Damien Fabrègue en tant qu'examinateur pour avoir évalué mon travail. Je tiens aussi à remercier Laurence Portier, chef de service du SRMA, et Jean Henry, chef du laboratoire LA2M, de m'avoir accueilli dans leur unité.

Pendant ma thèse, j'ai eu la chance de passer deux ans au LA2M au CEA Saclay et un an au laboratoire SIMaP à Grenoble. J'ai eu aussi l'opportunité de travailler avec de nombreuses personnes du CEA, de l'INSA Lyon, du GPM de Rouen, du réacteur ORPHEE et dans les trois synchrotrons ESRF, SOLEIL et PSI… Beaucoup de personnes à remercier !

Je vais commencer par mes encadrants, même si souvent par deux ils vont (comme les seigneurs Siths), pour moi, par trois ils étaient. Merci donc à Joël, mon encadrant du CEA Saclay qui a toujours été très disponible pour répondre à mes interrogations et m'aiguiller dans cette aventure. J'ai beaucoup apprécié nos points sur la thèse et nos discussions pendant lesquelles plein de nouvelles idées ressortaient. Merci aussi à Fred & Alexis avec qui la SAXS c'est pas sorcier … J'ai pu énormément apprendre avec vous deux, sur la SAXS, la SAT, la précipitation, et plein d'autres choses. Bien que nous n'étions pas toujours au même endroit, puisque j'ai passé 2 ans au CEA Saclay, j'ai toujours eu l'impression que je pouvais vous parler comme si vous étiez toujours dans le bureau d'à côté, ce qui était vraiment très agréable. Frédéric, merci aussi pour ton dossier de fonctions magiques Matlab, dans lequel il manquait juste la fonction writeMyThesis(NbPages, NbChapters).

Je vais continuer avec les personnes du LA2M. Merci tout d'abord à Raphaëlle qui nous a bien épaulés pendant tous les créneaux synchrotron, et notamment cette fameuse nuit que nous avons passés sur MARS, bloqués par la neige, à faire du SAXS toute la nuit. Merci aussi à Isabelle pour les manips de TAP… euuu non non de Sonde pardon, pour ces longues pauses café plus qu'appréciées pendant la rédaction, et pour avoir donné le mot de la fin de cette thèse. À Benoit pour la préparation des pointes de Sonde. À Denis Sornin pour nos conversations sur les ODS qui m'ont permis de prendre du recul sur mon sujet et de mieux comprendre ses enjeux, et pour m'avoir invité à une démonstration du dragon du LTMEx. À Joël Ribis pour les manips MET, nos discussions sur les ODS et leur coquille, et pour ce mini road trip à travers les cactus californiens. À Yann, pour nos débats sur les germes de nano-oxydes (si si il y en a !), et les carbures (non on ne les voit pas), mais aussi pour toutes tes histoires improbables qui nous ont bien fait rire (et qui ont amené Flore à la recherche du gland de Joshua Tree perdu). À Amélie pour ces superbes cartos EBSD, et pour m'avoir (parfois) soutenu face à Raph en salle café. À Caroline pour nos discussions sur les carbures, et pour les diagrammes Thermocalc. Thomas & Stéphane, pour diverses manips et discussions intéressantes, merci à vous deux. À Thierry, pour

m'avoir sorti du pétrin sur toute sorte de bricolages (style le porte-échantillons de PSI avec 300+ trous réguliers). Jean-Cr, pour nos discussions sur les carbures (… de Cr) sur diverses propriétés des aciers (suivant le taux de Cr) et tes conseils de voyages avisés, notamment le bivouac sur la muraille de Chine, que je garde en mémoire. À Karine, pour toutes les fois où je t'ai embêté avec mes demandes de missions et autres. À Élodie pour les cartos MEB. Et aux autres LA2Miens avec lesquels j'ai moins travaillé, mais desquels j'ai apprécié la compagnie, Olivier, Dominique, Sylvie, Alexandra (désolé si j'en oublie !).

J'en arrive aux personnes du SIMaP parmi lesquels je tiens à remercier Nadine et Edouard, pour la conception du four de SAXS et leur aide pour l'améliorer / le réparer au cours de la thèse. À Patricia pour m'avoir formé sur le MET et m'avoir aidé pour mes clichés, ainsi qu'à Gilles pour les cartos ASTAR. Merci également à tous les autres que je n'ai pas cité. À l'INSA de Lyon je souhaite également remercier Michel Perez pour ces deux séjours d'apprentissage de simulation de précipitation très agréables. Merci aussi à Xavier Boulnat et Nicolas Sallez pour nos discussions et pour nous avoir soutenu pendant notre créneau sur DiffAbs. Merci aussi à Bertrand Radiguet et Fabien Cuvilly du laboratoire GPM à Rouen pour leur aide dans le cadre d'expériences METSA. Du côté grands instruments, je souhaite remercier Denis Menut de la ligne MARS à SOLEIL, pour nos discussions diverses et ton soutien pendant ces 3 ans. Dominique Thiaudière sur une ligne pleine de fun : DiffAbs à SOLEIL. Andreas Menzel, qui avait beaucoup de bonnes recommandations ("I do recomand") et nous a bien aidés, sur la ligne la plus propre et rangée de l'histoire du synchrotron cSAXS à PSI. Nathalie Boudet et Nils Blanc sur la ligne D2AM à l'ESRF. Ainsi que Marie-Hélène Mathon sur la ligne PAXY à ORPHEE. En espérant que la team des "el(le)" (Raphaëlle, Joël et Gabriel) retournera bientôt au synchrotron ensemble.

Enfin, merci aux thésards bien sûr, sans qui ces 3 ans n'auraient pas été aussi agréables. Merci à Adrien et Flore d'avoir partagé un superbe bureau / jungle / enclos à crevettes, et à Quentin qui s'est donné tant de mal avec sa sonde et ses joints de grains. À Nargisse, Lucas et Anna, la prochaine génération du CEA à passer leur thèse (la pression monte), et à Freddy, Martin et Azza, la nouvelle génération qui pense encore avoir le temps de voir venir… Merci à Imad & Ali, Solène, Chaymaa, Lorenzo, Asseem, Zélie (merci pour le dessin !), Damien, Mike et Charline, thésards et post-doc du SIMaP avec lesquels j'ai passé une très bonne année à Grenoble. Merci aussi aux thésards/amis venant d'autres lab, à Cloé pour m'avoir soutenu moralement pendant ces longues heures de polissage, et à Thomas le pêcheur Coréen ("that's my fish"), qui m'a permis de réaliser que je n'étais pas tant que ça à la bourre sur ma rédaction.

Merci à mes amis, à Lily 谢谢，我的爱人 et à ma famille pour leur soutien.

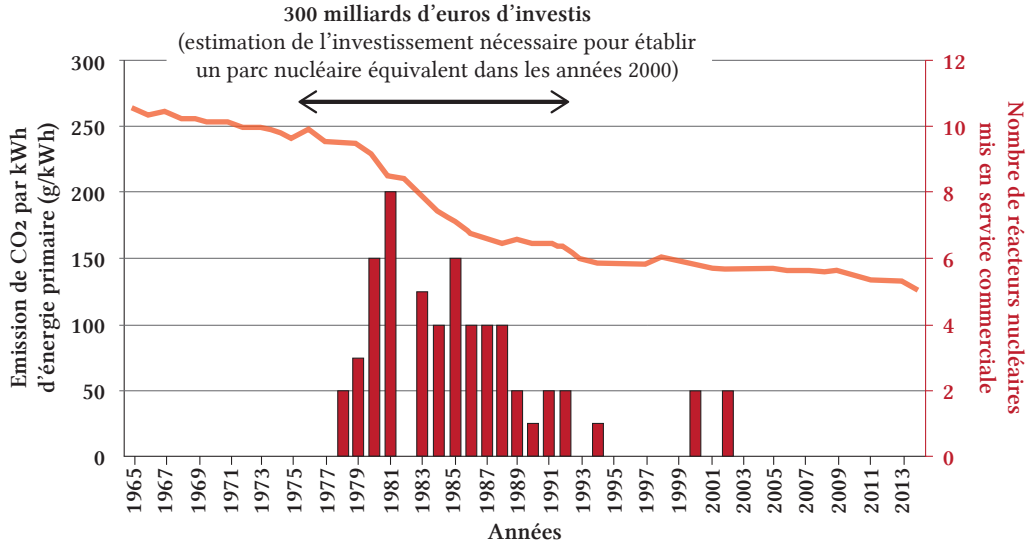
Un dernier remerciement au lecteur de ce manuscrit qui lit ces lignes dans l'appréhension des 255 pages restantes. Pour le rassurer : il y a de grandes marges, un interligne de 1,5, de nombreuses figures, et comme le dit si bien mon encadrant CEA (sans citer de nom) "plus c'est long, plus c'est bon !".

Introduction : Développement de nouveaux matériaux de cœur pour les centrales nucléaires de génération IV

"Le cerisier donne des tomates tout à fait comestibles [...]
Le nucléaire, c'est une question de confiance."
Les Inconnus, La centrale nucléaire (à propos de SUPERPHENIX).

L'énergie nucléaire et les centrales de génération IV

L'énergie nucléaire constitue aujourd'hui l'une des principales sources de production d'électricité à faible émission de gaz à effet de serre, ayant déjà fait ses preuves en termes d'efficacité de la réduction des émissions de CO_2 (Fig. 1). En France, elle représente 72,3% de la production d'électricité en 2016 qui est ainsi presque entièrement décarbonée. Les réacteurs à neutrons rapides de génération IV s'inscrivent dans le développement du parc nucléaire comme un complément des réacteurs à eau pressurisée de génération II ou III, afin d'assurer un nucléaire durable.



Emissions de CO_2 par kWh d'énergie primaire en France depuis 1965. Jancovici, sur données BP Statistical Review

FIGURE 1 – Évolution de la quantité de CO_2 produit par kWh d'énergie primaire (courbe orange) en France extrait d'un discours de J.M. Jancovici à l'assemblée nationale le 16/05/2019 [1] sur laquelle a été superposé le nombre de mises en service de réacteurs nucléaires dans la même période (histogramme rouge), mettant en évidence l'impact de la construction du parc de centrales nucléaires sur la production de CO_2.

1. Discours : https://www.youtube.com/watch?v=Hr9VlAM71O0&t=2721s
Diaporama : https://drive.google.com/file/d/181PPvrPj3mw3ILaQw34Z0I5PF1PSVZ_g/view

Ces centrales nucléaires de génération IV se détachent des précédentes du point de vue technique. Les centrales actuellement en exploitation (de génération II et III) utilisent de l'eau sous haute pression comme fluide caloporteur. Les réacteurs de ces centrales (siège de la réaction nucléaire de fission) sont donc appelés Réacteur à Eau Pressurisée (REP). Dans les REP, les neutrons créés par la fission nucléaire sont fortement modérés par l'eau environnant les gaines de combustible, ce sont des neutrons thermalisés. Ce n'est pas le cas pour les centrales de génération IV où l'on cherche à conserver l'énergie initiale des neutrons (autour de 2 MeV). Les réacteurs des centrales de Gen. IV sont donc appelés Réacteur à Neutrons Rapides (RNR).

Pour ne pas ralentir ces neutrons issus de la fission, il est essentiel (à minima) de changer le fluide caloporteur utilisé. Plusieurs solutions techniques sont disponibles pour les différents fluides caloporteurs utilisables en RNR (métal liquide, gaz, eau supercritique ou sel fondu). La France s'est positionnée sur le développement de RNR refroidi au sodium liquide (RNR-Na). Ces réacteurs ne sont pas une nouvelle technologie, ils ont été étudiés très tôt dans l'histoire du nucléaire et bénéficient d'un assez bon retour d'expérience. D'ailleurs, le premier réacteur nucléaire à fournir de l'énergie a été un RNR refroidi par un mélange de sodium - potassium nommé EBR-1 pour "Experimental Breeder Reactor 1" [1]. Le 20 décembre 1951, au laboratoire national de l'Idaho aux États Unis, EBR-1 alimentait quatre ampoules de 200 W chacune, les premières de l'histoire à avoir été alimentées par un réacteur nucléaire (Figure 2).

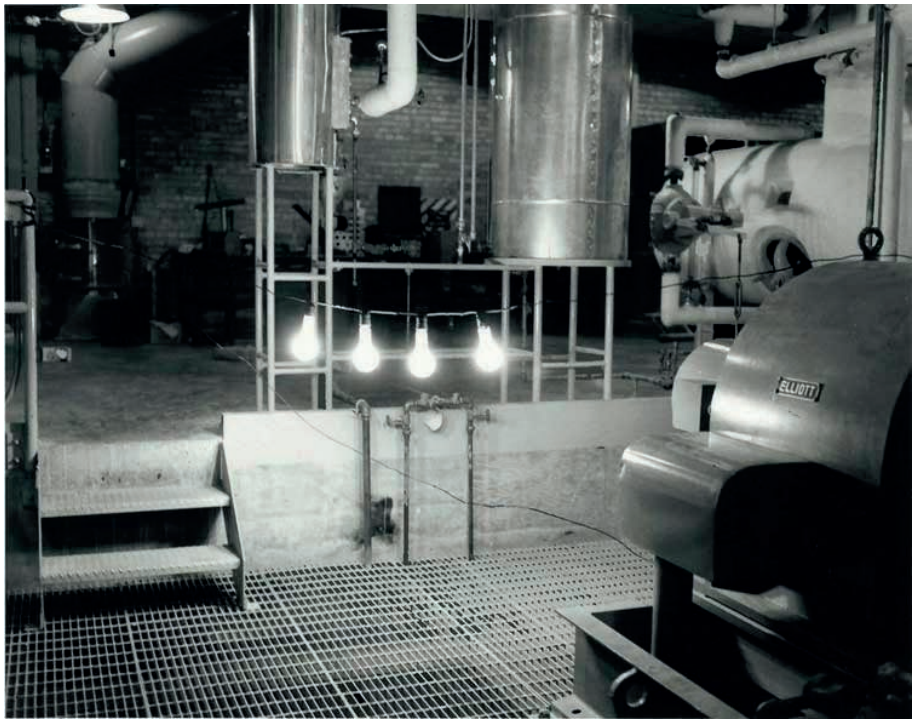


FIGURE 2 – Photographie des quatre premières ampoules alimentées en électricité par une source d'énergie nucléaire [1].

Du côté Français, le premier RNR-Na expérimental nommé RAPSODIE diverge (démarrage de la réaction nucléaire en chaine) en 1967, suivi par la construction de PHENIX, un autre RNR-Na expérimental de puissance thermique supérieure en 1973 (date de connexion au réseau électrique). Plus tard, SUPERPHENIX, un troisième réacteur expérimental fut construit en 1986 pour une durée de fonctionnement de 10 ans seulement, alors que PHENIX a été arrêté en 2009. Le projet ASTRID (pour Advanced Sodium Technological Reactor for Industrial Demonstration) a démarré en 2006 avec pour objectif de construire un réacteur démonstrateur capable de répondre aux objectifs de la Gen. IV et de démontrer la faisabilité industrielle de ces centrales [2]. En 2018 le projet ASTRID a été arrêté pour des raisons essentiellement économiques. Le projet de développement des Gen. IV n'a pas été abandonné, l'effort de recherche continuant sur les verrous technologiques restants. Cependant, la date d'industrialisation initialement prévue dans les années 2050 [3] se trouvera certainement fortement repoussée. Au niveau mondial plusieurs RNR fonctionnent ou sont en construction. On peut citer, en Russie : BN-600 (mis en service en 1980, toujours en exploitation), BN-800 (mis en service en 2015) et BN-1200 (en développement) ; en Inde : PFBR (mise en service prévue en 2020-2021) ; en Chine : CFR-600 (construction démarrée fin 2017), CDFR-1000 et CDFBR-1200 (en développement) ; au Japon : JSFR (mis en service en 1994, aujourd'hui arrêté définitivement) ; la Corée du Sud et les États-Unis développant des prototypes.

L'utilisation d'un parc de centrales de Gen. IV en coopération avec des centrales de générations précédentes comporte de nombreux avantages :

- **Du point de vue énergétique**, tout comme les précédentes générations, les Gen. IV sont capables de produire de l'énergie à partir de la fission de l'isotope U235 de l'uranium (U). Cependant, grâce aux neutrons rapides ils sont aussi capables de provoquer la fission de tous les isotopes du plutonium (Pu), contrairement aux REP. Il devient donc possible d'utiliser indirectement l'isotope U238 qui va transmuter en Pu et dont la fission va produire de l'énergie thermique convertie ensuite en énergie électrique. Cette utilisation de l'U238 est extrêmement intéressante car c'est l'isotope le plus abondant à l'état naturel (à hauteur de 99,3%). Ainsi, après déduction des différentes pertes, il serait possible d'utiliser environ 80% de l'uranium naturel grâce à un parc conjoint de centrales de Gen. IV et III (ou II) [3]. Une telle quantité de combustible nucléaire représente une énorme quantité d'énergie [4]. L'exploitation du cycle RNR constitue de ce fait l'une des seules (voir la seule) source d'énergie pilotable capable de subvenir à la demande mondiale, toujours croissante, pour plusieurs centaines d'années au moins, de façon viable économiquement, accessible technologiquement à moyen terme, et très faiblement émettrice en gaz à effet de serre [2, 5, 6].
- **Du point de vue de la gestion du combustible nucléaire**, la capacité des RNR à transmuter l'U238 en Pu et à fissionner le Pu est aussi intéressante. En effet, il

devient possible de diminuer, conserver ou augmenter la quantité de combustible (U235 et Pu) disponible en jouant sur ce ratio de "création" / fission du Pu. Les RNR sont alors respectivement sous-générateur, iso-générateur ou surgénérateur [2].

- **Du point de vue de la gestion des déchets radioactifs**, il est aussi possible en RNR d'utiliser les différents actinides mineurs considérés aujourd'hui comme des déchets radioactifs de forte activité à vie longue comme combustible. Cela à un double avantage : réduire la quantité des déchets radioactifs les plus dangereux et produire de l'énergie.
- **Enfin**, **du point de vue de la sûreté**, les RNR-Na ont l'avantage de fonctionner à pression atmosphérique, limitant les risques en cas d'une défaillance d'équipement (pompes ...). De plus, sur le plan neutronique, le risque d'accident de réactivité est faible [2].

Les centrales de génération IV ont aussi leurs inconvénients, notamment l'utilisation de sodium liquide. En effet, le sodium s'enflamme spontanément au contact de l'air humide, et peut provoquer une explosion dans l'eau à cause de la réaction exothermique $Na + H_2O \rightarrow (Na^+ + OH^-) + \frac{1}{2}H_2$. Ces propriétés du sodium rendent son utilisation délicate, surtout au niveau des échangeurs de chaleur (généralement eau/sodium). Elles impliquent aussi le maintien d'une atmosphère inerte dans la cuve du réacteur qui est donc scellée en permanence ce qui complique les opérations de manutention [2, 6, 7]. Une autre difficulté provient de l'environnement du cœur du réacteur, qui est bien plus hostile que dans les centrales de générations précédentes. De ce fait, de nouveaux matériaux de cœur doivent être élaborés afin de répondre au cahier des charges sévère de ces centrales. Tout particulièrement pour les gaines (ou aiguilles) contenant les pastilles de combustible et qui se trouvent donc au plus proche de la réaction neutronique. Ces gaines sont immergées dans le caloporteur sodium et doivent impérativement assurer son confinement tout au long de leur durée de vie (de l'ordre de 5 ans, voire plus). Cette contrainte étant valable en fonctionnement nominal comme en cas d'accident.

Les aciers renforcés par dispersion d'oxydes (ODS)

Dans ce contexte de développement de nouveaux matériaux de cœur mieux adaptés à l'environnement bien plus extrême des RNR-Na par rapport aux réacteurs de générations précédentes, les aciers renforcés par dispersion d'oxydes ou Oxyde Dispersion Strengthened (ODS) sont des candidats prometteurs pour une utilisation comme gainage du combustible. Ceci notamment grâce à leur excellente résistance aux dégâts d'irradiation (gonflement [8-12] et formation de bulles d'He [13-18]), de leur résistance au fluage thermique [9, 11, 12, 19] et de par leurs propriétés mécaniques [12, 19-23] (Fig. 3).

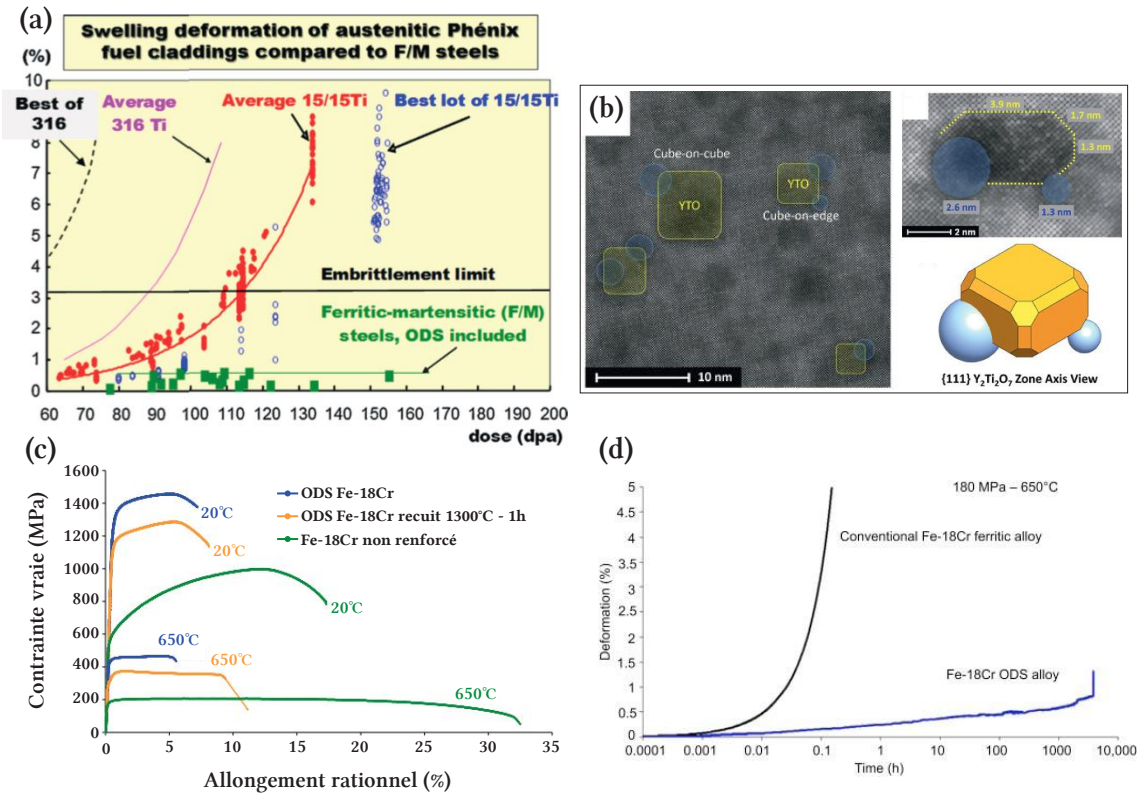


FIGURE 3 – Évolution du gonflement sous irradiation en fonction du nombre de déplacements par atome (dpa) d'aciers austénitiques (316, 316Ti et 15/15Ti) et ferritiques / martensitiques, comprenant des aciers ODS [3, 8] (a), bulles d'He ancrées par les nano-oxydes [13], amélioration des propriétés mécaniques en traction par l'introduction de nano-oxydes [24] (c), et amélioration des propriétés en fluage thermique à 180 MPa et 650℃ [24] (d).

Ces aciers ODS sont constitués d'une matrice en acier fer-chrome dans laquelle a été introduite une dispersion d'oxydes nanométriques (ou nano-oxydes) procurant à ces alliages l'essentiel de leurs propriétés. L'introduction de cette dispersion de nano-oxydes se fait par métallurgie des poudres. C'est un procédé en deux étapes : le co-broyage d'une poudre d'acier atomisée avec une poudre d'oxyde, suivi d'une étape de consolidation à chaud. C'est pendant cette étape de consolidation à chaud que la poudre est densifiée et que la précipitation a lieu. Les nano-oxydes sont extrêmement stables en température (jusqu'à 1200 - 1300℃) [25-28]. De plus, ils agissent comme des points d'ancrage pour les joints de grains et les dislocations, de façon très efficace, même à haute température (du fait de leur stabilité) [11, 29-34]. C'est grâce à cette particularité que le fluage thermique des aciers ferritiques (ou ferritiques / martensitiques) est fortement amélioré.

Malgré les nombreuses études de caractérisations réalisées sur différentes nuances d'aciers ODS consolidés, la cinétique et les mécanismes de précipitation des nano-oxydes de ces aciers restent mal compris et peu documentés. Ce manque de documentation est certainement lié à la difficulté de telles mesures, faisant intervenir des précipités extrê-

mement petits (initialement sub-nanométriques), se formant dans une matrice contenant une grande densité de défauts cristallins, le tout dans un matériau constitué de grains de poudre en voie de consolidation.

L'objectif de cette thèse est d'aboutir à l'analyse de la précipitation dans plusieurs nuances d'aciers ODS, grâce à une démarche originale permettant de s'affranchir des difficultés mentionnées précédemment. Cette analyse a été menée notamment par le suivi de la précipitation grâce à des mesures in- et ex-situ pendant des traitements thermiques représentatifs du procédé de fabrication. Afin de compléter ces mesures de précipitation, un suivi de la microstructure granulaire, intrinsèquement liée à l'évolution de la nano-précipitation, a été réalisé, toujours à l'aide de mesures in- et ex-situ. Finalement, des éléments de compréhension plus poussés ont été recherchés par l'application d'un modèle de simulation de précipitation en champ moyen.

Ce manuscrit se compose de six chapitres :

I une **étude bibliographique**, focalisée sur la nano-précipitation.

II Une partie exposant les **matériaux et les méthodes** utilisés.

III La caractérisation de **l'évolution des nano-oxydes** (cinétique et évolution chimique) et de la **microstructure granulaire** pendant un traitement thermique de consolidation sur un acier **ODS purement ferritique**.

IV Les mêmes caractérisations réalisées cette fois sur un acier **ODS ferritique / martensitique**, mettant en lumière l'effet du changement de phase de la matrice.

V Les cinétiques de précipitation sur des aciers ODS ferritiques avec des **variations des caractéristiques des renforts**.

VI Les résultats de **simulation**, comparés aux résultats expérimentaux.

Chapitre I

État de l'art

"It ain't what you don't know that gets you into trouble.
It's what you know for sure that just ain't so."
Mark Twain (1835 - 1910).

Contenu du Chapitre

I.1 Contraintes sur le matériau de gainage du combustible Gen. IV . . . 8
I.2 Procédé de fabrication . . . 10
I.2.1 Le broyage . . . 11
I.2.2 Le dégazage . . . 12
I.2.3 La consolidation . . . 13
I.2.4 Les traitements thermomécaniques post-consolidation . . . 14
I.3 Choix des matériaux . . . 14
I.3.1 Les renforts . . . 15
I.3.2 La matrice . . . 15
I.4 La précipitation grossière dans l'état consolidé . . . 18
I.5 La précipitation nanométrique dans l'état consolidé . . . 19
I.6 Évolution des nano-oxydes pendant la consolidation . . . 22
I.6.1 Théorie de la cinétique de précipitation . . . 22
I.6.2 Résultats expérimentaux disponibles . . . 29
I.6.3 Résultats de simulation de précipitation . . . 32
I.7 Conclusion de l'étude bibliographique . . . 35

Ce chapitre a pour objectif de réaliser une synthèse des travaux déjà réalisés sur les aciers renforcés par dispersion d'oxydes (ODS), en particulier sur la **précipitation des nano-oxydes**, afin de clarifier les notions abordées dans ce manuscrit. Il permettra aussi de mettre en regard les résultats des chapitres suivant avec ceux de la littérature. Il abordera ainsi les contraintes sur les **matériaux des gaines de combustible** des réacteurs à

neutrons rapides, le **procédé de fabrication** des aciers ODS, les **matériaux utilisés** (en termes de renfort et de matrice) et la **précipitation présente dans les aciers ODS** (grossière et nanométrique). La partie précipitation comporte quelques notions théoriques suivies d'une présentation des résultats expérimentaux (sur matériaux consolidés et en cours de recuit de consolidation), ainsi que quelques éléments de simulation de précipitation des nano-oxydes.

De nombreuses thèses ont été réalisées sur les aciers ODS, au CEA et ailleurs. Ces ouvrages comportent des analyses bibliographiques sur des sujets connexes à la précipitation des nano-oxydes (recristallisation, effet sur la plasticité, comportement en irradiation ...). En voici une liste non exhaustive :

- **Amal Issaoui** (2020) : nano-précipitation, mécanismes de plasticité, évolution sous irradiation [35]
- **Benjamin Hary** (2017) : recristallisation [36]
- **Denis Menut** (2017) : nano-précipitation, cristallographies des phases Y-Ti-O et dommage d'irradiation [37]
- **Mickaël Dadé** (2015) : plasticité, mécanismes de déformation [38].
- **Abdellatif Karch** (2015) : évolution microstructurale sous traitement thermomécanique [39]
- **Caroline Barouh** (2015) : stabilité d'amas (lacunes - C - N - O - Y - Ti) par théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [40]
- **Nicolas Sallez** (2014) : anisotropie microstructurale et recristallisation [41].
- **Xavier Boulnat** (2014) : propriétés mécaniques et procédé de Spark Plasma Sintering (SPS) [42].
- **Mathilde Praud** (2013) : plasticité, comportement mécanique et mécanismes d'endommagement [43]
- **Sheng-Yi Zhong** (2012) : lien taille de nano-précipitation - propriétés mécaniques, influence de la composition de l'alliage [44].
- **Marie-Laure Lescoat** (2012) : nano-précipitation et évolution des nano-oxydes sous irradiation [45]
- **Matt Alinger** (2004) : nano-précipitation, recristallisation et dommage d'irradiation [46]

I.1 Contraintes sur le matériau de gainage du combustible Gen. IV

Le cœur d'un réacteur nucléaire est le siège de la réaction neutronique productrice de chaleur. C'est là où se trouve le combustible nucléaire. Dans le cas des Réacteurs à Neutrons Rapides (RNR) le combustible peut être de l'uranium 235, de l'uranium 238 (qui

sera transmuté en plutonium 239 puis consommé), du plutonium ou même des actinides mineurs (neptunium, américium et curium). Le combustible se présente sous forme de pastilles frittées qui sont introduites dans une aiguille de combustible placée dans le cœur du réacteur (Fig. I.1 et Fig. I.2).

FIGURE I.1 – Premières pastilles de combustible pour le démonstrateur technologique Astrid [1].

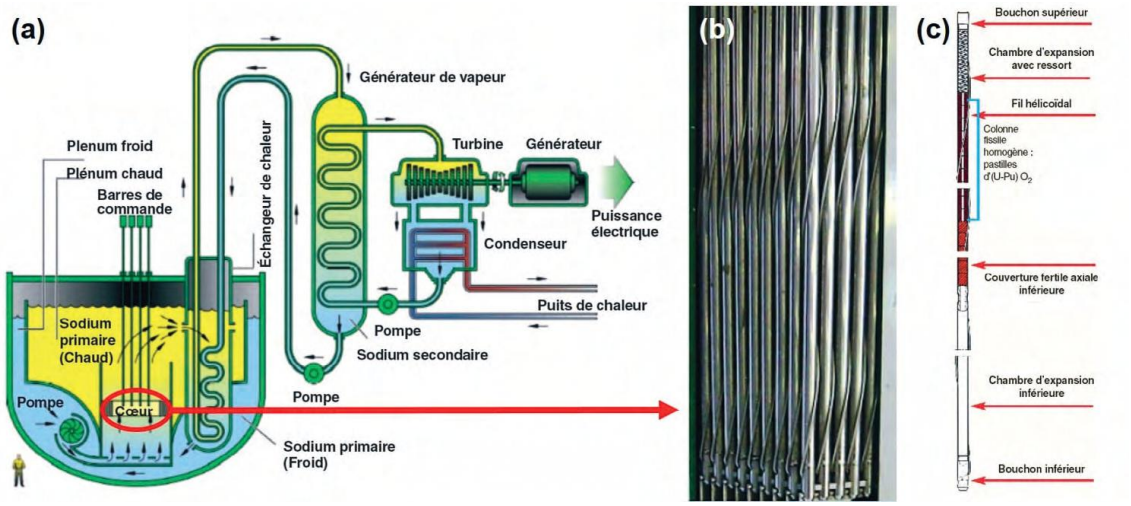


FIGURE I.2 – Vue d'ensemble d'un RNR-Na (a), photographie des aiguilles de combustibles espacées par un fil hélicoïdal sur le réacteur PHENIX (b), et schéma d'un exemple de conception d'aiguille pour RNR-Na (c) [2].

Ces aiguilles sont immergées dans le caloporteur sodium. Il est impératif d'assurer le confinement du combustible radioactif tout au long de la durée de vie de l'aiguille (au moins 5 ans), en régime nominal comme en cas d'accident. De plus, l'aiguille doit rester intègre en fin de vie afin de permettre les étapes de manutention nécessaires à l'extraction de l'aiguille du cœur du réacteur et au retraitement du combustible usé. Cependant, du fait de l'utilisation de neutrons rapides, l'environnement auquel sont soumises les aiguilles est très agressif, le matériau de gaine étant soumis à des sollicitations (suivant le design du réacteur) :

- **Radiatives** : jusqu'à 200 dpa au maximum [2, 3, 8].
- **Thermiques** : avec une température de fonctionnement entre 400 et 650°C [11, 12], voire 700°C en point chaud [8]

1. Source : site internet du CEA (http://www.cea.fr/Pages/domaines-recherche/energies/energie-nucleaire/dossier-combustible-nucleaire.aspx?Type=Chapitre&numero=1).

- **Mécaniques** : avec une pression interne augmentant au fur et à mesure de la consommation de combustible jusqu'à environ 100 MPa en fin de vie.

Ainsi, les aciers ODS, matériaux de gainage du combustible, doivent répondre à un cahier des charges exigeant, tout en restant viables économiquement. Le tableau I.1 résume les différents points importants pour le choix des matériaux de gainage.

TABLE I.1 – Contraintes principales pour le choix du matériau de gainage pour les RNR-Na [2, 5-7, 47].

Contraintes thermomécaniques	Résistance au fluage thermique.
	Résistance mécanique avant, pendant et après utilisation.
	Faible coefficient de dilatation thermique.
	Ductilité suffisante à température ambiante, même après irradiation.
Contraintes radiatives	Résistance à toutes évolutions dimensionnelles causées par l'irradiation (principalement le gonflement)
	Faible activation sous irradiation
Contraintes physicochimiques	Résistance à la corrosion interne (due au combustible, souvent sous forme d'oxydes)
	Résistance à la corrosion par acide nitrique (lors de l'étape de retraitement du combustible usé).
	Bonne compatibilité avec le caloporteur (ici le sodium)
Contraintes d'assemblage et de sureté	Bonne soudabilité
	Retour d'expérience suffisant
Contraintes d'efficacité	Forte conductivité thermique
	Transparence aux neutrons la plus élevée possible

I.2 Procédé de fabrication

Cette section présente les procédés de fabrication des aciers ODS les plus courants (qui seront utilisés dans ce manuscrit), afin de comprendre la microstructure qui en résulte. Ces procédés ont été développés afin d'optimiser les propriétés de la dispersion des nano-oxydes, de la microstructure et de la compacité du matériau tout en garantissant les exigences de dimensionnement des gaines.

L'yttrium (principalement utilisé pour les nano-renforts) est très peu soluble dans un acier Fe-Cr, même à l'état liquide (solubilité de 0,018%m à 800°C et 0,12%m à 1320°C [48, 49]). Une technique conventionnelle d'élaboration par fonderie ne permet donc pas d'obtenir une dispersion fine et homogène. Pour cela, le procédé communément appliqué fait appel à la métallurgie des poudres, et se compose de plusieurs étapes détaillées par la suite et résumées sur la figure I.3.

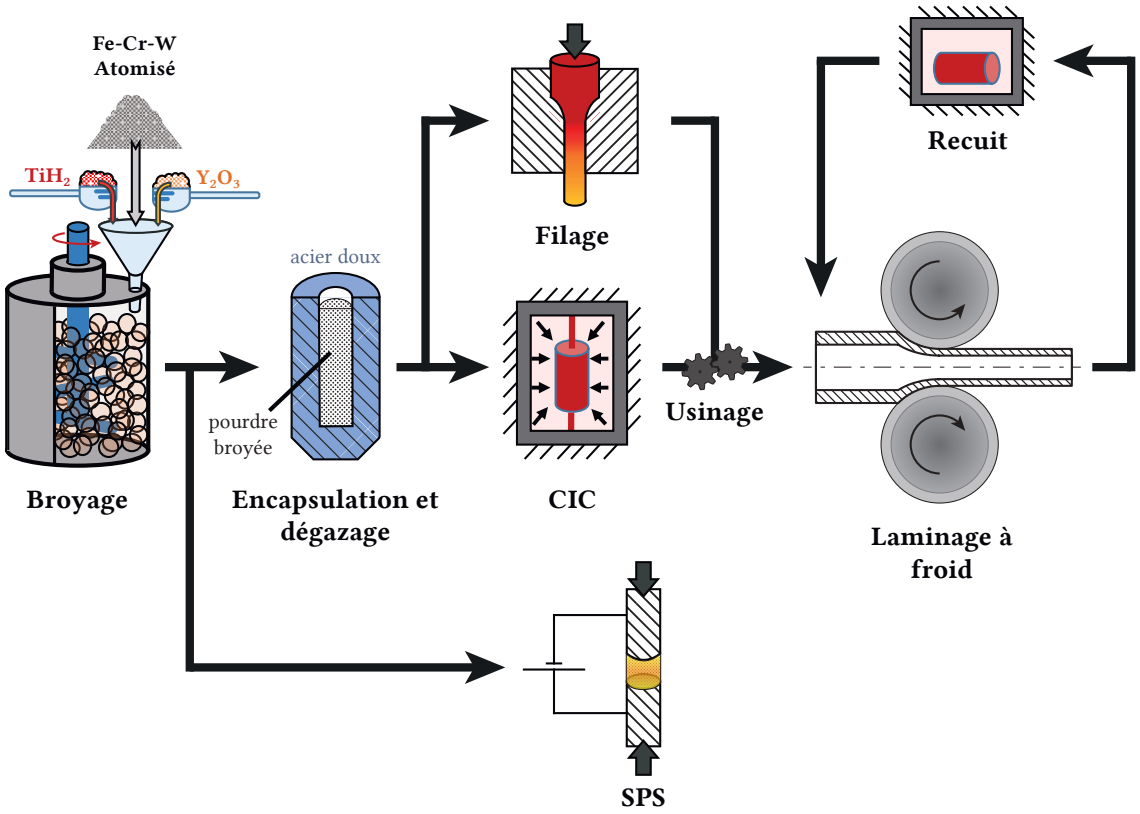


FIGURE I.3 – Schéma illustrant les procédés d'élaboration typiques des aciers ODS.

I.2.1 Le broyage

Ce procédé a été utilisé pour la première fois dans les années 1970 sur un alliage à base nickel renforcé par dispersion d'oxyde [50], et a été utilisé sur des aciers ODS peu de temps après [51]. Lors de cette étape, un mélange de poudres contenant une poudre d'oxydes (renforts) et une poudre d'acier atomisée à partir d'un lingot pré-allié (Fe-Cr-W- ...) ou d'un mélange de poudres d'éléments purs (Fe, Cr, W ...) est co-broyé.

Le broyage peut être réalisé via une machine de broyage par attrition ou un broyeur à boulets. Le broyeur par attrition est composé d'une cuve fixe contenant des boules en acier entrainées par un arbre équipé de doigts. Le broyeur à boulets est constitué d'une cuve tournante contenant des boules en acier d'une grande dureté (Fig. I.4). Quel que soit l'appareil, le broyage est effectué sous atmosphère inerte d'argon ou réductrice d'hydrogène [52, 53].

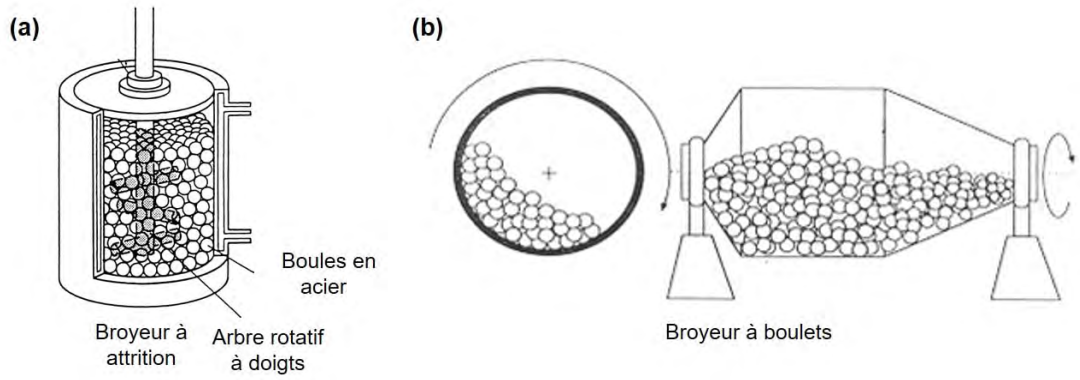


FIGURE I.4 – Schéma d'un broyeur à attrition (a), et d'un broyeur a boulet (b).

Lors du broyage la poudre est successivement fracturée et ressoudée à froid. Dans le cas le plus courant de l'addition d'oxydes d'yttrium (Y_2O_3) à une matrice Fe-Cr, deux mécanismes de mécano-synthèse sont principalement évoqués :

- la mise en solution de l'yttrium et de l'oxygène dans la poudre Fe-Cr bien au-delà du seuil de solubilité normalement admissible. Ceci est rendu possible grâce aux défauts induits par le broyage dans la poudre Fe-Cr (lacunes, dislocations ...). Les lacunes semblent en particulier jouer un rôle essentiel car elles permettent la formation de paires O-lacune et Y-lacune très stables [54-59]. La poudre post-broyage forme alors une solution super-saturée en yttrium et en oxygène [60-63].
- L'amorphisation des oxydes d'yttrium. Les défauts induits par le broyage entraînent la perte de la structure cristalline des oxydes Y_2O_3. Des études utilisant des alliages ODS modèles avec un taux de renfort volontairement très élevé (10 à 25%m Y_2O_3) ont montré la possibilité d'obtenir des particules amorphes riches en yttrium [60, 61, 64]. D'autres études semblent aussi indiquer la présence de nano-particules amorphes après la phase de broyage dans des aciers ODS avec un taux de renfort classique (autour de 0,3%m) [65, 66].

L'un des défauts de la mécano-synthèse est d'ajouter à la poudre des impuretés (principalement du carbone et de l'azote). Ces impuretés viennent à la fois de l'atmosphère (bien que l'on soit sous argon ou sous hydrogène, une faible quantité d'air persiste dans la cuve) et des pièces en contact avec la poudre (boules d'acier, cuve ...) [23, 53, 67]. Cette pollution peut aussi être issue de résidus provenant de broyage(s) précédent(s), malgré le nettoyage de la cuve [23, 43]. De ce fait, la reproductibilité d'un broyage à un autre est difficile à obtenir.

I.2.2 Le dégazage

Pendant cette étape la poudre issue de la mécano-synthèse est dégazée à chaud dans une capsule en acier doux. La durée, la température et le niveau de vide appliqués pen-

dant le dégazage varient selon l'élaborateur. Habituellement le dégazage est effectué entre 300 et 800℃, sous une pression de 10^{-4} à 10^{-6} mbar sur une durée de 2 h à 24 h [23, 31, 42, 53, 68-71]. Le dégazage est crucial pour le bon déroulement de l'étape suivante : la consolidation à chaud.

I.2.3 La consolidation

Cette étape permet de densifier et de consolider la poudre pour en faire un matériau massif. C'est là que la précipitation a lieu, pendant la montée en température. Il existe 3 procédés de consolidation différents :

- **le filage** : Lors d'un filage la poudre est chauffée à une température autour de 1100℃ (environ $\sim$ 70% de la température de fusion). On applique ensuite une pression sur une extrémité de la capsule renfermant la poudre afin de la faire passer par la filière. Lors de son passage la poudre est compactée et consolidée et prend alors la forme d'une barre de dimension conditionnée par la filière. Sur les nuances ferritiques (Cr > 12%m, voir section I.3.2), ce procédé crée une morphologie de grain allongé parallèlement à la direction de filage et une texture de fibre <110> suivant la direction de filage (Fig. I.5a) [72, 73]. Dans les ODS ferritiques / martensitiques (Cr < 12%m, voir section I.3.2), la texture est moins marquée et les grains sont plus équiaxes. Ce mode de consolidation est particulièrement bien adapté pour la mise en forme de barre ou de tube [20].
- **La Compaction Isostatique à Chaud (CIC)** : Dans le procédé CIC la poudre est placée dans une capsule sur laquelle on applique une pression uniformément répartie (100 à 200 MPa en générale) et que l'on met en température autour de 1100℃ pour une durée généralement de 2 h. Après consolidation par ce procédé, une taille de grain bimodale est généralement observée (Fig. I.5b).
- **Le procédé de Spark Plasma Sintering (SPS)** : Lors de ce procédé, la poudre est pressée de façon uniaxiale entre 2 électrodes. On applique ensuite un courant électrique afin de chauffer la poudre par effet Joule (typiquement de 850℃ à 1150℃ [3]). Ce mode de consolidation conduit aussi à une taille de grain bimodale. Cependant, bien que ce procédé soit plus rapide que les précédents, il ne permet de réaliser que des pièces à géométrie simple et de dimensions limitées [42, 74].

On pourra aussi noter que des techniques d'élaboration par fabrication additive, par laser ou par faisceau d'électrons, se développent pour l'élaboration d'aciers ODS [75-79].

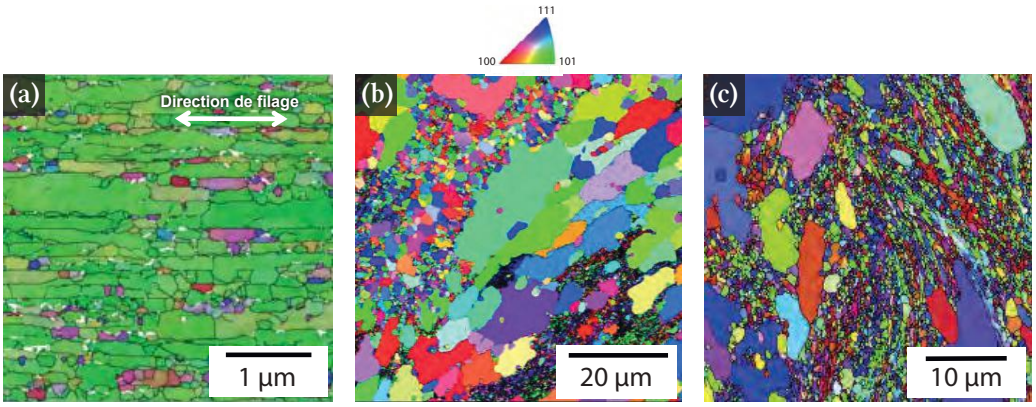


FIGURE I.5 – Cartographie d'orientation des grains obtenue par EBSD sur des aciers ODS Fe-14Cr-1W élaborés respectivement par filage et vu sur une section parallèle à la direction de filage [73] (a), par CIC [38] (b) et par SPS [80] (c).

I.2.4 Les traitements thermomécaniques post-consolidation

Après consolidation, la capsule en acier doux (prenant alors la forme d'une gaine) est retirée (mécaniquement ou par dissolution chimique). La barre d'acier ODS est ensuite percée en son centre afin d'obtenir un tube. Ce tube passe par une étape de laminage à froid afin de le mettre aux dimensions souhaitées pour la barre de combustible. On utilise pour cela un laminoir à pas de pèlerin qui diminue l'épaisseur ainsi que les diamètres intérieurs et extérieurs du tube. Après chaque passe le tube se trouve durci, lorsqu'une dureté critique est atteinte (environ 400 HV) il y a risque de fissuration. Pour ne pas endommager le tube, il est donc nécessaire de réaliser un traitement thermique pour réduire cette dureté avant de reprendre le laminage [47, 79]. Ces étapes post-consolidation (ainsi que la consolidation elle-même) peuvent induire une pollution en carbone, azote ou oxygène [53].

I.3 Choix des matériaux

Cette section présente les différents choix faits sur les matériaux employés pour les aciers ODS, en particulier le choix des renforts et le choix de la matrice. La matrice est constituée d'un acier purement ferritique ou d'un acier ferritique / martensitique, l'un et l'autre ayant leurs intérêts et inconvénients au regard du cahier des charges. Les éléments à forte activation sous irradiation neutronique (par exemple le molybdène ou le niobium) ont été évités dans la composition chimique de ces alliages.

I.3.1 Les renforts

Plusieurs renforts sont utilisables, les plus courants sont des renforts d'oxydes d'yttrium (Y_2O_3) donnant de bons résultats, en particulier lorsqu'ils sont associés au titane afin de former des oxydes complexes Y-Ti-O (ce manuscrit se concentrera sur ce type de renfort). L'oxyde d'yttrium a été historiquement l'un des premiers renforts à être utilisé, du fait de [51, 81] :

- sa bonne résistance aux dégâts d'irradiation ;
- son énergie de formation relativement faible par rapport à celle d'autres oxydes ;
- sa grande stabilité en température ;
- et de la faible vitesse de diffusion de l'yttrium dans une matrice Fe-Cr.

Il est communément admis que la teneur optimale en oxyde d'yttrium dans l'alliage est d'environ 0,3%m de Y_2O_3. L'apport de titane se fait soit par l'ajout d'une poudre TiH_2 soit par l'utilisation d'une poudre d'acier pré-alliée Fe-Cr-Ti... lors du co-broyage. Dans le cas d'un ajout de poudre TiH_2, il est communément admis que l'hydrogène s'élimine dans l'atmosphère pendant le broyage. D. Menut montre d'ailleurs par diffusion de neutrons aux petits angles (grâce à l'intensité de la contribution incohérente) qu'il ne reste aucune trace d'H dans une nuance enrichie en TiH_2 (Fe-14Cr-1W-0,3Ti-0,3Y_2O_3 + 1%TiH_2) [37]. Cette addition (réalisée la première fois en 1993 par Ukai *et al.* [82]) permet de faire précipiter des oxydes complexes Y-Ti-O, conduisant à une dispersion de nano-oxydes plus fins, une augmentation de la densité numérique de nano-oxydes, et une amélioration de la stabilité des nano-oxydes en température (croissance / coalescence ralentie). Ainsi, les propriétés mécaniques des alliages ODS avec addition de titane sont améliorées par rapport aux ODS renforcés par Y_2O_3 seul [19, 31, 69, 70, 83-86]. Le taux de titane optimal a été déterminé à 0,3%m selon He *et al.* car au-delà de cette valeur l'addition de titane n'entraine plus de diminution de la taille de précipités [87].

D'autres renforts existent contenant de l'aluminium (Al_2O_3, Y-Al-O, Mg-Al-O ...), ou des oxydes moins documentés, mais offrant des possibilités d'évolution intéressantes comme des oxydes MgO, ZrO_2, La_2O_3 ou Ce_2O_3 [81, 88-91].

I.3.2 La matrice

Les aciers ODS élaborés au CEA, comme ceux étudiés dans la littérature, sont principalement basés sur deux types de matrice : purement ferritique, et ferritique / martensitique. La nature de la matrice est principalement déterminée par la composition en Cr et en C. Les nuances purement ferritiques contiennent une teneur en C très faible (quelques centaines de ppm) et un taux de Cr supérieur à 12%m (Fig. I.6). Les nuances ferritiques / martensitiques contiennent généralement un taux de C légèrement supérieur (de l'ordre

de 0,1%m) et une teneur en Cr inférieure à 12%m (Fig. I.6). D'autres éléments sont inclus dans l'alliage, volontairement ou sous forme d'impuretés (provenant du procédé de fabrication [53]), principalement le W, le Mn, le Ni, le Si, et l'N. Le tungstène remplace le molybdène qui est un élément qui s'active sous irradiation [92]. La concentration en W est en général limitée à 3%m afin d'éviter la précipitation de la phase de Laves Fe_2W qui réduit la ductilité [51]. Il est à noter que le Ti, introduit lors du broyage, semble aussi jouer un rôle important dans les transitions de phases de la matrice. En effet, dans sa thèse, Mickaël Dadé remarque que les nuances Fe-14Cr-1W broyées avec un faible taux (ou l'absence) de Ti sont biphasées, alors que ce n'est plus le cas pour un ajout de 0,3%m de Ti [38]. Le rôle du Ti, au-delà de sa présence en solution solide (qui modifie aussi le diagramme de phase), doit être lié à sa faculté de former des précipités Ti-C avec le carbone, qui ont tendance à abaisser le taux de C dans la matrice.

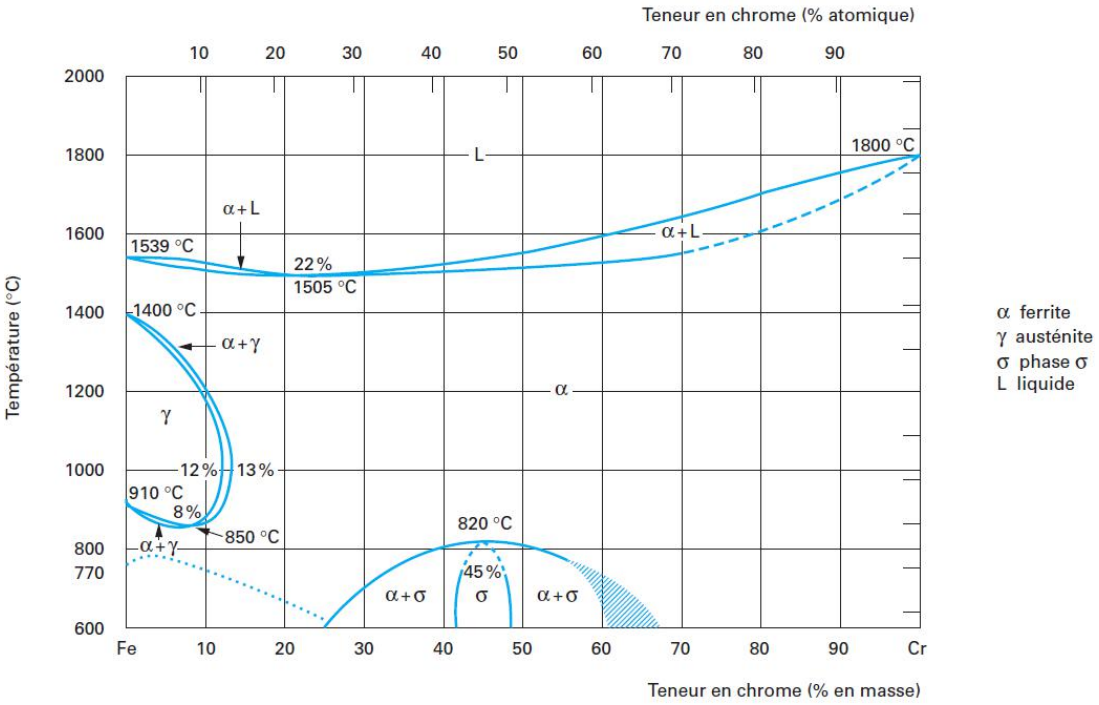


FIGURE I.6 – Diagramme de phase fer-chrome [93].

Aciers ODS ferritiques

Les aciers ODS purement ferritiques n'ont pas de transition de phase, et permettent d'obtenir une dispersion de nano-oxydes Y-Ti-O très fins (de l'ordre de 2 nm de diamètre) et homogènement répartis [26, 69, 79, 94, 95]. Ces nano-oxydes ont des relations d'orientation cohérente ou semi-cohérente avec la matrice [96-100]. La cohérence des nano-oxydes diminue leur énergie d'interface avec la matrice et ainsi leur vitesse de croissance et de coalescence. Les fortes teneurs en Cr de ces alliages garantissent une bonne résistance à la corrosion lors des étapes de retraitement du combustible usagé par

de l'acide nitrique [20, 101, 102]. Leur microstructure est cependant anisotrope lorsqu'ils sont filés, du fait de l'ancrage des joints de grains et dislocations par les nano-oxydes empêchant la restauration/recristallisation de l'alliage [47, 103, 104]. De plus, leur teneur en chrome plus élevée peut entraîner, lors d'un vieillissement thermique ou d'une irradiation, l'apparition d'une démixtion α –α' [35]. Cette démixtion entraine une baisse importante de la ductilité et de la ténacité du matériau [47].

Aciers ODS ferritiques / martensitiques

Les aciers ODS ferritiques / martensitiques restent stables en dessous de 800℃ mais présentent une transition de phase ferrite (α) $\rightarrow$ austénite (γ) au-delà. Les températures de début et fin de transition $\alpha \rightarrow \gamma$ (A_{C1} et A_{C3} respectivement) se trouvent généralement autour de 850℃ pour A_{C1} et 900 - 950℃ pour A_{C3} [105, 106] pour un acier ODS Fe-9Cr. Par rapport aux aciers ODS purement ferritiques, les nano-oxydes Y-Ti-O des aciers ODS ferritiques / martensitiques ont tendance à être plus gros, généralement d'un facteur 2 [79, 107]. Yamamoto *et al.* ont attribué cette modification de taille à une perte de cohérence entre la matrice et les nano-oxydes suite au changement de phase, augmentant l'énergie d'interface des nano-oxydes avec la matrice [106]. Le changement de phase survenant sur ces nuances est cependant utile lors de la mise en forme. En effet, il permet de fortement diminuer l'anisotropie des barres filées grâce au renouvellement de la structure granulaire apporté par le changement de phase [72, 79].

Il peut être remarqué que même sur des aciers ODS Fe-9Cr, une fraction de phase de ferrite non transformée a été observée par différents auteurs [91, 105, 106]. Cette nature biphasée de la matrice est aussi observée sur un acier ODS Fe-11Cr [108]. Yamamoto *et al.* et Kim *et al.* expliquent cette fraction de ferrite résiduelle par l'ancrage des joints de grains d'austénite par les nano-oxydes, suivant le mécanisme présenté sur la figure I.7 [105, 107].

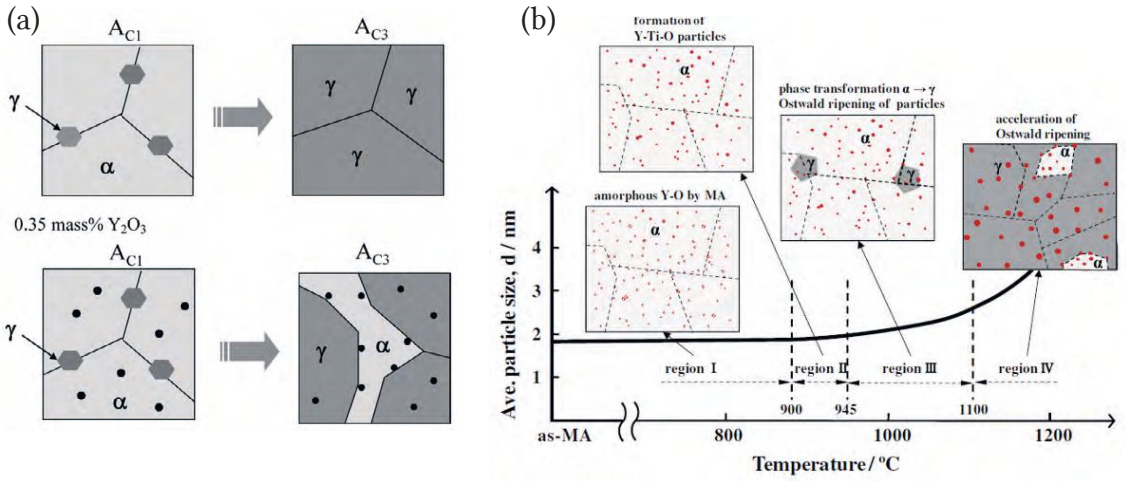


FIGURE I.7 – Schéma expliquant le mécanisme proposé par Yamamoto *et al.* [105] (a) et Kim *et al.* [107] (b), afin d'expliquer l'ancrage des joints de grain d'austénite par les nano-oxydes et la présence de ferrite résiduelle après la température A_{C3}.

I.4 La précipitation grossière dans l'état consolidé

La précipitation grossière dans les aciers ODS est principalement composée de carbures, de nitrures et d'oxydes, significativement plus gros que les nano-oxydes (au moins un ordre de grandeur). Cette précipitation participe peu au durcissement de l'alliage et entraine plutôt une dégradation des propriétés mécaniques.

De nombreuses études rapportent la présence de carbures, généralement de type $M_{23}C_6$ [87, 109-112]. Le C dans le matériau peut provenir d'impuretés présentes dans la poudre d'acier Fe-Cr atomisée ou être inclus dans le matériau lors du procédé de fabrication (voir section I.2). Pour les nuances ferritiques / martensitiques, le C peut aussi être inclus volontairement dans la composition de l'alliage (voir section I.3.2). Ces carbures sont généralement localisés aux joints de grains. Ils sont riches en chrome, mais on retrouve aussi du fer et du tungstène en substitution des atomes de Cr [113, 114]. Il est souhaitable de limiter au maximum cette précipitation qui a un impact négatif sur les propriétés mécaniques et qui appauvrit la matrice en chrome réduisant ainsi la résistance à la corrosion et la stabilité de la ferrite [110-112, 115-117].

Suite à l'addition de titane dans les aciers ODS, utile pour la formation des précipités Y-Ti-O, de nombreuses études rapportent la présence d'oxydes de titane TiO, TiO_2 ou Ti_2O_3. Ces précipités sont sphériques pour une taille variant généralement de 30 à 100 nm [87, 118-122]. Quelques articles rapportent aussi la présence de nitrure de titane TiN. Néanmoins, leur présence dans les nuances d'ODS récentes semble assez limitée [53, 123]. Un article sur la précipitation grossière dans des aciers ODS Fe-14Cr-1W et Fe-9Cr-1W a été rédigé dans le cadre de la thèse et est disponible en annexe (Annexe A

p. 257).

I.5 La précipitation nanométrique dans l'état consolidé

Depuis le développement des aciers ODS et l'utilisation d'oxydes complexes à base d'yttrium et de titane comme renfort, plusieurs phases ont été identifiées :

- **$Y_2Ti_2O_7$ de structure pyrochlore** a été identifiée par Microscope Électronique en Transmission (MET) [26, 95-97, 120, 124], Hirata *et al.* associent ces nano-oxydes $Y_2Ti_2O_7$ à une structure NaCl lacunaire [100]. D'autres observations permettant d'identifier des nano-oxydes $Y_2Ti_2O_7$ ont été effectuées par Sonde Atomique Tomographique (SAT) [84, 125] et diffusion aux petits angles [126] [69] ainsi que par diffraction de rayons-X (DRX) [127, 128].
- **Y_2TiO_5 de structure orthorhombique** par MET et SAT [97, 120, 122, 124, 129], diffusion aux petits angles [69] et DRX [127].
- **$YTiO_3$ de structure orthorhombique**, cette observation est cependant plus rare [116]
- **Y_2O_3 de structure cubique centré** ne s'étant pas associé au titane [96, 120, 128]

Les structures possibles pour des précipités Y-Ti-O ainsi que pour les Y_2O_3 sont reportées dans le tableau I.2, les structures ayant été identifiées expérimentalement dans des aciers ODS étant surlignées en jaune. Contrairement aux autres phases, la phase YTi_2O_6 n'a été identifiée que dans une seule publication (sans rapport avec les aciers ODS). Les phases Y_2O_3 orthorhombique, hexagonale et trigonale n'ont pas été prises en compte car leur identification fait l'objet de très peu de publications, tout comme la phase Y_2TiO_5 hexagonale (ne faisant l'objet que d'une publication).

TABLE I.2 – Différentes structures possibles pour les précipités Y-Ti-O et Y_2O_3 avec les références donnant les paramètres de mailles associés (les structures ayant été identifiées dans des ODS sont surlignées en jaune).

Phase	Structure	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Référence
$Y_2Ti_2O_7$	Pyrochlore	$Fd\bar{3}m$	10,089	10,089	10,089	[130]
Y_2TiO_5	Orthorhombique	Pnma	10,330	3,699	11,180	[131]
YTi_2O_6	Orthorhombique	Pmnb	7,412	10,810	5,126	[132]
$YTiO_3$	Orthorhombique	Pbnm	0,5690	0,7613	0,5338	[133]
Y_2O_3	Cubique centré	$Ia\bar{3}$	10,596	10,596	10,596	[134]
Y_2O_3	Monoclinique	C12/m1	13,504	0,347	0,846	[134]

L'identification de ces phases avec certitude est extrêmement délicate, quel que soit l'acier ODS considéré. En effet, la taille nanométrique de ces précipités, le magnétisme de la matrice Fe-Cr, associés à une faible reproductibilité du procédé de fabrication, rendent les caractérisations difficiles.

Sakasegawa *et al.* proposent en 2009 une corrélation entre la nature et la taille des précipités (Fig.I.8). Ils identifient dans un alliage MA957 (Fe–14Cr–0,3Mo–1Ti–0,25Y_2O_3) des précipités non stœchiométriques de 2 à 15 nm et des précipités $Y_2Ti_2O_7$ de 15 à 35 nm [119]. D'une façon similaire, Miller *et al.* montrent en 2013 sur un alliage 14YWT la présence de précipités stœchiométriques $Y_2Ti_2O_7$ et Y_2TiO_5 d'une taille allant de 5 à 10 nm et de clusters non stœchiométriques de taille 1-4 nm [122].

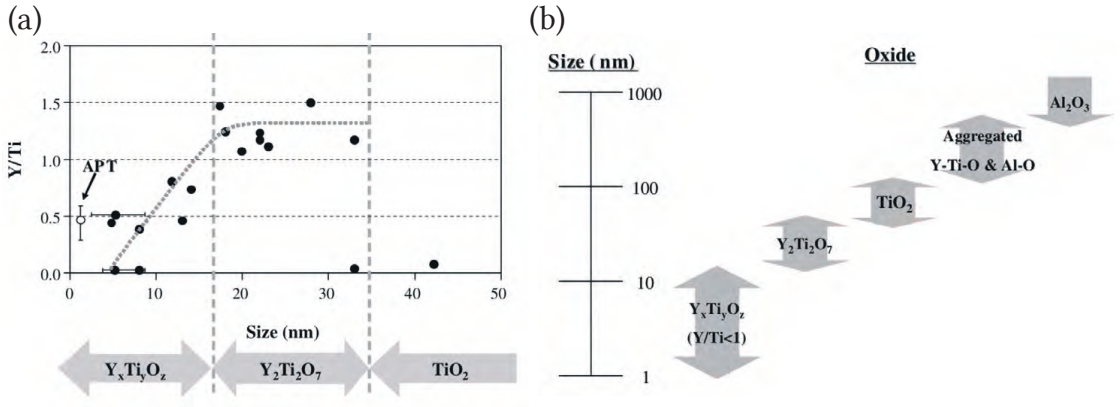


FIGURE I.8 – Evolution du ratio Y/Ti mesuré en MET/EDS (points noirs) et en SAT (point blanc) en fonction de la taille des précipités (a) et classifications des natures d'oxydes en fonction de leur tailles (b), les deux graphiques étant issus de [119].

Des études plus récentes montrent la présence de nano-renforts de structure cohérente avec celle des oxydes $Y_2Ti_2O_7$ et Y_2TiO_5 jusqu'à une taille de 2 nm voire même inférieure [97, 129]. Cependant, il y a souvent une divergence entre les résultats issus du calcul de structure par MET et ceux issus du calcul du ratio Y/Ti par SAT. En effet, de nombreuses études par SAT montrent que le ratio Y/Ti des petits précipités de taille <5 nm n'est pas cohérent avec les structures $Y_2Ti_2O_7$, Y_2TiO_5 ou $YTiO_3$ [83, 84, 116]. Par exemple, A. London *et al.* trouvent pour les plus petits clusters une large gamme de ratios Y/Ti de ½ à ⅛ (yttrium pur) [84] et P. Unifantowicz *et al.* trouvent un ratio Y/Ti de $⅓_{,75}$ [116].

Au-delà de leur taille, il est possible que la nature des nano-renforts soit influencée lors de l'élaboration par :

- Le taux de renfort : Ukai *et al.* remarquent que pour différents taux de renfort compris entre 0,08 et 0,3%m d'Y_2O_3 et de Ti, la nature des nano-renforts évolue. Pour les plus basses teneurs en renfort, ils identifient principalement des oxydes $Y_2Ti_2O_7$, tandis que des Y_2TiO_5 sont principalement observés pour la teneur la plus haute (0,3%m) [118, 135].
- Le ratio Y_2O_3 / Ti ajouté lors du mélange : Le ratio Y_2O_3 / Ti ajouté lors du mélange a aussi son importance. Zhong *et al.* montrent en effet qu'un enrichissement en yttrium augmente la taille des précipités [44].

- L'excès d'oxygène apporté lors du broyage : Ohtsuka *et al.* (2004) observent des précipités ayant un ratio Y/Ti différent en fonction de l'excès d'oxygène de l'alliage. Ils trouvent des précipités dont le ratio Y/Ti correspond aux phases Y_2O_3 pour un excès d'O de 0,023%m, Y_2TiO_5 pour un excès d'O de 0,04%m et $Y_2Ti_2O_7$ pour un excès d'O de 0,07%m et plus (jusqu'à 0,15%m) [120].
- La composition chimique de la matrice, notamment le taux de chrome : A.J. London *et al.* montrent que la taille médiane des précipités passe de 7,7 nm pour un alliage Fe-Ti-Y_2O_3 sans chrome à 3,7 nm pour un alliage Fe-14Cr-Ti-Y_2O_3 [84].

Le rôle du chrome reste encore mal compris, mais il est possible qu'il soit lié à la structure cœur coquille des précipités. En effet, de nombreuses études rapportent la présence d'une coquille riche en chrome autour des précipités (ne constituant pas forcément une phase cristallographique, mais plutôt un enrichissement de la matrice en Cr) en se basant sur des observations SAT ou MET. Cette coquille semble présente aussi bien sur des précipités Y-Ti-O que sur des précipités Y_2O_3 [84, 136]. De plus, Ribis *et al.* montrent par MET que la taille de cette coquille semble proportionnelle à la taille des précipités (Fig. I.9) [26].

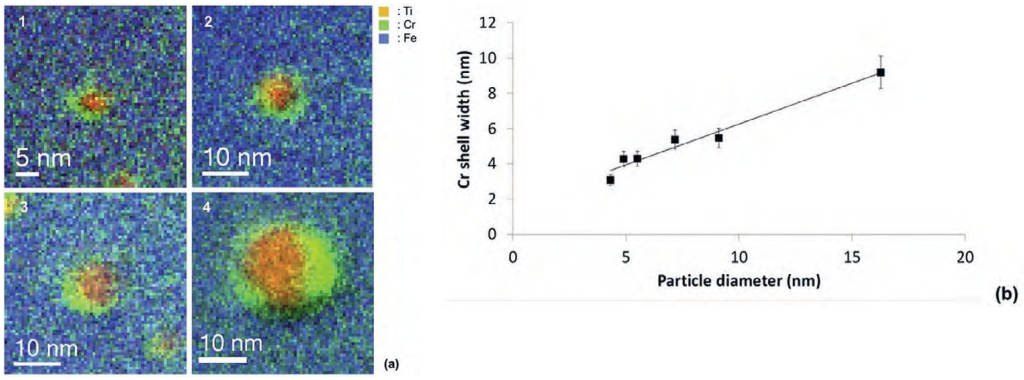


FIGURE I.9 – Images MET en énergie filtrée montrant plusieurs précipités de tailles différentes présentant une structure cœur-coquille (a), courbe traçant l'évolution de l'épaisseur de la coquille en fonction du diamètre des précipités (b) [26].

Suivant la composition chimique de la matrice, des auteurs retrouvent dans cette coquille du vanadium, du carbone et de l'azote [136, 137]. Badjeck *et al.* observent une coquille constituée de 2 couches distinctes autour d'un précipité Y-Ti-O. La coquille contient alors une couche riche en chrome à l'extérieur et une couche composée de titane ou d'oxyde de titane en contact avec le cœur riche en yttrium, titane et oxygène (Fig. I.10) [95].

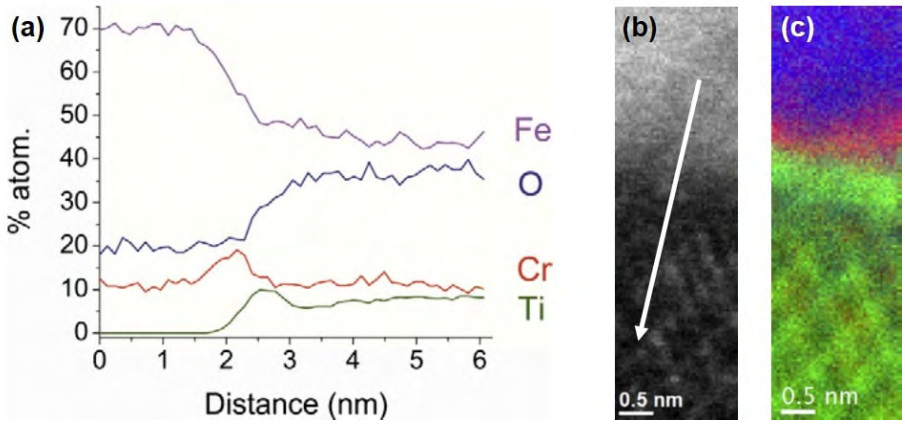


FIGURE I.10 – Profil EELS montrant l'évolution de la composition chimique dans l'épaisseur d'une coquille constituée de deux couches (a), image HAADF de la particule $Y_2Ti_2O_7$ (b), et cartographie montrant le Cr-L2,3 en rouge, le Ti-L2,3 en vert et l'O-K en bleu (c) [95].

Cette coquille pourrait agir comme un site préférentiel de germination en réduisant l'énergie d'interface de la particule (dans l'hypothèse où elle apparaitrait avant la germination) [136]. Hirata *et al.* indiquent que l'enrichissement en chrome permettrait une accommodation du paramètre de maille entre la matrice et les précipités [100]. La coquille pourrait donc jouer un rôle dans la formation des nano-renforts. Cependant, les mécanismes d'apparition / croissance de la coquille de Cr ainsi que son éventuel rôle dans la nano-précipitation restent mal compris.

I.6 Évolution des nano-oxydes pendant la consolidation

Cette section présentera quelques éléments de théorie de précipitation classique. Les résultats expérimentaux disponibles sur la phase de précipitation des aciers ODS seront aussi exposés dans un deuxième temps. Pour finir, quelques modélisations de précipitation des nano-oxydes dans des aciers ODS de la littérature seront présentées.

I.6.1 Théorie de la cinétique de précipitation

Quelques éléments de théorie sont exposés ici dans l'objectif de clarifier certains résultats expérimentaux du manuscrit ainsi que d'introduire les principales formules utilisées par le modèle Preciso utilisé dans le Chapitre VI. Cette partie théorique est très simplifiée, néanmoins des versions plus complètes sont disponibles dans la littérature [138-140].

La précipitation prend son origine dans les phénomènes de diffusion de matière (diffusion d'atomes). Dans les métaux, deux mécanismes principaux de diffusion peuvent

être mis en évidence : la diffusion interstitielle (déplacement d'atomes d'un site interstitiel à un autre) et lacunaire (déplacement d'atomes prenant la place de lacunes). La diffusion lacunaire dépend directement de la quantité de lacunes présentes, ce qui est très certainement non négligeable dans des aciers ODS ayant subi une étape de broyage (voir section I.2).

Dans tous les cas, la diffusion d'un élément dans une matrice métallique (comprenant un ou plusieurs éléments) peut être décrite par la loi d'Arrhenius (Eq. I.1). Équation dans laquelle D_0 est une constante dépendant du matériau, Q l'énergie d'activation dépendant aussi du matériau, R la constante des gaz parfaits et T la température.

$$D = D_0 e^{\left(-\frac{Q}{RT}\right)} \tag{I.1}$$

Trois étapes se succèdent lors d'une précipitation d'une phase dans une autre : la germination, la croissance et le mûrissement d'Oswald (appelé dans ce manuscrit coalescence pour faire court).

Germination

La germination correspond à l'apparition des précipités dans l'alliage. Cette étape peut se faire de façon homogène ou hétérogène. Lors d'une germination homogène, les germes se forment aléatoirement dans l'alliage, présentant au départ une homogénéité chimique parfaite. Concrètement, un matériau comporte toujours des défauts (dislocations, joints de grains, hétérogénéité chimique ...), tous ces défauts agissent comme des points de germination préférentielle. Ainsi la germination ne sera en générale pas homogène, mais hétérogène : l'apparition des germes se produit en des points définis par l'état métallurgique du matériau (comme des bulles de champagne se formant sur les aspérités d'un verre). Cependant, la quantité de défauts étant souvent très difficile à évaluer, l'approximation de germination homogène est parfois considérée [141].

La germination est provoquée par la différence d'énergie libre volumique entre l'état précipité et non précipité (atomes en solution solide). Cette différence d'énergie libre est appelée force motrice de germination (Eq. I.2). Elle comprend la force motrice chimique Δg_{ch} (dépendant de la composition du précipité), et l'énergie élastique Δg_{el} (dépendant du champ de contraintes de cohérence entre le précipité et la matrice). La composante surfacique est l'énergie d'interface entre la matrice et le précipité $\gamma_{mat-ppt} \times S$, avec $\gamma_{mat-ppt}$ l'énergie surfacique et S la surface délimitant l'interface. Le bilan d'énergie de

la formation d'un germe sphérique de rayon r s'écrit alors :

$$\Delta G(r) = \underbrace{(\Delta g_{ch} + \Delta g_{el})\frac{4}{3}\pi r^3}_{\text{Volumique}} + \underbrace{\gamma_{mat-ppt} 4\pi r^2}_{\text{Surfacique}} \tag{I.2}$$

Dans le cas d'un précipité $Y_xTi_yO_z$ (comme c'est le cas pour nos nano-oxydes), la force motrice chimique s'exprime en fonction des fractions atomiques de la matrice X_Y^{mat}, X_{Ti}^{mat} et X_O^{mat} en Y, Ti et O respectivement :

$$\Delta g_{ch} = \frac{-k_B T}{V_{mol}^{ppt}} \, ln\left(\frac{X_Y^{mat^x} X_{Ti}^{mat^y} X_O^{mat^z}}{X_{Y,eq}^x X_{Ti,eq}^y X_{O,eq}^z}\right) \tag{I.3}$$

Avec V_{mol}^{ppt} le volume molaire du précipité, k_B la constante de Boltzmann, et $X_{Y,eq}$, $X_{Ti,eq}$, $X_{O,eq}$ les concentrations à l'équilibre thermodynamique de la matrice en Y, Ti et O respectivement. Le produit de solubilité (qui représente en quelque sorte une limite de solubilité prenant en compte tous les éléments du précipité) peut alors être défini par :

$$K_s = X_{Y,eq}^x X_{Ti,eq}^y X_{O,eq}^z \tag{I.4}$$

En traçant l'évolution de ΔG en fonction de r, un maximum apparait. Ce maximum en ΔG^* permet de définir un rayon critique de précipité noté R^* au-delà duquel un précipité a plus de chances de croitre que de disparaitre (Fig. I.11). Afin de définir un critère de taille pour lequel un germe est sûr de croitre, le rayon de germination est défini à une valeur d'énergie de $\Delta G^* - k_B T$, directement supérieur à R^*, et est noté $R^*_{k_B T}$ (Fig. I.11).

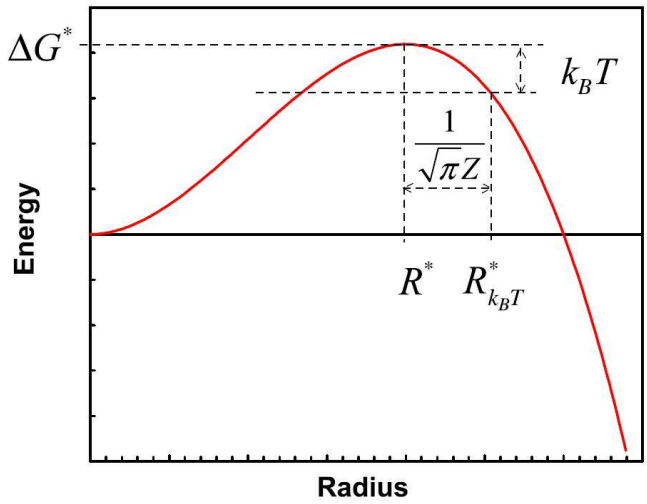


FIGURE I.11 – Représentation de l'évolution de la force motrice d'un précipité en fonction de son rayon r, permettant de définir R^* le rayon critique et $R^*_{k_BT}$ le rayon de germination. Z étant le facteur de Zeldovich (non explicité ici) [140].

Le courant de germination (nombre de germes stables apparaissant par unité de temps et par unité de volume) peut alors être déterminé par la formule de Kampmann et Wagner [142]. Cette formule n'est cependant pas présentée, car elle nécessiterait la définition de plusieurs termes, peut-être trouvée dans les articles de Perez *et al.* et Boulnat *et al.* [140, 141] par exemple.

Croissance

Après la germination vient une phase de croissance des germes. Pendant la croissance, les atomes en solution solide migrent vers l'interface des précipités et se réarrangent afin de faire partie intégrante des précipités. Les précipités augmentent donc en taille jusqu'à ce que le gradient de concentration entre la matrice et l'interface précipité / matrice s'annule. La vitesse de croissance des précipités est contrôlée par la vitesse de diffusion des atomes vers le précipité, qui est un mécanisme plus lent comparé aux mécanismes surfaciques de réarrangement des atomes.

En partant de la loi de Fick il est possible de déterminer le flux d'atomes arrivant sur un précipité. Ensuite, un bilan de matière permet de retrouver la vitesse de croissance d'un précipité (suivant les hypothèses précédentes) :

$$\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}t} = D \frac{X^{mat} - X^{int}}{X^{ppt} - X^{int}} \times \frac{1}{R} \tag{I.5}$$

La primitive de cette équation permettant de conclure que $R(t) \propto t^{1/2}$.

Lorsque le précipité est constitué de plusieurs éléments (dans notre cas trois élé-

ments : Y, Ti, O), un système de trois équations doit alors être défini reprenant l'équation I.5 pour l'Y, le Ti et l'O.

Coalescence

Pendant la coalescence, les précipités les plus petits se dissolvent, et leurs atomes diffusent vers les précipités plus gros, qui continuent ainsi d'augmenter en taille. Ce phénomène provient de l'effet de la courbure de l'interface, formalisé par J. W. Gibbs [143] et J. Thomson [144, 145], W. Thomson [146] et J. J. Thomson [147], appelé effet Gibbs-Thomson. Pour un précipité contenant à la fois de l'Y, du Ti et de l'O suivant la stœchiométrie $Y_xTi_yO_z$, la formule de Gibbs-Thomson s'écrit :

$$\begin{aligned} X_Y^{int}(R)^x \times X_{Ti}^{int}(R)^y \times X_O^{int}(R)^z = \\ X_Y^{int}(\infty)^x \times X_{Ti}^{int}(\infty)^y \times X_O^{int}(\infty)^z \times \\ \exp\left(\frac{2\gamma_{mat-ppt}(x+y+z)v_{at,\mathrm{Y}_x\mathrm{Ti}_y\mathrm{O}_z}}{Rk_BT}\right) \end{aligned} \tag{I.6}$$

Avec $v_{at,\mathrm{Y}_x\mathrm{Ti}_y\mathrm{O}_z}$ le volume atomique moyen du précipité $Y_xTi_yO_z$.

En prenant en compte cette nouvelle considération sur l'expression de la fraction atomique à l'interface dans l'équation I.5 ($X^{int} = X^{int}(R)$), il est possible de définir une vitesse de croissance pour le rayon moyen des précipités (R_m) grâce à la théorie de Lifshitz, Slyozov et Wagner (LSW) [148] :

$$\frac{\mathrm{d}R_m}{\mathrm{d}t} = \frac{4}{27}D\,\frac{2\gamma_{mat-ppt}v_{at,ppt}}{k_BT}\,\frac{X^{int}}{X^{ppt}-X^{int}} \times \frac{1}{R_m^2} \tag{I.7}$$

De plus, il est possible de déterminer grâce à la même théorie que $R_m \propto t^{1/3}$. Avec l'hypothèse d'une dilution infinie (fraction volumique de précipité nulle), cette relation s'exprime :

$$R_m^3(t) - R_m^3(0) = \frac{v_{at,ppt}}{v_{at,mat}}\frac{8\gamma_{mat-ppt}X_{eq}Dv_{at,ppt}}{9k_BT} \times t \tag{I.8}$$

Afin de regrouper les valeurs déterminantes pour la cinétique de précipitation des nano-oxydes, quelques valeurs sont données dans les tableaux ci-dessous. Les énergies d'interfaces des précipités $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore (le plus documenté) disponibles dans la littérature ont été reportées dans le tableau I.3. On voit que celles-ci sont extrêmement dispersées. Les coefficients de diffusion dans du fer cubique centré (Fe-α) disponibles dans la littérature ont été reportés dans le tableau I.4.

TABLE I.3 – Différentes valeurs d'énergie d'interface entre une matrice ferritique (Fe-α) et un précipité $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore.

$\gamma_{Fe-\alpha-Y_2Ti_2O_7}$	Approche	Référence
0,26 J.m^{-2}	Simulation géométrique	Ribis *et al.* [96]
1,2 J.m^{-2}	Accord avec le régime de coalescence avec l'hypothèse de "pipe diffusion"	Barnard *et al.* [149]
0,48 J.m^{-2}	Accord avec la cinétique de précipitation PreciSo	Boulnat *et al.* [141]

TABLE I.4 – Coefficients de diffusion de l'Y, du Ti, de l'O, du Cr et du Fe extraits de la littérature.

Système	D_0 ($m^2.s^{-1}$)	Q ($kJ.mol^{-1}$)	Méthode	Référence
Fe-α - Y	8×10^{-7}	218,1	Modélisation	Murali *et al.* [150]
Fe-α - Y	24×10^{-7}	206,5	Modélisation	Bocquet *et al.* [54]
Fe-α - Y	$3,5 \times 10^{-7}$	215,2	Modélisation (2NN Classique)	Mock *et al.* [151]
Fe-α - Y	$3,5 \times 10^{-7}$	216,1	Modélisation (2NN Interstitiel)	Mock *et al.* [151]
Fe-α - Y	$2,5 \times 10^{-7}$	191,0	Modélisation (5NN Classique)	Mock *et al.* [151]
Fe-α - Y	$5,7 \times 10^{-7}$	193	Modélisation (5NN Interstitiel)	Mock *et al.* [151]
Fe-α - Y	1×10^{-7}	260	Accord avec cinétique de précipitation	Boulnat *et al.* [141]
Fe-α - Y	100×10^{-7}	314	Accord avec cinétique de précipitation	Hin *et al.* [152]
Fe-α - Ti	$2,1 \times 10^{-1}$	293	Expérimentale	Klugkist *et al.* [153]
Fe-α - O	3×10^{-5}	139	Accord avec cinétique de précipitation	Boulnat *et al.* [141]
Fe-α - O	$4,45 \times 10^{-5}$	189	Expérimentale	Takada *et al.* [154]
Fe-α - O	$4,0 \times 10^{-5}$	167	Expérimentale	Barlow *et al.* [155]
Fe-α - Cr	$3,09 \times 10^{-3}$	259	Expérimentale	Ueda *et al.* [156]
Fe-α - Cr	$2,56 \times 10^{-3}$	280	Expérimentale	Braun *et al.* [157]
Fe-α - Fe	$2,95 \times 10^{-7}$	257	Modélisation	Domain *et al.* [158]
Fe-α - Fe	$5,9 \times 10^{-7}$	256	Modélisation	Murali *et al.* [150]
Fe-α - Fe	6×10^{-4}	281	Expérimentale	Murali *et al.* [150]

I.6.2 Résultats expérimentaux disponibles

Les résultats expérimentaux caractérisant la cinétique de précipitation des nano-oxydes par application de divers traitements thermiques sont exposés par la suite. Ces résultats sont en trois parties décrivant la condition post-broyage (avant recuit), puis les évolutions de cinétique de précipitation en température, et pour finir les évolutions chimiques en température.

Les études les plus complètes, réalisées ex-situ, ont certainement été effectuées par Kim *et al.* en 2009 sur un acier ODS Fe-9Cr (ferritique / martensitique) [127] ainsi que par Oono *et al.* en 2018 sur un acier Fe-15Cr (purement ferritique) [128]. Kim *et al.* ont réalisé de nombreux traitements thermiques sur des poudres d'aciers ODS à différentes températures (600, 800, 960, 1100, 1180 et 1200℃) avec un maintien en température de 4 h. Un recuit à 1150℃ a aussi été effectué avec un temps de maintien variable (1, 2, 3, 4, 8, 15 et 30 h). Oono *et al.* ont suivi la même méthode en préparant des échantillons de poudres recuites de 600℃ à 1150℃ pour un maintien de 4 h également. Ces deux équipes ont alors réalisé des caractérisations par SAXS et par DRX dans l'objectif de suivre les tailles et la structure des nano-oxydes. Alinger *et al.* ont réalisé des consolidations par CIC à trois températures (850, 1000 et 1150℃) impliquant un maintien en température de 3 h. Ils caractérisent alors l'évolution des nano-oxydes principalement par diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) [69].

Quelques études ont mis en œuvre des mesures in-situ pendant la chauffe. He *et al.* réalisent des maintiens en température à 400, 600, 800 et 1000℃, observant par SANS l'évolution des tailles de nano-oxydes [159], cette technique ayant cependant une résolution temporelle assez faible. La première étude proposant d'observer in-situ pendant une rampe de température (plus représentatif du procédé de consolidation des aciers ODS) la cinétique de précipitation des nano-oxydes a été proposée par Deschamps *et al.* en 2016 [71]. Ces observations ont été réalisées par diffusion de rayons-X aux petits angles (SAXS) in-situ permettant d'atteindre une résolution temporelle bien supérieure qu'en SANS (du fait du flux de photons X plus élevé que le flux de neutrons). Cependant, à cause de limitations techniques du four, la température mesurée n'a pas pu excéder 900℃, ce qui reste en dessous de la température finale de consolidation employée dans le procédé de fabrication (voir section I.2).

La condition post-broyage

Dans leur étude sur un acier ODS Fe-15Cr, Oono *et al.* observent par SAT et par SAXS que la condition post-broyage n'est pas homogène et contient des irrégularités de composition [128]. Cette observation semble partagée par Kim *et al.* qui observent eux aussi un signal SAXS non négligeable dans la condition post-broyage d'une poudre d'acier

ODS Fe-9Cr [127]. Cette observation est aussi faite par Alinger *et al.* qui ont comparé des mesures SANS sur des poudres d'acier renforcé et non renforcé [69]. Williams *et al.* observent par SAT dans la condition post-broyage des amas en grande densité numérique (11.10^{23}) [160]. He *et al.* n'observent pas ces inhomogénéités, ce qui peut s'expliquer par la gamme de vecteurs de diffusion q utilisée (voir Chapitre II section II.3.1 p. II.3.1) trop restreinte, la valeur maximale de q étant de 2 nm^{-1} [159].

Les mécanismes conduisant à l'apparition de ces amas présents dans la condition post-broyage n'ont pas été expliqués de façon consensuelle. Ces amas pourraient provenir de résidus de broyage réduits en taille jusqu'à des proportions nanométriques. Ces amas résulteraient alors de la diminution en taille et l'amorphisation des oxydes Y_2O_3 [24, 60, 64, 127]. Il est aussi avancé que ces amas pourraient se former pendant le broyage, par le mouvement des atomes induits par le broyage. En effet, des résultats de simulation ab-initio montrent que l'Y et l'O ainsi que le Ti et l'O ont des interactions attractives [54-57]. De plus, la présence de lacunes dans la matrice Fe semble stabiliser la présence d'atomes d'Y en solution solide, abaissant fortement l'énergie nécessaire à la stabilisation de ces atomes dans la maille (l'espace libéré par la lacune permet à l'Y, plus volumineux, de se stabiliser) [57]. Ces lacunes pourraient ainsi permettre la formation et la stabilisation d'amas pendant le broyage.

La montée en température : cinétique de précipitation

En réalisant différents recuits sur des poudres d'acier ODS Fe-9Cr, Kim *et al.* montrent qu'un changement de taille significatif des nano-oxydes se produit entre les recuits 600℃ - 4 h et 800℃ - 4h [127] [127]. Oono *et al.* détectent de façon significative la présence de nano-oxydes dès le recuit à la plus basse température étudiée (600℃ - 4 h) [128]. Les résultats d'Alinger *et al.* semblent en accord avec ces observations, puisque des nano-oxydes sont aussi clairement identifiés dès la condition de recuit 850℃ par CIC (3 h de maintien). Dans tous les cas, une excellente résistance à la coalescence a été trouvée par tous ces auteurs, même pour les plus hautes températures observées. Il peut être intéressant de remarquer que, sur un acier ODS dont la nature des renforts est différente (Y-Al-O) mais le procédé très similaire, Massey *et al.* observent une augmentation significative de la taille des nano-oxydes entre 200℃ et 600℃ (la même gamme de température) grâce à des analyses SANS in-situ [88]. La nature de la matrice étant un acier Fe-10Cr-11,5Al-0,15Zr-Y (CrAZY alloy), contenant à la différence de nos alliages de l'Al et un peu de Zr.

L'étude in-situ réalisée par Deschamps *et al.* [71] permet l'observation d'une croissance rapide des nano-oxydes dès 300℃. Le maximum de densité numérique de précipités se situe entre 500 et 600℃ lorsque la densité numérique de nano-oxydes est calculée avec une hypothèse sur la nature des nano-oxydes (50% $Y_2Ti_2O_7$ - 50% Y_2TiO_5), constante

tout au long du traitement thermique. Une lente coalescence a ensuite été observée pendant le maintien en température. L'évolution du rayon moyen des précipités ainsi que l'intensité intégrée SAXS de cette étude est représentée sur la figure I.12.

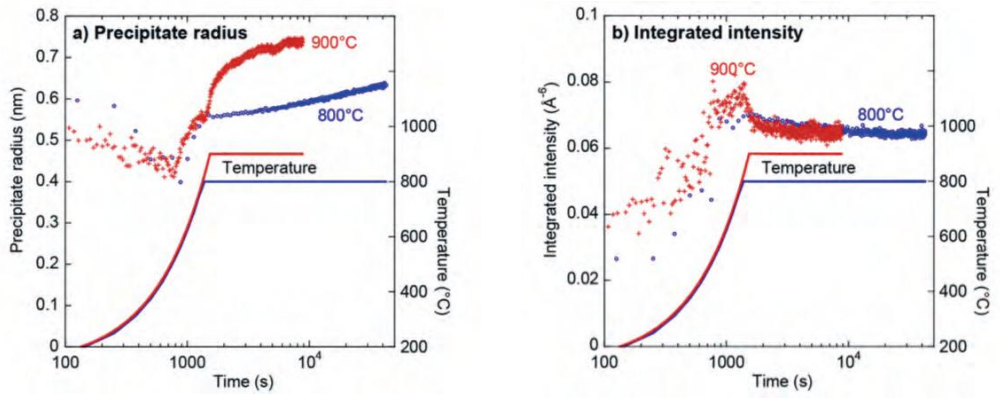


FIGURE I.12 – Courbes issues de dépouillements SAXS montrant l'évolution des précipités en terme de rayon moyen (a), et de l'intensité intégrée du signal SAXS (b) [71].

La montée en température : évolution chimique

Les seules caractérisations de l'évolution chimique des amas post-broyage jusqu'aux conditions consolidées dans les aciers ODS ont été réalisées - à notre connaissance - par Kim *et al.* et Oono *et al.* par des analyses DRX en rayonnement synchrotron [127, 128]. Sur un acier ODS ferritique / martensitique, Kim *et al.* observent d'abord la précipitation de phases $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore et Y_2TiO_5 orthorhombique apparaissant simultanément entre 800℃ - 4 h et 960℃ - 4 h (Fig. I.13a). Dans le cas du traitement thermique isotherme à 1150℃ avec plusieurs temps de maintien, des $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlores ont pu être identifiés dès la condition de maintien de 1 h (la durée la plus courte réalisée). La phase Y_2TiO_5 orthorhombique a été identifiée après un maintien de 4 h, leur apparition se produit donc entre 2 h et 4 h de maintien (Fig. I.13b). Oono *et al.* ont étudié un acier purement ferritique Fe-15Cr [128]. Sur cette nuance, aucune phase Y_2TiO_5 n'a pu être identifiée, même dans les conditions de recuits avancées (au maximum 1150℃ - 4 h). En revanche, des nano-oxydes $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlores ont pu être identifiés et apparaissent entre 950 et 1000℃ sur les courbes DRX (Fig. I.13c et d).

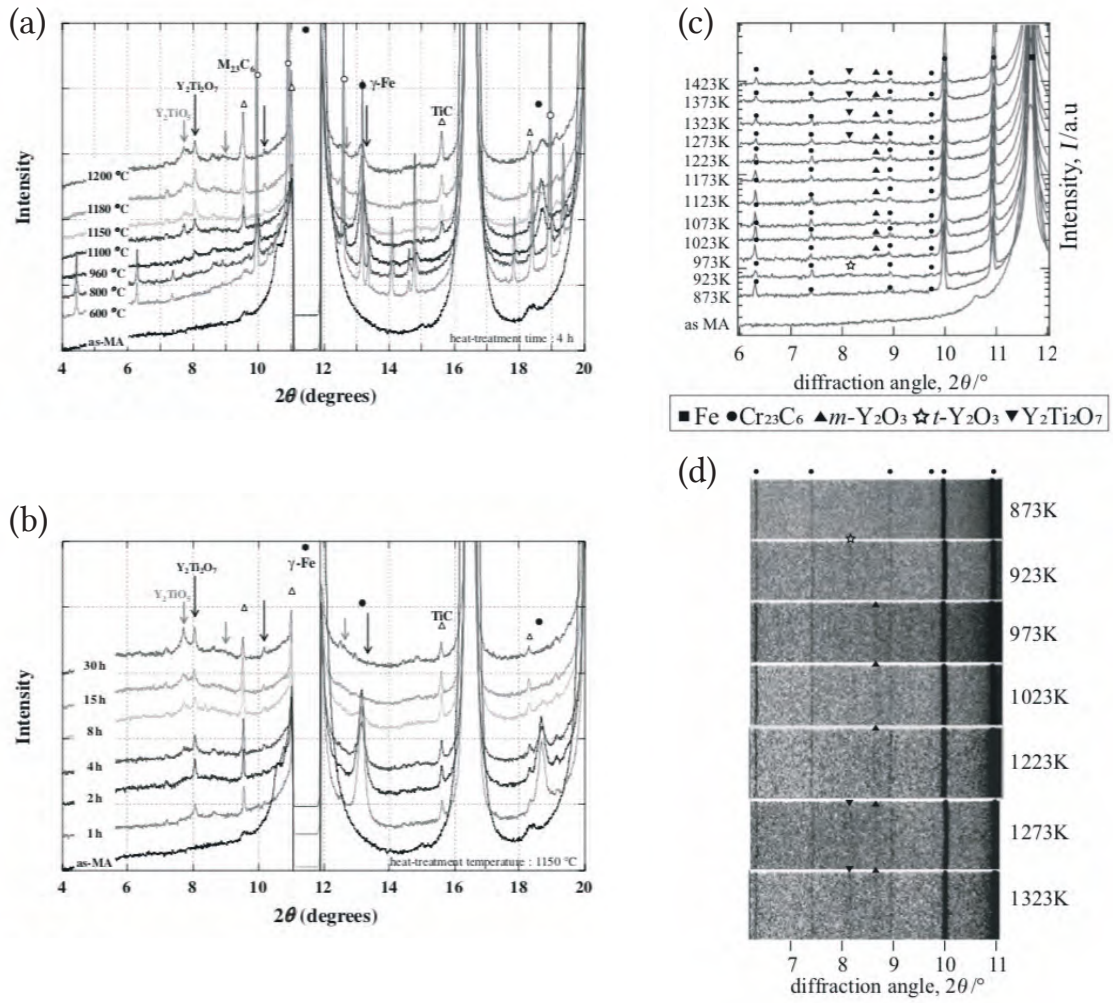


FIGURE I.13 – Courbes d'intensités DRX d'un acier ODS Fe-9Cr évoluant avec la température avec un maintien de 4 h (a), et évoluant avec le temps de maintien avec une température de 1150°C (b), issues de [127]. Mesures DRX sur un acier ODS Fe-15Cr montrant l'évolution des courbes d'intensité DRX avec la température pour un maintien de 4 h (c), et les figures de diffraction associées (d), issues de [128].

I.6.3 Résultats de simulation de précipitation

Plusieurs approches ont été employées afin de simuler la cinétique de précipitation des nano-oxydes dans les aciers ODS purement ferritiques. Boulnat *et al.* ont réalisé une simulation en champ moyen basé sur le modèle PreciSo [141]. L'utilisation de ce modèle a permis de tracer l'évolution du rayon moyen et de la densité numérique de précipités en fonction du temps lors de la rampe puis du maintien en température. Les résultats finaux sont assez proches des résultats expérimentaux disponibles sur des nuances CIC (Fig. I.14a et b), mais le manque de résultats expérimentaux dans des conditions intermédiaires de recuit ne permet pas de statuer sur la validité du modèle dans les premiers stades. Barnard *et al.* utilisent aussi des simulations en champ moyen basées sur un mo-

dèle CALPHAD [149]. Ces auteurs montrent ainsi que l'accord entre les résultats expérimentaux et les résultats simulés est bien meilleur avec l'hypothèse d'une diffusion de l'Y passant par les dislocations ("dislocation pipe diffusion") (Fig.I.14e). Sous cette hypothèse, ils déterminent que la coalescence des nano-oxydes restera très faible même après 80 ans à 1100℃ (Fig. I.14f). Le modèle de Barnard *et al.* permet le calcul (en fonction des paramètres d'entrée du modèle donnés dans l'article [149]) des phases à l'équilibre pour les nano-oxydes en fonction de la pression partielle d'oxygène et de la quantité de Ti introduite (Fig. I.14g). Ils ont ainsi pu calculer le rayon moyen des précipités et leur fraction volumique en fonction du taux de Ti et de la nature des précipités présents (Fig. I.14h). Hin *et al.* utilisent un modèle par éléments finis afin de simuler la cinétique de précipitation des nano-oxydes [152, 161] (Fig. I.14c et d) et leur comportement sous irradiation de neutrons [162]. Aucune simulation ne semble avoir été réalisée à ce jour (et à notre connaissance) afin de simuler l'effet d'un changement de phase dans une matrice ferritique / martensitique. D'autres modèles s'attachent aussi à décrire les phénomènes de recristallisation, mais ne seront pas étudiés dans ce manuscrit [163].

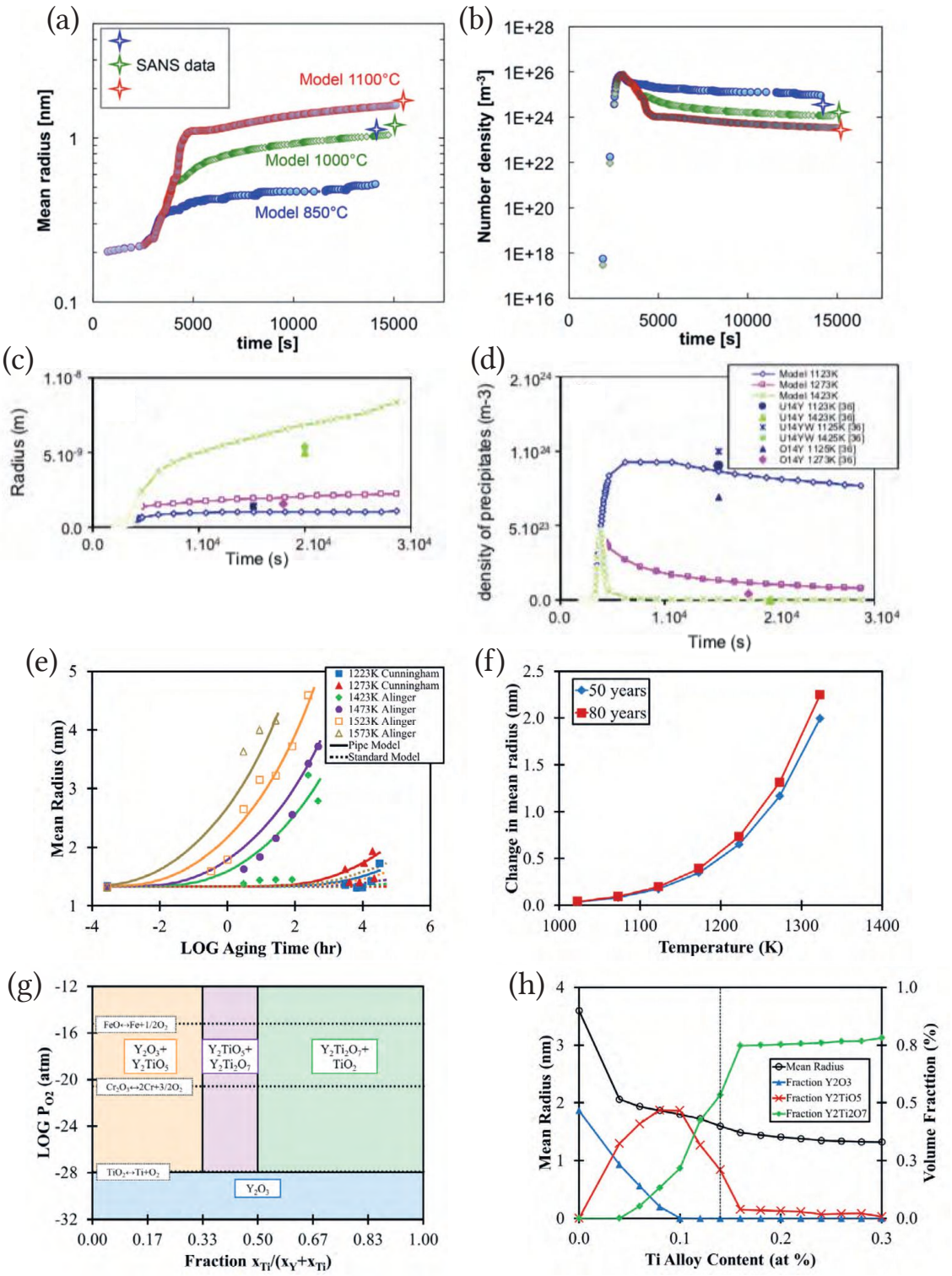


FIGURE I.14 – Courbes représentant des simulations de la cinétique de précipitation des nano-oxydes dans des aciers ODS purement ferriques représentant l'évolution du rayon moyen et de la densité numérique de précipités selon Boulnat *et al.* [141] (a, b), selon Hin *et al.* [152] (c, d), du rayon moyen en fonction du temps (e), et de la température pour un recuit long suivant Barnard *et al.* [149] (f), phases à l'équilibre en fonction de la pression partielle d'oxygène et de la quantité de Ti [149] (g), et courbes représentant le rayon moyen (en noir) et les fractions volumiques de différents nano-oxydes en fonction du taux de Ti [149] (h).

I.7 Conclusion de l'étude bibliographique

Les cinétiques de précipitation des nano-oxydes dans les aciers ODS au cour d'un traitement thermique représentatif du procédé de fabrication sont peu documentées. En effet, les données disponibles ne décrivent pas ces cinétiques tout au long du traitement thermique de consolidation des aciers ODS. De plus, beaucoup d'incertitudes subsistent sur la nature des nano-oxydes depuis la condition post-broyage, jusqu'à la condition consolidée. L'effet du changement de phase de la matrice sur la cinétique et la chimie des nano-oxydes est également très peu analysé dans la littérature. D'ailleurs, bien que le changement de phase semble avoir une influence sur le résultat final, son effet sur les nano-oxydes n'a jamais été directement observé à ce jour. L'acquisition de ces données expérimentales permettrait d'éclaircir les mécanismes complexes de la précipitation des aciers ODS (partant d'un état broyé loin d'une solution solide sursaturée conventionnelle et présentant une exceptionnelle stabilité à haute température). La compréhension de ces mécanismes de précipitation, en plus de l'intérêt scientifique qu'elle représente, pourrait permettre d'optimiser les gammes d'élaboration des aciers ODS (ferritiques ou ferritiques / martensitiques). De plus, ces données seraient d'un grand intérêt pour les modèles de simulation existant ou à venir, car ils permettraient une confrontation directe des résultats des modèles avec des résultats expérimentaux.

Chapitre II

Matériaux et techniques expérimentales

"Sometimes science is more art than science Morty, a lot of people don't get that."
D. Harmon & J. Roiland, Rick and Morty - "Rick Potion #9" (2014).

Contenu du Chapitre

II.1 Description des échantillons 38
II.1.1 Les nuances d'aciers ODS analysées 38
II.1.2 Échantillons compactés à froid : denses, observables et représentatifs de l'état post-broyage 42
II.1.3 Caractérisations de l'état Compacté à Froid 45
II.2 Caractérisation des carbures, carbonitrures et oxydes grossiers . . . 51
II.3 Techniques de caractérisation 53
II.3.1 Diffusion aux petits angles 53
II.3.2 Diffusion de rayons-X aux petits angles 64
II.3.3 Diffusion des neutrons aux petits angles 68
II.3.4 Sonde atomique tomographique 71
II.3.5 Microscopie électronique 76
II.3.6 Diffraction des rayons-X in-situ 79

Ce chapitre permet de présenter les matériaux, les techniques expérimentales et les méthodes d'analyse de données utilisés dans cette thèse. Elle comporte trois section présentant d'abord les nuances d'aciers ODS sont présentées, et la dénomination des échantillons est définie. Ensuite, la préparation des échantillons les techniques

II.1 Description des échantillons

II.1.1 Les nuances d'aciers ODS analysées

Plusieurs nuances d'aciers ODS ont été étudiées avec des différences sur la composition chimique et sur le procédé de fabrication suivi. Parmi elles, une attention particulière a été portée à une nuance dite de référence correspondant à un acier ODS à base Fe-14Cr-1W avec une addition de 0,3 %m de poudres TiH_2 et Y_2O_3 dénommée **CF/Filé/CIC-14Cr** selon le procédé de compaction utilisé. Les autres nuances comportent des variations de composition de la matrice et des caractéristiques des nanorenforts, entraînant de possibles changements de phases en température. Toutes les dénominations des nuances dans le manuscrit donnent, dans l'ordre : le procédé de compaction (Compaction à Froid, Compaction Isostatique à Chaud ou Filage, qui seront décrits dans la section suivante) - le taux de chrome dans la matrice - les spécifications sur les nano-renforts (si rien n'est spécifié les caractéristiques des renforts sont identiques à la nuance de référence, c'est-à-dire 0,3 %m de TiH_2 et 0,3 %m de Y_2O_3) - et les spécifications sur le procédé de broyage, si différent du broyage classique. Lorsque plusieurs nuances identiques sont répertoriées un numéro leur est attribué à la fin de leur nom.

Les nuances étudiées en complément de la nuance de référence **CF/Filé/CIC-14Cr** peuvent se regrouper suivant 5 catégories :

- **Les nuances ferritiques / martensitiques** avec une composition en **Cr de 9%m CF/Filé/CIC-9Cr** ou **11%m CF/Filé-11Cr**, contenant des renforts équivalents à la nuance de référence. Dans ces nuances, la ferrite α, stable à basse température, se transforme en austénite γ au chauffage aux alentours de 850℃ [79, 164, 165]. Au refroidissement l'austénite se transforme soit en ferrite soit en martensite, si la vitesse de refroidissement est suffisante. Ces nuances ont été réalisées dans l'objectif de mieux comprendre l'effet des transformations de phase et du taux de Cr de la matrice sur l'évolution de la précipitation.
- **Les nuances issues d'un lot de poudre différent, dont le broyage a été réalisé par la société PLANSEE.** Ces nuances sont présentes parmi les **ODS Fe-14Cr (CF/Filé-14Cr-PLANSEE)** et **Fe-9Cr (CF/Filé/CIC-9Cr-PLANSEE)**. Elles permettent d'étudier l'influence d'un broyage différent sur la précipitation nanométrique.
- **Les nuances à différents taux de renforts** avec une matrice équivalente à la nuance de référence Fe-14Cr. Ces nuances ont été broyées avec un taux de renfort variable en conservant un ratio $^{Y_2O_3}/_{TiH_2} = 1$. La nuance **CF/CIC-14Cr-SsRft** correspond à la poudre de départ atomisée sans broyage ni addition de renfort. La nuance **CF/CIC-14Cr-Rft<<0,05%** est une poudre Fe-14Cr broyée sans addition de renfort. Cependant, des nano-oxydes ont été observés sur cette nuance, dus aux résidus de broyage d'ODS réalisés précédemment dans le même broyeur [23,

43]. Les nuances **CF/CIC-14Cr-Rft0,05%** et **CF/CIC-14Cr-Rft1%** correspondant aux nuances faiblement renforcée avec 0,05% de renforts (0,05% TiH_2 et 0,05% Y_2O_3) et fortement renforcée avec 1% de renforts (1% TiH_2 et 1% Y_2O_3) respectivement. Ces nuances correspondent aux nuances "NR", "TFaR", "FaR" et "FoR" de la thèse de Mickael Dadé [38].

- **Une nuance sans ajout de Ti** lors du broyage **CF/CIC-14Cr-SsTi** avec une matrice équivalente à la référence Fe-14Cr. Cette nuance correspond également à la nuance "STi" de la thèse de Mickael Dadé [38]. Elle permet l'observation de l'évolution de nano-oxydes différents, ne contenant pas de Ti.
- Les nuances à renforts enrichies en **Y** (**CF-14Cr-Y+1%** et **CF-14Cr-Y+0,3%**), **Ti** (**CF-14Cr-Ti+1%**) ou **O** (**CF-14Cr-O+0,3%**) avec une matrice équivalente à la référence **Fe-14Cr**. Ces ODS permettent d'étudier l'impact de la quantité d'éléments constituant les nano-renforts disponible en solution solide à l'état broyé. Ces matériaux sont identiques aux nuances étudiées dans la thèse de Sheng-Yi Zhong [44].

La liste exhaustive de ces nuances contenant leur dénomination dans le manuscrit et leur composition chimique est disponible dans le tableau II.1 p. 40 et 41. Ce tableau regroupe également les informations sur l'étape de broyage (broyeur et éléments de renforts ajoutés).

La plupart des broyages ont été réalisés par le CEA Saclay au Laboratoire de Technologie des Matériaux Extrêmes (LTMEx) grâce à l'attriteur dénommé UP. Ce broyeur introduit dans la poudre une faible pollution d'aluminium de quelques centaines de ppm induite par une pièce en alumine présente dans la cuve de broyage [23, 43]. Certains broyages (pour les nuances Fe-11Cr) ont été réalisés avec le broyeur ZOZ plus récemment acquis par le LTMEX. Les broyages LTMEx ont été réalisés pendant 10 heures sous atmosphère d'argon haute pureté (99,9999% Ar) à partir d'un mélange de poudres préalliées Fe-Cr-W-Mn-Si-Ni et de poudres de renforts comme indiqué dans le tableau II.1. Certaines poudres ont été broyées par la société PLANSEE suivant un ensemble de paramètres différents, avec un temps de broyage proche. Les poudres de départ des nuances **Filé-9Cr-PLANSEE-2** et **9Cr-PLANSEE-3** ont la particularité de contenir du Ti pré-allié à hauteur de 0,2%m. Lors du broyage, une faible quantité de TiH_2 a été ajoutée au mélange, estimée ici autour de 0,1%m.

TABLE II.1 – Compositions chimiques des nuances d'aciers ODS utilisés dans cette étude.

Appellation	Réf. CEA	Compositions après broyage, filage ou CIC (%m)										Broyage	Renforts ajoutés au broyage (%m)				
		Cr	W	Mn	Si	Ni	Ti	Y	Al	C	O		Y_2O_3	TiH_2	Y	Fe_2O_3	MgO
CF-14Cr	UP20	13,9	1,13	0,27	0,25	0,21	0,27	0,16	0,030	0,031	0,15	LTMEx Broyeur UP	0,3	0,3	-	-	-
Filé-14Cr	J56	14,2	0,95	0,28	0,27	0,21	0,26	0,18	0,046	0,045	0,078						
CIC-14Cr	K05	14,5	0,93	0,28	0,28	0,22	0,22	0,16	0,049	0,028	0,081						
CF-14Cr-PLANSEE	-	14*	1*	0,3*	0,3*	0,15*	0,29*	0,24*	-*	-*	0,064*	PLANSEE	0,3	0,3	-	-	-
Filé-14Cr-PLANSEE-1	L55	13,5	1,14	0,28	0,26	0,25	0,30	0,13	0,005	0,029	0,11		0,25	0,3	-	-	-
Filé-14Cr-PLANSEE-2	J05	14*	1*	0,3*	0,3*	0,15*	0,29*	0,24 *	-*	-*	0,064*		0,3	0,3	-	-	-
CF-11Cr	-	11,1	(0,25Mo)*	0,36	0,019	0,37	0,15	0,16	0,012	0,13	0,16	Broyeur ZOZ	0,25	0,2	-	-	-
Filé-11Cr-PLANSEE	-	11	0,04	0,38	-	0,3	0,15	0,13	-*	0,1	0,064*	PLANSEE	0,3	0,3	-	-	-
CF-9Cr	UP37	8,83	1,06	0,26	0,27	0,21	0,29	0,18	0,020	0,11	0,18	LTMEx Broyeur UP	0,3	0,3	-	-	-
Filé-9Cr	J84	9*	1*	-*	-*	-*	0,29*	0,24*	-*	0,1*	0,064*						
CIC-9Cr	L26	9*	1*	-*	-*	-*	0,29*	0,24*	-*	0,1*	0,064*						
Filé-9Cr-PLANSEE-1	L54	8,79	1,18	0,27	0,27	0,22	0,21	0,15	0,008	0,11	0,14	LTMEx Broyeur UP	0,25	0,3	-	-	-
Filé-9Cr-PLANSEE-2	J04	9*	1*	-*	-*	-*	0,3*	0,24*	-*	-*	0,064*		0,3	$\sim$ 0,1	-	-	-
Filé-9Cr-PLANSEE-3	J24	9*	1*	-*	-*	-*	0,3*	0,24*	-*	-*	0,064*		0,3	$\sim$ 0,1	-	-	-
CF-14Cr-SsRft	9074	14*	1*	0,3*	0,3*	0,2*	-*	-*	-*	-*	0,03	Non broyé	-	-	-	-	-
CIC-14Cr-SsRft	L23	13,8	1	0,3	0,18	0,21	<0,001	<0,0005	0,01	0,012	0,059						
CF-14Cr-Rft<<0,05%	UP21	14*	1*	0,3*	0,3*	0,15*	-*	-*	-*	-*	-*	LTMEx Broyeur UP	-	-	-	-	-
CIC-14Cr-Rft<<0,05%	K06	14,4	1,01	0,28	0,28	0,22	0,002	0,002	0,043	0,038	0,079						
CF-14Cr-Rft0,05%	UP26	14*	1*	0,3*	0,3*	0,15*	0,05*	0,04*	-*	-*	0,01*	LTMEx Broyeur UP	0,05	0,05	-	-	-
CIC-14Cr-Rft0,05%	K19	14,2	1,06	0,28	0,28	0,21	0,08	0,06	0,042	0,045	0,103						
CF-14Cr-Rft1%	UP25	14*	1*	0,3*	0,3*	0,15*	0,96*	0,79*	-*	-*	0,2*	LTMEx Broyeur UP	1	1	-	-	-
CIC-14Cr-Rft1%	K18	13,9	0,75	0,27	0,23	0,21	0,91	0,65	0,034	0,024	0,25						

*Composition nominale

Table II.1 – Compositions chimiques des nuances d'aciers ODS utilisés dans cette étude (suite).

Appellation	Réf. CEA	Compositions après broyage, filage ou CIC (%m)										Broyage	Renforts ajoutés au broyage (%m)				
		Cr	W	Mn	Si	Ni	Ti	Y	Al	C	O		Y_2O_3	TiH_2	Y	Fe_2O_3	MgO
CF-14Cr-SsTi	UP24	14*	1*	0,3*	0,3*	0,15*	-*	0,24*	-*	-*	0,064*	LTMEx Broyeur UP	0,3	-	-	-	-
CIC-14Cr-SsTi	K17	14,2	1,09	0,28	0,29	0,21	0,002	0,08	0,039	0,029	0,098						
CF-14Cr-Y+1%	UP35	14*	1*	0,3*	0,3*	0,15*	0,29*	1,24*	-*	-*	0,064*	LTMEx Broyeur UP	0,3	0,3	1	-	-
CF-14Cr-Y+0,3%	UP36	14*	1*	0,3*	0,3*	0,15*	0,29*	0,54*	-*	-*	0,064*	LTMEx Broyeur UP	0,3	0,3	0,3	-	-
CF-14Cr-Ti+1%	UP31	14*	1*	0,3*	0,3*	0,15*	1,25*	0,24*	-*	-*	0,064*	LTMEx Broyeur UP	0,3	1,3	-	-	-
CF-14Cr-O+0,3%	UP30	14*	1*	0,3*	0,3*	0,15*	0,29*	0,24*	-*	-*	0,364*	LTMEx Broyeur UP	0,3	0,3	-	1	-
Acier ARMCO	-	-*	<0,06*	-*	-*	-*	-*	-*	-*	<0,01*	-*	-	-	-	-	-	-

*Composition nominale

En plus de ces éléments, tous les alliages contiennent des impuretés allant de 300 à 1000 ppm d'azote, ainsi que des traces de soufre ($\sim$ 50 ppm) et de phosphore. Dans ces tableaux, la mention "-" signifie que la composition est très faible, ou que la quantité de poudre ajoutée au broyage est nulle.

Les analyses chimiques, lorsqu'elles sont disponibles, ont été réalisées par :

- combustion à détection infrarouge pour le C et le S ;
- spectrométrie d'émission plasma pour le Ti et l'Y ;
- fusion réductrice - conductibilité thermique et absorption infrarouge pour l'N et l'O ;
- spectrométrie d'émission optique pour les autres éléments.

II.1.2 Échantillons compactés à froid : denses, observables et représentatifs de l'état post-broyage

Le Chapitre I nous a permis de développer les étapes du procédé d'élaboration des aciers ODS (voir section I.2 p. 10 du Chapitre I). Dans cette étude, après co-broyage des poudres, deux procédés de consolidation ont été utilisés : le filage à chaud ou la compaction isostatique à chaud. Pour ces deux procédés, la poudre broyée est scellée dans une capsule en acier bas carbone et dégazée. L'étape de dégazage est réalisée à une température d'environ 400℃ pour une durée de 4 à 8 h, jusqu'à atteindre un vide de 1.10^{-6} mbar (mis à part la nuance **Filé-11Cr** ayant la particularité d'avoir été dégazée à 600℃ pendant 6 heures). Pour le filage, la billette de poudre dégazée est ensuite placée dans un four à 1100℃. Lors de cette étape, la vitesse de chauffe dans la billette se situe autour de 40℃/min. Une fois à 1100℃, la billette est maintenue en température pour une durée d'environ 45 min avant d'être placée dans une presse à filer. Cette presse est équipée d'une filière circulaire avec une diminution de section d'un rapport environ 13 pour un diamètre initial de billette d'environ 75 mm. La billette est alors filée sous 575 tonnes à une vitesse d'avance du fouloir d'environ 25 mm/s. Le refroidissement de la barre filée s'effectue sous air et doit donc être relativement lent, vu les dimensions de la barre. Tous les filages ont été réalisés par le CEA Saclay au laboratoire LTMEx. Les billettes élaborées par CIC sont chauffées à une vitesse d'environ 4℃/min puis maintenues 2 h à 1100℃. La pression augmente avec la température pour atteindre $1{,}9.10^{8}$ Pa au début du palier à 1100℃. Le refroidissement s'effectue alors de façon non contrôlée avec une vitesse moyenne de 4℃/min. Les traitements de CIC ont été réalisés soit par la société Bodycote, soit par le laboratoire LTMEx.

Ces procédés industriels (ou semi-industriels) rendent difficiles les caractérisations du matériau pendant la chauffe, car ils ne permettent pas de l'observer in-situ. De plus, interrompre le procédé en cours de route afin de réaliser des observations ex-situ est

délicat et nécessite des quantités de matière assez importantes. Il a donc été nécessaire de réaliser des échantillons reproduisant au mieux les évolutions du matériau industriel pendant son procédé de fabrication tout en restant observables. Le choix de la préparation des échantillons s'est porté sur la compaction à froid (CF) à l'issue du broyage de poudres d'ODS, suivie d'un recuit à haute température. Cette section propose de décrire ce procédé, de discuter de sa représentativité vis-à-vis des procédés de consolidation classiques ainsi que de donner des éléments de caractérisation des échantillons compactés à froid.

Pour les compactions à froid, de la poudre d'acier ODS post-broyage n'ayant subi aucun traitement thermique est utilisée. Cette poudre est placée dans une gaine en acier commercial ARMCO très peu allié (tableau II.1). De part et d'autre de la poudre issue du broyage sont placées deux enclumes cylindriques en carbure de tungstène de très grande dureté. Le tout est ensuite pressé sous une pression d'environ 3 GPa. La gaine ductile est alors compressée, et la poudre contenue dans la gaine déformée en compression et cisaillement ce qui permet d'entremêler et de souder à froid les grains de poudre. De ce fait, l'échantillon obtenu se compose d'une pastille compacte d'acier ODS, d'un diamètre environ 5 mm et d'une épaisseur proche de 1,5 mm, entouré d'une gaine en acier ARMCO (Fig. II.1). Ces échantillons peuvent ensuite être affinés en épaisseur par polissage mécanique ou électrolytique afin de mener à bien les différentes observations in- ou ex-situ.

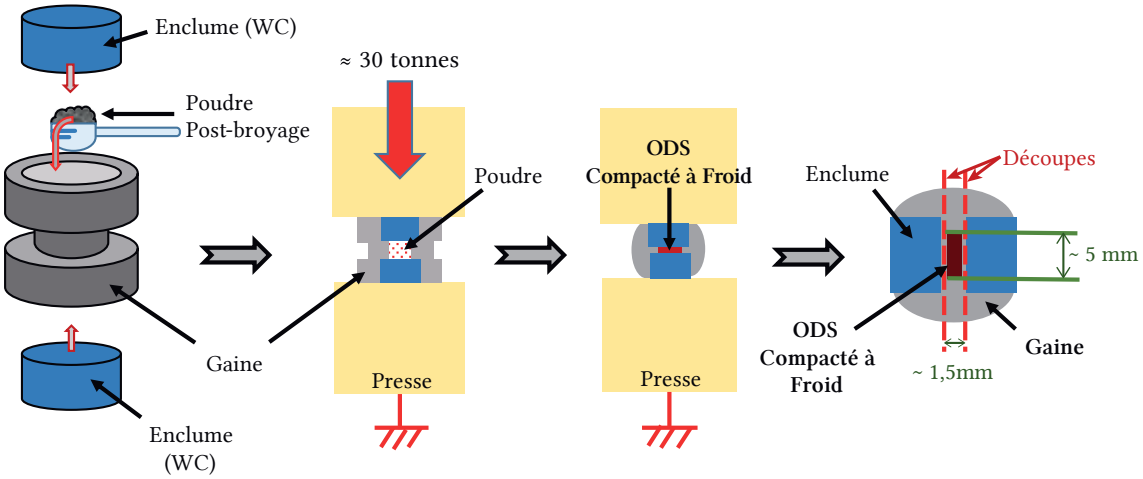


FIGURE II.1 – Schéma illustrant le procédé de compaction à froid de poudres d'aciers ODS post-broyage.

À l'état broyé, la poudre a subi des déformations intenses entraînant la présence dans le matériau d'une grande quantité de défauts (dislocations, lacunes ...) (voir Chapitre I section I.2 p. 10). De ce fait, l'étape de compaction à froid doit avoir une influence minime sur l'écrouissage déjà très important de la poudre post-broyage. Les échantillons CF seront donc vraisemblablement représentatifs de l'état d'écrouissage de la poudre

post-broyage utilisée pour les procédés classiques de compaction.

Dans le procédé de CF, la compaction s'effectue avant la chauffe du matériau. Ceci diffère du procédé classique de filage dans lequel la chauffe s'effectue avant la compaction par le passage dans la filière. De plus, la déformation introduite est peu anisotrope contrairement au filage. Il est cependant peu probable que la déformation à haute température telle que présente dans les procédés de filage ou de CIC, ait une forte influence sur la formation des nano-oxydes pendant la phase de chauffe. La morphologie et la texturation des grains seront par contre certainement affectées par ces différences de procédé. La CF apparaît dès lors très proche du procédé de CIC en décomposant les étapes de compaction puis de chauffe en deux étapes successives au lieu de les réaliser simultanément. Une étude détaillée de la représentativité du procédé CF vis-à-vis des deux procédés classiques sera effectuée par comparaison des microstructures finales résultantes. Le schéma suivant récapitule les différentes étapes du procédé, du broyage jusqu'aux consolidations réalisées (Fig. II.2).

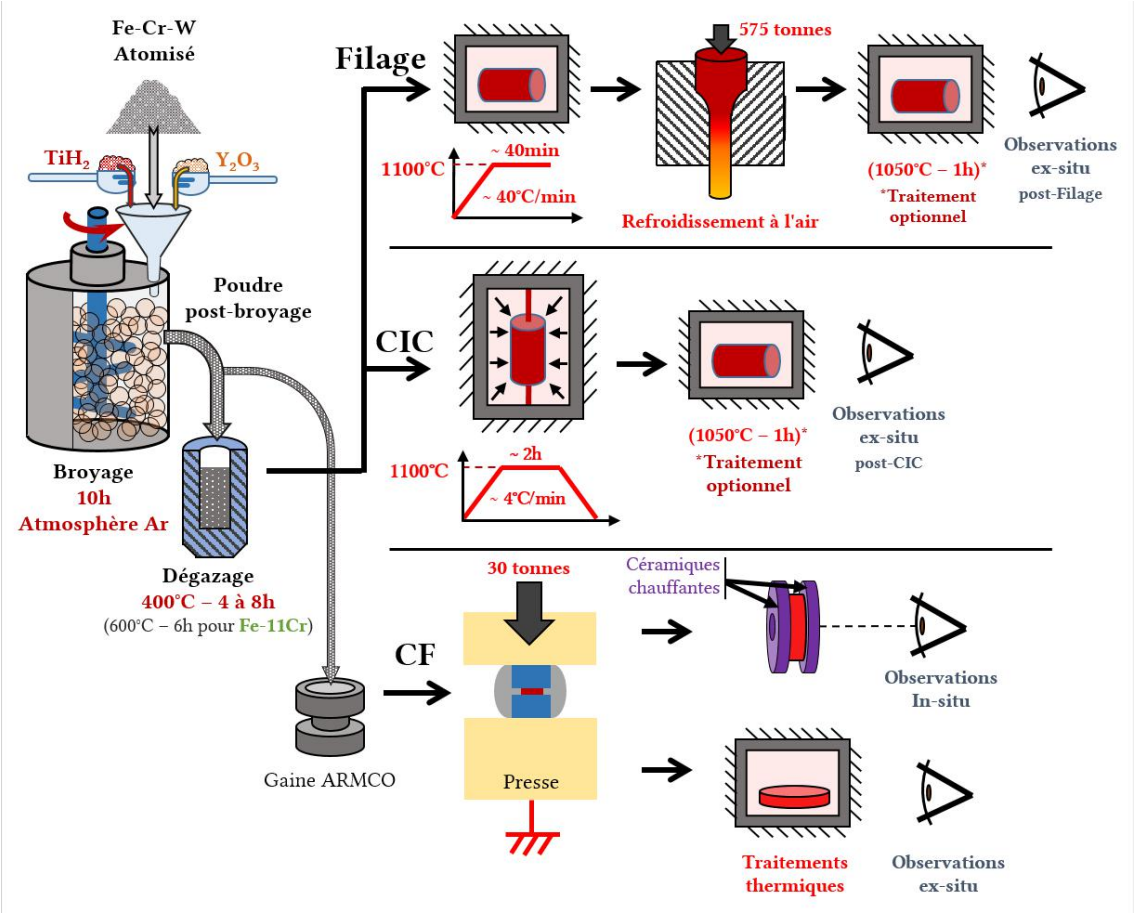


FIGURE II.2 – Schéma illustrant les procédés utilisés dans cette étude sur les différents matériaux.

II.1.3 Caractérisations de l'état Compacté à Froid

Afin d'une part de confirmer la représentativité des échantillons CF par rapport à la poudre issue du broyage, et d'autre part de caractériser l'état de départ des échantillons, plusieurs observations ont été réalisées à différentes échelles.

La macrostructure

Le procédé de compaction à froid ne permet pas l'obtention d'un échantillon totalement dense. La pastille d'acier ODS comporte en effet une porosité après compaction assez importante par rapport aux procédés de filage ou de CIC. Par essai Archimède, la densité moyenne d'une pastille CF a été estimée à $\sim 80\%$ en prenant en compte une estimation de la porosité ouverte. La porosité est néanmoins variable dans l'épaisseur de la pastille et est minimale en son milieu comme le montrent les Micrographies Optiques (MO) réalisées à différentes épaisseurs de l'échantillon **CF-14Cr** (Fig. II.3). Une simple analyse d'image a permis de tracer la densité surfacique, en fonction de la distance au centre de la pastille (Fig. II.3f). Les observations de la thèse ont été réalisées autant que possible dans la partie centrale, la plus dense, des échantillons CF.

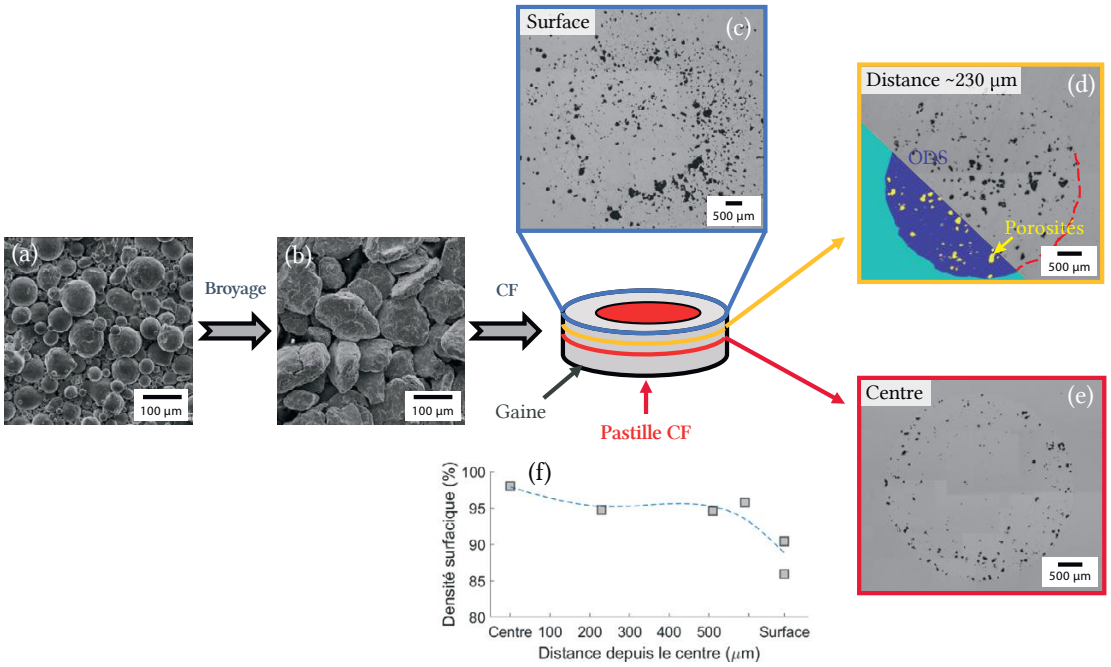


FIGURE II.3 – Morphologies de la poudre **Fe-14Cr** atomisée (a), et après broyage en MEB (b), morphologie des porosités en MO après CF sur la surface (c), sur la mi-épaisseur avec segmentation d'image (d), et au centre (e), avec l'évolution de la densité surfacique extraite des MO (f).

La microstructure

L'étude préliminaire de la microstructure présentée ici s'attache à caractériser l'homogénéité chimique des échantillons CF et de la poudre post-broyage à l'échelle des grains de poudre. L'objectif de cette partie n'est pas de présenter une caractérisation systématique de toutes les nuances, mais un aperçu de l'état microstructural, ainsi seul l'échantillon **CF-14Cr** a été étudié en détail. Afin de comparer les effets de deux broyages différents, la nuance **CF-14Cr-PLANSEE** a aussi été caractérisée par MEB et cartographie EDS et par microsonde de Castaing (EPMA). La poudre broyée de l'échantillon **CF-14Cr** (broyée par le LTMEx) montre une assez bonne homogénéité chimique. Quelques petites particules riches en Ti ont été détectées et mises en évidence (Fig. II.4). Ces particules semblent être localisées hors de la poudre d'acier ODS, parfois dans une fissure. De plus, des enrichissements en O semblent être visibles sur les bords de la poudre et dans ses fissures. Néanmoins, il est difficile de distinguer la poudre de la résine d'enrobage qui contient aussi de l'O.

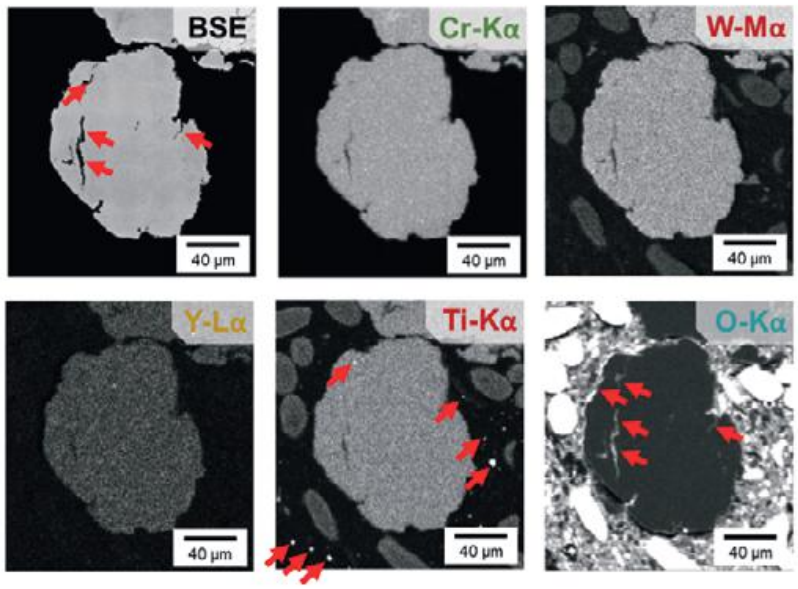


FIGURE II.4 – Images EPMA de la poudre à l'état broyé des échantillons **CF/Filé/HIP-14Cr** montrant quelques inhomogénéités mineures.

En regardant l'état CF par cartographie EPMA, on distingue beaucoup mieux ces enrichissements en O présents aux joints de poudre, fissurés ou non (Fig. II.5). En effet, une fois compactée, l'interface entre les joints de poudre est plus facile à visualiser.

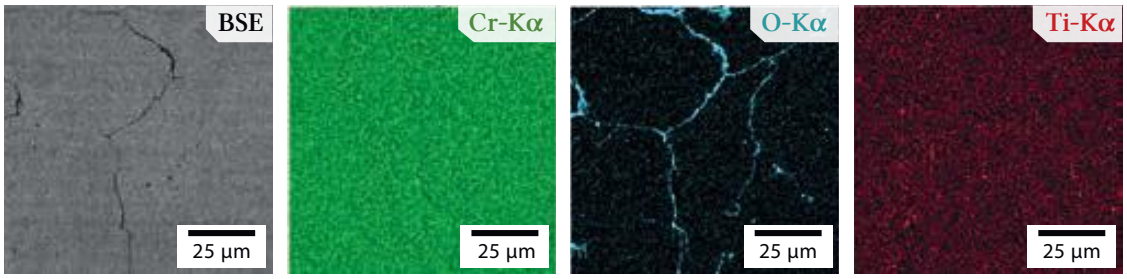


FIGURE II.5 – Images EPMA de l'échantillon **CF-14Cr** montrant avec plus de clarté les joints de poudre avec leur enrichissement en O.

A une échelle plus fine, de petites particules riches en Y et en Ti (parfois associés, parfois non) ont été observées dans le matériau. Ces particules sont localisées aux joints de poudre et semblent donc être des résidus du broyage des poudres Y_2O_3 ou TiH_2 (Fig. II.6a et b). Des particules riches en Cr et en C (et appauvries en Fe) ont aussi été identifiées (Fig. II.6a). Il est probable que ces particules soient des carbures de chrome, très certainement présents dans la poudre atomisée avant broyage en faible fraction volumique. Sur la même figure II.6a, un petit grain de poudre déplété en Cr est visible (le complément semblant être du Fe). Il est possible que cette déplétion soit causée par la formation des carbures de Cr localisés dans ce grain, à sa périphérie. Ces grains déplétés en Cr sont assez rare dans l'échantillon et doivent représenter une faible fraction volumique. Quelques petites particules riches en Al ont aussi pu être observées, très sporadiquement cependant (Fig. II.6b). Ces particules pourraient provenir de la cuve du broyeur UP contenant une pièce en alumine.

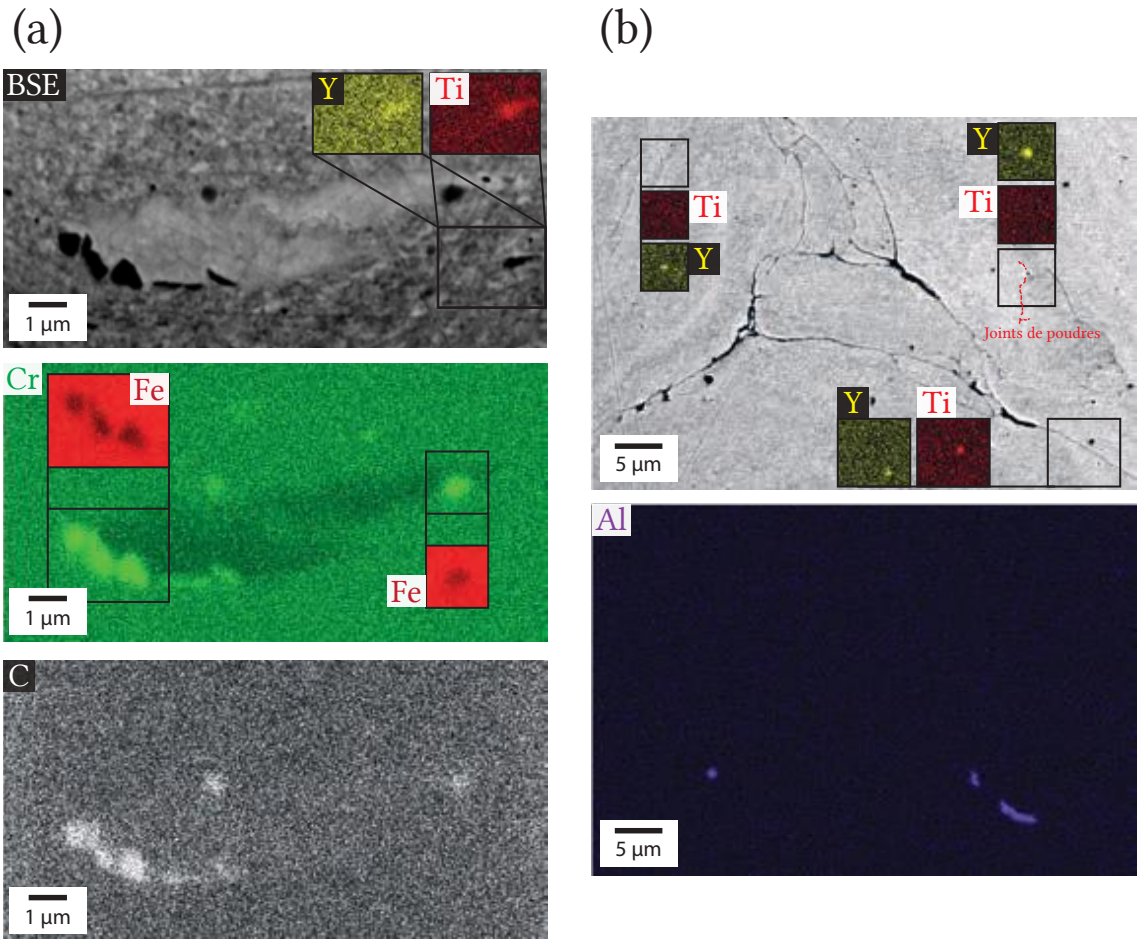


FIGURE II.6 – Images MEB/EDS de l'échantillon **CF-14Cr** dans la condition post-broyage montrant des carbures de Cr autour d'un grain de poudre appauvri en Cr (a), et un cliché montrant plusieurs particules enrichies en Y, Ti et Al (décorrélé) (b).

Sur l'échantillon CF-14Cr-PLANSEE (broyé par la société PLANSEE), de très petites particules riches en Y, certainement des oxydes d'yttrium, ont été identifiées. Ces particules sont présentes sur certains joints de poudre (Fig. II.7). Pareillement, des résidus de broyage riches en Ti sont présents sur certains joints de poudre et ne semblent pas corrélés aux particules d'yttrium. Sur cet échantillon, la quantité de ces résidus de broyage en Y et Ti semble plus importante que sur le broyage LTMEx. Encore une fois, certains grains de poudre ont été trouvés appauvris en Cr. Comme pour le broyage LTMEx, ces grains appauvris restent assez rares sur l'ensemble du matériau. De plus, la présence de résidus de broyage riche en Y ou en Ti aux joints de poudre n'est pas systématique.

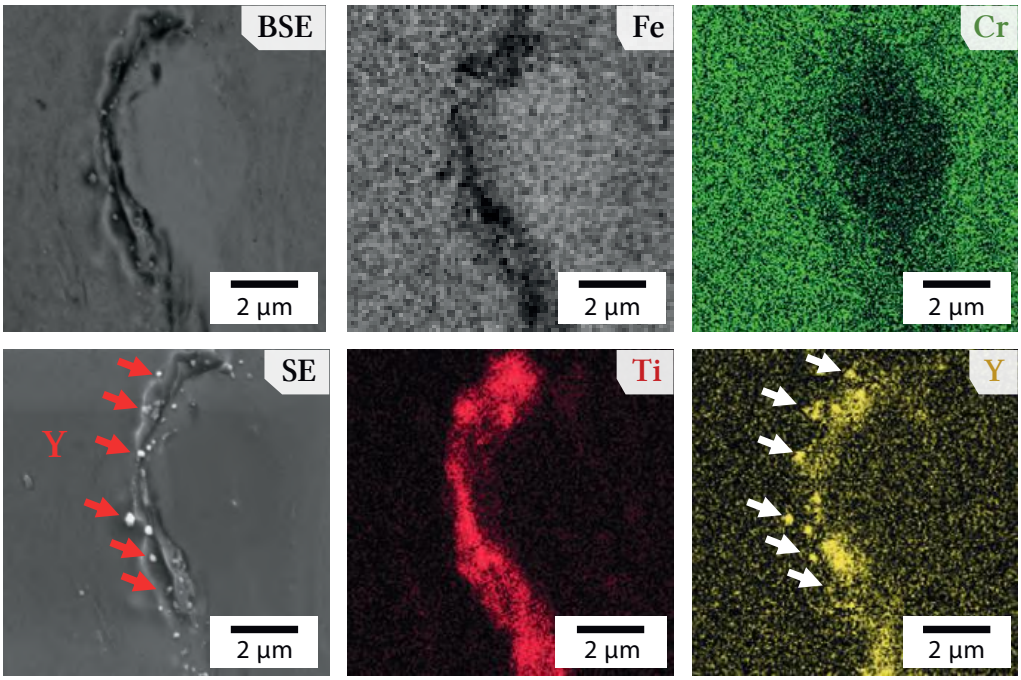


FIGURE II.7 – Images MEB/EDS de l'échantillon **CF-14Cr-PLANSEE** sans recuit montrant des résidus de broyages au joint de poudre et un grain appauvri en Cr.

La microstructure fine a été observée par Microscopie Électronique en Transmission (MET) en utilisant la technique ACOM pour l'identification des grains et leur orientation cristallographique (voir la section II.3.5 p. 76). Sans surprise l'état CF sans recuit apparaît très déformé avec une taille de grains principalement comprise entre 30 et 100 nm (Fig. II.8). La morphologie de ces grains semble être plus ou moins allongée suivant la zone. Ceci est probablement lié à des déformations locales induites par le broyage et/ou la compaction à froid (Fig. II.8b et Fig. II.8c). Ces morphologies apparaissent similaires à celles observées par Sallez et al. sur un échantillon prélevé par Focus Ion Beam (FIB) sur un grain de poudre [166]. Les analyses chimiques par MET/EDS montrent une zone enrichie en Ti, associée à une légère augmentation du signal sur l'O. Il est difficile de dire si cet enrichissement constitue un précipité de Ti-O, néanmoins ce résultat montre que dès l'état CF de petites inhomogénéités sont présentes dans le matériau. Le taux de chrome dans la matrice a été mesuré sur deux zones d'observations différentes en MET/EDS (d'environ 1 μm de côté) donnant des valeurs approximatives de $\sim$ 15%m et $\sim$ 8%m. Cette dernière valeur correspond certainement à la composition d'un grain de poudre appauvri en chrome tel que vu par MEB/EDS (Fig. II.6 et II.7). À cette concentration en Cr un changement de phase de ferrite à austénite doit s'opérer autour de 850℃ et donc devrait avoir lieu pendant le procédé de filage ou de CIC. Toutefois, ces zones appauvries en Cr ne représentent qu'une faible proportion du matériau. La composition d'yttrium semble, elle, assez homogène à cette échelle d'observation (Fig. II.8f). Plus d'informations sur l'homogénéité chimique à l'échelle nanométrique seront données dans le Chapitre III

section III.2 p 90, grâce à des investigations par Sonde Atomique Tomographique (SAT).

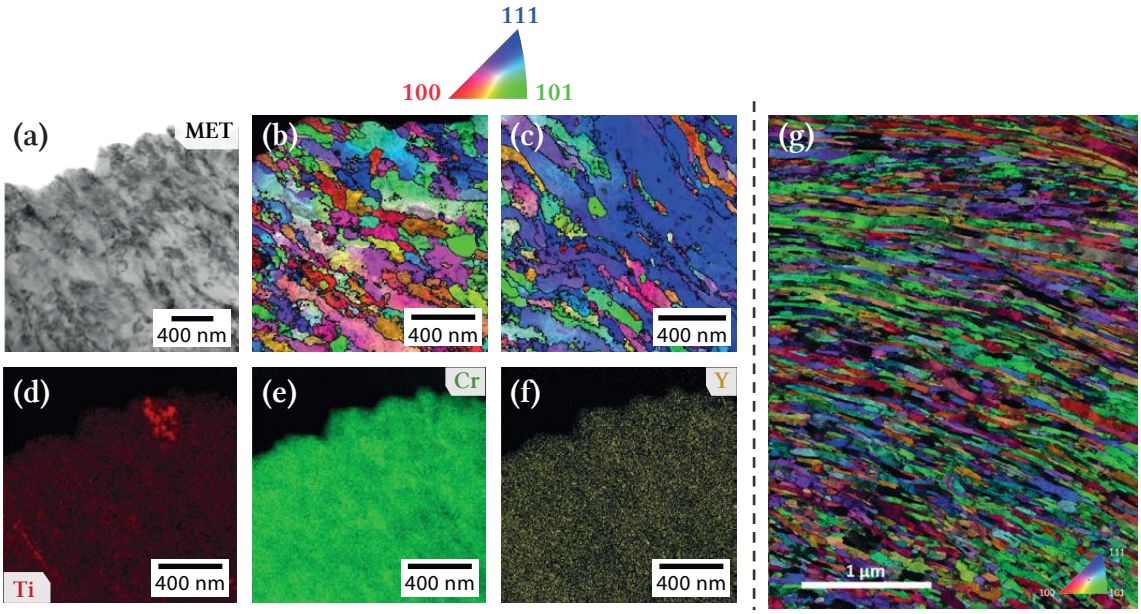


FIGURE II.8 – Images de l'échantillon **CF-14Cr** sans recuit en MET (a), ACOM sur 2 zones différentes (b, c), MET/EDS sur une zone différente des précédentes images montrant un enrichissement en Ti (d, e, f) et image ASTAR de la microstructure d'un grain après broyage d'après Sallez et al. [166] (g).

RÉSUMÉ DE LA SECTION

- **Plusieurs nuances d'aciers ODS** sont étudiées avec différentes **natures de matrices ferritique (Fe-14Cr)** ou **ferritique / martensitique** (**Fe-9**/**11Cr**) renforcées par 0,3%m Y_2O_3 et 0,3%m TiH_2. Sur la nuance **Fe-14Cr** des variations de **taux de renforts** (**1%m** et **0,05%m**) et des **enrichissements de renforts** (**Y**, **Ti**, **O**) seront aussi analysés, ainsi qu'une nuance **sans ajout de titane**.
- Les échantillons seront observés après filage, Compaction Isostatique à Chaud (CIC) ou Compaction à froid (CF). **La CF permet l'obtention d'un échantillon dense à l'état post-broyage, de microstructure très similaire à l'état broyé, observable in-situ lors du chauffage**.
- Les **CF présentent des porosités** et ont permis d'identifier des **enrichissements d'oxygène et des résidus de broyage riches en Ti ou en Y aux joints de poudre. Quelques grains de poudre sont localement appauvris en Cr**, jusqu'à des teneurs pouvant induire une transformation austénitique en température.

II.2 Caractérisation des carbures, carbonitrures et oxydes grossiers

La précipitation grossière dans les aciers ODS, comprenant notamment des précipités de type carbures de chrome et oxydes de titane, a été assez peu étudiée dans la littérature. La majorité des recherches se concentre en effet sur la précipitation nanométrique qui donne à l'alliage l'essentiel de ses propriétés mécaniques. Pourtant, l'optimisation de la précipitation grossière par traitements thermiques [109] ou thermomécaniques [167] est aujourd'hui devenue une source potentiellement importante d'amélioration des aciers ODS.

De plus, les éléments constitutifs de ces précipités sont pour certains les mêmes que ceux des nano-renforts (pour le Ti et l'O au moins). De ce fait, leur présence doit interagir de façon complexe avec la précipitation nanométrique. Nous avons donc procédé à la caractérisation détaillée de la précipitation grossière des nuances d'aciers ODS présentées ci-dessus. Néanmoins, cette étude ne s'insère pas directement dans le sujet de ce manuscrit qui se concentre sur la précipitation nanométrique. Ainsi, elle a été placée en annexe A page 257 et rédigée sous forme d'un article. Cette section résume succinctement les résultats clés de cette étude.

Six nuances ont été caractérisées :

- Trois nuances purement ferritiques **Filé-14Cr**, **Filé-14Cr-PLANSEE-1** et **HIP-14Cr**.
- Trois nuances ferritiques / martensitiques **Filé-9Cr**, **Filé-9Cr-PLANSEE-1** et **HIP-9Cr**

Sur l'ensemble des nuances étudiées des précipités de Ti(C,N) ont été identifiés par Diffraction de Rayons-X (DRX) et parfois par Transmission Kikuchi Diffraction (TKD). Ces carbonitrures sont significativement enrichis en N par rapport au C avec une stœchiométrie $Ti(C_{0,05},N_{0,95})$ définie par DRX sur la nuance **Filé-14Cr-PLANSEE-1**. Ces précipités sont aussi de petites tailles (de l'ordre de 100 nm), sphériques et probablement majoritairement intergranulaires. De même, une précipitation d'oxydes Ti_2O_3 et/ou TiO_2 a été observée sur l'ensemble des nuances. La fraction volumique de ces oxydes semble faible et préférentiellement localisée aux anciens joints de poudre. Cette observation est assez cohérente avec l'enrichissement en O de ces joints de poudre présent dès l'état post-broyage (Fig. II.5).

Sur les nuances **Filé-14Cr** et **HIP-14Cr**, en plus des Ti(C,N) et des Ti-O, des carbures riches en chrome de types $M_{23}C_6$ et M_7C_3 ont été identifiés. Les carbures M_7C_3 (qui sont les seuls à avoir été observés directement par TKD sur ces nuances) sont intergranulaires et suivent la forme des joints de grain. Ainsi, sur la nuance **Filé-14Cr** qui comporte des grains colonnaires, ces carbures peuvent avoir une morphologie très allongée.

Cette morphologie pourrait accentuer l'anisotropie des propriétés mécaniques de ces nuances filées [73, 167, 168], qui est déjà très marquée par la microstructure granulaire [73]. De plus, ces carbures allongés peuvent agir comme sites préférentiels d'amorçage de fissures et faciliter leur propagation [169]. Finalement, ces précipités étant très certainement métastables, une transformation $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ est possible dans les gammes de températures des gaines de combustibles de Gen. IV (400 à 600℃). Cette transformation pourrait modifier le comportement mécanique de l'alliage d'une façon inconnue. Sur toutes les nuances **Fe-9Cr**, des carbures de types $M_{23}C_6$ enrichis en chrome et en W (dans une moindre mesure) ont été trouvés, sans aucun M_7C_3, ce qui pourrait être lié au changement de phase $\alpha \rightarrow \gamma$ se produisant dans les nuances **Fe-9Cr** seulement.

La nuance **Filé-14Cr-PLANSEE-1** ne comporte pas de carbures de chrome, uniquement des Ti(C,N) et quelques oxydes de titane. Cette forme de précipitation peut représenter une optimisation des propriétés mécaniques de ces ODS. En effet, les carbures $M_{23}C_6$ sont connus pour coalescer de façon significative dans la gamme de température d'utilisation des gaines (400 à 600℃) [170, 171]. Cette coalescence dégrade la ductilité [169], la ténacité du matériau à basse température [172, 173] et la résistance au fluage causée par un fluage localisé proche des gros $M_{23}C_6$ [115]. Les Ti(C,N) sont plus fins et plus stables en température que les $M_{23}C_6$ et pourraient ainsi améliorer les propriétés en fluage de l'alliage [174]. Ces précipités sont d'ailleurs utilisés dans les alliages Austenitic Improved Materials 1 (AIM1) [175]. Le schéma suivant (Fig. II.9), résume les résultats trouvés sur les différentes nuances en termes de précipitation grossière.

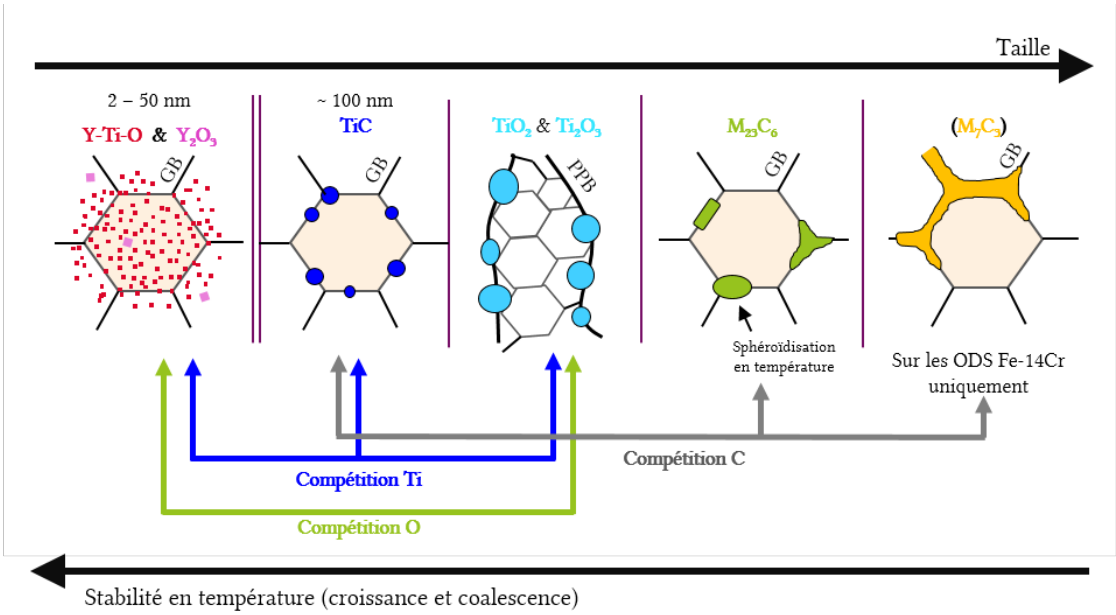


FIGURE II.9 – Schéma récapitulatif des différents précipités trouvés dans les nuances **Filé/HIP-14Cr**, **Filé-14Cr-PLANSEE-1**, **Filé/HIP-9Cr**, **Filé-9Cr-PLANSEE-1**, donnant leur taille approximative et leur morphologie.

II.3 Techniques de caractérisation

Dans cette thèse plusieurs techniques de caractérisation ont été employées, permettant une analyse multi-échelle des matériaux étudiés. L'essentiel des caractérisations MEB et EPMA a été présenté dans la section précédente et a permis une caractérisation des morphologies des grains de poudres et de l'homogénéité chimique des échantillons à grande échelle. Pour compléter ces résultats à une échelle plus fine, des micrographies MET ont été réalisées afin d'observer la nano-structure, notamment les nano-oxydes. Des techniques de diffusion aux petits angles (SAS pour Small-Angle Scattering) ont aussi été réalisées (par diffusion de rayons-X et neutrons). Cette technique sonde la nano-structure et en l'occurrence les nano-oxydes par des mesures indirectes. L'intérêt majeur de l'utilisation de la diffusion aux petits angles est le gain énorme sur le volume sondé, ainsi que l'aspect non destructif de cette méthode autorisant des observations in-situ. La chimie des nano-oxydes a été explorée conjointement par diffusion aux petits angles en mode anomal et par Sonde Atomique Tomographique (SAT). Cette dernière technique permet de discriminer les différents éléments constituant l'échantillon, en 3 dimensions, et à l'échelle nanométrique dans un volume restreint. Finalement, afin de lier les évolutions constatées sur les nano-oxydes aux évolutions de la microstructure granulaire, des cartographies ont été réalisées par EBSD, pour les microstructures les plus grossières, et par ASTAR pour les microstructures les plus fines. Ces données ont été complétées par des mesures en Diffraction des Rayons-X (DRX) afin d'obtenir des données in-situ avec une excellente statistique sur le nombre de cristallites sondées. Cette section a pour objectif de présenter comment ont été exploitées ces différentes techniques afin de donner un support aux analyses réalisées dans les chapitres suivants.

II.3.1 Diffusion aux petits angles

Cette section est dédiée à la technique de diffusion aux petits angles qui est la technique la plus utilisée dans cette thèse. L'objectif est de donner quelques éléments de la théorie, quelques exemples et les limitations de la technique, nécessaires à la bonne compréhension des analyses SAS réalisées dans ce manuscrit. Les méthodes de dépouillement sont aussi abordées. Cette partie s'appuie principalement sur les livres de Glater et Kratky [176] (particulièrement le chapitre écrit par Porod) ainsi que [177, 178], mais d'autres ouvrages sont disponibles sur cette technique [179-181].

La diffusion aux petits angles ou en anglais Small Angle Scattering (SAS), est une technique de mesure permettant de caractériser un système de particules. Une particule peut être définie comme un domaine solide, liquide ou gazeux contenu dans une matrice solide ou liquide (dans notre cas solide - solide). Les informations recueillies sont en général la taille moyenne des particules, leur fraction volumique, leur forme (de façon

plus ou moins détaillée) voire leur composition chimique. Ces données ne peuvent pas toujours être toutes déterminées de manière indépendante, cela dépend des analyses effectuées et du matériau analysé. De façon générale, la taille de particules observable se situe entre moins de 1 nm et 100 nm environ. Cette taille de particules est grande comparée à la longueur d'onde du faisceau utilisée pouvant être constitué de rayons-X ou de neutrons (par exemple 0,154 nm pour la raie d'émission K$-\alpha$ d'une anode Cu). Les angles auxquels ces particules vont diffracter sont donc très petits (typiquement <2°), ce qui donne son nom à la technique.

Les domaines d'applications pour la SAS sont nombreux : la métallurgie, la biologie, la pharmacie, l'étude des polymères, des nano-composites, etc. Cette technique a en effet l'avantage de recueillir des informations moyennes sur un système pouvant comporter énormément de particules (dans notre cas de 10^{11} à 10^{13} précipités suivant les techniques employées) permettant une excellente précision statistique. De plus, ces résultats sont très répétables, même d'une machine à une autre [182]. Cependant, il est impossible de reconstituer une image à partir de la figure de diffraction comme en microscopie électronique par exemple. La SAS ne permet donc qu'une mesure indirecte avec des informations moyennées de l'ensemble des particules. La procédure permettant d'extraire ces informations est assez complexe et les résultats obtenus reposent très souvent sur des hypothèses qu'il est nécessaire de vérifier par des observations directes.

Dans notre étude, nous pouvons définir 3 étapes nécessaires afin d'obtenir des données exploitables :

- L'acquisition des données.
- Les corrections et normalisations des données brutes.
- L'ajustement des données expérimentales (corrigées et normalisées) à un modèle.

L'acquisition des données

C'est l'étape expérimentale où les figures de diffusion sont collectées. Les expériences ont été réalisées sur différentes plateformes permettant de produire des faisceaux de rayons-X ou de neutrons. La diffusion de rayons-X aux petits angles (SAXS en anglais) a été réalisée en laboratoire (au laboratoire SIMaP à l'Université Grenoble-Alpes) et dans les synchrotrons ESRF [1] sur la ligne de lumière BM02-D2AM, SOLEIL [2] sur la ligne MARS et PSI [3] sur la ligne cSAXS (Fig. II.10). La diffusion de neutrons aux petits angles (SANS en anglais) a été réalisée dans le réacteur nucléaire Orphée du CEA sur la ligne PAXY. Les paramètres expérimentaux sont récapitulés dans le tableau II.2.

1. European Synchrotron Radiation Facility
2. Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du LURE
3. Paul Scherrer Institute

TABLE II.2 – Paramètres expérimentaux utilisés pour les mesures en diffusion aux petits angles.

Plateforme	**Temps de comptage**	**Energie(s)**	**Épaisseur d'échantillon**	**Distance échantillon - détecteur**	**Moniteur aval**
Laboratoire (SAXS)	100 ou 200 sec	Anode Mo 17,44 keV	$\sim$ 60 μm	$\sim$0,8 m	Faisceau direct / diode
Synchrotron ESRF (SAXS)	10 sec	Seuil K-α Y 16,829 - 17,019 keV	$\sim$ 90 μm	$\sim$0,4 m	Fenêtre kapton rétractable
Synchrotron SOLEIL (SAXS)	200 sec	Seuil K-α Ti 4,766 - 4,956 keV	$\sim$ 20 μm	$\sim$ 0,2 m	Diode
Synchrotron PSI (SAXS)	150 sec	Seuil K-α Ti 4,766 - 4,956 keV	$\sim$ 20 μm	$\sim$ 2 m	Diode
Réacteur Orphee (SANS)	30 à 140 min	$\lambda = 6$ et 8,5 Å	$\sim$1 mm	$\sim$ 2 et $\sim$ 5 m	Faisceau direct

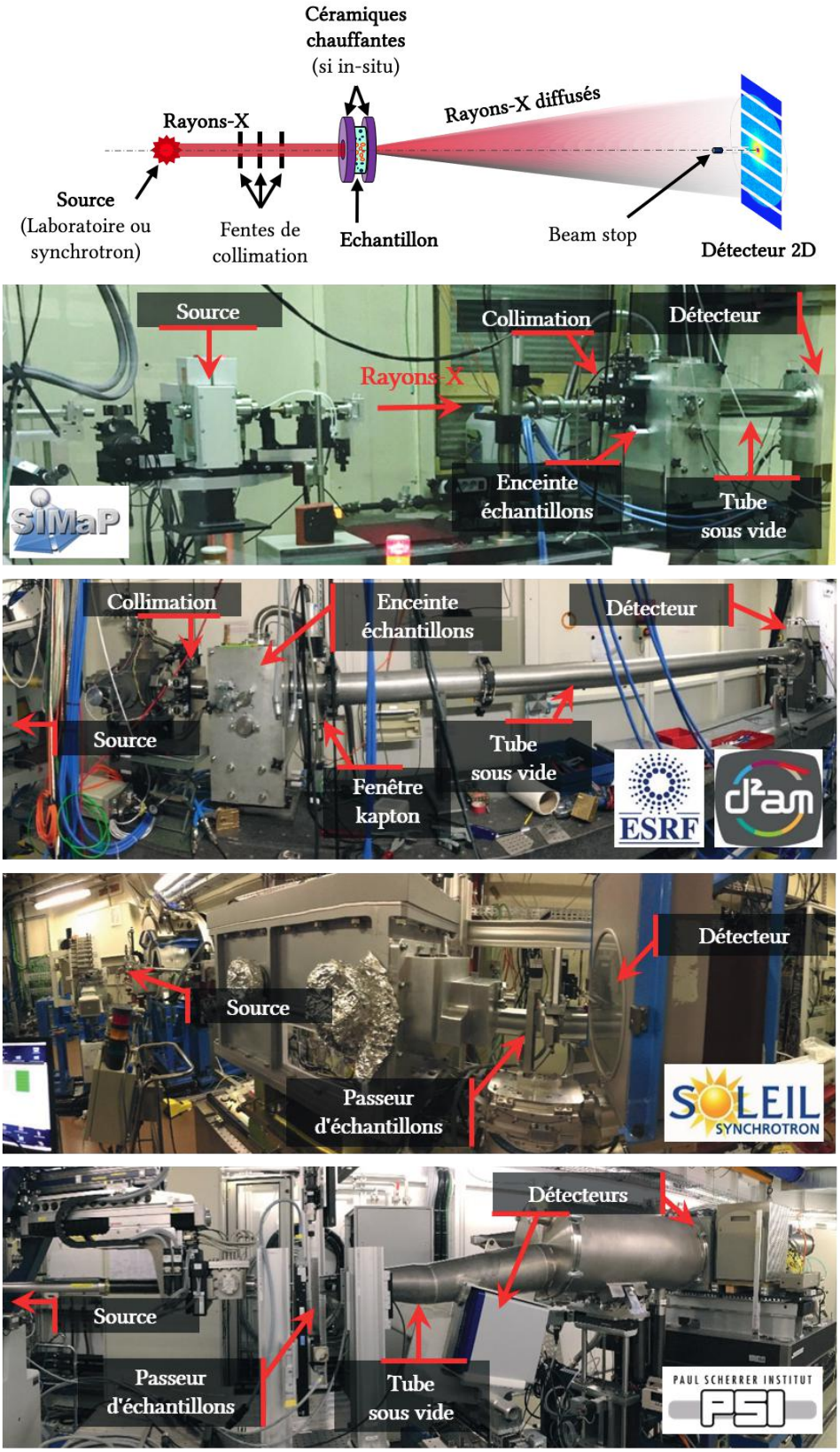


FIGURE II.10 – Schéma et photos des différentes plateformes expérimentales pour les expériences de SAXS.

Les mesures in-situ pendant le chauffage ont été réalisées à l'ESRF et sur la machine de SAXS du laboratoire SIMaP. Le four utilisé a été conçu spécialement pour des mesures SAXS à haute température (jusqu'à 1200℃), sa conception a été réalisée par Nadine Vidal et l'interface informatique programmée par Edouard Wagner, ingénieurs au laboratoires SIMaP. L'échantillon est placé entre deux pièces de molybdène derrière lesquelles se trouvent deux céramiques chauffantes (Fig. II.11). Les pièces chauffantes sont en nitrure de bore et contiennent un circuit en graphite dans lequel circule un courant générant de la chaleur par effet Joule. Un bâti permet ensuite de réguler la température, par un système de refroidissement à eau, et d'amener le courant aux céramiques chauffantes. Toutes ces pièces disposent d'un trou central permettant de laisser passer le faisceau de rayons-X. Chacune des deux pièces en molybdène (celles au plus près de l'échantillon) dispose aussi de perçages permettant d'amener deux thermocouples, au plus près du trou central pour la mesure de température. Les plans de ce four sont disponible sur l'Annexe B p. 293.

Pour les mesures réalisées au laboratoire SIMaP, le flux de rayons-X produit par la source de laboratoire étant plus faible que celui produit par une source synchrotron, le temps de comptage a dû être augmenté, et a été fixé à 100 s ou 200 s selon l'échantillon. Ce temps de comptage plus long rend visible les rayonnements cosmiques atteignant le détecteur, pouvant créer des spots très intenses perturbant le signal provenant de l'échantillon et pouvant donc compromettre le traitement des données. Afin de réduire significativement l'influence des rayons cosmiques sur le traitement des donnés une image médiane a été réalisées en utilisant trois images successives lors du traitement thermique in-situ. La résolution temporelle se trouve ainsi un peu dégradée, même si le nombre de points de mesures est conservé (à l'exception de deux points au début et à la fin de la mesure).

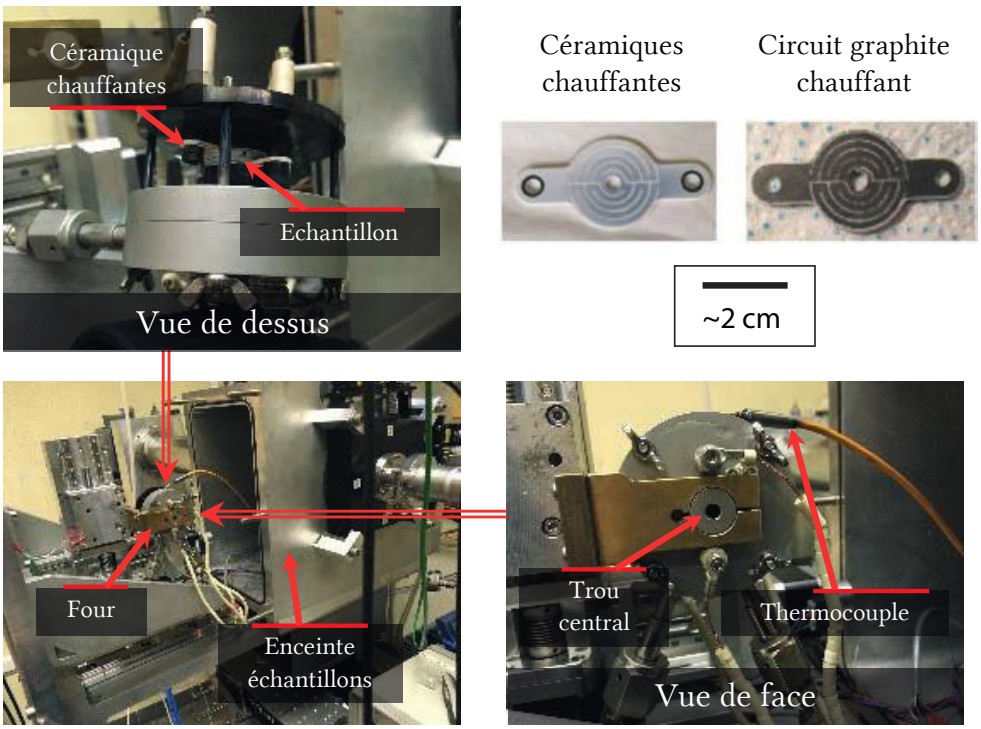


FIGURE II.11 – Photos du four utilisé pour les expériences de SAXS in-situ, avec deux images des céramiques chauffantes dont une montre le circuit de graphite sous la couche de nitrure de bore.

Lors de la mesure, le faisceau (rayons-X ou neutrons) est collimaté (afin d'obtenir une forme de faisceau adéquat) puis passe à travers l'échantillon. Il est alors diffusé par les particules qu'il rencontre et la figure de diffusion est recueillie sur un détecteur 2D. Les images 2D enregistrées par le détecteur sont alors intégrées azimutalement en prenant pour centre la position du faisceau direct. Cette étape permet d'obtenir des courbes plus facilement exploitables. Des moniteurs amont et aval permettent de quantifier le flux (de photons X ou de neutrons) entrant et sortant de l'échantillon. L'échantillon observé est poli à une certaine épaisseur afin d'assurer une bonne transmission du faisceau utilisé. Les différents paramètres d'expériences sont regroupés dans le tableau II.2. Une fois les acquisitions réalisées, le traitement des données commence avec les étapes de corrections et normalisations du signal.

Corrections et normalisations

Cette partie présente les objectifs des étapes de corrections et de normalisation sans donner trop de détails qu'il est possible de trouver dans la littérature [183, 184].

L'objectif des corrections est de débarrasser l'image de l'échantillon de tous signaux parasites et d'obtenir ainsi des données exploitables. Au-delà des corrections liées au

détecteur utilisé (sensibilité des pixels, pixels morts ... comme expliqué dans le "livre-vivant" de Brian R. Pauw [185]), il est nécessaire de soustraire le bruit de fond provenant de l'environnement (porte-échantillon, enceinte ...). La mesure de bruit de fond consiste donc à réaliser une image avec faisceau, mais sans échantillon. Pour la soustraction, nous faisons l'hypothèse que le bruit de fond (I_{BdF}) est atténué par la transmission de l'échantillon (Tr_{ech}). Ensuite, l'intensité reçue sur le détecteur (I_{mesure}) est normalisée par l'intensité du faisceau incident (I_0, en nombre de photons reçus par l'échantillon pendant la mesure), par l'angle solide vu par le détecteur ($d\Omega$, légèrement différent pour chaque pixel), par la transmission de l'échantillon (Tr_{ech}) et par son épaisseur (ep_{ech}).

$$I_{ech} = \frac{I_{mesure} - (I_{BdF} \times Tr_{ech})}{I_0 \times d\Omega \times Tr_{ech} \times ep_{ech}} \tag{II.1}$$

Lors des mesures SAXS, l'épaisseur est calculée grâce à la valeur de transmission et à la composition chimique du matériau selon la formule :

$$ep_{ech} = -l_{Att} \times ln(Tr_{ech}) \tag{II.2}$$

Avec l_{Att} la longueur d'atténuation des rayons-X dans le matériau considéré (ici Fe-9/11/14Cr-1W) et à l'énergie de rayons-X utilisée. Pour les neutrons, l'épaisseur est mesurée directement grâce à un pied à coulisse. Finalement, un standard secondaire est utilisé (pour la SAXS du C vitreux et pour la SANS un morceau de plexiglas d'un millimètre d'épaisseur) [186, 187]. Ce standard produisant une diffusion bien connue (calculée par la théorie ou mesurée très précisément), celle-ci peut être comparée avec l'intensité expérimentalement observée. Le ratio des deux permet alors de déterminer un facteur de correction à multiplier au signal de l'échantillon afin de se ramener en intensité absolue. Du fait de la normalisation par l'épaisseur, l'intensité se retrouve homogène à l'inverse d'une longueur. En SANS l'unité couramment utilisée est le cm^{-1}, en SAXS l'angström $Å^{-1}$ est le plus courant. Dans ce manuscrit les intensités SAXS ont été divisées par le rayon classique de l'électron au carré ($r_e^2 = 7,94.10^{-30}$ m^2), afin de se rapporter à une intensité en nombre d'électrons (car les particules diffusantes sont les électrons, voir la sous-section II.3.2 p. 64). Dans ce manuscrit les intensités SAXS seront donc données en $Å^{-3}$ et les intensités SANS en cm^{-1}. Une fois ces étapes réalisées, la figure de diffraction obtenue ne contient que l'information de l'échantillon. Il est donc enfin possible d'extraire les propriétés des précipités qui ont fait diffuser le faisceau.

Extraction des données

Pour l'extraction de ces informations, une méthode fréquemment utilisée est de comparer la figure de diffraction expérimentale à un modèle calculé à partir d'un système de

particules plus ou moins complexe [188-191]. En effet, il est possible de calculer la figure de diffusion d'une ou plusieurs particules grâce au formalisme qui sera introduit par la suite. La figure de diffusion résultante va être influencée par de nombreux paramètres du système de particules considéré (forme, taille moyenne, dispersion ...). Tous ces paramètres pourront ensuite être soit fixés, soit ajustés afin de produire une figure de diffraction coïncidant avec les données expérimentales. Par exemple, il est possible de fixer la forme des particules en prenant l'hypothèse de sphères et d'ajuster leurs tailles. Cette hypothèse sur la forme des précipités est particulièrement importante afin de déterminer la dispersion des précipités, car les variations de forme et de dispersion peuvent résulter en une évolution du signal SAXS très similaire. La forme et la dispersion en taille des précipités ne peuvent donc pas être déterminées indépendamment. De la même façon, plusieurs jeux de paramètres peuvent conduire à une figure de diffusion très similaire ce qui est problématique, car cela crée une ambiguïté sur le résultat. Néanmoins, il est souvent possible d'écarter la plupart des solutions par des observations complémentaires. Notamment, la forme (sphérique, cubique ...) et la nature de la dispersion (lognormale, Schulz, gaussienne ...) sont souvent supposées à partir d'observations réalisées en microscopie. Pour la compréhension des résultats, il est donc important de savoir quels paramètres ont été ajustés, quels autres paramètres ont été fixés et pourquoi.

Théorie de la diffraction

Dans cette partie le modèle utilisé pour retrouver les propriétés de la dispersion de précipités dans l'échantillon est présenté. De plus, la théorie nécessaire est développée à travers quelques équations. Ceci permettra aussi d'introduire les notations et les hypothèses utilisées dans le manuscrit.

Pour commencer, revenons rapidement aux principes de la diffraction et à la notion d'interférence. La diffraction est produite par l'interférence de plusieurs ondes diffusées par un (ou plusieurs) objet(s). Lorsque les ondes diffusées par un objet sont cohérentes leur amplitude se somme. En revanche, leurs phases sont différentes, et peuvent s'exprimer en fonction de la différence de marche d'une onde par rapport à l'autre. Si l'on considère deux ondes incidentes de vecteur d'onde $\overrightarrow{k_i}$ (avec $|\overrightarrow{k_i}| = \frac{2\pi}{\lambda}$) produisant deux ondes diffusées de vecteur d'onde $\overrightarrow{k_d}$ (avec $|\overrightarrow{k_d}| = \frac{2\pi}{\lambda}$) en un point A et B séparé d'un vecteur $\overrightarrow{r}$, λ étant la longueur d'onde du faisceau (Fig. II.12a), le déphasage entre les deux faisceaux diffusés est alors :

$$\varphi = -\overrightarrow{r} \cdot (\overrightarrow{k_d} - \overrightarrow{k_i}) = \frac{2\pi}{\lambda} \times \overrightarrow{r} \cdot (\frac{\overrightarrow{k_d}}{|\overrightarrow{k_d}|} - \frac{\overrightarrow{k_i}}{|\overrightarrow{k_i}|}) = -\overrightarrow{r} \cdot \overrightarrow{q} \tag{II.3}$$

Avec $\overrightarrow{q} = (\overrightarrow{k_d} - \overrightarrow{k_i})$ le vecteur de diffusion (Fig. II.12b). On peut remarquer que l'onde diffusée avec un angle 2θ pourrait être considérée comme une réflexion sur le plan situé à un angle θ. De ce fait, $\frac{\overrightarrow{k_d}}{|\overrightarrow{k_d}|}$ est le symétrique de $\frac{\overrightarrow{k_i}}{|\overrightarrow{k_i}|}$ par rapport au plan d'angle θ (Fig. II.12c) et son module peut donc être déterminé facilement comme étant $2sin(\theta)$. Finalement, il vient :

$$|\overrightarrow{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} sin(\theta) \tag{II.4}$$

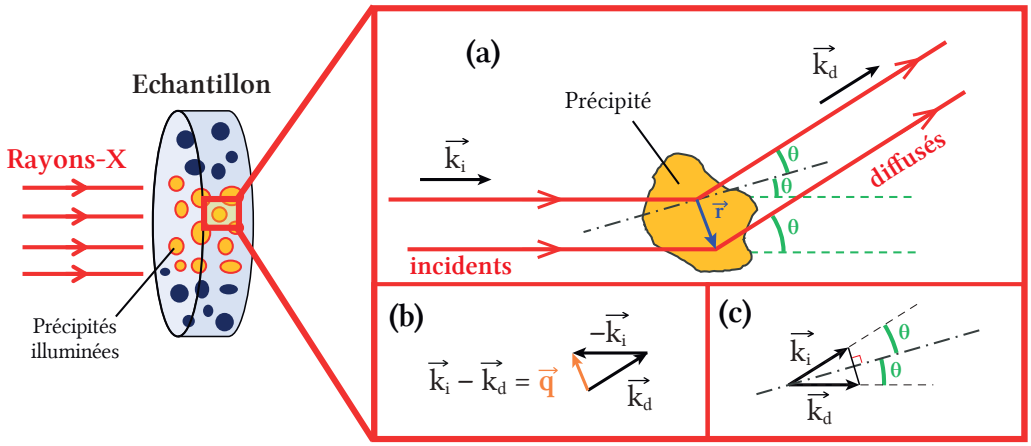


FIGURE II.12 – Schéma illustrant la diffusion des rayons-X sur un précipité.

L'intensité diffractée par un précipité peut alors s'exprimer en fonction de q :

$$I_{1ppt}(q) = I_0 \Delta\rho^2 V_{ppt}^2 F(q)^2 \tag{II.5}$$

Avec I_0 l'intensité incidente du faisceau, $\Delta\rho^2$ le contraste entre le précipité et la matrice qui dépend du faisceau utilisé (rayons-X ou neutrons) et qui sera expliqué dans les parties II.3.2 et II.3.3, V_{ppt} le volume du précipité et $F(q)$ le facteur de forme du précipité. Dans notre étude, **la totalité des ajustements SAXS sera réalisée en faisant l'hypothèse de précipités sphériques**. Ainsi, le facteur de forme s'écrira suivant la formule donnée par Rayleigh pour une sphère de rayon R [192] :

$$F(q,R) = \frac{3}{(qR)^3} \times (sin(qR) - qRcos(qR)) \tag{II.6}$$

Lorsque l'on considère un système composé de plusieurs précipités, les interactions provenant de chaque particule se somment. Il faut alors prendre en compte un facteur de structure S(q) provenant de l'interaction des ondes diffractées par chaque particule.

On a donc pour un système de N particules :

$$I_{ppt}(q) = I_0 S(q) \sum_{i=1}^{N} \Delta\rho_i^2 V_{ppt,i}^2 F_i(q)^2 \tag{II.7}$$

Nous ferons l'hypothèse que tous les précipités ont le même contraste ($\boldsymbol{\Delta\rho_i = \Delta\rho}$). Par ailleurs, les aciers ODS ayant une fraction volumique de nano-oxydes faible (de l'ordre de 0,6% en général), **l'interaction entre les rayons diffractés sera considérée comme négligeable et on considérera donc que $\boldsymbol{S(q) = 1}$.** Pour décrire la répartition en taille de précipités une distribution lognormale est souvent utilisée, y compris sur des aciers ODS [69, 71, 88]. Cette distribution a en effet l'avantage de ne pas autoriser de rayons négatifs. On peut écrire la densité de probabilité d'une loi lognormale de rayon médian R_{med} et de dispersion s :

$$f(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} s r} \times exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{ln\left(\frac{r}{R_{med}}\right)}{s} \right)^2 \right) \tag{II.8}$$

Avec $s = log(\frac{R_m}{\sigma})$ en considérant R_m le rayon moyen et σ l'écart-type. Lorsque la valeur de dispersion s est faible, la médiane R_{med} peut être remplacée par la moyenne R_m dans l'équation II.8. **Cette distribution lognormale sera utilisée dans tous les dépouillements de ce manuscrit**. En effet, en plus d'être une distribution largement utilisée pour décrire des répartitions de précipités, elle est cohérente avec les histogrammes de tailles produits par observations MET (voir section II.3.5 p. 76)

L'expression de l'intensité d'une distribution lognormale de sphères peut alors s'exprimer :

$$I_{ppt}(q) = \int_{r=0}^{+\infty} f(r) I_{sph}(q, r) \mathrm{d}r \tag{II.9}$$

Avec $I_{sph}(q, r)$ l'intensité diffractée par une sphère de rayon r :

$$I_{sph}(q, r) = I_0 \Delta\rho^2 \underbrace{\left(\frac{4}{3}\pi\right)^2 r^6}_{\text{Volume}^2} \left(\underbrace{3\frac{sin(qr) - qrcos(qr)}{(qr)^3}}_{\text{Facteur de forme}} \right)^2 \tag{II.10}$$

À partir de ces équations, il est alors possible de calculer le signal produit par une distribution lognormale de sphères (Fig. II.13) en définissant :

- R_m : le rayon moyen des précipités.
- s : la dispersion de la loi lognormale.
- $\Delta\rho$: le contraste entre les précipités et la matrice (qui sera explicité par la suite).

- f_v : la fraction volumique de précipités.

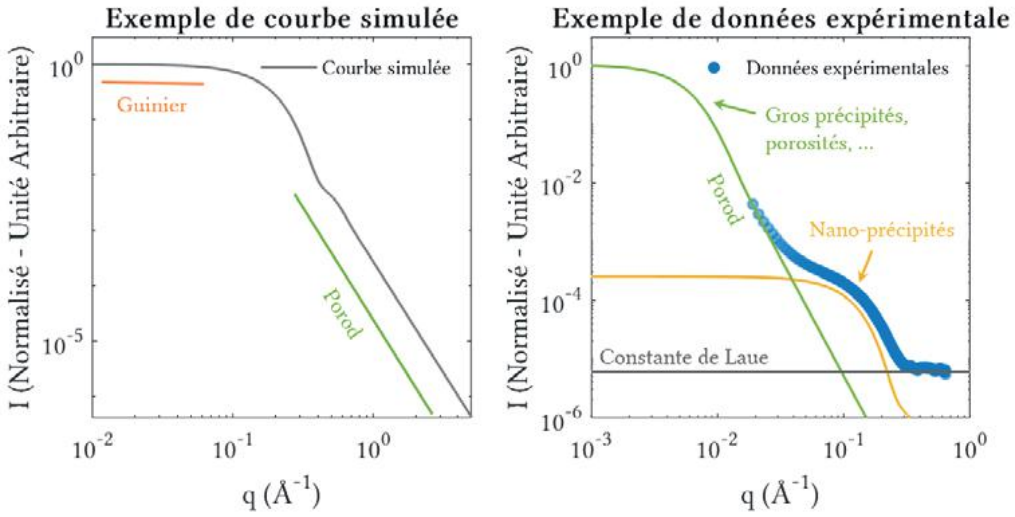


FIGURE II.13 – Exemples de courbes simulées et expérimentales obtenues en diffusion aux petits angles à partir d'une dispersion lognormale de précipités ($s = 0, 2$).

Sur la courbe simulée d'une seule famille polydisperse de particules, on peut distinguer 3 régions principales depuis les petites valeurs de q vers les grandes :

- **Une région de Guinier** : Sur cette région le rayon de giration peut être déterminé en utilisant l'approximation de Guinier valable à petit q :

$$\lim_{q \to 0} I(q) = (\Delta\rho)^2 V_{ppt}^2 exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) \text{ avec } R_g \text{ le rayon de giration}$$

  Une fois R_g déterminé il est possible de le relier au rayon moyen de la distribution de particule par la relation $R_m = \sqrt{3/5} R_g$ ou directement par $R \approx R_g$ pour des systèmes peu dispersés [190].
- **Une région bombée** : Cette région est celle qui contient le plus d'informations sur les caractéristiques de la distribution de précipitées. La pente de cette partie bombée (en diagramme log/log) varie de q^{-1} à q^{-3}.
- **Une région de Porod** : Dans cette région la courbe est quasiment linéaire en échelle logarithmique et suit une pente proche de q^{-4}. Elle correspond à l'asymptote du signal SAXS à grand q généré par une distribution de particules.

En pratique, les données expérimentales comportent aussi une contribution constante visible à grande valeur de q appelée parfois constante de Laue (Fig. II.13). Celle-ci est due à plusieurs facteurs : la contribution du désordre de la solution solide, la contribution incohérente (neutrons), la fluorescence d'éléments chimiques de seuils d'énergie inférieurs à la longueur d'onde utilisée (Rayons X).

Aux petites valeurs de q, la contribution des précipités est généralement dominée par d'autres contributions en q^{-n} de pente n comprise entre 3 et 4 dans notre étude. Ces autres contributions correspondent à l'influence :

- des **gros précipités** et/ou **porosités** qui sont souvent présents dans le matériau. Leur contribution de Porod est visible à faibles valeurs de q, car leurs tailles sont bien supérieures à celle des nano-oxydes et produisent donc une diffusion à très petits angles (courbe verte sur la figure II.13). La forme de cette contribution est donc en q^{-4}
- de la **forte densité de dislocations**, introduisant des variations de densité électronique dans le matériau. Il a été montré que celles-ci résultaient en un signal de diffusion à très petits angles proportionnel à q^{-3} [193].

Ainsi, le comportement asymptotique du signal mesuré aux petits angles est mesuré comme une loi puissance en q^{-n} avec n compris entre 3 et 4.

Finalement, la contribution des nano-oxydes permettant leur analyse se trouve être la partie bombée. Pour la séparer des autres contributions, un modèle a été défini et sera utilisé dans tout le manuscrit :

$$I(q) = A \times q^{-n} + \int_{r=0}^{+\infty} f(r) I_{sph}(q,r) \mathrm{d}r + K_L \text{ avec } n \in [3,4] \qquad \text{(II.11)}$$

L'ajustement de ce modèle aux données expérimentales nécessite la détermination de 6 paramètres, réalisée grâce à une méthode de moindres carrés (algorithme de Levenberg-Marquardt réalisé en Matlab) :

- R_m le **rayon moyen**.
- s la **dispersion** qui sera en pratique fixée à 0,2 sauf mention du contraire du fait de la difficulté d'ajuster précisément cette valeur avec la seule partie bombée visible sur les courbes expérimentales.
- $\Delta\rho^2 \times f_v$ le **contraste** entre précipités et matrice **multiplié par la fraction volumique** de précipités. Il n'est pas possible de décorréler ces deux paramètres, à moins de connaître avec certitude la nature des précipités et de la matrice ce qui permet le calcul de $\Delta\rho$.
- A le **coefficient** de la loi de **Porod**.
- n la **puissance** de la loi de **Porod**.
- K_L la **constante** de Laue.

II.3.2 Diffusion de rayons-X aux petits angles

Dans le cas du SAXS, les rayons-X sont diffusés par chaque électron présent dans l'échantillon. Il est donc nécessaire d'introduire la notion de densité électronique (c'est-à-dire la quantité d'électrons par unité de volume) notée par la suite ρ. On peut calculer la

densité électronique de n'importe quel objet en connaissant son volume atonique moyen V_{atm} ainsi que les N atomes i qui le constituent avec leur fraction atomique respective X_i :

$$\rho = \sum_{i}^{N} \frac{X_i Z_i}{V_{atm}} \tag{II.12}$$

Avec Z_i le numéro atomique (ou nombre d'électrons) de l'élément i. Pour prendre en compte les interactions rayons-X - électrons, un facteur de diffusion pour chaque élément i noté $f_i(\lambda)$ est introduit. Ce facteur est un nombre complexe qui s'exprime comme $f_i(\lambda) = Z_i + f'(\lambda) + jf''(\lambda)$. Les valeurs de f' et f'' tabulées sur le site washingtown.edu ont été utilisées (valeurs calculées grâce à l'algorithme de Brennan et Cowan [194]). $f_i(\lambda)$ permet de définir une densité électronique "apparente" pour la mesure SAXS :

$$\rho_{SAXS} = \sum_{i}^{N} \frac{X_i f_i(\lambda)}{V_{atm}} \tag{II.13}$$

Elle sera noté par la suite ρ par souci de simplification. Le contraste SAXS est alors la différence de densité électronique apparente entre la matrice et les précipités $\Delta\rho = |\rho_{matrice} - \rho_{ppt}|$. On peut remarquer que $f_i(\lambda)$ dépend de la longueur d'onde, et donc de l'énergie du faisceau de rayons-X utilisée (les deux grandeurs étant liées par la relation de Planck $E = \frac{hc}{\lambda}$, h et c étant la constante de Planck et la célérité de la lumière respectivement). En particulier, lorsque l'énergie incidente s'approche du seuil d'absorption de l'élément i, la valeur de $f_i(\lambda)$ chute (Fig. II.14). Tout se passe alors comme si l'élément i avait perdu des électrons. La densité électronique apparente de cet élément se trouve diminuée, le contraste électronique $\Delta\rho$ modifié et l'intensité $I_{ppt}(q)$ provenant des précipités reçue sur le détecteur aussi. Ainsi, il est possible de sonder la présence de l'élément chimique i dans les précipités, grâce à la variation du contraste électronique à l'approche du seuil d'absorption de cet élément (proportionnelle à sa fraction atomique X_i). On dit alors que l'on réalise une mesure de SAXS anomal (ou ASAXS). Ce type de mesures nécessite l'utilisation d'un synchrotron afin de pouvoir se placer à plusieurs énergies éloignées puis proches d'un seuil d'absorption, avec une très faible dispersion relative (typiquement une résolution $\Delta\lambda/\lambda = 2.10^{-4}$). Dans ce manuscrit, des mesures anomales ont été réalisées au seuil K-α de l'yttrium (au synchrotron ESRF) et au seuil K-α du Ti (aux synchrotrons PSI et SOLEIL) afin de sonder la présence de ces éléments dans les précipités tout au long du traitement thermique.

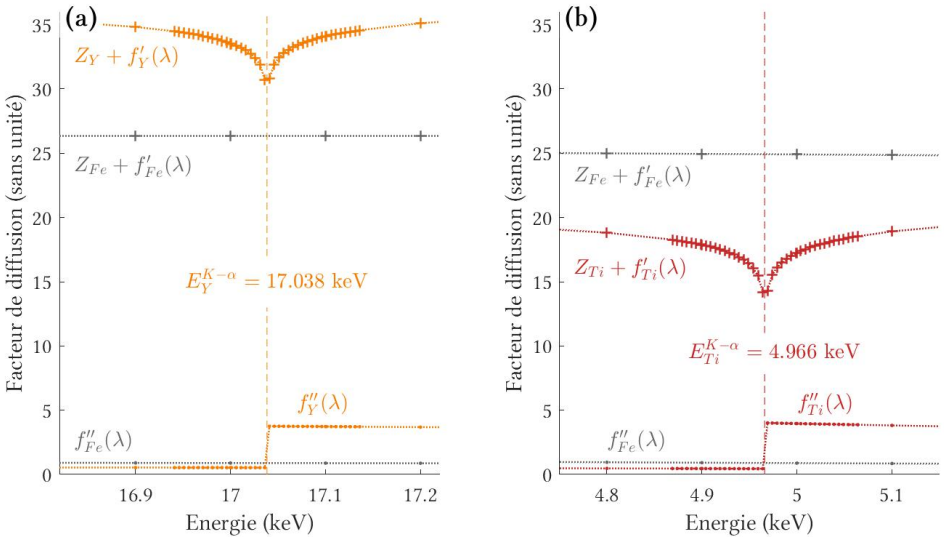


FIGURE II.14 – Évolution du facteur de diffusion de l'yttrium et du fer proche du seuil d'absorption K-α de l'yttrium (a), et autour du seuil d'absorption K-α du titane. Le contraste électronique avant seuil est proportionnel à la distance qui sépare les deux courbes $Z_i + f'(\lambda)$.

Au-delà de la possibilité de sonder un élément, il est possible d'extraire des mesures ASAXS des informations sur la nature possible des précipités. Il n'est cependant pas possible de la déterminer avec certitude. Pour simplifier l'exploitation des données ASAXS nous allons définir le facteur adimensionnel proposé par M. Dumont [195] nommé ici "facteur anomal" et noté f_A. Loin d'un seuil d'absorption, le facteur de diffusion $f(\lambda)$ reste quasiment constant. De plus, lorsque l'on se place avant le seuil (ce qui sera le cas de toutes les mesures réalisées ici) la partie imaginaire $f''(\lambda)$ est négligeable (Fig. II.14). On peut donc distinguer dans la densité électronique apparente deux parties :

- la première, ρ_{lo}, est constituée des densités électroniques apparentes des éléments loin de leurs seuils d'absorption (et donc constant par rapport à l'énergie utilisée).
- La deuxième ρ_{pr} est constituée de la partie constante devant le facteur de diffusion de l'élément sondé.

En considérant que l'on se place au seuil de l'élément k on peut alors écrire :

$$\rho = \sum_{i \neq k}^{N} \frac{X_i}{V_{atm}} f_i + \frac{X_k}{V_{atm}} f_k(\lambda) = \rho_{lo} + \rho_{pr} f_k(\lambda) \tag{II.14}$$

Et ainsi :

$$\Delta\rho = \Delta\rho_{lo} + \Delta\rho_{pr} f_k(\lambda) \tag{II.15}$$

Il est maintenant nécessaire de définir l'intensité intégrée notée Q_0 et qui s'exprime

selon la formule :

$$Q_0 = \int_{q=0}^{+\infty} I_{ppt}(q) q^2 \mathrm{d}q = 2\pi^2 f_v (1 - f_v) |\Delta\rho^2| \overset{f_v \ll 1}{\approx} 2\pi^2 f_v |\Delta\rho^2| \tag{II.16}$$

Et qui peut donc être calculée à partir de $f_v|\Delta\rho^2|$ ajusté par l'algorithme de moindre carré (Eq. II.11 p. 64). En prenant la racine carrée de l'intensité intégrée et en remplaçant $\Delta\rho^2$ par l'équation II.15 il vient :

$$\sqrt{Q_0} \overset{f_v \ll 1}{=\!\!\approx} \sqrt{2\pi^2 f_v} \times |\Delta\rho_{lo} + \Delta\rho_{pr} f_k(\lambda)| \tag{II.17}$$

Ainsi, il devient très simple de déterminer $\sqrt{2\pi^2 f_v} \times \Delta\rho_{lo}$ et $\sqrt{2\pi^2 f_v} \times \Delta\rho_{pr}$ grâce à la pente et la valeur de l'ordonnée à l'origine de la droite $\sqrt{Q_0}(\lambda)$. Le facteur anomal est alors défini comme le rapport de ces deux termes, de façon à supprimer la dépendance à f_v :

$$f_A = \frac{\Delta\rho_{lo}}{\Delta\rho_{pr}} \tag{II.18}$$

Ce facteur est alors non seulement calculable expérimentalement (par la connaissance des énergies utilisées et de l'intensité intégrée calculée), mais aussi théoriquement pour différents systèmes de précipités / matrices. Ainsi, il est possible de déterminer si le facteur anomal expérimental $f_{A,exp}$ est cohérent avec la présence d'une certaine phase, ce qui revient à dire que $f_{A,exp}$ et $f_{A,th}$ sont proches.

Pendant les mesures in-situ en température, la valeur du facteur anomal théorique évolue. En effet, le paramètre de maille de la matrice et des précipités sont croissant avec la température, ce qui modifie les volumes atomiques moyens V_{atm} et donc les contrastes électroniques dont dépend $f_{A,th}$. La variation du paramètre de maille de la matrice (ferrite ou austénite) avec la température est relativement bien décrite dans la littérature, mais ce n'est pas le cas pour l'évolution du paramètre de maille des différentes phases de nano-oxydes. Il a donc été choisi de ne pas représenter les facteurs anomaux théoriques comme variables mais plutôt d'y adjoindre une barre d'erreur permettant de prendre en compte à la fois :

- l'effet de la température via la variation du paramètre de maille de la matrice et des précipités ;
- les incertitudes sur la valeurs du paramètre de maille (matrice et précipités) présent dans les bases de données cristallographique.

Dans les figures du manuscrit représentant les résultats de SAXS anomale, cette barre d'erreur est représentée sous la forme d'une aire de couleur autour de la valeur moyenne en trait plein. Elle permet aussi de définir si l'écart entre les facteurs anomaux théorique de deux précipités est suffisant pour pouvoir discerner les deux phases.

II.3.3 Diffusion des neutrons aux petits angles

Lorsque l'on utilise un faisceau de neutrons, les contrastes sont radicalement différents de ceux définis précédemment en SAXS. Le contraste neutronique est en fait la somme de deux contributions :

- la **contribution nucléaire**, provenant de l'interaction des neutrons avec les noyaux des atomes qu'ils traversent, dont le contraste sera noté $\Delta\rho_{nuc}$;
- et la **contribution magnétique**, provenant de l'interaction des neutrons avec les spins magnétiques des atomes qu'ils traversent, et dont le contraste sera noté $\Delta\rho_{mag}$.

Les aciers ODS considérés dans ce manuscrit ont une matrice ferritique à température ambiante, qui est donc ferromagnétique. Il est possible d'enfermer l'échantillon dans un electro-aimant générant un champ magnétique suffisamment puissant pour aligner les spins magnétiques de la matrice dans la direction parallèle aux lignes de champ (ici, un champ de 1,6 T a été utilisé). Dans cette direction, le contraste magnétique sera alors annulé, et seul le contraste nucléaire sera conservé. Dans les autres directions, la valeur du contraste peut être déterminée suivant la formule :

$$\Delta\rho_{SANS} = \Delta\rho_{nuc} + sin(\alpha)\Delta\rho_{mag} \tag{II.19}$$

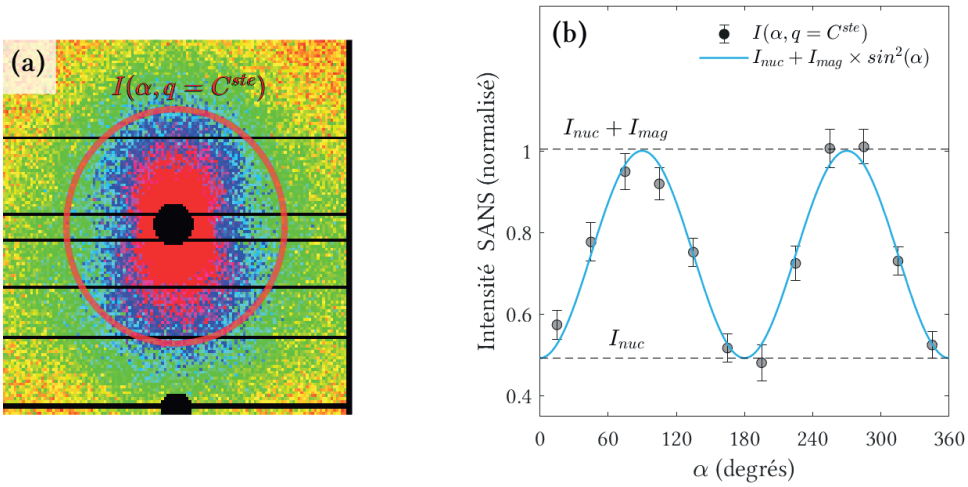


FIGURE II.15 – Image typique d'un signal SANS (a), et courbe montrant l'intensité autour d'un anneau à q constant avec l'ajustement des intensités magnétique et nucléaire (b).

Avec α l'angle entre la direction parallèle au champ magnétique et la direction considérée (Fig. II.15). Il est alors possible de décorréler les intensités I_{mag} et I_{nuc} produites respectivement par les contrastes magnétique et nucléaire. Pour ce faire, deux méthodes sont possibles : réaliser deux masquages, laissant exploitable une section d'angle restreinte (typiquement $\pm$ 10°) autour de la direction parallèle au champ pour l'un et perpendiculaire au champ pour l'autre. Le principal inconvénient de cette technique est de

n'utiliser qu'une petite partie du détecteur. Une deuxième méthode consiste à tracer l'intensité en fonction de l'angle α de chaque anneau de l'image, c'est-à-dire à q constant (Fig. II.15). Il est possible ensuite d'ajuster par moindre carré le modèle $I_{nuc}+sin(\alpha)I_{mag}$ avec I_{nuc} et I_{mag} comme paramètres ajustables. C'est cette méthode (réalisée en Matlab) qui sera utilisée.

Le contraste magnétique des précipités d'ODS est classiquement utilisé en prenant l'hypothèse que les précipités sont des trous magnétiques ce qui conduit à une valeur de contraste constant quel que soit le précipité [69, 86, 196]. Cette hypothèse est valide sous certaines conditions et notamment sur la concentration de fer dans les nano-oxydes ne devant pas être trop importante [197]. La formule permettant de calculer le contraste magnétique dans un acier ODS est alors donnée par :

$$\Delta\rho_{mag} = |b_{mag,mat} - \underbrace{b_{mag,ppt}}_{=0}| = -\frac{\gamma r_e}{2}\mu \tag{II.20}$$

Où $\gamma = -1,913$ est le facteur gyromagnétique du neutron, et μ le moment magnétique moyen des atomes de la matrice. Ce moment magnétique μ dépend de la teneur en Cr et est calculé par la relation $\mu = \mu_{Fe} - 2,39X_{Cr}$ avec $\mu_{Fe} = 2,217$ et X_{Cr} la fraction atomique de Cr présent dans la matrice [198]. La validité de l'hypothèse de trou magnétique sera discutée par la suite, en particulier pour les précipités ou amas très petits présents dans les étapes initiales de consolidation du matériau.

Le contraste nucléaire est moins souvent exploité dans les études sur les aciers ODS. Sa formulation est plus proche du contraste électronique de SAXS en prenant en compte une section efficace de neutron noté b_{nuc} à la place de la densité électronique. L'expression du contraste nucléaire peut alors s'écrire :

$$\Delta\rho_{nuc} = \frac{b_{mat}}{V_{atm,mat}} - \frac{b_{ppt}}{V_{atm,ppt}} \tag{II.21}$$

Avec

$$b = \sum_{i}^{N} X_i b_i \tag{II.22}$$

Les valeurs de sections efficaces b_i sont tabulées dans l'ouvrage de l'institut Laue-Langevin (ILL) [181]. Ces sections efficaces évoluent de façon très différentes des densités électroniques (qui évoluent linéairement avec le numéro atomique). La figure II.16 donne les différences en termes de section efficace de neutrons et de rayons-X pour différents atomes présents dans les aciers ODS.

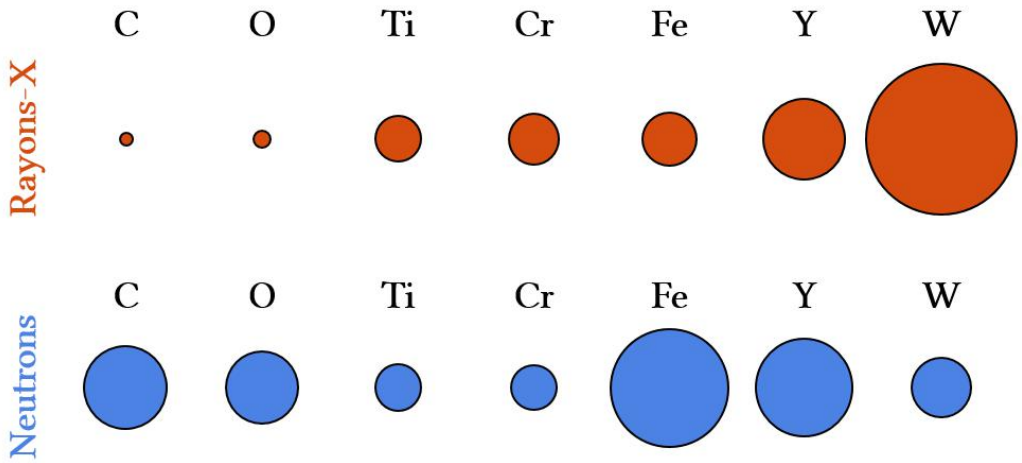


FIGURE II.16 – Comparaison des sections efficaces de rayons-X (pris arbitrairement à 16 keV, loin de tout seuil des éléments considérés) et de neutrons, par des cercles proportionnels aux sections efficaces (la proportionnalité entre rayons-X et neutrons n'est pas respectée).

Les contrastes étant différents il est possible de comparer les intensités obtenues par SAXS et par SANS afin d'obtenir des informations complémentaires sur la composition chimique des objets étudiés. En effet, dans les deux cas, l'ajustement du modèle donné en équation II.11 permet de déterminer la grandeur $\Delta\rho^2 \times f_v$. Ainsi on peut définir un ratio permettant de s'affranchir de la connaissance de la fraction volumique de précipités :

$$A_{X/N} = \frac{\Delta\rho^2_{SAXS} \times f_v}{\Delta\rho^2_{SANS} \times f_v} = \frac{\Delta\rho^2_{SAXS}}{\Delta\rho^2_{SANS}} \tag{II.23}$$

Tout comme le facteur anomal f_A (Eq. II.18 p. 67) ce ratio peut se calculer en se basant sur les données expérimentales et sur des systèmes précipités/matrice théoriques. De la même façon, on pourra alors vérifier la cohérence du facteur $A_{X/N}$ théorique et expérimental.

Finalement, il est aussi possible de calculer le ratio des contrastes nucléaire et magnétique, ce qui peut donner une information sur la chimie de précipité, de la même manière que le ratio $A_{X/N}$, mais en n'utilisant que les données de SANS. Ce ratio est généralement appelé rapport A et est définie comme :

$$A = \frac{\Delta\rho^2_{SANS,nuc} + \Delta\rho^2_{SANS,mag}}{\Delta\rho^2_{SANS,nuc}} = 1 + \frac{\Delta\rho^2_{SANS,mag}}{\Delta\rho^2_{SANS,nuc}} \tag{II.24}$$

Résumé sur les expériences de diffusion aux petits angles

- Les **mesures de diffusion aux petits angles** réalisées dans cette étude permettent essentiellement d'extraire un **rayon moyen** et un **facteur de contraste multiplié à la fraction volumique** de précipités $\Delta\rho^2 \times f_v$ duquel f_v **ne peut être déduit que si** $\Delta\rho$ **est connu**.
- Le **contraste SAXS** se définit comme une **différence de densité électronique** entre matrice et précipités $\Delta\rho = |\rho_{mat} - \rho_{ppt}|$. Il peut se calculer si la nature de la matrice et des précipités est connue.
- Il est possible de réaliser des mesures de **SAXS en mode anomal**, grâce auxquels on vérifie la cohérence d'un facteur f_A expérimental avec des facteurs théoriques correspondant à différents couples précipités / matrice.
- Le **contraste en SANS** se définit comme la **somme de deux contributions** : **nucléaire** $\Delta\rho_{nuc}$ et **magnétique** $\Delta\rho_{mag}$ qui seront décorrélées et traitées séparément.
- Il est possible de **comparer le contraste SAXS et SANS** et de calculer un ratio $A_{X/N}$ qui devra être comparé (comme le facteur anomal f_A) à des ratios théoriques issus de couples précipités / matrice donnés.

II.3.4 Sonde atomique tomographique

La Sonde Atomique Tomographique (SAT) permet d'observer un très petit volume de matériau dans lequel il est possible de cartographier en 3 dimensions la nature chimique des atomes. La première section présentée ci-après a pour objectif de donner quelques éléments sur le principe de fonctionnement de la SAT et les incertitudes de mesures associées de façon très simplifiée. Pour aller plus loin, des ouvrages plus complets sont disponibles [199] [200] [201]. Dans un deuxième temps, les matériaux étudiés et la méthode utilisée dans cette étude pour le traitement des données seront abordés.

Principe de mesure et incertitudes

La sonde atomique tomographie est une technique basée sur l'évaporation par effet de champ. Pour ce faire, un échantillon est préparé sous forme d'une pointe de rayon de courbure d'environ 50 nm dans notre cas. Ces pointes ont été réalisées par faisceau d'ions focalisés (ou FIB en anglais), le procédé de préparation étant détaillé dans l'ouvrage de Larson *et al.* [202]. L'échantillon est alors introduit dans une chambre d'analyse sous vide très poussé. L'échantillon est aussi refroidi à basse température, dans notre cas à 60 K. Un champ électrique est alors créé entre l'échantillon et une électrode locale placée près de l'échantillon (Fig. II.17). Lorsque ce champ est suffisamment fort, les atomes en surface de la pointe s'ionisent et s'évaporent de l'échantillon, en direction du détecteur. La SAT est équipée d'un spectromètre de masse à temps de vol, ce qui nécessite la connaissance de l'instant où un atome s'évapore de l'échantillon, d'où le besoin d'évaporer les atomes de manière contrôlée. Pour cela, le champ électrique est maintenu

juste en dessous du champ d'évaporation à la fois de la matrice et des précipités (afin de ne pas induire d'évaporation préférentielle de l'un ou l'autre). L'évaporation est alors déclenchée par des impulsions du champ électrique ou des impulsions laser apportant l'énergie nécessaire à l'évaporation. (Fig. II.18a). Dans notre cas, le mode laser a été utilisé, car il permet d'éviter une rupture prématurée de la pointe. Les atomes ionisés sont alors recueillis sur un détecteur 2D placé derrière l'électrode. L'échantillon s'évapore alors atome par atome, pour chaque atomes un temps de vol peut ainsi être mesuré (durée entre l'impulsion laser déclenchant l'évaporation et la détection de l'atome). Tous les ratios $^{\text{masse}}/_{\text{charge}}$ sont alors calculés à partir des temps de vol et de la distance échantillon-détecteur. Ces ratios $^{\text{masse}}/_{\text{charge}}$ sont alors rassemblés sur un spectre de masse sur lequel il est possible d'identifier la nature des ions présents dans le volume.

La position sur le détecteur 2D va, elle, permettre de reconstruire la position originelle des atomes dans la pointe grâce à un algorithme, dans notre cas nous avons utilisé le logiciel commercial de CAMECA : IVAS 3.6. Trois paramètres sont nécessaires pour réaliser une bonne reconstruction (c'est-à-dire reproduire le plus fidèlement possible la géométrie du volume évaporé) : le rendement du détecteur (connus), le facteur de compression et le facteur de forme. Ces deux derniers paramètres ont pu être estimés sur quelques volumes grâce aux pôles cristallins présents sur l'image du détecteur et les distances interplans dans les directions cristallographiques. Pour ce faire, le facteur de forme du volume à reconstruire k a été fixé sur la valeur donnée initialement par le logiciel IVAS. Ensuite le rayon de courbure initial et le facteur de compression (qui reste toujours entre 1,4 et 1,8) a été déterminé afin de faire correspondre la distance interplan mesuré après reconstruction d'une partie du volume avec sa valeur réel suivant le pôle sélectionné. L'idée est alors de faire varier artificiellement, pour l'algorithme de reconstruction, le champ d'évaporation moyen du matériaux E (composé non seulement de fer mais aussi de nano-oxydes). Ceci justifie que le facteur de forme k soit laissé fixe, puisque c'est le produit kE qui rentre en compte pour la reconstruction. Cependant, le nombre de pôles visibles (en général 1 seul, parfois 2) n'a pas toujours permis d'effectuer une recherche précise des paramètres de reconstruction. Lorsqu'aucun pôle n'était visible, ces paramètres ont été fixés à des valeurs raisonnables donnant une reconstruction non aberrante (notamment sur la forme des nano-oxydes).

Pour les expériences, deux sondes atomiques ont été utilisées, toutes deux de type LEAP 4000X HR (avec réflectron). La plupart des mesures présentées a été effectuée au CEA Saclay. Les résultats sur l'exploration d'un traitement thermique de consolidation alternatif présentés dans l'Annexe D p. 303 sur nuance **CF-14Cr** ont étés obtenus au laboratoire du Groupe de Physique des Matériaux (GPM) de Rouen. Les expériences réalisées au GPM de Rouen ont été effectuées dans le cadre d'une demande d'expériences via le réseau METSA.

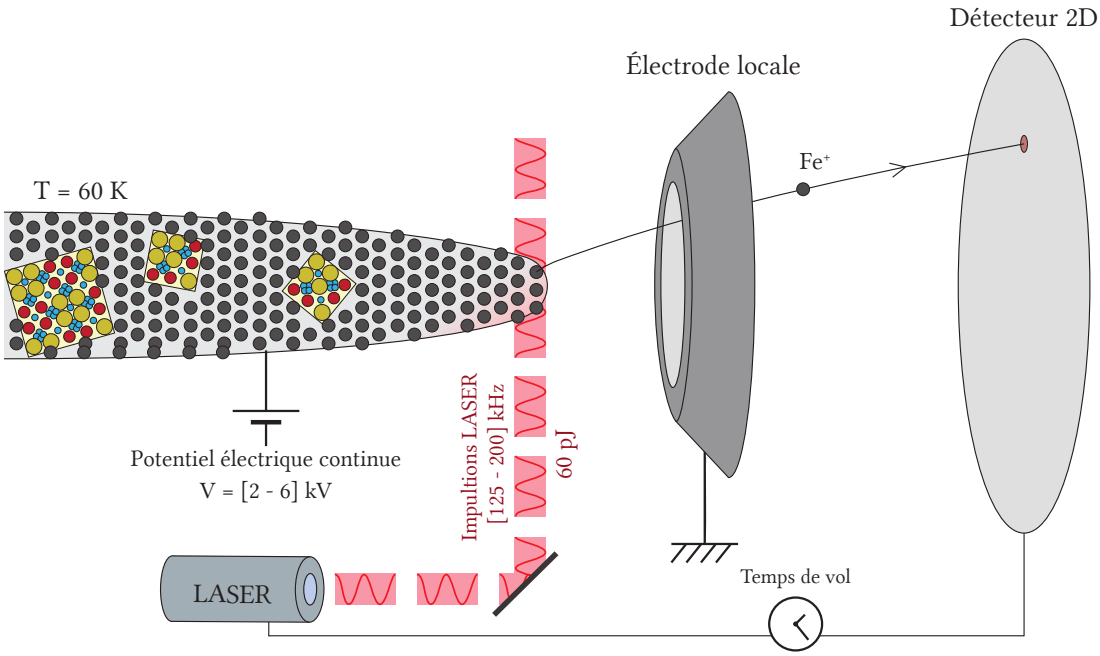


FIGURE II.17 – Schéma montrant le principe de fonctionnement d'une sonde atomique.

Après reconstruction, non seulement la position, mais aussi la nature des atomes sont accessibles, ce qui représente une grande quantité d'informations. Cependant, la reconstruction induit des incertitudes et des artéfacts sur la mesure, notamment :

- **des incertitudes sur le spectre de masse** du fait des difficultés d'indexation et de convolution des pics ou des traînes thermiques induites par l'utilisation des impulsions laser. Sur ce point, une analyse des limitations liées au spectre de masse est disponible en annexe C p. 297.
- **Une incertitude sur la position de l'atome** après reconstruction, qui peut poser problème en particulier pour déterminer la composition chimique de précipités très petits [203].
- **Des artéfacts de reconstructions liés à la différence de champ d'évaporation** entre les précipités et la matrice. Dans les ODS, ces artéfacts gênent énormément l'analyse des précipités, car la différence de champ d'évaporation entre les nano-oxydes et la matrice est très importante. Les nano-oxydes s'évaporent en effet à plus bas champs que la matrice, ce qui entraîne un grandissement différent au niveau des nano-oxydes (Fig. II.18b). De plus, des recouvrements de trajectoire entre les ions des nano-oxydes et de la matrice peuvent se produire. Ces recouvrements mélangent les deux phases de façon irréversible (Fig. II.18b). Ces artéfacts sont plus ou moins marqués suivant la taille des nano-oxydes.

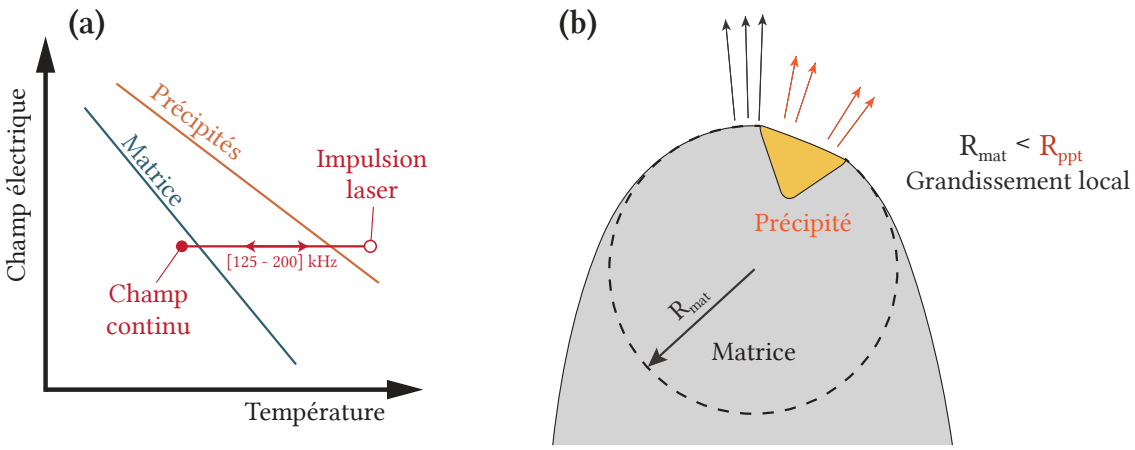


FIGURE II.18 – Schéma montrant l'évolution des champ d'évaporation pour un système avec deux phases (a), et illustrant les artéfacts de reconstructions créés par la présence de précipités à bas champ d'évaporation (b).

Méthode d'analyse des résultats de SAT

Deux matériaux ont été étudiés en SAT : la nuance de référence **CF-14Cr** et la nuance **CF-9Cr**. Dans tous les cas, une méthodologie a été suivie pour extraire les informations des volumes de façon la moins biaisée possible par les artéfacts et incertitudes de reconstruction. Par étape, la méthode suivie comporte :

- **la visualisation des données**, qui permet d'identifier amas / précipités, joints de grains ... dans une première approche.
- **Le calcul des distances entre premiers voisins** (1NN pour 1st Nearest Neighbors), qui permet de vérifier statistiquement la présence d'amas de façon non ambiguë (comme peut l'être une image 3D projetée en 2D). Ces données de 1NN ont permis de calculer des compositions chimiques de la matrice par la méthode DIAM basée sur un calcul statistique (réalisé sous Matlab) [204]. Pour l'analyse de ces résultats DIAM, la probabilité d'avoir un atome isolé P^i_{iso} (pour chaque élément i) dans une sphère de rayon r est tracée en fonction de $n = {}^4/_3\pi r^3 \rho^i_0$ (donné par les calculs de 1NN). Avec ρ^i_0 la densité de l'atome i dans le volume sondé, duquel les joints de grains ont été retirés afin que les potentielles ségrégations aux joints de grains n'interfèrent pas avec les fluctuations de composition dues aux précipités. Lorsque la distribution des atomes est complètement aléatoire (solution solide parfaite) P^i_{iso} suit une loi de Poisson avec

$$P^i_{iso} = e^{-n} \tag{II.25}$$

Lorsque la répartition des atomes n'est pas aléatoire, dans notre cas cela signifie que des précipités sont présents, la probabilité P^i_{iso} contient deux composantes

distinctes :

$$P^i_{iso} = xe^{-\rho^i_p/\rho^i_0 n} + (1-x)e^{-\rho^i_m/\rho^i_0 n} \tag{II.26}$$

Avec x la fraction atomique d'élément i dans le précipité et ρ^i_p et ρ^i_m les densités d'éléments i dans les précipités et dans la matrice respectivement. Ainsi, la composition de la matrice peut se retrouver par régression linéaire de la courbe $ln(P_{iso})$ à grandes valeurs de n (comme expliqué sur la figure II.19). Cette régression a été intégrée dans un algorithme (Matlab) pour lequel seul un seuil sur le coefficient R^2 de la régression linéaire est rentré par l'utilisateur, permettant une excellente reproductibilité des mesures d'un opérateur à l'autre.

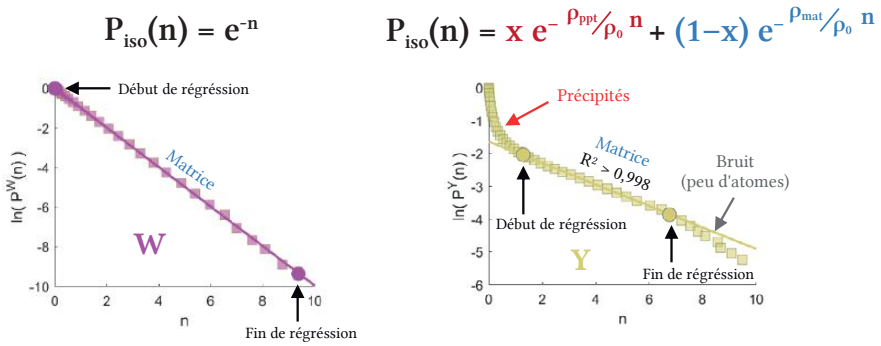


FIGURE II.19 – Exemple d'application de la méthode DIAM et de l'algorithme de traitement de données aux courbes P^W_{iso} et P^Y_{iso} d'un échantillon d'acier ODS, le W se trouvant uniquement en solution solide et l'Y se trouvant dans les précipités.

- **L'identification d'amas par la méthode de séparation maximale** [160]. Cette méthode, réalisée sur IVAS permet de déterminer la densité d'amas (nombre par unité de volume). Pour l'application de cette méthode, la distance de séparation maximale d_{max} a été déterminée pour chaque volume afin de maximiser la détection d'amas, en minimisant le nombre de faux positifs grâce aux histogrammes 1NN. Le nombre d'atomes minimal pour définir un amas N_{min} a été défini comme variable de 6 à 12. La moyenne de ces 6 identifications définit alors la densité numérique d'amas affichées sur les graphes du manuscrit. Les barres d'erreur sont données par l'écart-type. Les valeurs d'érosion dilatation ont été définie à 0,3 nm chacune.
- **Le calcul des fonctions de distributions radiales** (RDF) (voir l'ouvrage de B. Gault p.280 et suivantes pour une description des calculs de distributions radiales [199]). Ces fonctions permettent notamment le calcul des fonctions de corrélations entre atomes, et leur tracé en fonction du rayon d'une sphère fictive de rayon r autour des atomes centraux (voir Eq. II.27) [205-207].

$$\gamma_{i-j}(r) = \rho^i_0 \rho^j_0 \left(\frac{\rho^{i-j}(r)}{\rho^j_0} - 1 \right) \tag{II.27}$$

$\rho^{i-j}(r)$ étant déterminé par le calcul des distributions radiales.

Encore une fois, ces analyses sont soumises aux artéfacts de sonde. Néanmoins, l'utilisation de ces fonctions de corrélations permet d'utiliser toute la statistique disponible pour les amas et de se rapprocher du formalisme utilisé en SAS. De ce fait, le même modèle qu'en SAS (Eq. II.11 p. 64) peut être ajusté par moindres carrés aux fonctions de corrélation SAT (sans la contribution de Porod et de Laue, qui n'ont plus de sens dans ce cas). La comparaison des données entre la SAT et la SAS est alors bien plus pertinente qu'avec une analyse d'amas par méthode de séparation maximale. Les tailles moyennes des nano-oxydes peuvent être extraites mais aussi la valeur de contraste corrélée à la fraction volumique d'amas. Dans le cas de la SAT, le contraste amas - matrice est directement la différence de densité de chaque élément dans les amas et dans la matrice. Dans ce manuscrit les compositions chimiques des nano-oxydes n'ont pas été calculées directement. Seules les valeurs des ratios entre les éléments, jugées plus fiables et moins complexes à calculer, ont été déterminées. Ces ratios ont été estimés grâce à la formule introduite par Ivanov et al. [206] :

$$\frac{i}{j} = \frac{\gamma_0^{i-i} + \left(\rho_0^i\right)^2}{\gamma_0^{j-j} + \left(\rho_0^j\right)^2} \tag{II.28}$$

Avec γ_0^{i-i} la valeur de l'auto-corrélation à $r = 0$ de l'élément i, déterminée grâce aux ajustements par moindre carrés (et réciproquement pour l'élément j).
Finalement, comme les données de SAS ne sont pas soumises aux artéfacts de sonde il est possible d'estimer l'erreur commise en SAT. Dans cette thèse, cette erreur ne sera estimée que qualitativement grâce aux comparaisons des rayons moyens issus de SAXS et de SAT. Il semble néanmoins possible de corriger quantitativement (dans une certaine mesure) les tailles et compositions de précipités par la résolution effective de la SAT [203]. Cette approche ne sera pas appliquée ici, car elle est complexe et reste à un stade encore assez expérimental aujourd'hui. Pour les calculs des RDF, les volumes ont été sous-échantillonnés à 5 millions d'atomes afin de réduire le temps de calcul nécessaire en conservant une statistique satisfaisante.

,

II.3.5 Microscopie électronique

Dans cette section les techniques expérimentales réalisées en microscopie électronique (à balayage et en transmission) sont rapidement expliquées ainsi que les méthodes d'analyses d'images utilisées.

Microscopie électronique à balayage

Les images de Microscopie Électronique à Balayage (MEB) ont été réalisées sur un microscope JEOL 7001-FLV. L'essentiel des résultats présentés est sous la forme de cartographies en Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), montrant les répartitions chimiques, de cartographie en Electron BackScattering Diffraction (EBSD) et Transmission Kikuchi Diffraction (TKD), servant tous deux à l'identification des phases cristallines et de leur orientation. Les joints de grains en EBSD (ou ASTAR, voir la suite) ont été systématiquement définis par une désorientation d'au moins 15°.

Microscopie électronique en transmission

La plupart des analyses en Microscopie Électronique en Transmission (MET) a été réalisée sur un microscope JEOL 3010 opérant à 300 kV, certaines micrographies ont aussi été prises sur un microscope JEOL 2100 opérant à 200 kV. La totalité des images a été prise en imagerie conventionnelle. Dans ce mode, après que le faisceau d'électrons ait été diffracté par l'échantillon, une tache de diffraction est sélectionnée grâce au diaphragme objectif et est étendue sur l'écran d'observation. Si la tache sélectionnée est le faisceau transmis (tache centrale), l'observation est appelée en champ clair. Si une autre tache est sélectionnée, il s'agit d'une observation en champ sombre.

En général, les images MET présentées ici ont pour objectif de quantifier les tailles des nano-oxydes ainsi que d'observer leur morphologie et leur répartition. Une méthode de segmentation d'image automatique a été utilisée grâce à l'algorithme "WEKA Trainable Segmentation" du logiciel ImageJ (Fig. II.20b). Cette méthode permet de mesurer un grand nombre de précipités d'une façon la moins opérateur dépendant possible. Une comparaison de cet algorithme à une méthode de mesure manuelle de nombreux précipités (très chronophage) a été réalisée sur l'alliage **HE-14Cr-PLANSEE-1** (Fig. II.20c). Après segmentation, la surface de chaque précipité est déterminée et transformée en rayon correspondant à un disque de même surface $S_{mesure} = \pi R^2$. Ribis *et al.* ont montré qu'une forme sphérique minimise l'énergie d'interface des précipités $Y_2Ti_2O_7$ (souvent identifiés dans les aciers ODS) jusqu'à ce que leur diamètre dépasse 2 nm après quoi ils deviennent cuboïdaux [96]. Dans notre étude, les précipités les plus petits n'ont pas pu être observés du fait de la limite de résolution du MET et de l'influence de la matrice, parfois écrouie et magnétique. La plupart des précipités observés doivent donc être cuboïdaux, cependant, une approximation sphérique se justifie vu leur taille très petite (Fig. II.20a).

Une distribution lognormale a été ajustée sur les résultats des deux méthodes de segmentation (Fig. II.20d). Les ajustements (réalisés par moindres carrés) donnent des résultats similaires en termes de rayon moyen et de dispersion. La méthode de segmen-

tation utilisant l'algorithme Weka a donc été retenue.

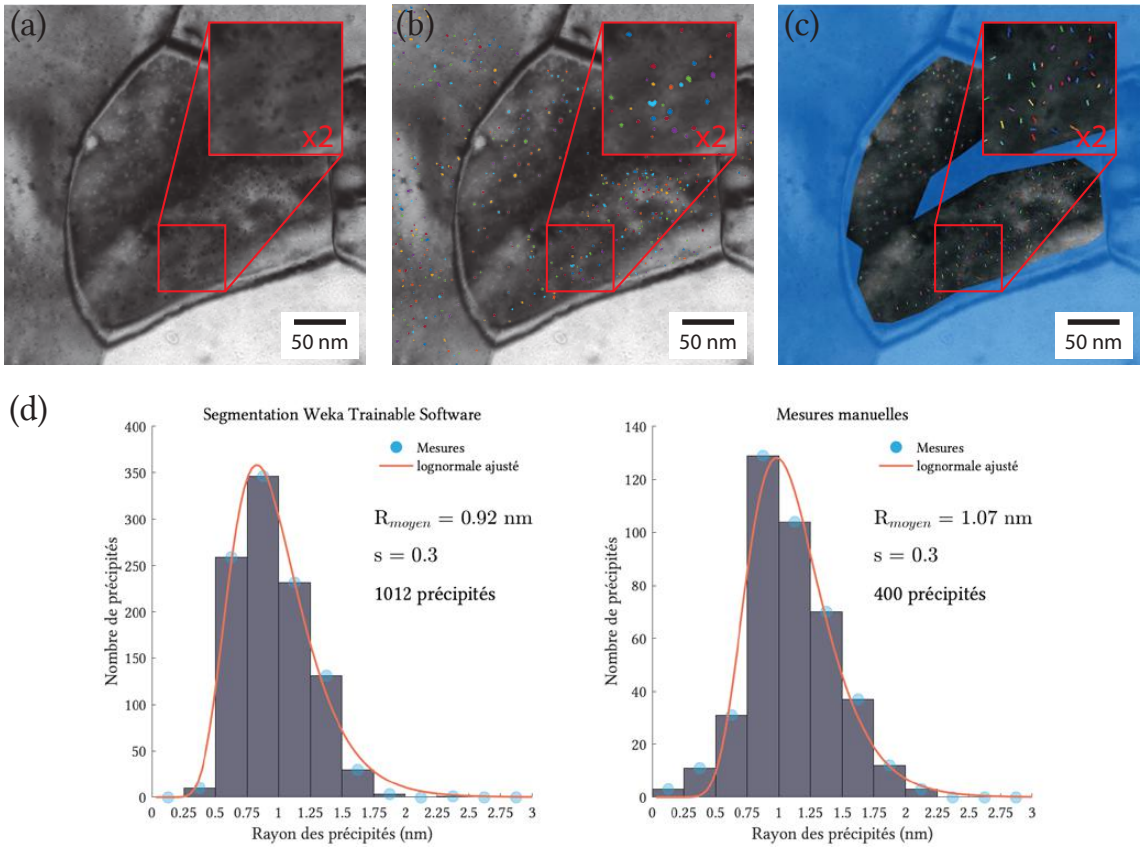


FIGURE II.20 – Image MET de précipités dans l'échantillon **HE-14Cr-PLANSEE-1** (a), image labélisée par l'algorithme Weka et post-traitements Matlab (b), et montrant les mesures effectuées manuellement (c), avec les résultats ajustés par une distribution lognormale (d).

Des cartographies ASTAR/ACOM (pour Automated Crystal Orientation Mapping) ont aussi été réalisées. Cette technique développée au laboratoire SIMaP [208-211] permet de réaliser des cartographies d'orientation des grains, et d'identifier les phases cristallines de façon similaire à l'EBSD mais avec une résolution latérale de l'ordre de la taille du faisceau électronique (jusqu'à 1 nm). Pour ces mesures, un microscope JEOL 2100F a été utilisé en mode balayage, STEM (pour Scanning Transmission Electron Microscope) afin d'enregistrer la figure de diffraction électronique en chaque point de la cartographie. Ces figures de diffraction sont alors comparées à une base de données afin d'identifier les phases et leur orientation cristalline en tout point de la cartographie. Sur nos échantillons, la précession du faisceau d'électrons (améliorant la qualité d'indexation) n'a pas été utilisée à cause du magnétisme de l'échantillon.

II.3.6 Diffraction des rayons-X in-situ

Des analyses par Diffraction de Rayons-X (DRX) pendant un recuit in-situ ont été réalisées. L'objectif de ces mesures est de suivre l'évolution des tailles de cristallites et des densités de dislocations depuis l'état CF jusqu'à un recuit à 1100℃, en suivant une montée en température de 10℃/min. Ces expériences ont été menées à bien au synchrotron SOLEIL sur la ligne de lumière DiffAbs (II.21). L'énergie utilisée pour la mesure était de 18 keV. Le choix de l'énergie a été fait pour optimiser la largeur des pics sur le détecteur (et donc leur résolution), ainsi que le nombre de pics disponibles et la profondeur de pénétration du faisceau ($\sim$ 19 μm). Les mesures ont été réalisées sur un détecteur 2D XPAD monté sur un bras en rotation se positionnant à un angle correspondant successivement aux 7 premiers pics de la ferrite pendant les mesures in-situ. Le temps d'acquisition a été défini à 2 secondes, ainsi en prenant en compte le mouvement du bras robot les acquisitions des 7 pics ont été réalisées en 87 secondes soit environ tous les 15℃ pour une montée en température de 10℃/min. Les figures de diffraction ont été corrigées de la géométrie du détecteur et intégrées azimutalement.

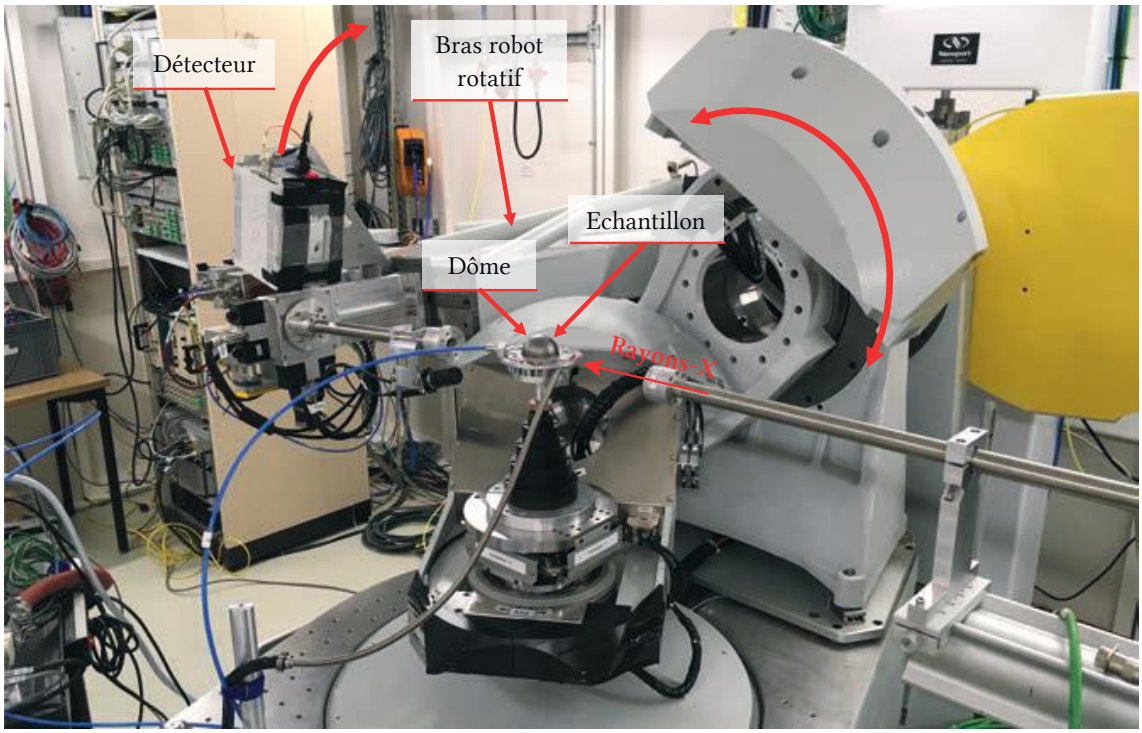


FIGURE II.21 – Photo de la ligne de lumière DiffAbs montrant la configuration utilisée pour les mesures DRX in-situ.

En pratique, une différence importante existe entre la température mesurée par le thermocouple (non positionné sur l'échantillon) et la température au point de mesure. Cet écart a été identifié par la température de changement de phase de la matrice des ODS Fe-9Cr (déterminée en calorimétrie). Un recalage a été réalisé grâce à la valeur du paramètre de maille de la ferrite (proportionnel à la température) sur tous les traitements thermiques. De ce fait, les valeurs de températures mesurées sont vraisemblablement d'une précision modérée, certainement de l'ordre de $\pm$ 30℃. La température maximum atteinte est d'environ de 950℃.

Les valeurs de taille de cristallites et densités de dislocations sont extraites de l'élargissement des pics de diffraction de la matrice (ferrite). Pour ce faire, les différents pics expérimentaux ont été ajustés par un profil Pseudo-Voigt correspondant à la somme d'une Gaussienne et d'une Lorentzienne, exprimée de façon simplifiée par l'équation II.29. Afin d'améliorer la qualité des ajustements, certains pics parasites provenant du dôme du four (Fig. II.21) ou des précipités grossiers apparaissant pendant la chauffe ont été déconvolués du signal de la ferrite par ajustement de ces pics, par un modèle de Pseudo-Voigt également. Malgré ces corrections apportées au signal brut, le pic [200] n'a pas pu être exploité du fait de sa convolution avec un pic intense du four, les deux pics ayant une résolution trop faible pour être décorrélés.

$$PseudoVoigt = \eta \times Lorentzienne + (1 - \eta) \times Gaussienne \qquad \text{(II.29)}$$

η étant fixé dans notre étude entre 0 et 1.

Une méthode de Williamson-Hall modifiée pour prendre en compte la densité de dislocations a été utilisée pour l'extraction des données, selon la formule :

$$\beta\cos(\theta) = \underbrace{\left(\frac{4A_D\lambda}{3D}\right)}_{\text{Taille de cristallite}} + \underbrace{\sqrt{2\pi}A_\rho b\sqrt{\rho}\sqrt{C}\sin(\theta)}_{\text{Densité de dislocations}} \tag{II.30}$$

Dans cette formule β représente la mesure de l'élargissement des pics correspondant ici aux largeurs à mi-hauteur des Pseudo-Voigt ajustées aux données expérimentales et étant centrées sur 2θ. A_D est un facteur de forme (aussi noté dans d'autres études K), généralement fixé à $A_D = 0,9$ [212-214] ce qui est une approximation justifiée par la difficulté de déterminer la forme des domaines cohérents de diffraction (pour une distribution monodisperse de sphères $A_D \approx 0,829$ et pour des octaèdres $A_D \approx 0,874$). A_ρ est une constante dépendante du rayon de coupure R_e ($A_\rho = R_e\sqrt{\rho}$) qu'il n'est pas possible de calculer par l'utilisation d'une méthode de Williamson-Hall seule. A_ρ est généralement fixé à une valeur arbitraire, ici nous utiliserons $A_\rho = 0,6$ déjà employé dans d'autres études [212]. Cette approximation implique cependant une incertitude sur les valeurs absolue et relative (d'une température à l'autre) de la densité de dislocation, même si la tendance de la courbe devrait être conservée [212]. C est le facteur de contraste moyen des dislocations, calculé pour chaque plan diffractant de la matrice (Tab.II.3) grâce au programme ANIZC [215] et aux constantes élastiques $c_{11} = 296,8$, $c_{12} = 131,6$ et $c_{44} = 124,1$ déterminées pour un système Fe-15Cr [216]. D et ρ sont respectivement la taille moyenne de domaine cohérent et la densité surfacique de dislocation, qu'il est possible de déterminer par régression linéaire de l'équation II.30.

TABLE II.3 – Facteurs de contraste moyen des dislocations calculés pour chaque plan diffractant de la ferrite.

Plans	{110}	{200}	{211}	{220}	{310}	{222}	{321}
C	0,1496	0,2074	0,1496	0,1496	0,1866	0,1866	0,1496

Chapitre III

Évolutions de nano et microstructure : aciers ODS ferritiques Fe-14Cr-1W

"S'il n'y a pas de solution, c'est qu'il n'y a pas de problème."
Jacques Rouxel, Les Shadocks (1968).

Contenu du Chapitre

III.1 Cinétique de précipitation **84**
III.2 Évolution de la chimie des nano-oxydes **90**
III.2.1 Résultats de diffusion de rayons-X anomale 90
III.2.2 Résultats de diffusion de neutrons 95
III.2.3 Résultats de sonde atomique tomographique 99
III.3 Discussion sur l'évolution de la nano-précipitation **112**
III.3.1 Présence d'amas à l'état post-broyage 112
III.3.2 Croissance et évolution de la chimie en température 115
III.3.3 Stabilité lors du maintien à 1100℃ 119
III.4 Évolution de la microstructure granulaire **123**
III.5 Conclusion du Chapitre III **133**

Ce chapitre se concentre sur l'alliage **Fe-14Cr-1W** ODS renforcé par l'ajout de 0,3%m d'Y_2O_3 et 0,3%m de TiH_2. Les nuances broyées par le LTMEx et par PLANSEE seront présentées. Le principal objectif de ce chapitre est de comprendre et de décrire les mécanismes de précipitation tout au long de traitements thermiques représentatifs de ceux suivis dans les procédés de consolidation classique, en partant de la condition post-broyage jusqu'à la condition de recuit 1100℃ - 1 h. Les deux premières sections du chapitre permettent de répondre à cet objectif en présentant d'abord la **cinétique de précipitation** de l'alliage puis les **évolutions chimiques** des nano-oxydes pendant la

chauffe. Les résultats présentés dans ces deux premières sections seront discutés en section 3. Le deuxième objectif est d'obtenir une meilleure compréhension des phénomènes d'épinglage des défauts cristallins par les nano-oxydes naissants, phénomène ayant lieu pendant le procédé de consolidation et empêchant la recristallisation complète de l'alliage. Pour cela, la quatrième section porte sur la caractérisation lors de **l'évolution de la microstructure granulaire**, dans les mêmes conditions de traitements thermiques in-situ que précédemment. Finalement, une dernière étude permet d'explorer une variation du traitement thermique classique, dans l'objectif de contrôler la précipitation grâce au chemin thermique emprunté par l'alliage. Ces résultats n'étant pas primordiaux pour la compréhension du chapitre, ils seront présentés dans l'Annexe D p. D.

III.1 Cinétique de précipitation

Cette section s'attache à caractériser la cinétique de précipitation des échantillons **CF-14Cr** et **CF-14Cr-PLANSEE**. Ces mesures sur échantillons CF seront comparées aux mesures réalisées sur des échantillons élaborés par les voies classiques de filage ou de CIC. Les mesures présentées dans cette section ont été réalisées principalement par diffusion des rayons-X aux petits angles (SAXS) in- et ex-situ pendant le traitement thermique. Ces mesures seront complétées par des micrographies MET sur lesquelles ont été appliqué la méthode d'analyse d'image présentée dans le chapitre II section II.3.5 p. 76. Dans cette première section, seuls les résultats sur l'évolution du rayon moyen des nano-oxydes seront traités. En effet, l'analyse de la fraction volumique et de la densité des nano-oxydes est indissociables de l'analyse chimique comme nous le verrons dans la section III.2.

Les mesures in-situ ont été réalisées à une vitesse de chauffe de 10℃/min et de 30℃/min, respectivement proche du procédé de CIC et du procédé de filage. Afin de compléter ces mesures, des échantillons ont été recuits en suivant un traitement thermique interrompu à différentes températures (500℃, 700℃, 900℃ ...). Les recuits à 30℃/min ont été effectués dans un four différent sous atmosphère Ar, et les recuits à 10℃/min dans le four in-situ de SAXS. Dans tous les cas, les échantillons sont mesurés après le traitement thermique, à température ambiante. Ces mesures permettent de valider l'absence de décalage entre la température du point sondé par le faisceau de rayons-X et celle mesurée par les thermocouples du four. De plus, elles permettent de valider la reproductibilité de la cinétique de précipitation lors du traitement thermique.

Des microgaphies ont été réalisées par MET sur les échantillons CF après recuit jusqu'à 1100℃ et sur les échantillons filés et CIC. Ces images sont présentées en figure III.1 et permettent une première observation des nano-oxydes et leur dispersion dans la matrice. Avant la condition de recuit 1100℃, les observations MET etaient impossibles du

fait de la trop petite taille des nano-oxydes et de l'état trop écrouis de la matrice. L'allure de la dispersion de nano-oxydes semblent similaires entre les échantillons CF, filé et CIC, avec de très petits nano-oxydes, répartis de façon homogène dans la matrice. Du fait de leur très petite taille la morphologie des nano-oxydes n'a pas pus être clairement déterminées, l'hypothèse de précipités sphérique utilisée pour le traitement des données SAXS semble néanmoins raisonnable. Quelques précipités plus gros ($\sim$ 50 nm) ont pu être identifiés sur l'ensemble des nuances et ont été mis en évidence sur la figure III.1e. Ces précipités sont de forme cubïdales et comporte souvent des franges de Moiré indiquant le caractère semi-cohérent de ces précipités avec la matrice. Ribis *et al.* ont identifiés des précipités très ressemblants comme étant des oxydes Y_2O_3 [96]. La fraction volumique de ces précipités doit être faible, car ils ont été observés en très petit nombre comparativement aux nano-oxydes. De plus, le contraste électronique des Y_2O_3 avec une matrice Fe-14Cr-1W est assez faible. Ces précipités, avec un faible contraste et fraction volumique, devraient donc peu contribuer aux mesures SAXS présentées par la suite.

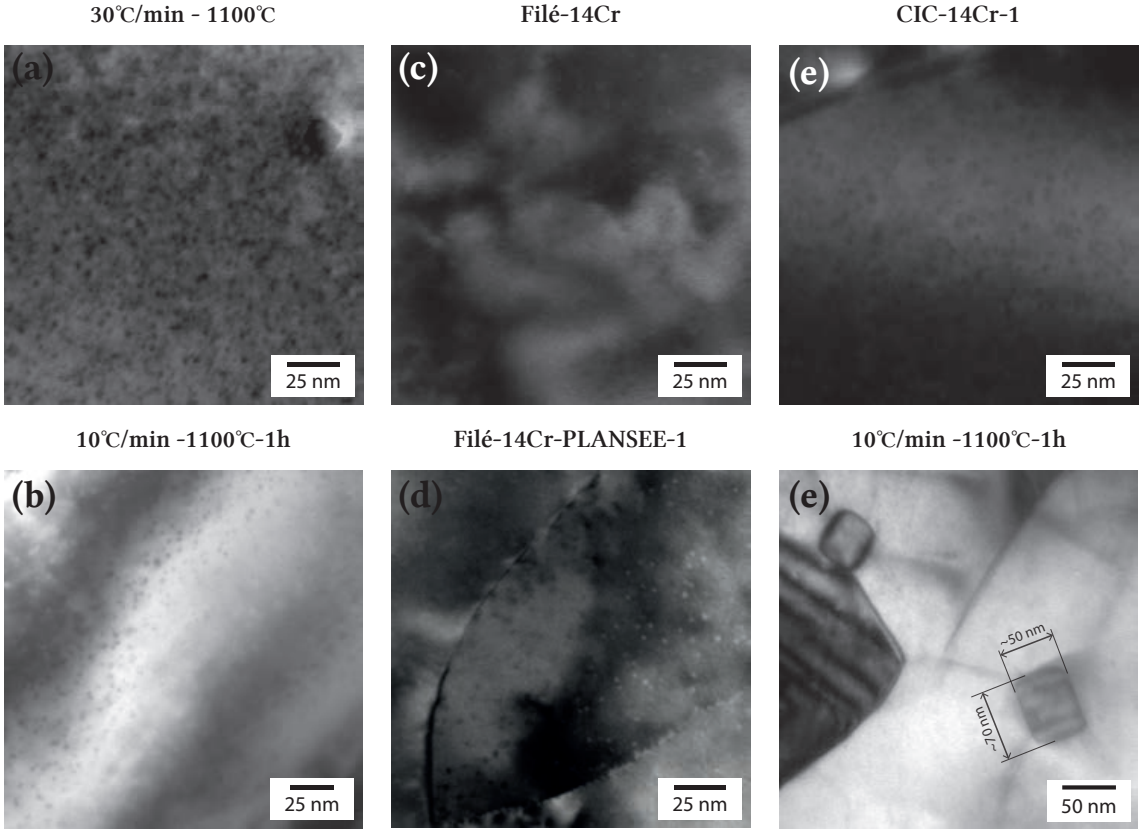


FIGURE III.1 – Images MET montrant les nano-oxydes obtenus sur **CF-14Cr** après recuits (a, b), après filage (c, d), après CIC (e), et mettant en évidences deux précipités plus gros de nature possiblement Y_2O_3 (f).

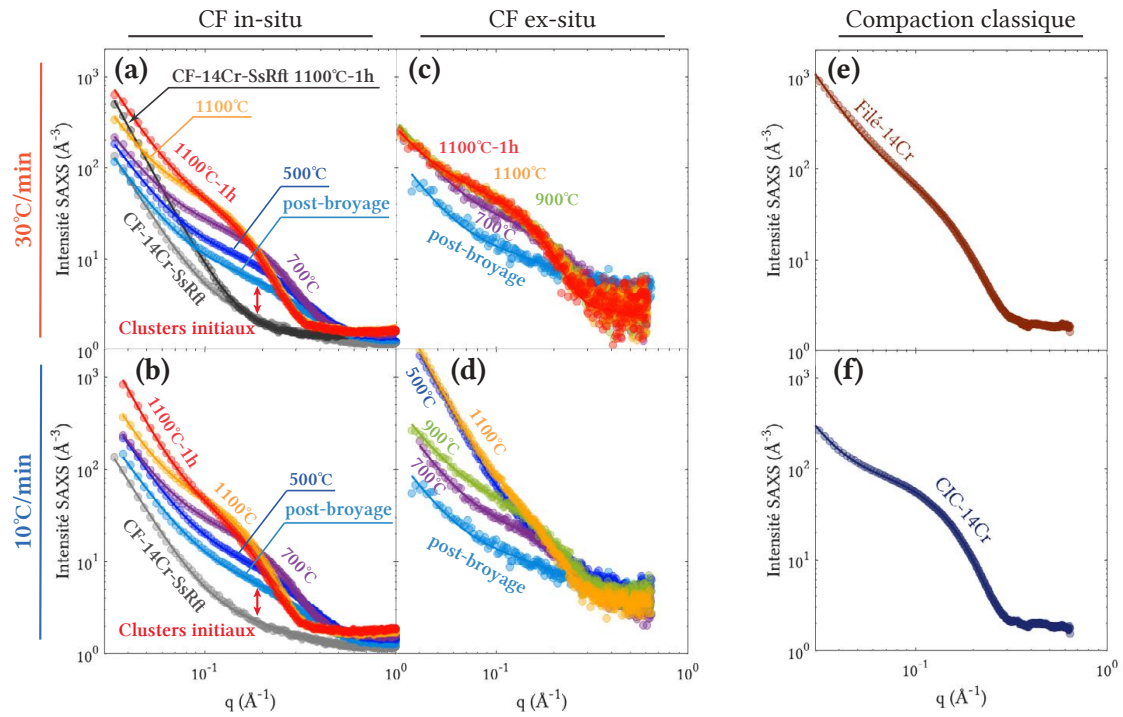


FIGURE III.2 – Courbes d'intensité SAXS à différentes températures in-situ (a et b), mesurées après différents traitements thermiques interrompus (c et d), après filage (e), et après CIC (f), aux deux vitesses de chauffage 30°C/min et 10°C/min sur la nuance de référence Fe-14Cr-1W.

La figure III.2 montre les courbes d'intensité SAXS acquises pendant le traitement in-situ (Fig. III.2a et b), ex-situ après différents traitements thermiques interrompus (Fig. III.2c et d), et sur les échantillons compactés par voie classique **Filé-14Cr** et **CIC-14Cr** (Fig. III.2e et f). La figure III.3 présente de façon similaire les courbes d'intensité issues du broyage PLANSEE, qui n'a été mesuré qu'à 10°C/min en laboratoire. L'échantillon CF-14Cr-SsRft (sans renfort) a aussi été mesuré in-situ en suivant le même traitement thermique que la nuance **CF-14Cr** à 30°C/min. Les courbes d'intensités de cet échantillon ont été ajoutées aux figures III.2 et III.3. Les courbes issues du modèle ajusté par moindres carrés (voir Eq. II.11 p. 64) sont représentées en traits pleins se superposant aux points des données expérimentales.

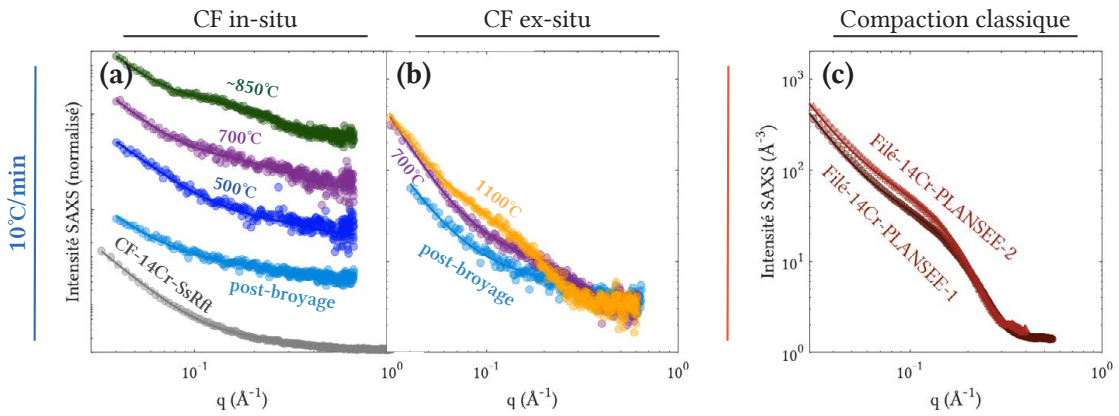


FIGURE III.3 – Courbes d'intensité SAXS à différentes températures du traitement thermique in-situ (a), mesuré après différents traitements thermiques interrompus à 10°C/min (b), et après filage (c), sur la nuance de référence broyée par PLANSEE

Sur les figures III.2 et III.3, on observe que le facteur n, exposant de la puissance de la contribution de Porod, évolue d'une valeur initialement proche de 3 vers une valeur proche de 4. Cette évolution peut être reliée à la diminution de la densité dislocations avec le recuit dont la contribution est en q^{-3} et à la germination-croissance de précipités grossiers dont la contribution est en q^{-4} (voir Chapitre II, section II.3.1 p. 60). L'évolution du Porod de l'échantillon CF-14Cr-SsRft est cohérente avec l'évolution des nuances renforcées. En revanche, une différence très nette est présente dès l'état post-broyage entre les échantillons renforcés (**CF-14Cr** et **CF-14Cr-PLANSEE**) et l'échantillon CF-14Cr-SsRft au niveau de la contribution des nano-oxydes. Cette comparaison permet d'affirmer la présence d'inhomogénéités chimiques (fluctuations de composition) de très petite taille à l'état post-broyé à la fois sur les broyages LTMEx et PLANSEE. On peut noter que sur deux échantillons **CF-14Cr** recuits ex-situ à 500°C et 1100°C à 10°C/min, la contribution de Porod s'est révélée plus importante que la moyenne (Fig. III.2d). Cette différence pourrait s'expliquer par une porosité plus importante de l'échantillon CF ou par une différence sur la nature, taille ou morphologie des précipités grossiers.

À partir de ces courbes d'intensité diffusée, l'évolution du rayon moyen des nano-oxydes a été déterminée pendant la chauffe avec une résolution temporelle de 10 secondes pour les expériences réalisées en synchrotron (**CF-14Cr**) et de 200 secondes pour les expériences menées en laboratoire (**CF-14Cr-PLANSEE**). Sur ces courbes (Fig. III.4 et III.5), le rayon moyen est décrit en fonction de la température pendant la chauffe (rampe de température) et en fonction du temps de maintien à 1100°C une fois le palier atteint. Cette représentation permet une comparaison plus aisée des deux vitesses de chauffe. Les résultats des échantillons consolidés de façon classique ont été placés à la suite de la séquence in-situ, en face des vitesses de chauffe 30°C/min et 10°C/min représentatives des procédés de filage et de CIC respectivement. Les mesures de rayons moyens obtenues par analyse d'image MET ont aussi été reportées sur les courbes. Pour

ces points, les barres d'erreurs correspondent à l'écart-type observé entre les différentes images MET prises dans plusieurs zones espacées d'au moins une dizaine de microns (généralement sur la même lame mince).

De façon surprenante, les cinétiques des échantillons recuits à 30℃/min et 10℃/min sont très similaires (Fig. III.4). Dans les deux cas, la présence de petits amas de l'ordre de 0,5 nm de rayon est observée à l'état post-broyage. La croissance de ces amas intervient à une température d'environ 450℃ à une vitesse de 0,1 nm/100℃ jusqu'à atteindre une taille proche de 1,3 nm de rayon à la fin de la rampe de température à 1100℃. Ce début de croissance à basse température est cohérent avec les résultats d'autres études montrant une augmentation de la taille moyenne de nano-oxydes après un recuit à 600℃ [71, 88, 127, 128, 159] (voir sectionI.6.2 p. 29 du Chapitre I).

Tout du long du traitement thermique, les échantillons recuits ex-situ et mesurés à 20℃ montrent une parfaite adéquation avec les mesures in-situ pour les deux vitesses de chauffe. De plus, les mesures réalisées par analyses d'images des résultats de MET sont en bonne cohérence avec les données SAXS, malgré une taille légèrement surestimée dans certains cas, probablement à cause de la difficulté d'observer les plus petits nano-oxydes au MET.

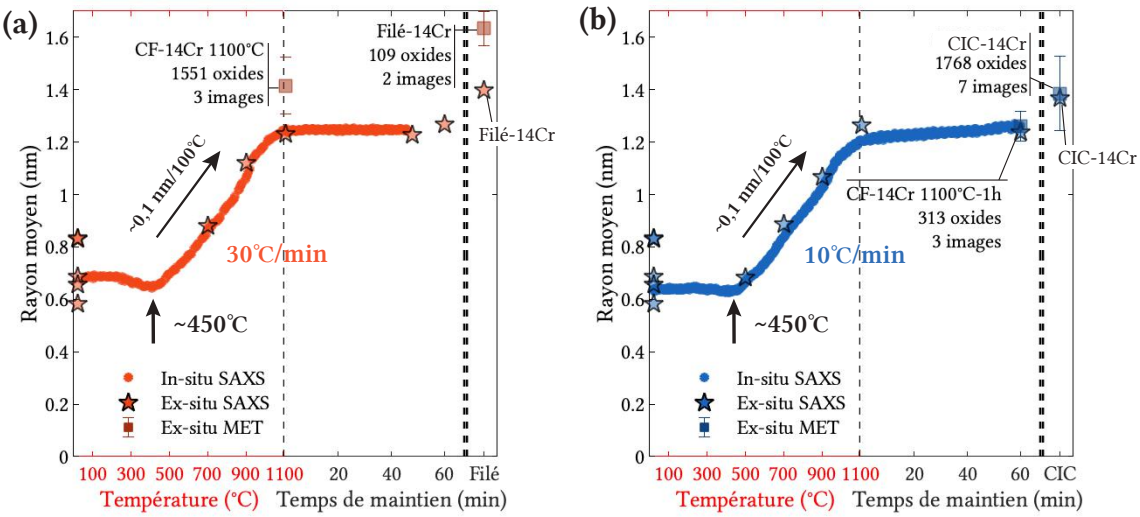


FIGURE III.4 – Évolution des rayons moyens de nano-oxydes sur la nuance **CF-14Cr** lors d'une montée en température à 30℃/min (a), et à 10℃/min (b).

Pendant le maintien à 1100℃ les nano-oxydes montrent une excellente résistance à la coalescence avec une vitesse de croissance de seulement 0.05 nm/h pour l'échantillon recuit à 10℃/min et une vitesse imperceptible pour l'échantillon recuit à 30℃/min. Un échantillon a été mesuré après une rampe de température à 30℃/min et un maintien à 1100℃ de 12 h. Le rayon moyen de nano-oxydes mesuré par SAXS (au synchrotron PSI) de cet échantillon est de 1,4 nm ce qui représente une croissance de seulement 0,2

nm par rapport au rayon moyen mesuré en début de maintien à 1100℃, soit une vitesse de croissance d'environ 0,02 nm/h (représenté Fig. III.5b). Les tailles des nano-oxydes obtenues sur les échantillons CF en fin de traitement thermique sont bien représentatives des tailles des nuances CIC ou filés (représentées tout à droite des graphes).

La nuance **CF-14Cr-PLANSEE** a été mesurée en laboratoire jusqu'à environ 850℃ où les céramiques chauffantes ont cessé de fonctionner (Fig. III.5a). Ces points in-situ ont été complétés par d'autres mesures réalisées ex-situ dont la représentativité a été démontrée dans les mesures précédentes. L'allure de la précipitation sur la nuance **CF-14Cr-PLANSEE** est très similaire aux nuances **CF-14Cr** broyées par le LTMEx. Cette ressemblance en termes de précipitation nanométrique se retrouve aussi sur les échantillons filés **Filé-14Cr** et **Filé-14Cr-PLANSEE-1/2**. Il peut être noté tout de même que, bien que les propriétés de la précipitation nanométrique soit similaires, les propriétés de la précipitation grossière sont différentes entre les nuances PLANSEE et LTMEx avec une précipitation grossière certainement plus optimisé sur la nuance PLANSEE (voir Annexe A p. 257). La figure III.5b présente la superposition des trois échantillons **CF-14Cr** à 30℃/min et 10℃/min et **CF-14Cr-PLANSEE** à 10℃/min, certains points ex-situ ont été omis par souci de visibilité.

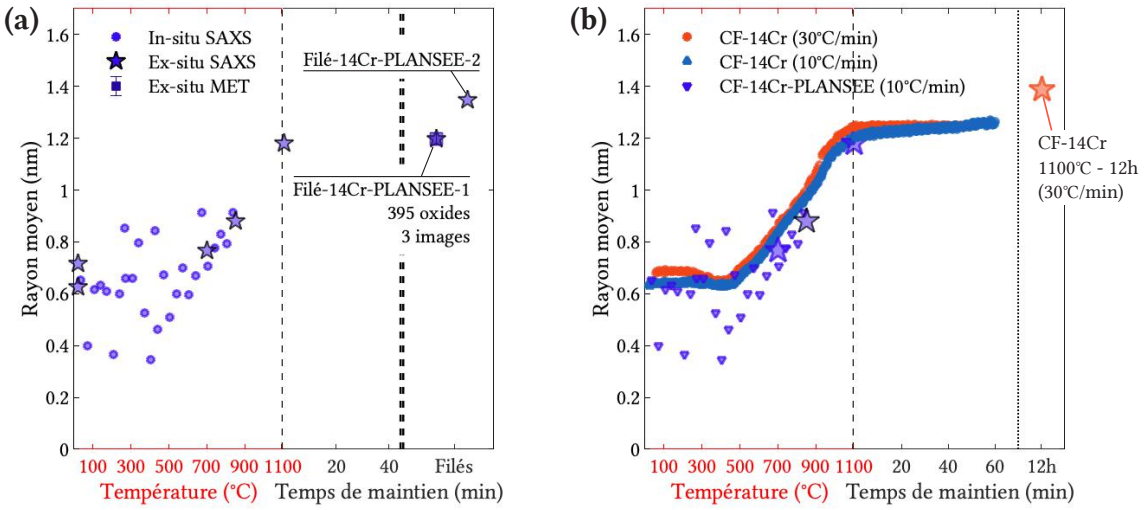


FIGURE III.5 – Évolution des rayons moyens de nano-oxydes sur la nuance de référence **CF-14Cr-PLANSEE** lors d'une montée en température à 10℃/min (a), et superposition des courbes de rayons moyens provenant des échantillons **CF-14Cr** à 10℃/min, **CF-14Cr** à 30℃/min et **CF-14Cr-PLANSEE** à 10℃/min (b).

Résumé de la section

Les nuances de références **CF-14Cr** et **CF-14Cr-PLANSEE** ont été étudiées et comparées aux nuances filées ou CIC, permettant d'identifier :

- la présence de **amas** de taille certainement sub-nanométrique dès l'état **post-broyage** (broyage LTMEx et PLANSEE).
- Le **début de la croissance** de ces amas, devenant des nano-oxydes à environ **450℃**.
- Une **croissance de 0,1 nm/100℃** pendant la rampe de température, non influencée par la vitesse de chauffe dans la gamme 10℃/min à 30℃/min.
- Une **très faible coalescence des nano-oxydes à 1100℃**, même après 12 h de maintien (augmentation de 0,2 nm en rayon moyen seulement).
- La **bonne représentativité** des échantillons CF pour lesquels les tailles moyennes de nano-oxydes après recuits sont très proches de celles des nuances filées ou CIC.
- Une évolution des tailles de nano-oxydes **très répétable** : toutes les mesures ex-situ sont cohérentes avec les mesures in-situ.
- **Aucune influence de la déformation à chaud induite par le filage sur tailles moyenne des nano-oxydes** par rapport à une nuance réalisée par CIC ou par CF.

III.2 Évolution de la chimie des nano-oxydes

Dans cette section, l'évolution de la chimie des nano-oxydes sera analysée. Le traitement de ces données est plus complexe et requiert l'utilisation de différentes techniques de caractérisation : SAXS, SANS et SAT. L'objectif de cette section est de présenter les différents résultats de ces techniques afin de décrire au mieux les évolutions en termes de chimie des nano-oxydes depuis l'état post-broyé jusqu'à l'état recuit à 1100℃. Seules les mesures réalisées sur la nuance de référence **CF/Filé/CIC-14Cr** seront traitées. La section suivante permettra d'articuler les différents résultats présentés ici et dans la section précédente, afin de proposer un mécanisme complet de précipitation des nano-oxydes.

III.2.1 Résultats de diffusion de rayons-X anomale

Afin de résoudre pleinement les évolutions de la chimies des nano-oxydes par SAXS anomal, il serait nécessaire de réaliser des mesures au seuils d'absorption de l'Y, du Ti et de l'O. Des mesures au seuil d'absorption K-α de l'yttrium (17,0384 keV) ont été réalisées sur la ligne D2AM de l'ESRF, ex-situ et in-situ pendant le traitement thermique. Ces mesures ont été complétées par d'autres au seuil K-α du titane (4,9664 keV), réalisées principalement sur la ligne cSAXS de PSI, et expérimenté préalablement sur la ligne MARS de SOLEIL. L'énergie très faible requise pour une mesure au seuil de l'O ($\sim$530 eV) rend cette expérience extrêmement délicate voire impossible. En effet, l'épaisseur d'échantillon requise à cette énergie pour obtenir une transmission suffisante du fais-

ceau serait d'environ 0,6 à 0,9 μm ce qui est extrêmement difficile à atteindre, en plus des difficultés inhérentes à l'utilisation de basses énergies (diffusion de l'air, angles de diffusion très grands, détecteurs...). Les mesures de SAXS anomal ne permettront donc pas de décrire la chimie des précipités de façon certaine. Cependant, ces mesures peuvent être confrontées à certaines hypothèses sur le couple matrice / précipité en présence qui pourront être confirmées ou infirmées grâce au facteur anomal au seuil de l'yttrium f_A^Y et au seuil du titane f_A^{Ti}.

La figure III.6 présente l'évolution lors du traitement thermique de l'intensité intégrée (voir Eq. II.16 p. 67) de la contribution des nano-oxydes observée en SAXS à deux énergies, une proche du seuil K-α d'absorption de l'Y à 17,009 keV et une autre plus éloignée du seuil à 16,829 keV. Ces mesures ont été réalisées sur l'échantillon **CF-14Cr** recuit à 30℃/min (Fig. III.6a) et à 10℃/min (Fig. III.6b). Comme il est impossible de mesurer les deux énergies en même temps, les mesures ont été réalisées alternativement à l'une puis l'autre énergie. Les changements d'énergie ont été effectués toutes les minutes durant lesquelles ont été réalisées à chaque fois 5 mesures sur échantillon (5×10 secondes) et une mesure de transmission (10 secondes). Les mesures à chaque énergie ont donc été réalisées en "pointillés" et ont ensuite été interpolées par une fonction nspline. Cette interpolation permet de comparer les intensités intégrées aux deux énergies au même moment. Les mesures ex-situ réalisées avant et après la mesure in-situ et sur d'autres échantillons massifs (nuances filés ou CIC) ont été réalisées à 6 énergies ce qui permet une mesure plus fiable du facteur anomal f_A qui est calculé à partir d'une régression linaire de la racine carrée de l'intensité intégrée $\sqrt{Q_0}$ en fonction du facteur de diffusion $f_Y(E)$ (voir section II.3.2 p. 64). L'erreur commise lors du traitement thermique in-situ sur le facteur anomal lié à l'utilisation de seulement 2 énergies au lieu de 6 a été estimée et sera présentée sur le graphe figure III.9. Les coefficients R^2 des régressions linéaires de toutes les mesures anomales ex-situ se sont systématiquement révélés excellents avec $R^2 > 0,95$, démontrant la robustesse des mesures anomales.

L'évolution globale de l'intensité intégrée est proportionnelle à la fois au contraste électronique et à la fraction volumique ($Q_0 \propto \Delta\rho^2 \times f_v$). Au début du traitement thermique, une hausse de Q_0 est observée. Cette hausse, intervient à environ 450℃ et coïncide avec le début de la croissance des amas (Fig. III.4) et pourrait donc être liée à une augmentation de fraction volumique de nano-oxydes induite par la croissance des amas initiaux et/ou la germination de nouveaux nano-oxydes. Vers 900℃, la courbe Q_0 diminue, ce qui ne peut pas être lié à une diminution de la fraction volumique, car les nano-oxydes n'ont aucune raison de se dissoudre dans la matrice à ces températures. Il semble donc vraisemblable que cette diminution de Q_0 soit par contre liée à une diminution du contraste électronique entre les nano-oxydes et la matrice, ce qui implique un changement de la nature des nano-oxydes (chimie et/ou structure cristalline).

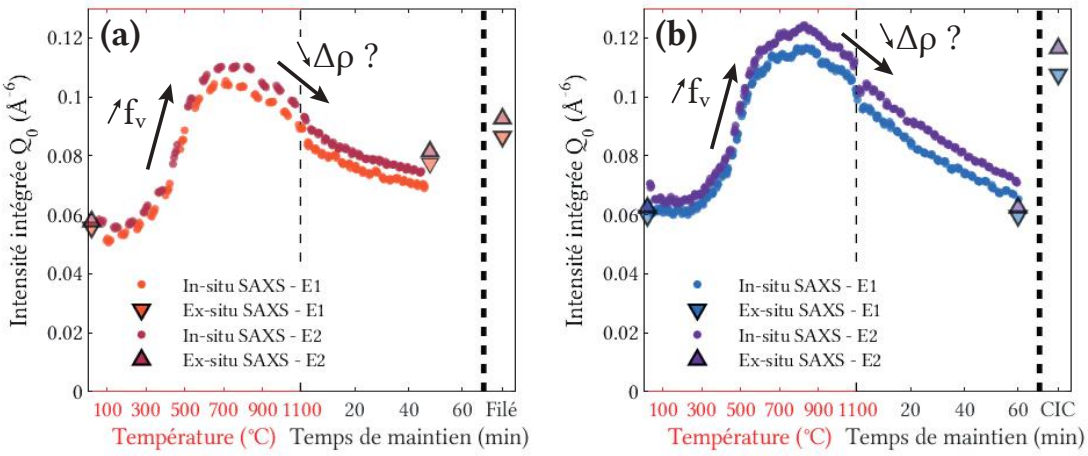


FIGURE III.6 – Évolution de l'intensité intégrée sur l'échantillon **CF-14Cr** in-situ et ex-situ pendant un traitement thermique comprenant une rampe de température à 30°C/min (a), à 10°C/min (b).

Pour les expériences au seuil du Ti réalisées au synchrotron PSI, plusieurs échantillons dans différentes conditions de recuit interrompu ont été mesurés ex-situ. Les mesures d'intensité SAXS à une énergie de l'échantillon **CF-14Cr**, **Filé-14Cr** et **CIC-14Cr** sont représentés figure III.7. Ces mesures ont nécessité la préparation d'échantillons de 20 μm d'épaisseur, ce qui a été très délicat. Les états recuits au-dessus de 700°C ont parfois pu être préparés par polissage mécanique ce qui garantit une assez bonne planéité produisant des figures de diffraction exploitables. Les états recuits à plus basses températures ont dû être préparés par électropolisage en suivant un procédé similaire à la préparation de lame mince de MET. Ces échantillons ont été beaucoup plus difficiles à mesurer du fait de leur géométrie d'épaisseur variable. Certaines mesures ont dû être abandonnées comme par exemple l'état post-broyage de la nuance **CF-14Cr** malgré une mesure sur deux échantillons distincts. Le coefficient R^2 de la régression linéaire nécessaire au calcul de f_A^{Ti} se situe entre 0,95 et 0,99 pour toutes les mesures.

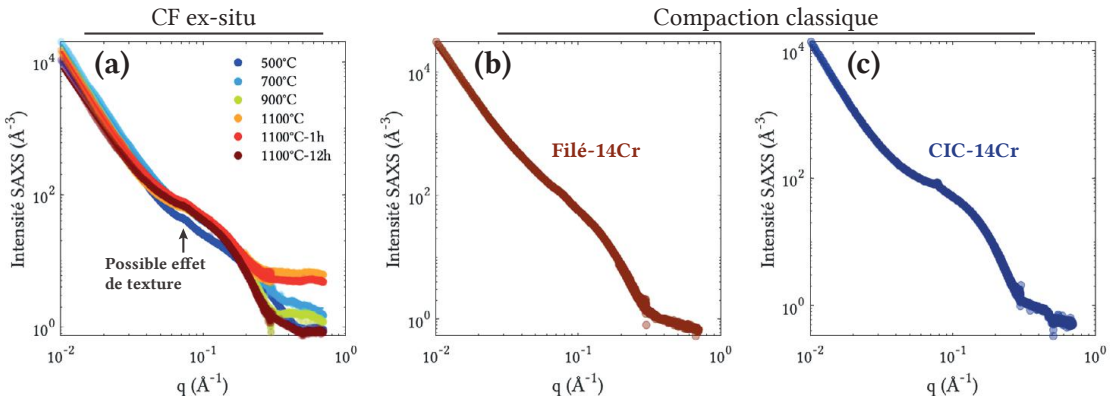


FIGURE III.7 – Intensité SAXS mesurée au synchrotron PSI au seuil du K-α du Ti sur des échantillons **CF-14Cr** recuits ex-situ (a), sur l'échantillon **Filé-14Cr** (b), et **CIC-14Cr** (c).

L'évolution des rayons moyens et des intensités intégrées des échantillons **CF-14Cr** mesurés au synchrotron PSI est représentée en figure III.8a et est comparée à celle obtenue lors des mesures effectuées à l'ESRF. Les valeurs mesurées à PSI montrent un rayon moyen légèrement plus élevé (d'environ 0,1 nm) par rapport aux mesures précédentes. Il est possible que ce décalage soit lié au changement de configuration expérimentale impliquant l'utilisation de deux détecteurs qu'il a fallu corriger indépendamment afin de pouvoir concaténer les données. De plus, la configuration du détecteur a peut-être fait ressortir les effets de l'anisotropie de l'image (due à des effets de texture dans le matériau), sur la courbe d'intensité intégrée azimutalement. Néanmoins, un signal anomal a été détecté à l'état recuit à 700℃ montrant la présence de Ti à dès cet état de recuit (Fi.III.8b). L'effet anomal est ensuite observé tout au long du traitement thermique jusqu'à 1100℃ - 12h, tout comme sur les nuances filées et CIC. L'allure globale de l'évolution de l'intensité intégrée est cohérente avec les mesures effectuées au seuil de l'yttrium, montrant une augmentation puis une diminution du signal.

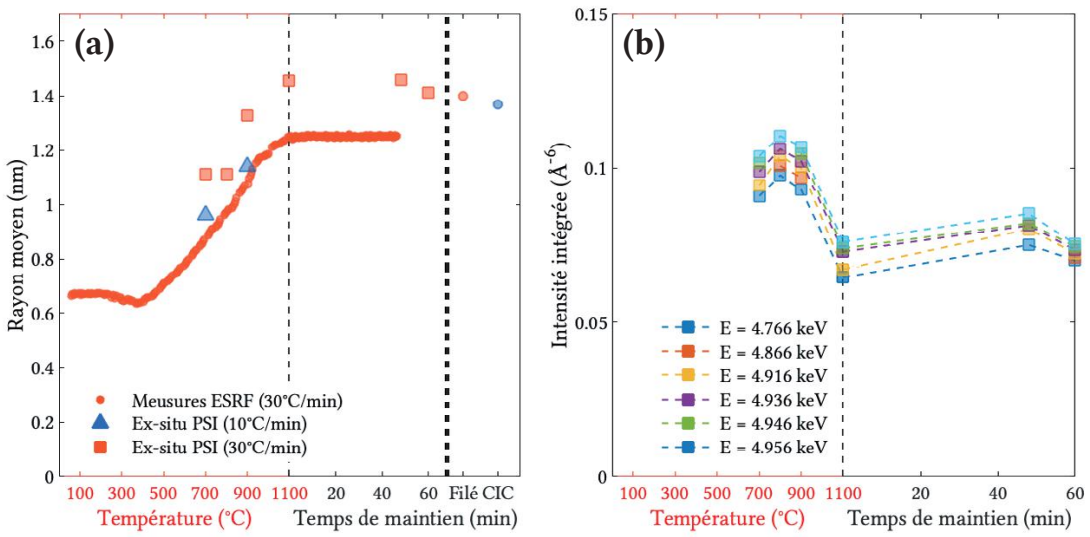


FIGURE III.8 – Évolution des rayons moyens (a), et des intensités intégrées (b), mesurées à PSI sur des échantillons **CF-14Cr** ayant subi des traitements thermiques interrompus à 10 et 30℃/min, les intensités intégrées correspondant uniquement à des échantillons recuits à 30℃/min.

L'évolution du facteur anomal est représentée au seuil de l'yttrium f_A^Y sur la figure III.9a et au seuil du titane f_A^{Ti} sur la figure III.9b. Ces valeurs sont comparées aux valeurs théoriques calculées pour plusieurs couples matrice / précipité données dans le tableau III.1, avec les volumes atomiques moyens utilisés. Il est intéressant de noter que les deux courbes de f_A^Y à 10℃/min et à 30℃/min sont très bruitées aux faibles températures et deviennent de plus en plus résolues à partir d'environ 800℃. Ceci est bien représenté par l'évolution de l'enveloppe du signal (prenant en compte l'erreur estimée

par l'utilisation de 2 énergies au lieu de 6) qui converge visiblement vers une valeur de f_A^Y cohérente avec la présence de nano-oxydes $Y_2Ti_2O_7$, Y_2TiO_5 ou $YTiO_3$. Malheureusement, ces trois phases ne peuvent pas être discernées, car leurs facteurs anomaux sont très proches au seuil de l'yttrium (voir Tab.III.1). Néanmoins, cette mesure constitue un argument supplémentaire à l'hypothèse d'une évolution de chimie des nano-oxydes aux alentours de 800℃, comme suspecté après l'analyse de l'évolution de l'intensité intégrée. De plus, les deux vitesses de chauffe apparaissent très semblables, indiquant que la gamme de vitesse comprise entre 10℃/min et 30℃/min ne doit pas avoir d'influence sur la chimie des nano-oxydes. Le facteur anomal au seuil du titane permet de discerner les phases $Y_2Ti_2O_7$ et Y_2TiO_5, ce qui était impossible au seuil de l'yttrium (Fig. III.9a). Sur la figure III.9b, les facteurs anomaux sont entre $Y_2Ti_2O_7$ et Y_2TiO_5, plus proche en moyenne de $Y_2Ti_2O_7$ (en particulier dans la condition 1100℃). Il est donc probable que ces deux phases soient présent simultanément, avec une présence plutôt majoritaire de $Y_2Ti_2O_7$.

TABLE III.1 – Couples précipité - matrice pris en compte pour les analyses anomales pour une matrice Fe-14Cr-1W.

Phases	Matrice	Y_2O_3-CC	Y_2O_3-monoc.	$Y_2Ti_2O_7$	Y_2TiO_5	$YTiO_3$	YTi_2O_6
$V_{atm,ppt}$ (Å^3)	11,70	14,90	13,71	11,69	13,36	11,55	11,41
f_A^Y	-	-71,4	-64,7	-93,6	-88,4	-82,9	-137,2
f_A^{Ti}	-	-	-	-68,0	-165,8	-58,2	-20,4

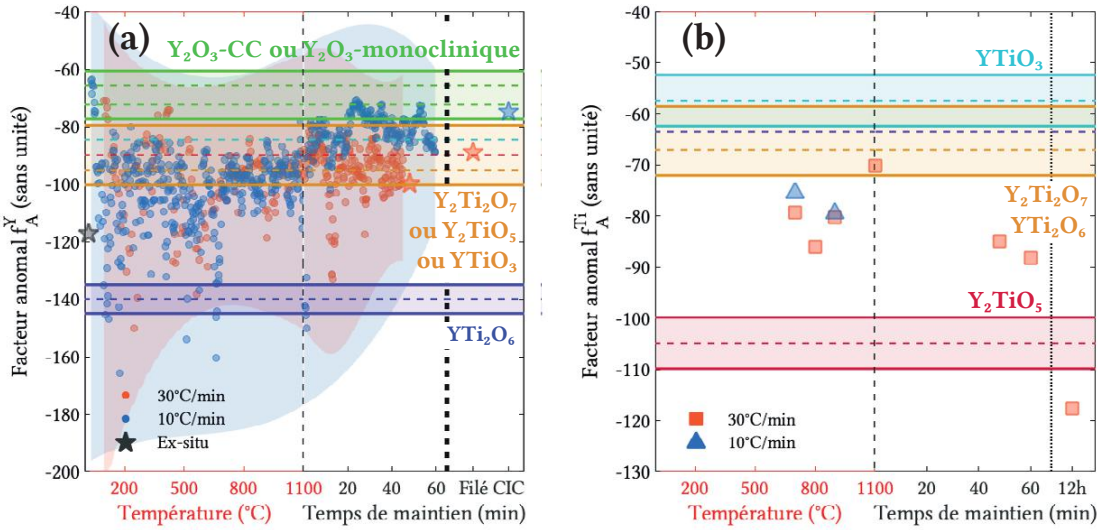


FIGURE III.9 – Évolution des facteurs anomaux sur l'échantillon **CF-14Cr** au seuil de l'yttrium f_A^Y (a), et au seuil du titane f_A^{Ti} (b).

L'évolution des deux facteurs anomaux peut être facilement comparés à l'aide de la figure III.10 montrant le facteur f_A^Y en fonction de f_A^{Ti}. Sur cette figure, le traitement thermique est représenté par une échelle de couleur, et les nuances recuites à 10℃/min et 30℃/min ont été regroupées, l'effet de la vitesse de chauffe sur la chimie semblant être minime. La tendance des mesures a été explicitée par une flèche (Fig. III.10a) et semble partir d'un point de chimie incertaine, pour se diriger vers une stœchiométrie $Y_2Ti_2O_7$ pour finir par se diriger vers des oxydes Y_2TiO_5 à plus long temps de maintien.

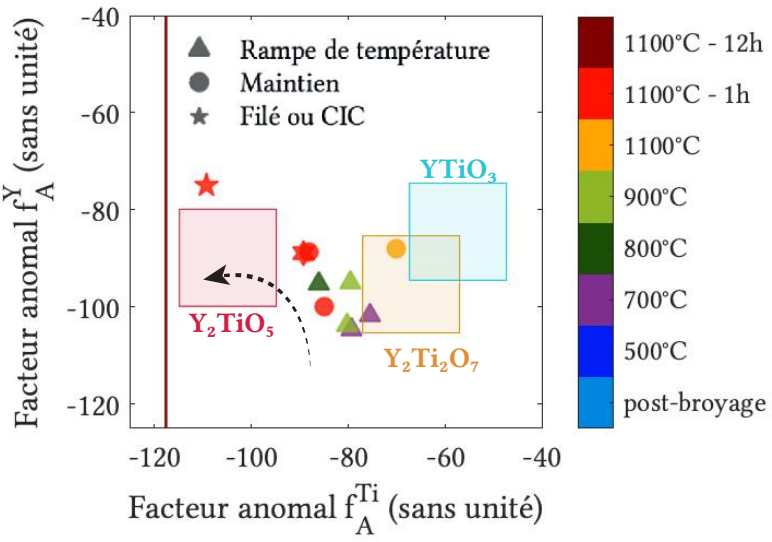


FIGURE III.10 – Représentation de $f_A^Y(f_A^{Ti})$ sur l'échantillon **CF-14Cr**, montrant l'évolution de la chimie pendant le traitement thermique représenté en échelle de couleur (a).

III.2.2 Résultats de diffusion de neutrons

Dans une logique similaire aux mesures de SAXS anomales, l'observation des nano-oxyde par diffusion de neutrons peut apporter à l'analyse une mesure de contraste supplémentaire. Plusieurs échantillons ont donc été mesurés ex-situ à différents états de recuits, tous ayant suivi une rampe de température à 30℃/min. La gamme de vecteurs de diffusion (q) explorée lors de la mesure s'est révélée un peu restreinte sur les grandes valeurs de q (Fig. III.11). Ainsi, pour l'analyse de l'intensité nucléaire, la contribution constante incohérente (équivalent de la constante de Laue en SAXS) a été fixée arbitrairement à 0. Cette décision induit certainement une légère surestimation de l'intensité intégrée d'une valeur difficilement estimable, qui doit par contre assez peu varier d'une mesure à l'autre. Les courbes d'intensité I(q) sont présentées en figure III.11 montrant les intensités nucléaire et magnétique déonvoluées suivant la méthode présentée dans le Chapitre II section II.3.3 p. 68. Les ajustements par moindres carrés ont été réalisés afin de simultanément minimiser les écarts entre le modèle et les intensités expérimen-

tales diffusées par SANS et SAXS (source Mo de laboratoire) pour la taille (Rm) et la dispersion (s), les autres paramètres (voir Eq. II.11 p. 64) étant ajustés indépendamment. Ces ajustements simultanés ont été réalisés sur le même échantillon, d'abord mesuré par SANS (où l'échantillon à une épaisseur d'environ 1 mm), puis par SAXS (après affinement à 60 μm d'épaisseur). Pour la nuance avec recuit à 1100℃-12h seule une mesure au synchrotron PSI réalisée à une énergie très différente des mesures en laboratoire était disponible, et a donc été utilisée pour l'ajustement. Par la suite toutes les mesures de rayons moyen et intensité intégrées notée comme provenant du traitement SANS sont issues de ces ajustements simultanées.

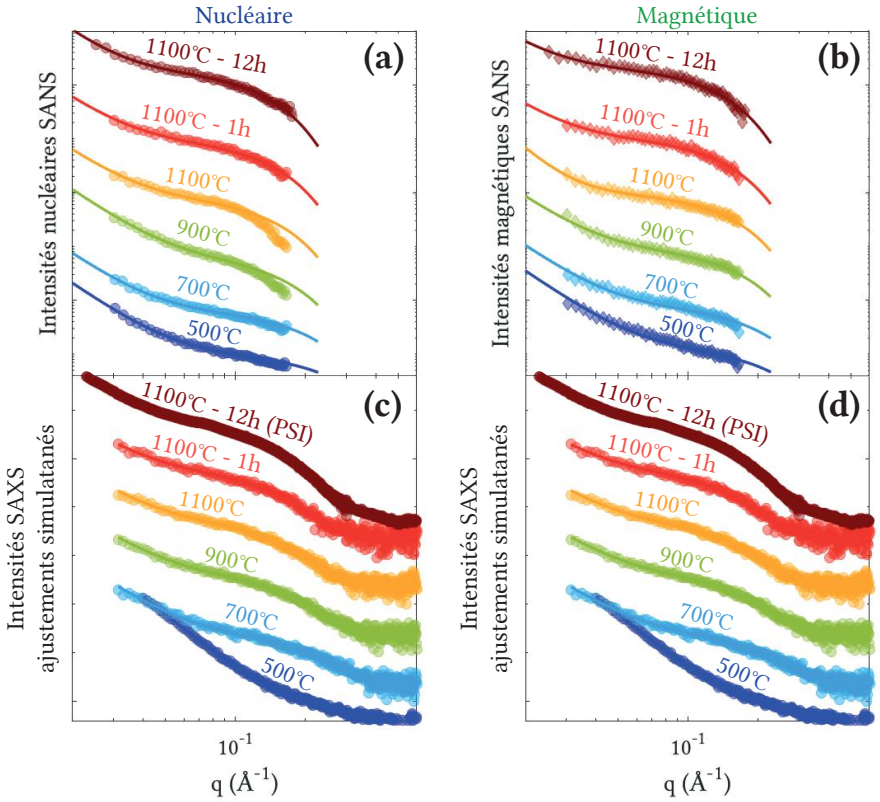


FIGURE III.11 – Évolution des courbes d'intensité SANS sur l'échantillon **CF-14Cr** à différents états du traitement thermique interrompus (chauffe à 30℃/min), montrant la contribution nucléaire (a), la contribution magnétique (b), et les courbes d'intensité SAXS ayant servi aux ajustements simultanés SAXS - SANS nucléaire (c), et magnétique (d).

La figure III.12 montre l'évolution du rayon moyen de précipité mesuré par SANS comparé à l'évolution des mesures SAXS, qui montrent une très bonne cohérence. L'évolution des intensités intégrées se relève par contre différente de celle observée en SAXS (Fig. III.6, III.8 et III.12) montrant une forte décroissance depuis la condition 500℃ jusqu'à 1100℃ - 1 h suivi d'une légère augmentation après le recuit de 12 h à 1100℃.

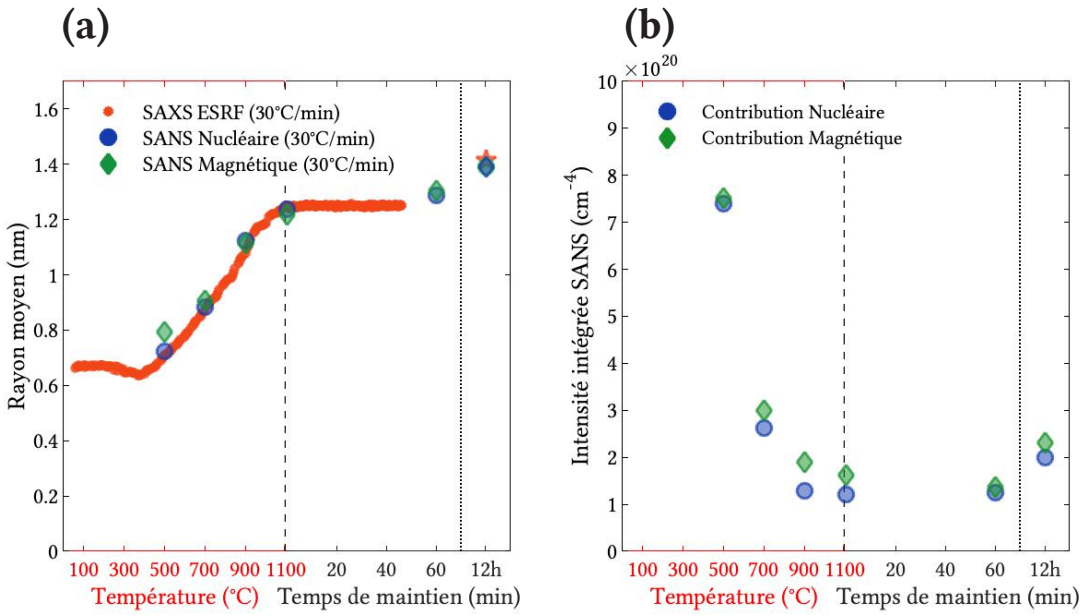


FIGURE III.12 – Évolution du rayon moyen de l'échantillon **CR-14Cr** issu des ajustements par moindres carrées sur les contributions nucléaire et magnétique de SANS (a), et évolution des intensités intégrées (b).

L'évolution des ratios de contrastes (voir section II.3.3 p. 68 Chapitre II) est présentée en figure III.13, distinguant l'évolution des ratios des $^{\Delta\rho_{SAXS}}/_{\Delta\rho_{SANS,nuclaire}}$ et $^{\Delta\rho_{SAXS}}/_{\Delta\rho_{SANS,magnetiques}}$. Comme pour les facteurs anomaux, l'évolution des ratios est comparée aux valeurs théoriques représentées sous forme d'aire pour prendre en compte l'incertitude des mesures. La densité relative des échantillons a été fixée à 80% $\pm$ 5% afin de prendre en compte la dispersion de ces valeurs d'un échantillon à un autre et aussi entre les différents états de recuits pour lesquels la densité relative doit certainement augmenter. Les ratios nucléaires expérimentaux, montrent des valeurs incompatibles avec l'ensemble des facteurs théoriques en début de traitement jusqu'à atteindre une température de 900°C à partir de laquelle les données convergent vers une valeur située entre les ratios théoriques de $Y_2Ti_2O_7$, de YTi_2O_6 et de Y_2TiO_5 (Fig. III.13a). Les valeurs théoriques pour l'état recuit pendant 12 h sont différentes à cause de la variation d'énergie des rayons-X utilisée (4,766 keV au lieu de 19,44 keV). Cette configuration à faible énergie n'est pas optimale, car elle réduit l'étalement des ratios de contrastes théoriques. Il est donc difficile de dire précisément avec quel couple précipite-matrice cet état de recuit est cohérent, mais la valeur semble s'éloigner de la chimie Y_2TiO_5 qui était pourtant suspectée après l'analyse en SAXS anomale au seuil du Ti. Le tableau III.2 récapitule les différentes valeurs de contrastes et de ratios ($A_{X/N}$ et rapport A) pour les nano-oxydes Y-Ti-O considérés dans cette étude.

L'évolution des ratios magnétiques apparaît moins décisive que l'évolution des ratios nucléaires (Fig. III.13b). En effet, les valeurs de contraste ne semblent pas converger vers une valeur théorique définie. Ce manque de compatibilité entre les deux mesures peut

être liée à un manquement à l'hypothèse de trou magnétique utilisée pour les calculs de contraste SANS théorique. Dans les états de recuit à basse température, il est tout à fait possible que le taux de Fe soit trop important pour que les nano-oxydes soient amagnétique [197]. De plus, il n'est pas impossible que la taille très faible des nano-oxydes induise, une continuité de l'alignement des spins magnétiques de la matrice à travers le précipité, qui, surtout dans les premiers stades du traitement thermique, ne sont constitués que de quelques centaines d'atomes et n'ont pas forcément atteint une structure ordonnée distincte de la matrice [217].

TABLE III.2 – Valeurs des ratios de contrastes SAXS / SANS et des rapports A pour différents couple matrice - précipités.

Précipités	Y_2O_3-CC	Y_2O_3-monoc.	$Y_2Ti_2O_7$	Y_2TiO_5	$YTiO_3$	YTi_2O_6
$\Delta\rho^2_{nuc}$ (cm^{-4}) $\times 10^{21}$	0,84	0,63	1,20	1,19	1,25	1,46
$\Delta\rho^2_{mag}$ (cm^{-4}) $\times 10^{21}$	1,82	1,82	1,82	1,82	1,82	1,82
$A_{X/N,nuc}$ $\times 10^{-45}$	13,52	13,98	8,38	10,11	6,63	8,38
$A_{X/N,mag}$ $\times 10^{-45}$	6,20	4,82	5,53	6,63	4,54	6,70
A	3,18	3,90	2,52	2,53	2,46	2,25

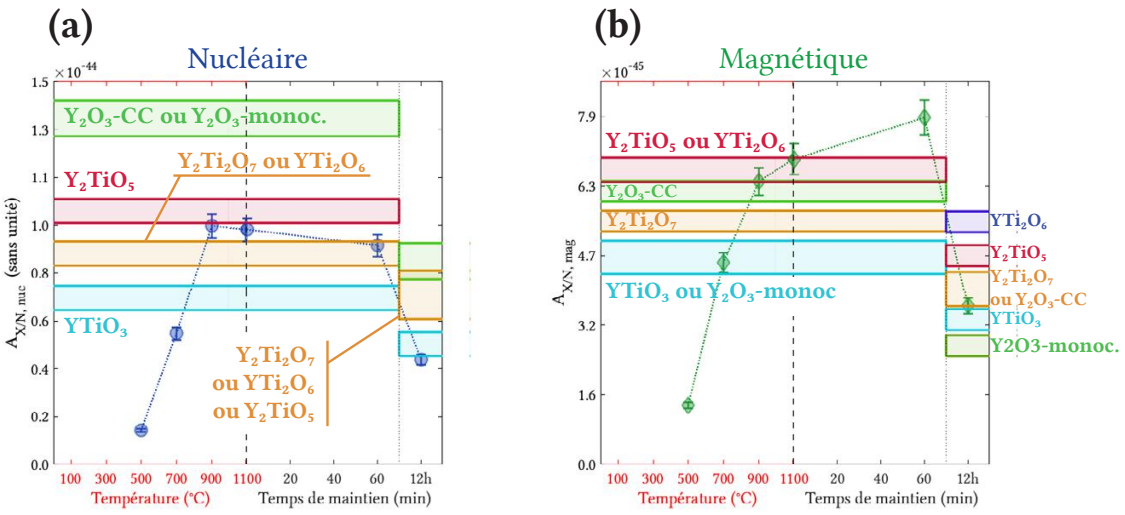


FIGURE III.13 – Évolution des ratios de contraste SAXS/SANS sur des échantillons **CF-14Cr** ayant suivi des traitements thermiques interrompus à différentes températures avec une vitesse de chauffe de 30°C/min.

Il est aussi possible d'évaluer la chimie de précipité par le rapport A (voir section II.3.3 p. 68 du Chapitre II), avec prudence toutefois, car la comparaison de contraste SAXS et SANS magnétique effectuée précédemment montre que l'hypothèse de trou magnétique n'est pas assuré. Ces données sont représentées sur la figure III.14. Du fait de la propagation des incertitudes provenant de la densité relative des échantillons, les incertitudes sur les rapports A deviennent très importantes, ce qui laisse une identification incertaine de la phase. Seuls les couples ne contenant pas de Ti peuvent être écartés pas cette méthode (Y_2O_3 cubique centré et monoclinique), ce qui est cohérent avec les mesures effectuées en SAXS anomal au seuil du Ti.

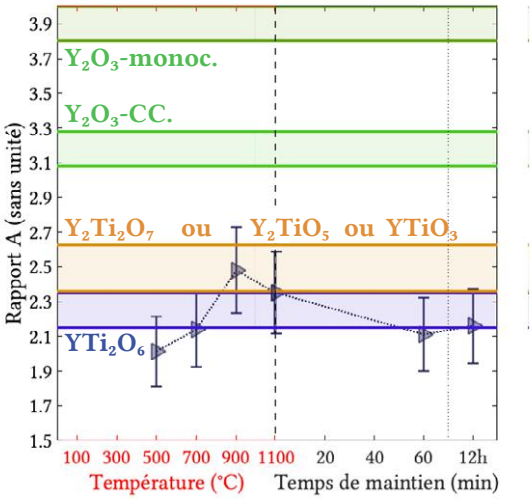


FIGURE III.14 – Évolution du rapport A sur l'échantillon **CF-14Cr**.

III.2.3 Résultats de sonde atomique tomographique

L'analyse des données de sonde atomique tomographique a été décomposée en trois parties principales explorant les questions d'évolution de densité de nano-oxydes, de chimie de la matrice et enfin de chimie de nano-oxydes (comme décrit dans la section II.3.4 p. 74 du Chapitre II). Ces expériences ont été sur les échantillons mesurés en SAXS, dans les conditions de recuit 700℃, 900℃, 1100℃ et 1100℃ après 45 min de maintien, ce dernier correspondant à l'échantillon mesuré in-situ à l'ESRF. Dans tous les cas, la vitesse de chauffe utilisée pour les traitements thermiques était de 30℃/min. Un aperçut de l'état de précipitation pour chaque condition de recuit est présenté en figure III.15 et III.16.

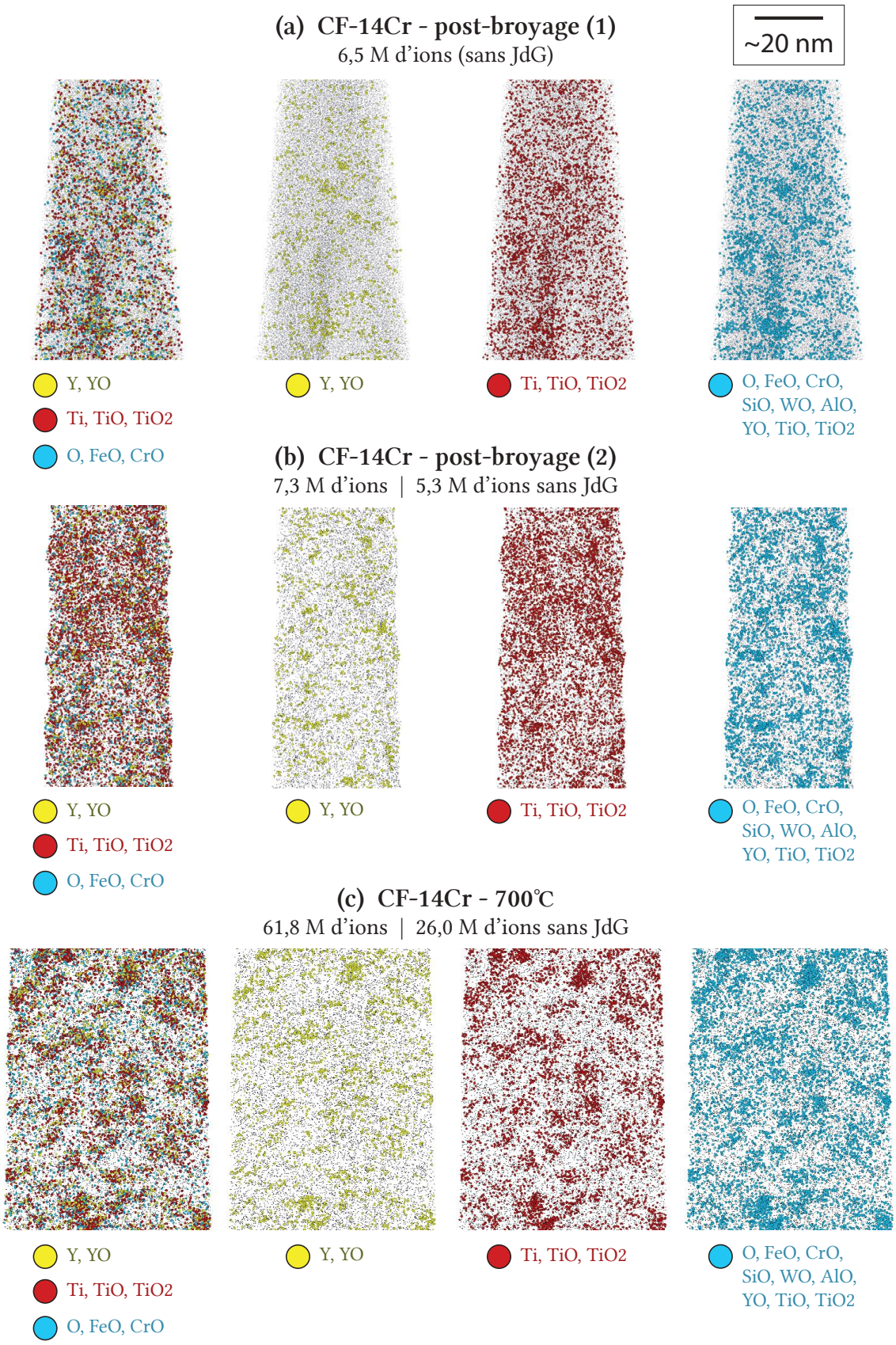


FIGURE III.15 – Visualisation des reconstructions 3D montrant une coupe d'environ 10 nm d'épaisseur des échantillons **CF-14Cr** dans la condition post-broyage sur deux échantillons différents (a, b), et recuit à 700℃ (c).

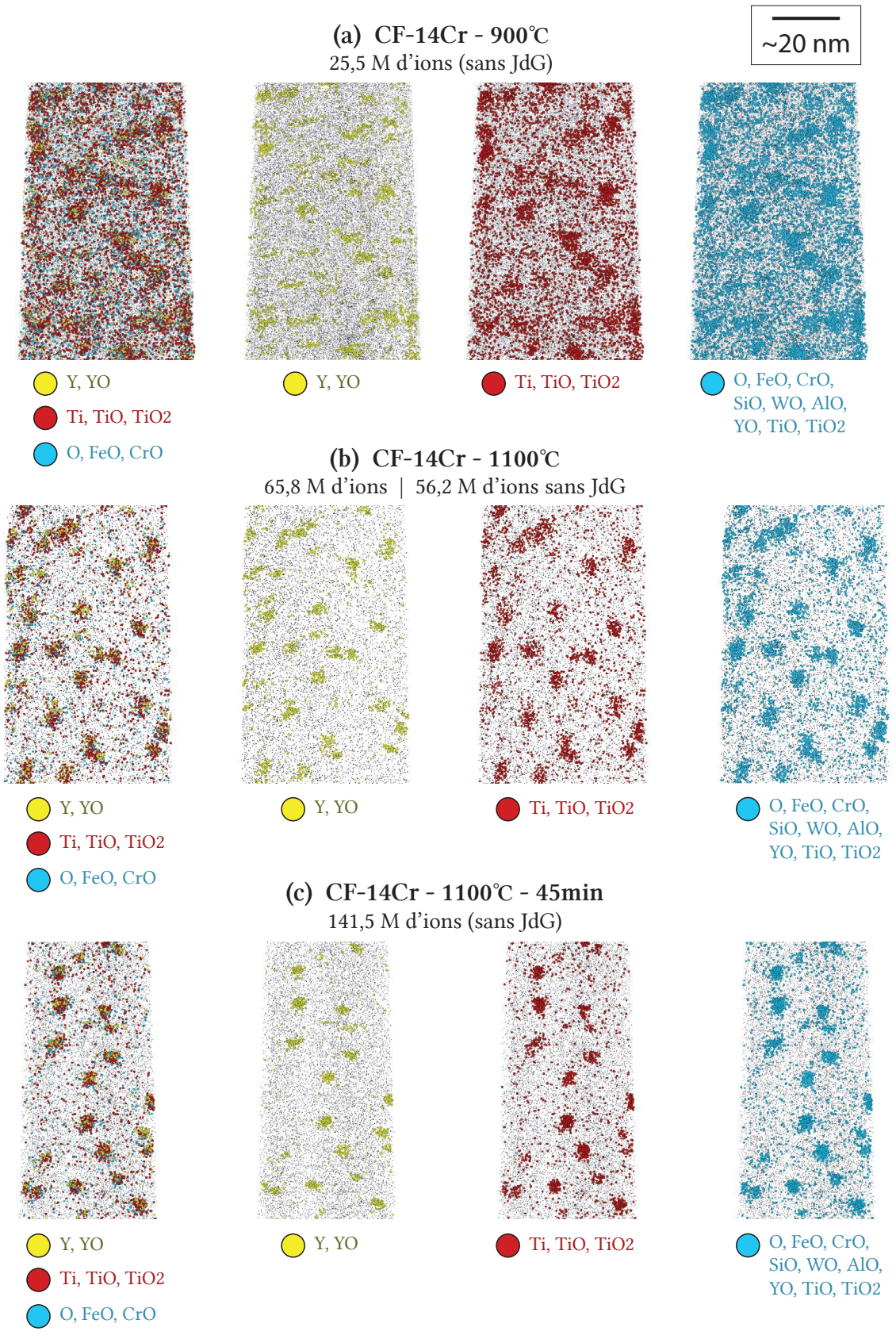


FIGURE III.16 – Visualisation des reconstructions 3D montrant une coupe d'environ 10 nm d'épaisseur des échantillons **CF-14Cr** dans les conditions de recuit 900℃ (a), 1100℃ (b), et 1100℃ suivi d'un maintien de 45 min (c).

Sur ces volumes, des amas riches en Y et en O semblent visibles dans la condition post-broyage. Avec l'augmentation de la température finale de recuit, les nano-oxydes Y-Ti-O se forment et sont de plus en plus visibles. Les dernières conditions de recuit montrent un appauvrissement de la matrice en Y, Ti et O et des nano-oxydes Y-Ti-O très clairement définis. Les volumes de sonde montrent aussi des joints de grains plus ou moins nombreux en fonction de la condition de recuit (non visibles sur les figures précédentes). Ces joints de grains ont été retirés pour les analyses afin de ne pas risquer de confondre les fluctuations de chimie provenant des nano-oxydes avec celles provenant de ségrégations aux joints de grains. De nombreux joints de grains ont été observés enrichis en W, parfois en Ti et plus rarement en C.

Des mesures de densité d'amas ont été réalisées en utilisant l'algorithme de séparation maximum du logiciel IVAS. L'évolution de ces densités est très intéressante, car elle peut être comparée aux mesures de SAXS et de SANS. En effet, les densités mesurées en SAT ne dépendent pas de la chimie des précipités contrairement aux mesures de petits angles où elle est convoluée au contraste entre les précipités et la matrice. Comparer ces deux valeurs permet donc de remonter à des informations sur la composition chimique des nano-oxydes.

Les trois mesures de densités (SAXS, SANS et SAT) sont représentées sur la figure III.17. Les densités de SAXS et de SANS ont été calculé en faisant l'hypothèse de nano-oxydes $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore du début à la fin du traitement thermique. Sur ces courbes, il est possible d'observer la différence très importante entre les valeurs apparentes de diffusion aux petits angles et de SAT au début du traitement thermique. Ces différences sont dues à un écart entre la nature réelle des précipités et l'hypothèse réalisée ($Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore). Cet écart diminue pour devenir très faible à partir de 1100℃ environ, ce qui confirmerait donc la présence de nano-oxydes de type $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore ou Y_2TiO_5 orthorombique (ces deux précipités produisant des densités SAXS très proches) en fin de traitement thermique.

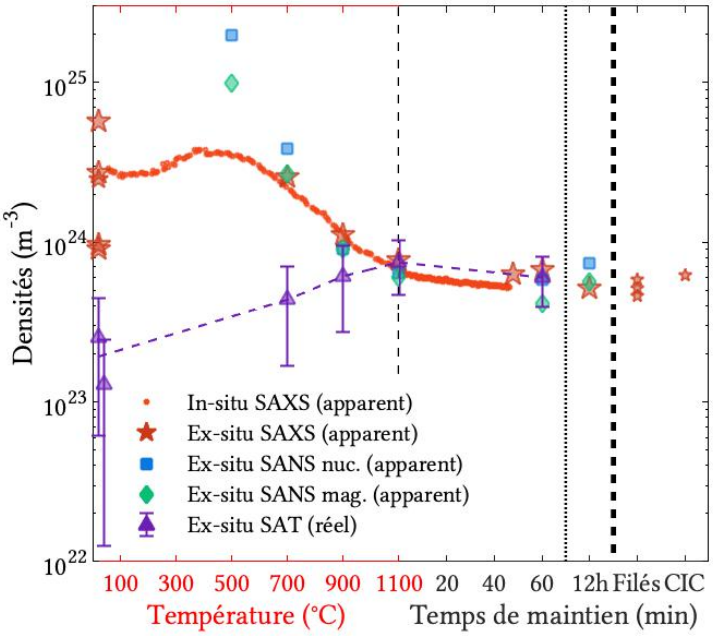


FIGURE III.17 – Évolution des densités apparentes issues de SAXS et de SANS et des densités issues de SAT sur l'échantillon **CF-14Cr** recuit à 30℃/min.

L'évolution de la composition de matrice a été déterminée suivant la méthode DIAM [204]. Cette méthode implique le calcul des distances premiers voisins pour chaque élément. À partir de ce calcul, la probabilité qu'un atome d'un certain élément soit isolé dans une sphère de rayon R centrée sur l'atome peut être calculée et représentée sur un graphique (voir Chapitre II section II.3.4 p. 74). Cette visualisation a l'avantage de montrer si des amas sont présents ou non, pour chaque élément, de façon non ambiguë (par rapport à une observation visuelle). Ces courbes ont donc été tracées pour les différents états de recuit et représentées en figure III.18 pour les éléments Y, Ti, O, Cr et W. Ces courbes sont tracées en fonction de $n = {}^{4}/_{3}\pi r^{3}\rho_{0}^{(Y,Ti,O)}$ (comme expliqué dans Chapitre II section II.3.4 p. 74). Ces courbes permettent déjà d'identifier la présence d'amas riches en Y, Ti, O et Al (variable suivant l'avancée du traitement thermique). L'Al est présent sous forme d'amas dans les conditions de recuit 700℃ et 900℃. Le Cr et le W apparaissent comme majoritairement présents en solution solide.

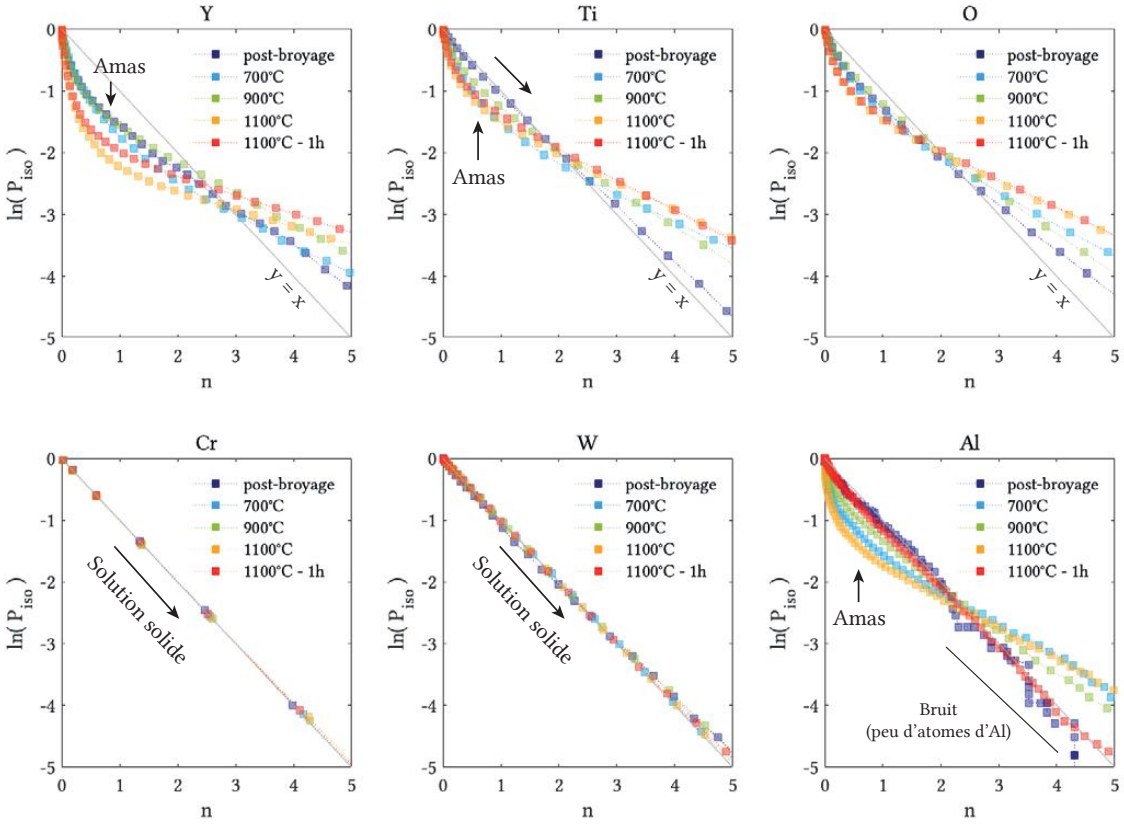


FIGURE III.18 – Évolution des probabilités d'atome isolé déterminée par SAT sur l'échantillon **CF-14Cr** permettant de déterminer la présence de clusters et servant pour le calcul de la composition de la matrice par la méthode DIAM.

A partir de ces valeurs de probabilité de présence, les compositions de matrice ont été déterminées de façon très peu dépendante de l'opérateur, par un algorithme écrit en Matlab. Ces valeurs sont comparées aux concentrations totales de la pointe une fois les joints de grains retirés. Cette représentation permet de visualiser 3 parties distinctes mises en évidence par une aire de couleur différente, de haut en bas (Fig. III.19) :

- la proportion d'**atomes** initialement en solution solide ayant **ségrégé aux joints de grains et dans des précipités grossiers**, invisibles dans le volume de sonde car trop éparse, située entre la composition nominale et la composition de la pointe sans joint de grains. Cette aire n'est pas mise en évidence car la mesure des compositions nominales nécessiterait un volume de sonde extrêmement grand comprenant une quantité suffisante de joints de grains et de précipités grossiers ce qui n'est pas réalisable. Les compositions nominales n'ont de plus pas été jugées assez précises pour être comparées aux données de SAT (voir les écarts entre les quelques compositions mesurées et les compositions nominales données dans le tableau II.1 p. 40 et p. 41).

- La proportion d'**atomes** se trouvant **dans les nano-oxydes**, située entre la composition de la pointe sans joints de grains et la composition de la matrice seule.
- Les **atomes** restant **en solution solide**, situés en dessous.

Sur ces courbes il est possible d'observer l'augmentation de la proportion d'atomes d'Y, Ti et O présent sous forme de précipités au cours du temps. La proportion d'yttrium sous forme de précipités semble augmenter significativement entre 900℃ et 1100℃. Pour le titane cette augmentation semble se produire beaucoup plus tôt entre l'état post-broyage et 700℃. Il est difficile de quantifier l'évolution de l'O avec précision car cet élément est difficilement quantifiable en SAT. Néanmoins, sa présence dans les amas est démontrée, dès la condition post-broyage, comme pour l'yttrium et le titane (dans une moindre mesure pour ce dernier). Il est intéressant de remarquer que la proportion d'Y en solution solide n'est pas nulle à la fin du traitement thermique et reste d'ailleurs quasiment constant pendant le maintien en température à une valeur d'environ 0,05%at.

Après une heure de maintien à 1100℃, l'Al n'est plus présent, ni dans les nano-oxydes, ni dans le volume de matrice sondé. Il est possible que ceci soit lié à un appauvrissement des nano-oxydes en Al qui pourrait migrer vers des précipités plus gros comme des Ti-O. En effet, d'autres études ont permis d'observer la présence d'Al dans ces précipités grossiers [43]. Il est aussi possible que les nano-oxydes contenant de l'Al croissent plus rapidement lors du maintien en température, ou que l'analyse ait été faite dans une zone où la composition en Al était très faible.

Une forte chute de composition de la pointe sans joint de grains a observée sur le Ti et sur le C, liée à des ségrégations aux joints de grains et à une précipitation de phases grossières (Ti(C,N), Ti-O, $M_{23}C_6$ ...) qui n'ont pas été capturées dans le volume de sonde mais qui sont présentes à l'état consolidé (voir Chapitre II section II.2 p. 51 et l'Annexe A p. 257 pour plus de détails sur la précipitation grossière).

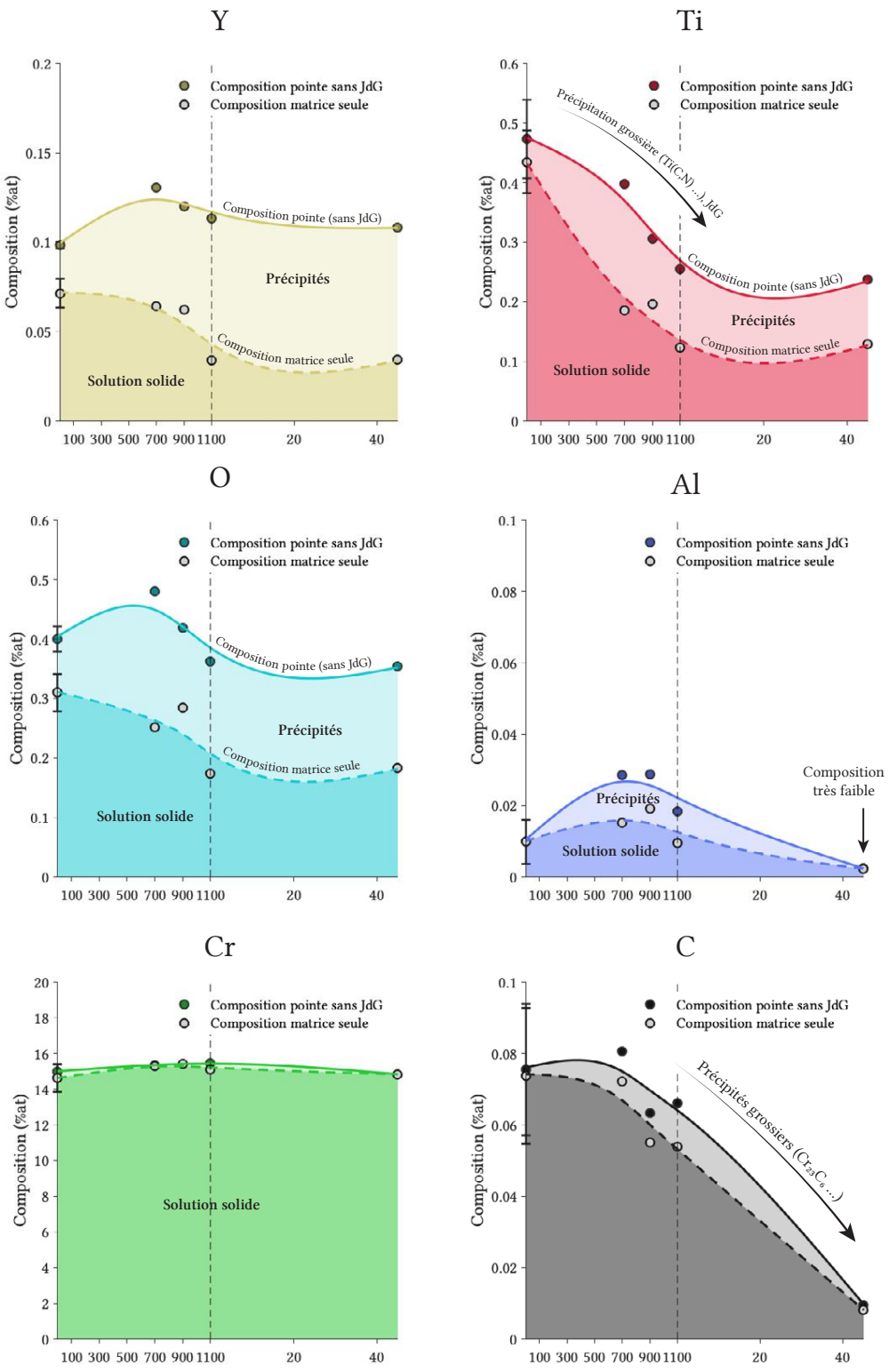


FIGURE III.19 – Évolution de la chimie de la matrice déterminée par la méthode DIAM déterminées par SAT sur l'échantillon **CF-14Cr** montrant l'évolution de la composition de la pointe sans joints de grains (trait continu) et de la composition de la matrice seule, sans précipité (en trait pointillé).

La figure III.20 représente l'évolution des fonctions de corrélation multipliées par r : $r \times \gamma(r)$ pour les éléments Y, Ti et O en fonction de r (voir Chapitre II section II.3.4 p. 74). Cette représentation $r \times \gamma(r)$ permet d'observer de façon plus parlante l'évolution en taille des amas, le maximum des courbes étant liée au rayon des nano-oxydes. Les courbes en traits pleins représentent les ajustements réalisés par moindres carrés en utilisant une distribution lognormale de dispersion égale à celle utilisée pour les mesures SAXS et SANS ($s = 0,2$). Ces fonctions de corrélation permettent de vérifier les associations entre atomes. Il est ainsi possible de vérifier grâces aux fonctions de corrélation Y-Ti, Y-O et Ti-O que les amas contiennent à la fois de l'Y, du Ti et de l'O et qu'il ne s'agit pas de plusieurs familles d'amas riches uniquement en Y, Ti ou O.

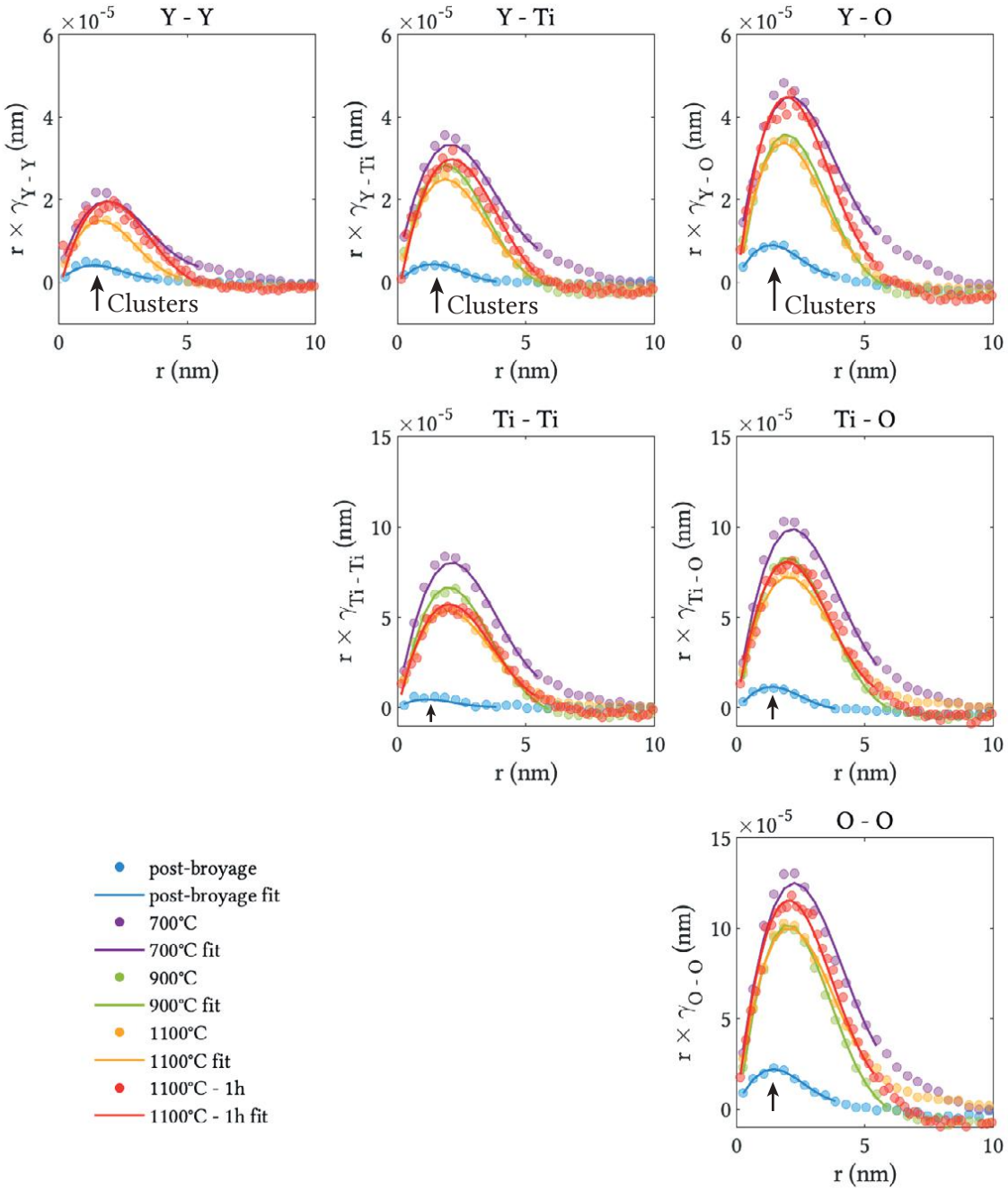


FIGURE III.20 – Évolution des fonctions de corrélation entre atomes Y, Ti et O déterminées par SAT sur l'échantillon **CF-14Cr**.

Sur la figure III.21 les fonctions de corrélation $r \times \gamma$ sont représentées pour le Cr et l'Al qui montrent une corrélation avec les éléments présents dans les nano-oxydes (Y, Ti, O). Les courbes montrent le regroupement des atomes d'aluminium en amas dans les conditions de recuit 700℃ et 900℃, conformément aux résultats de DIAM. Il semble de plus y avoir une certaine corrélation entre les atomes de Cr et les atomes d'Y, de Ti, et d'O sur les états recuits à partir de 1100℃.

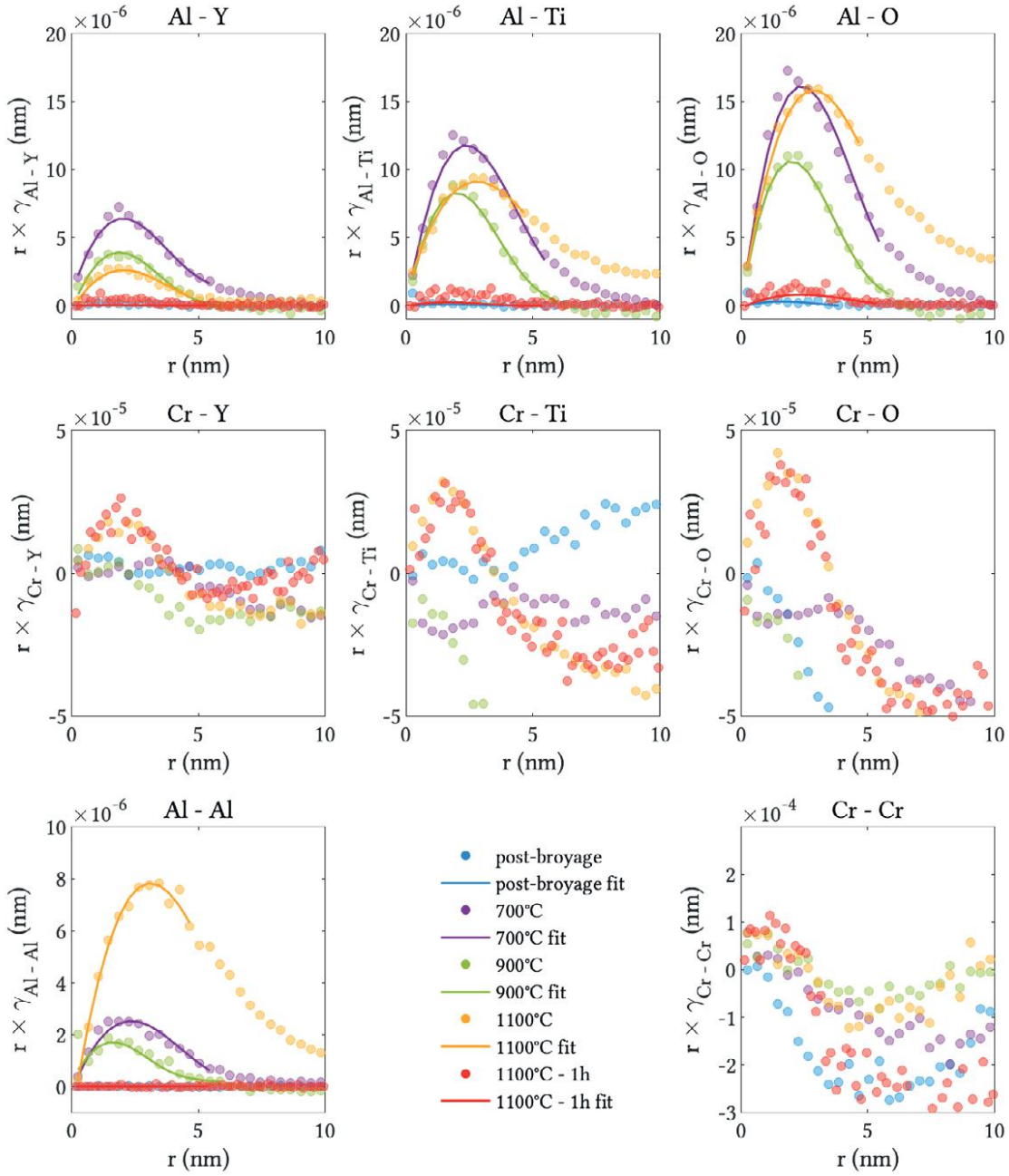


FIGURE III.21 – Évolution des fonctions de corrélation entre atomes de Cr et Al avec les éléments constituant les nano-oxydes (Y, Ti et O) déterminées par SAT sur l'échantillon **CF-14Cr**.

Les rayons moyens issus des ajustements sur les fonctions de corrélation de SAT sont représentés sur la figure III.22 et comparés à ceux mesurés par SAXS sur l'échantillon **CF-14Cr** in-situ chauffé à 30℃/min. Les valeurs de ces rayons moyens mettent en évidence les grandissements locaux et possibles autres aberrations survenant lors de la reconstruction SAT. En effet, le rayon moyen est plus important sur les données SAT (d'un facteur 2). Il est intéressant de remarquer que les rayons moyens sont légèrement différents suivant la nature de l'atome, ces différences pourraient être attribuées à :

- un **coquille très fine autour des nano-oxydes**, riche en Ti et en O. L'observation d'une coquille Ti-O a déjà été effectué par Badjeck et al. par MET sur un acier ODS Fe-14Cr [95]. La présence de cette coquille est donc envisageable.
- Des **erreurs d'ajustement** dus à un rapport signal / bruit trop important (en particulier pour la condition post-broyage). Cela dit, le rayon plus élevé du Ti et de l'O semble être visible "à l'œil" sur les reconstructions SAT des conditions de recuits avancées (Fig. III.16b et c).
- Des **artéfacts de sonde atomique non équivalents entre les éléments**. Williams et al. émettent l'hypothèse qu'une coquille riche en O observée autour des nano-oxydes provient de ce type d'artéfacts [94]. Wu et al. émettent la même hypothèse pour une coquille riche en Ti (et potentiellement aussi en Cr) [97].

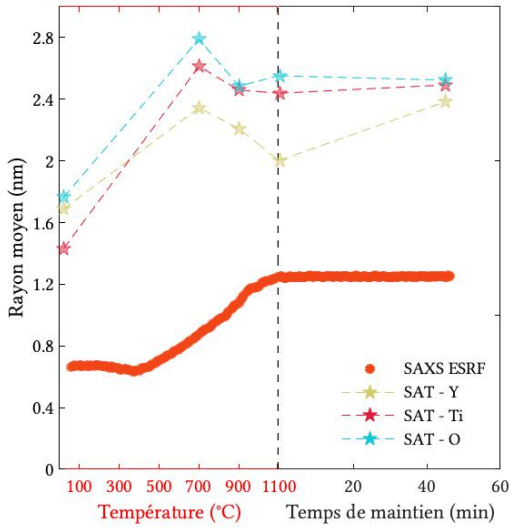


FIGURE III.22 – Évolution des rayons moyens calculés à partir des ajustements aux moindres carrés réalisés sur les RDF et sujet aux artéfacts de reconstruction, avec comparaison aux données de rayons moyens déterminés par SAXS in-situ sur l'échantillon **CF-14Cr**.

L'évolution des ratios de composition des amas / nano-oxydes a été tracée sur la figure III.23. Sur ces courbes, le ratio Y/Ti apparait clairement trop bas pour correspondre aux phases suspectées grâce aux analyses SAS (Fig. III.23a). Des ratios de composition autour de 0,5 ont cependant déjà été trouvés dans la littérature [84], voire même inférieurs

(entre 0,1 et 0,5) [97, 116] (voir Chapitre I section I.5 p. 19). Il est toutefois très délicat de savoir si ces ratios - trop faibles - ont pour origine des artéfacts de reconstruction ou une réalité physique. En effet, vu la taille des objets, aucune technique ne semble pouvoir vérifier avec certitude l'une ou l'autre de ces hypothèses. Le ratio Ti/O est quant à lui trop élevé pour correspondre aux nano-oxydes $Y_2Ti_2O_7$ ou Y_2TiO_5. Williams et al. utilisent dans leur analyse une correction de composition des nano-oxydes en introduisant les atomes d'O présents sous forme de coquille autour des nano-oxydes. Cette opération est justifiée par l'hypothèse de recouvrement de trajectoire sortant artificiellement ces atomes des nano-oxydes. Les valeurs de compositions en O corrigées se trouvent alors augmentées d'un facteur 2 environ (passant de 33,92%at à 62,68%at) [136]. Une telle correction (dans l'hypothèse où les effets seraient équivalent sur notre alliage) ramènerait ce ratio à une valeur plus raisonnable. Il est aussi possible que la quantité de Ti soit surestimée (de façon difficilement estimable), à cause de convolution de pics dans le spectre de masse (voir l'annexe C). Seule le ratio Y/O semble assez cohérent avec la présence de phases $Y_2Ti_2O_7$ ou Y_2TiO_5. Néanmoins, il est difficile de discerner ces deux phases montrant des ratios théoriques très proches. De plus, au vu des observations précédentes il semble très délicat d'affirmer que les valeurs soient plus fiables que les autres.

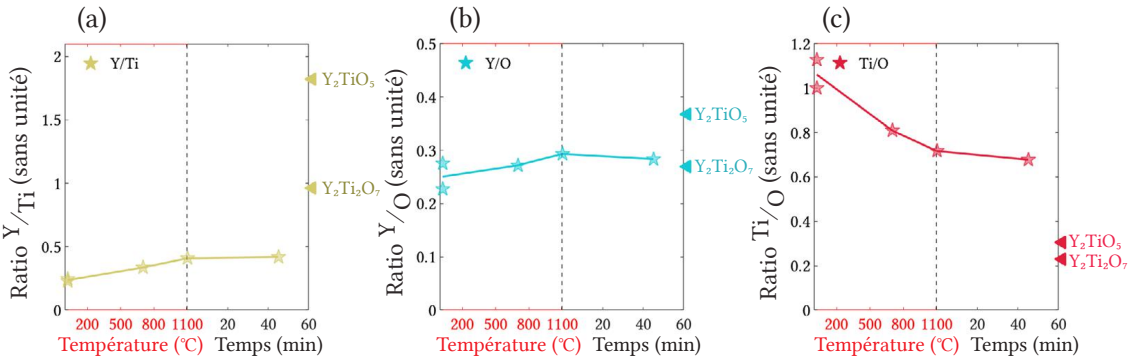


FIGURE III.23 – Évolution des ratios Y/Ti en jaune (a), Y/O en bleu (b) et Ti/O en rouge (c) pour les échantillons **CF-14Cr** dans plusieurs conditions de recuit. Déterminée grâce aux fonctions de corrélation entre atomes Y-Y, Ti-Ti et O-O.

Résumé de la section

Dans cette section l'analyse de l'évolution de chimie des nano-oxydes a été menée à l'aide de différentes techniques de SAS et de SAT. Ces analyses ont permis de démontrer :

- La présence d'**amas riches en Y, O et Ti** dans une moindre mesure, dès la condition **post-broyage**.
- Des **évolutions importantes de chimie** des amas devenant nano-oxydes entre les conditions post-broyage et 1100℃, conjointement à une **augmentation de leur fraction volumique**. Bien que ces étapes complexes ne soit pas complètement élucidées cette section à permis de mettre en avant l'appauvrissement de la matrice en **Ti entre la condition post-broyage et 700℃**, et l'appauvrissement en **Y entre 900℃ et 1100℃**. De plus, les nano-oxydes sont enrichis **Al à partir de 700℃** et jusqu'à un maintien de 1 h à 1100℃ où l'Al pourrait migrer vers des précipités plus gros.
- La cohérence des nano-oxydes dès le début du maintien à 1100℃ avec la **phase $Y_2T_2O_7$ pyrochlore majoritaire**, très probablement **accompagné de nano-oxydes Y_2TiO_5 orthorhombiques**. La matrice conservant une solution solide en Y non nul avec environ 0.05%at d'Y restant.
- Un possible **changement de chimie** des nano-oxydes à haute température $Y_2T_2O_7 \rightarrow Y_2TiO_5$ après un long maintien (résultat constaté sur un seul échantillon).

III.3 Discussion sur l'évolution de la nano-précipitation

La section précédente a permis de montrer, à l'état post broyage, la présence d'amas de chimie et structure difficilement identifiable, et une évolution de la taille, de la fraction volumique et de la chimie de ces amas en température, jusqu'à l'obtention de nano-oxydes très résistants à la coalescence. Cette partie va reprendre ces résultats afin de tenter d'expliquer le mécanisme complexe de précipitation des nano-oxydes depuis l'état initial.

III.3.1 Présence d'amas à l'état post-broyage

Observations

Les résultats de SAXS et de SAT corroborent sans aucun doute possible la présence d'amas à l'état post-broyage :

- L'analyse des figures de **diffusions SAXS** au seuil de l'yttrium montre une variation d'intensité intégrée avec l'énergie utilisée dès l'état post-broyage (Fig. III.6). Ceci démontre avec une excellente statistique (basée sur le grand volume sondé) que ces **amas sont riches yttrium**.
- Les deux **volumes de SAT** prélevés dans deux échantillons **CF-14Cr** à l'état post-broyage montrent aussi la présence de ces **amas**, par visualisation directe (Fig. III.15),

et de façon **non ambiguë** grâce aux distances entre premiers voisins (Fig. III.18 et III.19) et aux fonctions de corrélation (Fig. III.20).

Ces analyses ne permettent pas d'écarter la possible présence de nano-cavités, ou amas de lacunes qui seraient créés lors du broyage et qui s'ajouteraient au signal des nano-oxyde. Néanmoins, la contribution des précipités SAXS peut être aisément suivie lors des traitements in-situ (Fig. III.2) ou ex-situ (Fig. III.7 et III.11) et ne permet pas d'observer une deuxième contribution qui se détacherait du signal des nano-oxydes formellement identifiés grâces à l'effet anomal au seuil de l'Y.

Il est très délicat de quantifier la composition de ces amas de taille extrêmement faible, de l'ordre du nanomètre de diamètre (Fig. III.4). Qualitativement, ces amas contiennent sans aucun doute de l'Y démontré à la fois par SAXS anomale et SAT. Les analyses SAT ont permis de démontrer la présence d'O et même de Ti certainement dans une plus faible proportion. Malheureusement, les échantillons à l'état post-broyage mesurés en SAXS anomale au seuil du Ti n'ont pas donné de résultats exploitables, ce qui aurait confirmé la présence de Ti dans ces amas avec une plus grande statistique.

Pour les mesures de SAXS anomale, la valeur d'intensité intégrée proche du seuil est plus élevée que celle loin du seuil tout au long du traitement thermique (Fig. III.6 p. 92). Ceci nous informe que la densité électronique des amas / nano-oxydes est plus faible que celle de la matrice, y compris dans la condition post-broyage. Ce résultat peut alors signifier deux choses :

- la présence d'un **élément léger** (par rapport au Fe de la matrice) dans les amas ;
- et/ou un **volume atomique moyen** d'amas plus grand que celui de la matrice.

L'élément léger pourrait être le Ti, ou plus probablement l'O (car il est beaucoup plus léger). Une variation de volume atomique moyen n'est possible si les amas changent de structure et/ou comporte des lacunes (ce qui augmente le volume atomique moyen).

Mécanismes de formation

La présence d'une forte densité de lacunes à l'état initial est probable, le procédé de broyage étant connu pour en induire en grande quantité (voir section I.2 p/ 10 du Chapitre I). Des études basées sur des calculs ab-initiaux montrent que ces lacunes peuvent s'associer à l'yttrium ou à l'oxygène, formant des paires Y-lacune ou O-lacune [54-57]. En particulier les paires Y-lacunes permettent de grandement stabiliser les atomes d'Y dans une matrice ferritique en diminuant le champ de compression lié à la présence d'un atome d'Y en position interstitielle [57]. De plus, les paires O-lacunes ont tendances à attirer l'Y et le Ti [56, 59, 218]. De même, les paires Y-lacunes attirent aussi les atomes d'O [57]. Cette attraction mutuelle de l'Y(-lacune) et du Ti pour l'O(-lacune) pourrait contrebalancer les interactions répulsives de l'Y pour le Ti et les pousser à se regrouper [58], avec l'aide des lacunes [59]. Ce mécanisme semble bien représenter la condition

post-broyage contenant à la fois de l'Y, de l'O et du Ti, ce dernier dans une proportion plus faible. Le Ti est introduit séparément de l'Y et de l'O lors du broyage (qui sont eux réunis sous forme de poudre Y_2O_3). Ceci pourrait expliquer le taux plus faible de Ti dans les amas.

Le mécanisme de création de ces amas se ferait donc en deux temps :

- Une phase de **fragmentation et quasi dissolution des Y_2O_3** en Y et O, et du **Ti** dans la matrice Fe-14Cr. Durant cette étape certains fragments resteraient non dissous, se plaçant à la surface des grains de poudre (Fig. II.7 p. 49).
- Ensuite, le jeu de **création de lacunes et mouvement des atomes, lacunes et probablement paires O-lacune et Y-lacune** [56], il surviendrait soit le regroupement de l'Y, de l'O et du Ti, soit la diffusion du Ti vers des amas résidus de la fragmentation imparfaite des Y_2O_3. Dans tous les cas, ces scénarios conduisent à un état d'amas post-broyage contenant très certainement une quantité de lacunes non négligeable, pouvant modifier de façon importante le volume atomique moyen de ces amas. Le schéma III.24 résume les différents scénarios possibles pour la création des amas pendant le broyage, en accord avec les résultats expérimentaux.

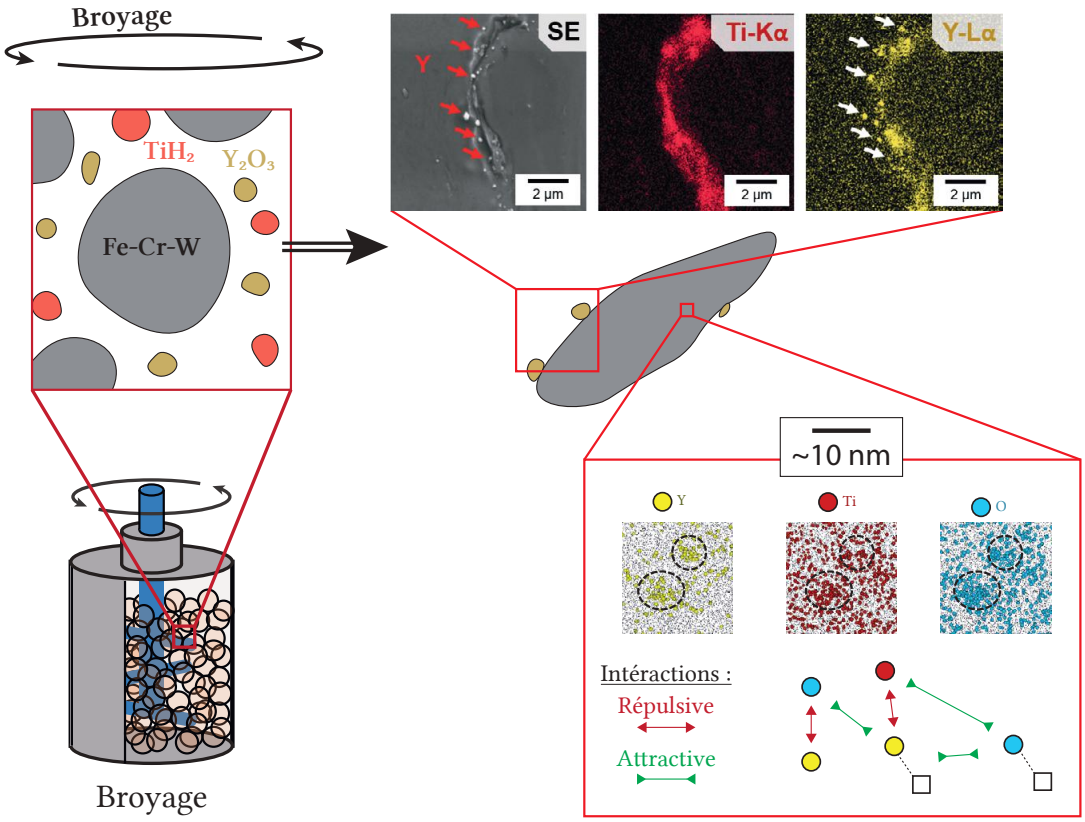


FIGURE III.24 – Schéma montrant un aperçu de l'état post-broyage au niveau de la microstructure avec des résidus de broyage sur quelques joints de poudre et de sa nanostructure montrant des amas riches en Y, O et dans une moindre mesure en Ti.

Influence sur la cinétique de germination / croissance

Il peut être affirmé, au vu des expériences réalisées dans cette étude que ces **amas servent de germes** pour les futurs nano-oxydes Y-Ti-O. En effet, l'évolution des amas post-broyage vers des nano-oxydes plus gros est visible en SAXS in-situ avec une très bonne résolution temporelle et exclut l'hypothèse d'une éventuelle dissolution - reprécipitation des amas. D'un autre côté, les mesures de SAT montrent une augmentation de la densité d'amas ou de nano-oxydes entre l'état post-broyage et 1100℃ d'un facteur 2 à 3. Ceci montre qu'au-delà de la croissance des amas initiaux, **une partie des nano-oxydes retrouvés à l'état final germent pendant la montée en température**. Cette germination est probablement hétérogène étant donné le nombre important de défauts présents dans la microstructure (induits par le broyage) pouvant servir de point de germination préférentiel. Il est donc probable qu'à la fois **les amas (Y, Ti, O) et les défauts structuraux de la matrice**, tous deux induits par l'étape de broyage, conduisent à la d'une dispersion fine et homogène des nano-oxydes dans la matrice.

III.3.2 Croissance et évolution de la chimie en température

L'évolution des écarts entre les densités numériques SAXS et SANS calculées avec l'hypothèse de nano-oxydes $Y_2Ti_2O_7$ et les densités numériques SAT (considérées plus fiables) démontre l'évolution de la nature des nano-oxydes au cours de la montée en température, jusqu'à environ 1000℃ (Fig. III.17 p 103). Après cette température, les densités apparentes convergent vers les densités SAT ce qui est cohérent avec la présence de **nano-oxydes $Y_2Ti_2O_7$ ou Y_2TiO_5 en fin de traitement** (déjà déterminé par SAS).

Cependant, si la nature des nano-oxydes est stabilisée après un recuit jusqu'à 1000 - 1100℃, la chimie des nano-oxydes avant cette température reste incertaine. Dans ces premières étapes de recuit, la densité numérique d'amas mesurée en SAT augmente (Fig. III.17) en même temps que le rayon moyen mesurés par SAS augmente (Fig. III.4). La fraction volumique de nano-oxydes doit donc elle aussi augmenter, à la fois du fait de la germination de nouveaux précipités et de la croissance des amas post-broyage comme discuté précédemment. D'autre part, l'évolution des intensités intégrées SANS se révèle différente de celle observée en SAXS à basse température (Fig. III.6, III.8 et III.12). L'intensité intégrée SANS montre une forte décroissance depuis la condition 500℃ jusqu'à 1100℃ - 1 h. Cette différence de tendance démontre une **variation de composition des nano-oxydes**, pour laquelle la diffusion de neutrons et de rayons-X ne sont pas pareillement sensibles (voir Fig. II.16 p. 70 du Chapitre II). Les premières étapes du traitement thermique doivent donc être une zone extrêmement complexe où des **amas de tailles très petites évoluent à la fois en fraction volumique, en chimie et en structure**. Cette complexité rend très difficile l'interprétation des résultats de SAS, qui doivent en plus se

situer à la limite de validité du modèle choisi (distribution lognormale de sphères).

Afin d'analyser de façon plus concise ces résultats, plusieurs scénarios retraçant une évolution de la composition chimique et du volume atomique des nano-oxydes ont été définis (se basant sur les observations expérimentales). Ces scénarios ont permis de recalculer les densités numériques apparentes de SANS et de SAXS (aux seuils de l'Y et du Ti). L'objectif est alors de trouver le scénario pour lequel les densités numériques apparentes SAS sont le plus proches des densités numériques SAT. Du fait de la complexité des premières étapes de précipitation, les données avant 700℃ ne seront pas considérées dans cette étude. Les scénarios ont été analysés en deux parties.

- **Un scénario chimique** : une **évolution de chimie** des nano-oxydes (Y, Ti, O, Al, Cr et Fe) a été définie, en accord avec les observations expérimentale, et en particulier les mesures de SAXS anomale au seuil de l'Y et du Ti.
- **Un scénario chimie-structure** : après ces corrections de chimies appliquées, le **volume atomique moyen** a été calculé pour que les valeurs de densité numérique apparente de SAXS in-situ soient égales aux valeurs de densité numérique de SAT. Les autres mesures SAS (ex-situ) ont alors pu être recalculées avec cette nouvelle valeur de volume atomique moyen.

Seul le scénarios montrant les résultats les plus prometteurs est représenté en figure III.25.

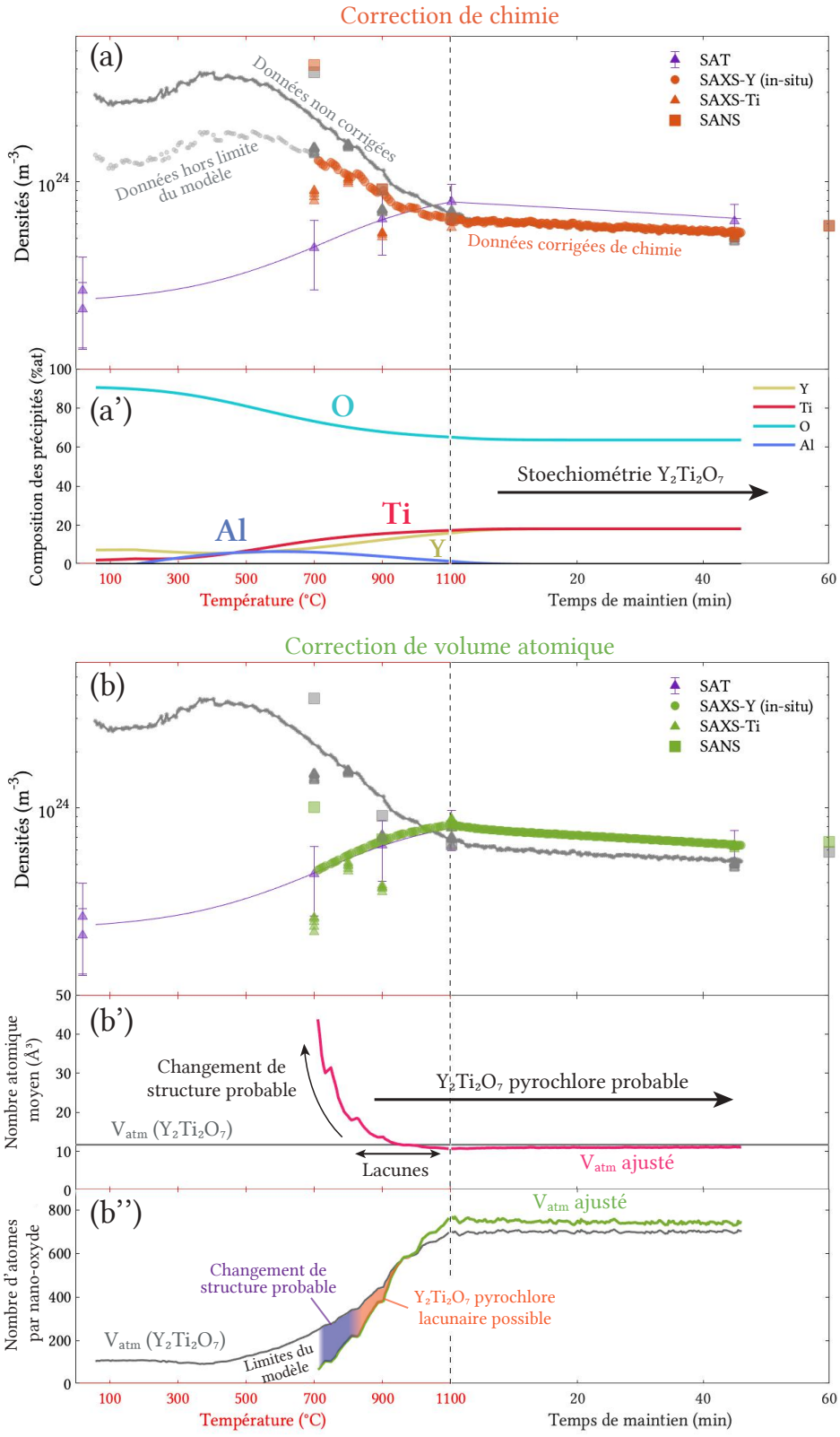


FIGURE III.25 – Scénario possible pour la précipitation des aciers ODS **Fe-14Cr**, avec l'évolution des densités numériques SAT et numériques apparentes SAS, scénatio chimique (a), avec l'évolution de composition des nano-oxydes (a'), et scénario chimie-structure (b), avec évolution du volume atomique moyen recalculé (b'), et l'évolution du nombre d'atomes moyens par nano-oxyde (b").

Plusieurs conclusions sur les mécanismes de précipitation peuvent être tirées de cette étude. Premièrement, sur la **structure des nano-oxydes et le taux de lacunes**. En supposant une structure pyrochlore (identique a celle de la phase $Y_2Ti_2O_7$) constante depuis 700℃ le taux de lacune nécessaire pour arriver aux volumes atomiques moyens présentés sur la courbe serait considérable. En effet, le volume atomique moyen d'une structure pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$ étant d'environ 10 $Å^3$, un volume atomique moyen de 20 $Å^3$ correspond à 50% de lacunes, 30 $Å^3$ 75% etc (Fig.III.25b'). Bien que potentiellement surestimé (possibles écarts du scénario chimique avec la réalité), ces taux de lacunes ne sont trop importants pour être réalistes. Un **changement de la structure cristalline des nano-oxydes est donc très probable entre 700 et 800**℃. Ensuite, autour de 900℃, il est possible que la structure des nano-oxydes corresponde à une structure pyrochlore contenant un taux de lacunes plus raisonnable, avec une stœchiométrie certainement différente de $Y_2Ti_2O_7$ (contenant notamment un peu d'Al).

Deuxièmement, les données de SAXS comme de SANS sont en accord avec une **augmentation du taux d'Y et de Ti avec la température** et donc un taux d'oxygène très élevé au début du traitement thermique. Pour le Ti, les données de SAXS anomale au seuil du Ti (comme les données de SANS) indiquent une composition des nano-oxydes proche de celle des $Y_2Ti_2O_7$ dès 700℃, ce qui est cohérent avec les données de SAT (Fig. III.19). Les données de SAS (via le scénario Fig. III.25) et de SAT convergent aussi pour indiquer un léger enrichissement en Y (dans une proportion suffisamment faible pour ne pas faire diverger la SAXS anomal) intervient à une température plus élevée, typiquement entre 700℃ et 900℃. Cette **séquence d'enrichissement en Ti puis en Y**, est cohérente avec les valeurs des coefficients de diffusion trouvées dans la littérature, représentées figure III.26 montrant les longueurs de diffusion $\sqrt{Dt}$, D étant le coefficient de diffusion et t le temps.

[1]: Boulnat et al. (2016) Acta Mater. Vol.107 p.390

[2]: Barlow et al. (1969) Journal of Mat. Science Vol.4 p.797

[3]: Takada et al. (1986) JourN of Mat. Science Vol.21 p.2133

[4]: Klugkist et al. (1995) Phys. Stat. Sol. (a) Vol.148 p.413

[5]: Ueda et al. (1956) Report of the Casting Research Lab., Waseda Univ. Vol.7 p.83-86

[6]: Braun et al. (1985) Phys. Stat. Sol. (a) Vol.90 p.553

[7]: Bocquet et al. (2017) Phys. Review B Vol.95 214108

[8]: Mock et al. (2017) Journal of Nuc. Mater. Vol.494 p.157

[9]: Seeger et al. (1998) Phys. Status Solidi A Vol.167 p.289

[10]: Murali et al. (2011) Journal of Nuc. Mater. Vol.419 p.208

[11]: Domain et al. (2005) Phys. Rev. B Vol.71 214109

[12]: Hin et al. (2010) Journal of Nuc. Mater. Vol.402 p.30

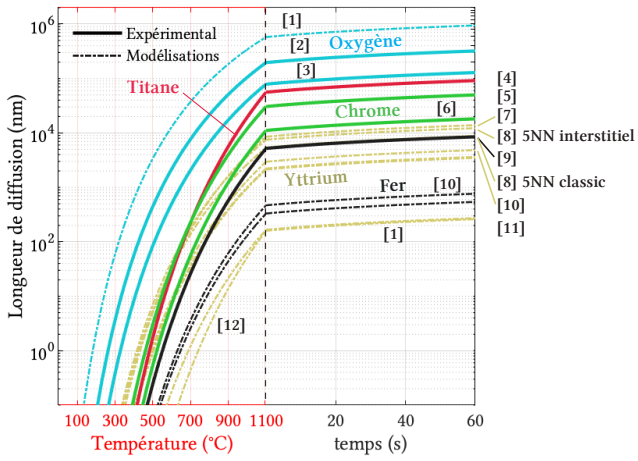


FIGURE III.26 – Longueurs caractéristiques de diffusion dans la ferrite pour plusieurs éléments issus de la littérature, les références utilisées étant indiquées sur la figure.

Par ailleurs, dans les nano-oxydes, le **taux de Fe semble déjà être très bas dès 700℃**, car une augmentation de la concentration en Fe induirait une divergence encore plus grande des données SAS par rapport aux données SAT. **Le cas du chrome est plus complexe**. En effet, augmenter le taux de chrome permet une meilleure adéquation de la densité SANS avec la densité SAT, mais dégrade l'adéquation des données SAXS avec les données SAT. Les fonctions de corrélation du chrome montrent une certaine corrélation entre le Cr et l'Y, le Ti et l'O à partir de 1100℃. Il n'est pas impossible que cette corrélation soit liée à la formation d'une **coquille de chrome** fréquemment observée autour des nano-oxydes Y-Ti-O dans la littérature (voir section I.5 p. 22 du Chapitre I). La difficulté à ajuster les données SAXS et SANS pourrait alors provenir de l'incompatibilité d'une structure cœur-coquille avec le modèle utilisé (distribution lognormale de sphères homogènes).

III.3.3 Stabilité lors du maintien à 1100℃

Une fois les nano-oxydes $Y_2Ti_2O_7$ formés, une excellente résistance des nano-oxydes à la coalescence est observée avec un accroissement quasiment nul même après 12 h à 1100℃ (Fig. III.4). Cette excellente stabilité peut certainement être attribuée (en partie au moins) à la **stabilisation de la nature des nano-oxydes en $Y_2Ti_2O_7$**. Il est aussi intéressant de remarquer que la concentration d'Y en solution solide est d'environ 0,05 %at en fin de traitement thermique (Fig.III.19). Ce taux d'Y dans la matrice est surprenant, car la solubilité de l'Y dans une matrice Fe est très faible, 0,075 %at à 1320℃ [48] et 0,011 %at à 800℃ [49]. Cependant, Boulnat *et al.* ont trouvé une valeur similaire par méthode de séparation maximum sur un volume de SAT extrait d'un acier ODS consolidé Fe-14Cr très proche des nuances présentées ici [141]. Le Chapitre VI (p. 231) reprendra ces analyses plus en détail, avec le support de simulations de précipitation réalisées avec le modèle PreciSo. A ce stade trois hypothèses peuvent être évoquée :

- un **manque d'O** dans la matrice ne permettant pas de faire précipiter l'ensemble de lY ;
- un **effet de la courbure** très importante des nano-oxydes (très petits), par l'éffet **Gibbs-Thomson** (voir section I.6.1 p. 26 du Chapitre I) ;
- un effet de la **coquille de Cr**, qui pourrait agir comme une barrière de diffusion. Cette hypothèse restant très incertaine, car elle ne repose sur aucune observation concrète du phénomène.

En prenant en compte tous ces résultats, l'évolution de fraction volumique des nano-oxydes pendant le recuit a été tracée sur la figure III.27, suivant deux hypothèses :

- **une composition et une structure constante**, considéré comme **$Y_2Ti_2O_7$ ou de Y_2TiO_5 du début à la fin du traitement thermique** (ce qui résultera en des valeurs significativement erronées avant 900 - 1000℃). La présence de deux familles de

nano-oxydes $Y_2Ti_2O_7$ et Y_2TiO_5 conduirait à une valeur de fraction volumique intermédiaire, en suivant une loi de mélange.

- **Une composition et une structure variable**, suivant le **scénario** précédent, tracée à partir de 700℃ où les densités numériques SAXS ont été recalées sur les densités SAT (courbe violette "SAXS - SAT").

Pour les vitesses de chauffe 30℃/min et 10℃/min. Les fractions volumiques maximum atteignables en considérant l'Y comme élément limitant ont aussi été tracées pour $Y_2Ti_2O_7$ et Y_2TiO_5. La diminution de la fraction volumique "SAXS - SAT" pendant le maintien qui peut être expliqué par une erreur statistique (les barres d'erreurs des points sont très larges) (Fig. III.27).

Cela dit, même en prenant en compte les barres d'erreur, la valeur de fraction volumique en fin de traitement n'atteint pas le maximum admissible calculé en considérant que tous l'Y en solution solide se retrouve dans les précipités. En effet, la fraction volumique final se retrouve à environ $^2/_3$ de ce maximum en fin de traitement thermique, ce qui est en bon accord avec la **concentration de 0,05%at d'Y en solution solide** ($^1/_3$ de l'Y ajouté lors du broyage) mesurée grâces aux analyses SAT en fin de traitement thermique.

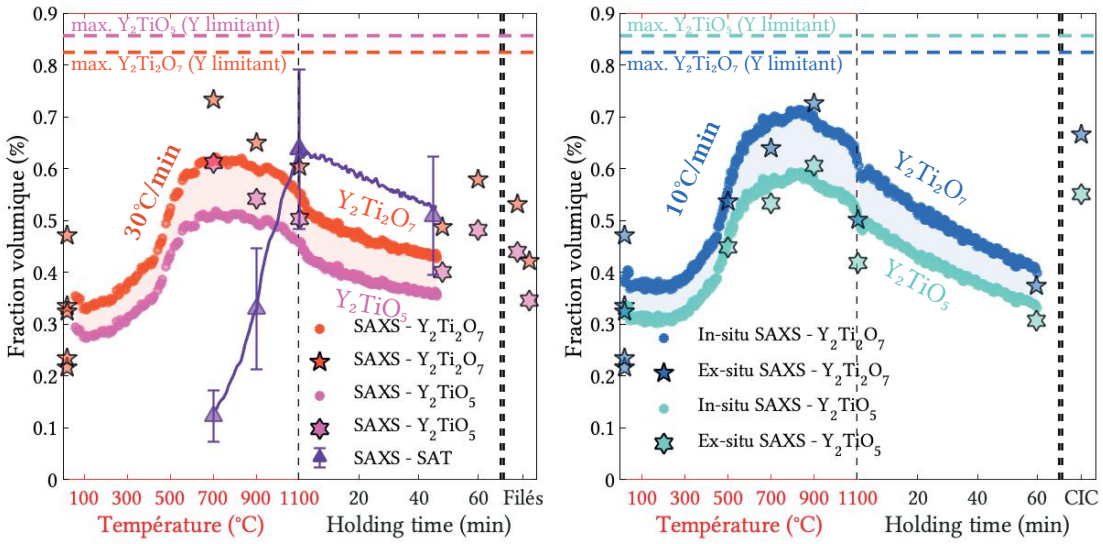


FIGURE III.27 – Évolution de la fraction volumique apparentes sur l'échantillon **CF-14Cr** mesuré in-situ à 30℃/min (en orange) et 10℃/min (en bleu) par SAXS avec l'hypothèse de $Y_2Ti_2O_7$ et Y_2TiO_5 du début à la fin du traitement thermique.

Finalement, l'échantillon **CF-14Cr** ayant subi un maintien en température de 12 h à 1100℃ semble montrer un **changement de phase des nano-oxydes de $Y_2Ti_2O_7$ vers Y_2TiO_5**. Ce changement de phase a déjà été observé par Kim *et al.* lors d'expériences de DRX ex-situ effectuées sur plusieurs états de recuits de poudres d'acier ODS Fe-9Cr (qui comportait donc un changement de phase, absent de notre matériau) après un recuit de 4 h à 1150℃, le pic associé à l'Y_2TiO_5 devenait alors de plus en plus intense jusqu'à 30 h

de maintien (voir Fig. I.13 p. I.13 du Chapitre I) [127]. Ici, le même mécanisme semble être observé, mais mériterait une étude plus approfondie avec un nombre d'échantillons plus important, à différents temps de maintien, ce qui sort du cadre de cette étude qui se focalise sur la formation des nano-oxydes.

Un schéma récapitulatif du mécanisme global de formation des nano-oxydes, depuis l'étape post-broyage jusqu'à un recuit à 1100℃ est représenté sur la figure III.28.

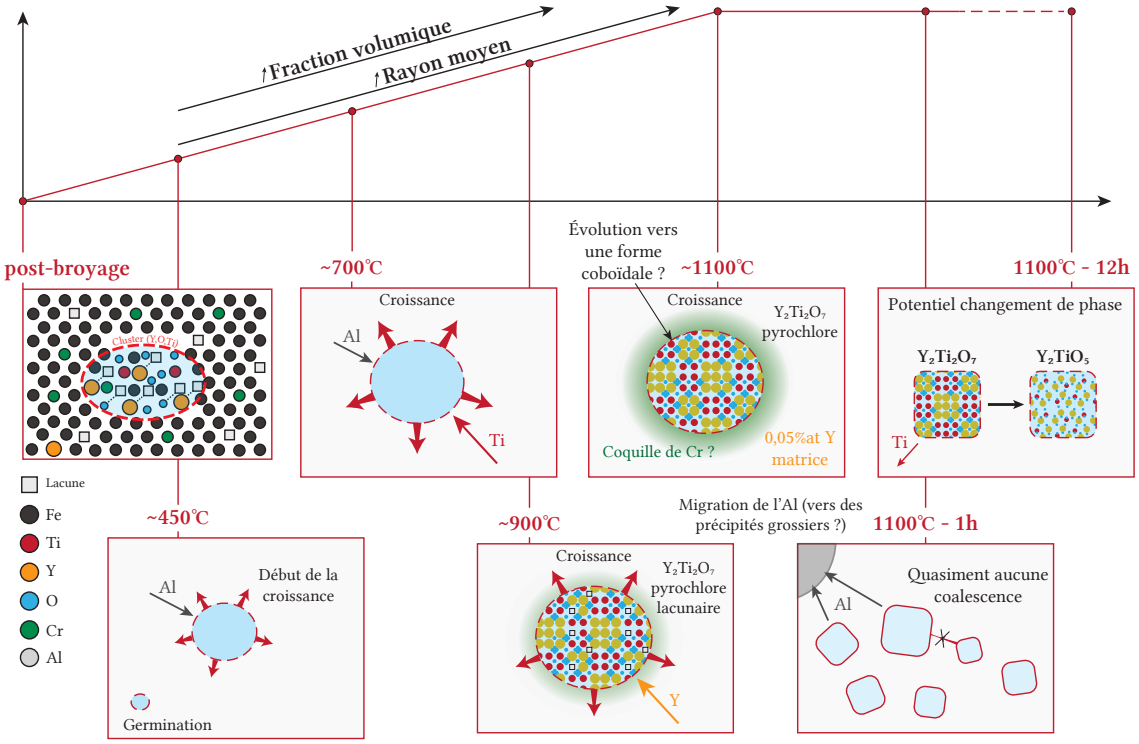


FIGURE III.28 – Schéma proposant un mécanisme de précipitation pour les nano-oxydes dans les aciers ODS Fe-14Cr-1W, tenant compte de toutes les observations expérimentales réalisées.

RÉSUMÉ DE LA SECTION

Cette section a permis de remettre en perspectives les différents résultats issus de diffusions aux petits angles et de sonde atomique topographique, elle a permis notamment de comprendre :

- La **condition post-broyage** se composant d'**amas riches en Y, O et Ti** dans une moindre mesure, très certainement induits par les mécanismes complexes de **mouvement des atomes, lacunes et paires Y-lacune et O-lacune** montrant des interactions attractives **poussant l'Y et le Ti à se réunir autour des atomes d'O**.
- L'évolution de la chimie lors du traitement thermique montrant probablement un fort **changement de structure autour de 700 - 800℃** résultant en une **structure proche pyrochlore**, potentiellement lacunaire jusqu'à 1000 - 1100℃.
- La séquence d'enrichissement des nano-oxydes, d'abord en **Ti entre la condition post-broyage et 700℃**, puis en **Y entre 900 et 1100℃**.
- La **nature** des nano-oxydes à l'état consolidé (> 1100℃) **principalement** $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore avec une présence probable de nano-oxydes Y_2TiO_5.
- La possible transformation de la nature des nano-oxydes de $Y_2Ti_2O_7$ **vers** Y_2TiO_5 sur de long temps de maintien (autour de 12 h).

III.4 Évolution de la microstructure granulaire

Cette section a pour objectif d'observer l'évolution de la microstructure granulaire de la nuance **Fe-14Cr**. Les résultats précédents seront utilisés afin de relier ces évolutions à celles des nano-oxydes et d'obtenir ainsi une meilleure compréhension des phénomènes d'épinglage des joints de grains et des dislocations par les nano-oxydes. À la fin de cette section, une étude des anciens joints de poudres est présentée. En effet, ces anciens joints de poudres représente une catégorie spéciale de joint de grains dans lesquels les compositions chimiques peuvent être très différente de celles présentes dans le reste de l'alliage.

Les figures III.29 et III.30 montrent les évolutions de tailles de grain (mesurées à température ambiante) à plusieurs conditions de recuit interrompus de l'échantillon **CF-14Cr**. Des histogrammes ont été calculés à partir de cartographies réalisées à deux grandissements différents :

- **fort grandissement** donnant la répartition des plus **petits grains** (<1 μm) ;
- un **grandissement plus faible** donnant la répartition des plus **gros grains** (>1 μm).

Sur les histogrammes la classe "non indexé" correspond à la fois à la fraction de grains trop petits (aux faibles grandissements) et aux porosités / fissures présentes sur les matériaux, qu'il n'a malheureusement pas été possible de décorréler.

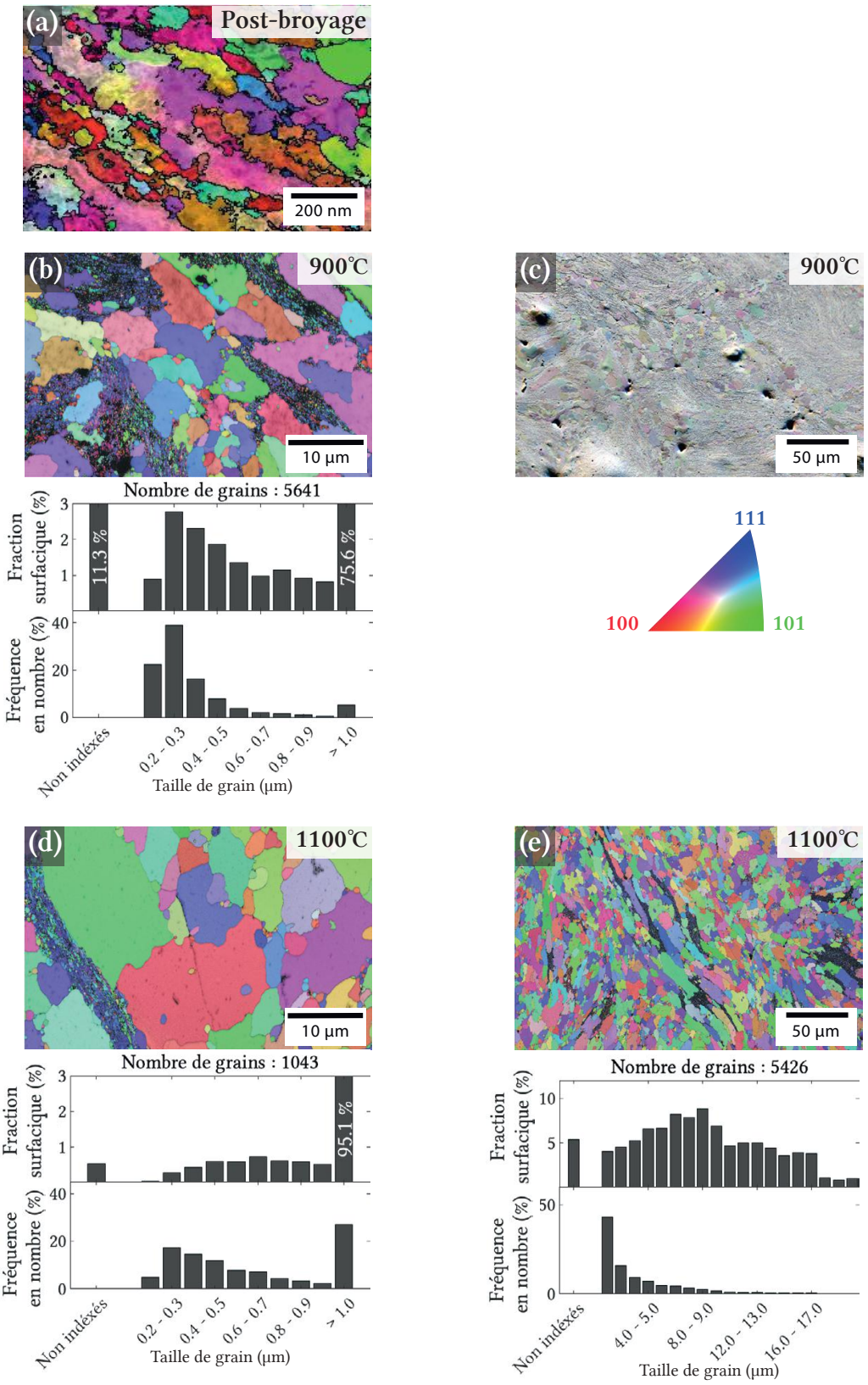


FIGURE III.29 – Cartographies d'orientation des grains de l'échantillon **CF-14Cr** par ASTAR à l'état post-broyage (a), par EBSD à l'état de recuit interrompu à 900℃ (b), et image en FSD (c), et cartographies EBSD à l'état 1100℃ (d, e), avec les histogrammes en fraction surfacique et de nombre associés.

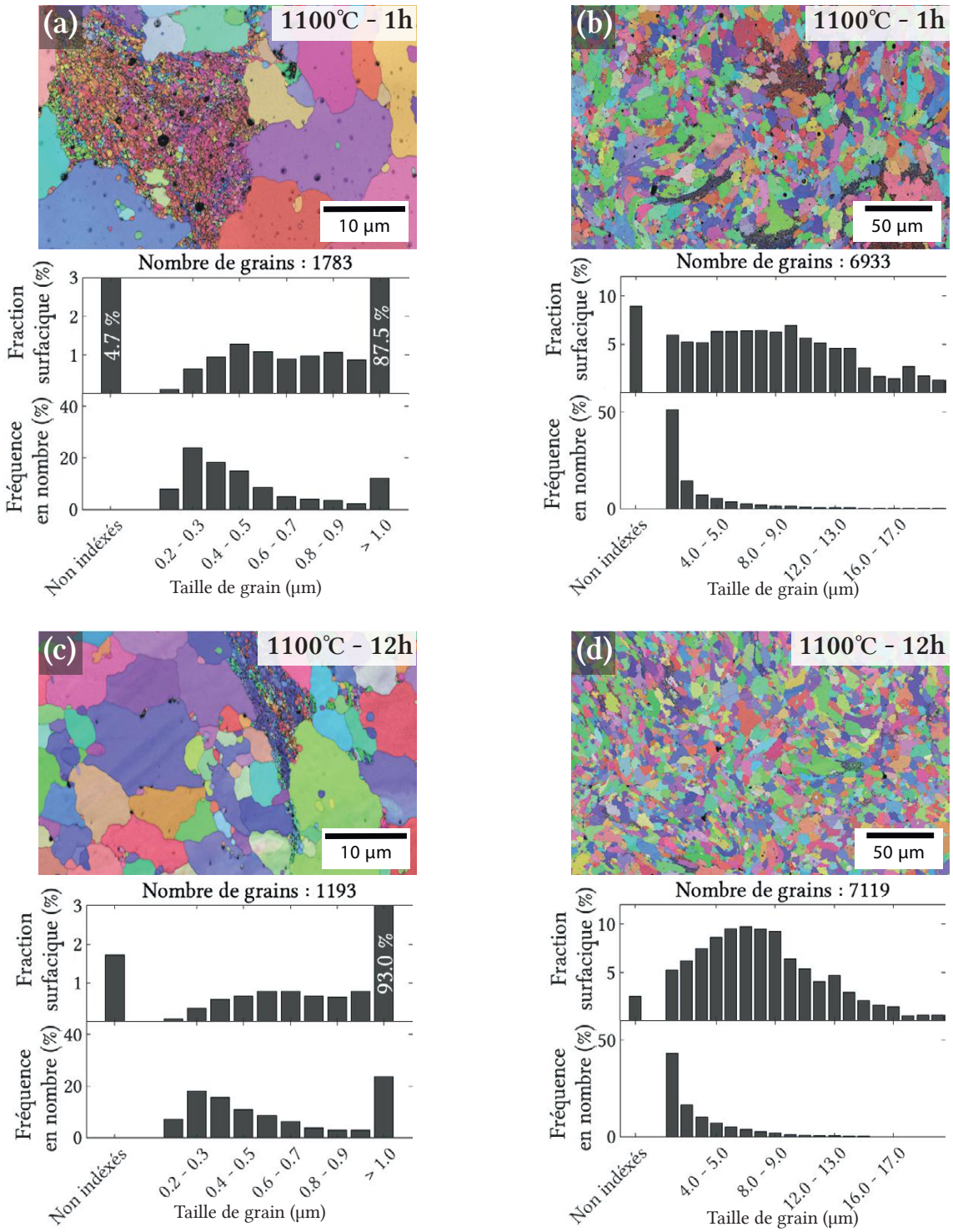


FIGURE III.30 – Cartographies d'orientation des grains de l'échantillon **CF-14Cr** par EBSD à l'état de recuit jusqu'à 1100℃ et 1 h de maintien (a, b), et après 12 h de maintien (d, e), avec les histogrammes en fraction surfacique et de nombre associé.

La nuance non recuite (Fig. III.29a) montre une microstructure entièrement constituée de petits grains de taille nanométrique. La nuance recuite à 900℃ n'a pas pu être cartographiée à faible grandissement à cause de sa petite taille de grain. Elle montre une distribution bi-modale de taille de grains à fort grandissement (Fig. III.29b). Dans cette condition de recuit, la fraction surfacique de grands grains d'environ 75 %. Cette fraction surfacique de gros grains est ensuite plus élevée dans les conditions de recuit à plus hautes températures, avec une valeur aux alentours de 90 %. La morphologie des zones de petits grains semble aussi évoluer pendant le maintien en température à 1100℃. En effet, des zones assez allongées sont visibles en début de maintien et semblent être plus globulaires après 1 h de maintien. Après le traitement de 12 h à 1100℃ la fraction de petits grains diminue visiblement (Fig. III.30d), ce qui se traduit par une diminution des zones non-indexées sur l'histogramme de tailles en fraction surfacique à faible grandissement (en gardant à l'esprit que celle-ci est aussi liée à la fermeture des porosités en température). Après 1100℃ - 1 h, la microstructure est similaire à celles des aciers ODS consolidés par CIC (voir Fig. I.5 p. 14 du Chapitre I).

Afin de caractériser l'évolution des tailles de grain et d'estimer l'évolution de la densité de dislocations, des mesures de DRX in-situ ont aussi été réalisées jusqu'à $\sim$ 940℃ en suivant une chauffe à $\sim$ 10℃/min. Le protocole expérimental est détaillé dans la section II.3.6 p. 79 du CHapitre II. L'analyse des images présentées en figure III.31, permet de discriminer l'apparition d'une structure de grain bimodale ainsi que de donner quelques éléments sur l'apparition et la dissolution de certaines phases de précipités grossiers comme les carbures $M_{23}C_6$.

Une population de petits grains résulte en un anneau de diffraction continu assez large qui est bien visible à l'état de départ. L'apparition de domaines de diffraction cohérents plus grands se traduit par l'apparition de spots sur l'image. **Les spots les plus intenses apparaissent aux alentours de 800**℃, avec l'apparition de domaines cohérents de diffraction de taille significatives à partir de 550℃ (produisant des spots de faible intensité). Un spot intense peut être observé à 550℃, et pourrait être lié à l'apparition d'un gros grain, mais aussi à la formation de **carbures de chrome $M_{23}C_6$**, du fait de sa position légèrement décalée par rapport à la ferrite et de la température à laquelle il apparaît. En effet, 550℃, correspond à la température où la coalescence des phases $M_{23}C_6$ commence à être significative [170, 171]. De plus, la disparition de ce spot autour de 900℃, est proche de à la température de dissolution de ces phases dans des alliages similaires [109, 114, 167].

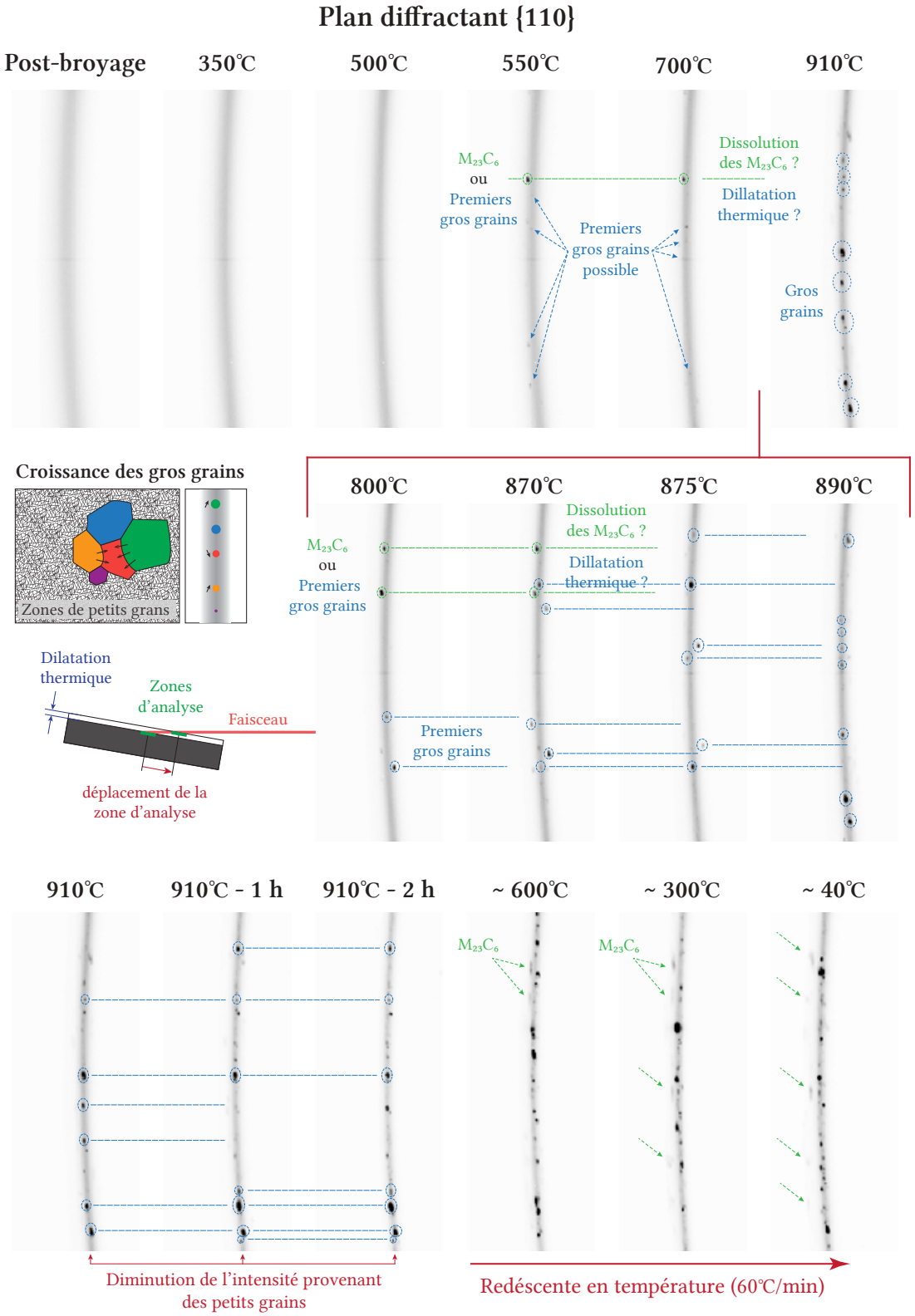


FIGURE III.31 – Images de DRX in-situ montrant l'évolution de la figure de diffraction du plan {1, 1, 0} de la ferrite sur l'échantillon **CF-14Cr** recuit à ∼ 10℃/min, les niveaux de gris étant directement comparables d'une figure à l'autre.

Les disparitions / apparition successives de spots entre 800℃ et 890℃ peuvent résulter de la croissance des gros grains, les plus gros absorbant les plus petits et causant l'extinction de leurs pics de diffraction. Ces évolutions peuvent aussi être dues à la dilatation thermique de l'échantillon causant un déplacement de la zone d'analyse et donc des grains analysés par le faisceau. En se basant sur des essais de calorimétrie réalisées sur des matériaux proches [219], et sur la configuration utilisée pour l'expérience, la dilatation thermique entre 800℃ et 900℃ permettre de conserver la grande majorité des grains dans le faisceau.

Les figures de diffraction 2D ont été intégré afin de réaliser un ajustement des pics de diffraction par des fonctions pseudo-Voigt. Les courbes d'intensité DRX obtenue après intégration des images sont présentées sur la figure III.32. Les plan diffractant de la ferrite qui ont été pris en compte pour l'analyse de Williamson-Hall suivante sont représentés. Sur certain de ces pics des contribution parasite du four ou de carbures ont été retirés, c'est le cas par exemple du pic {1, 1, 0} et {2, 1, 1} (voir Chapitre II section II.3.6 p. 79).

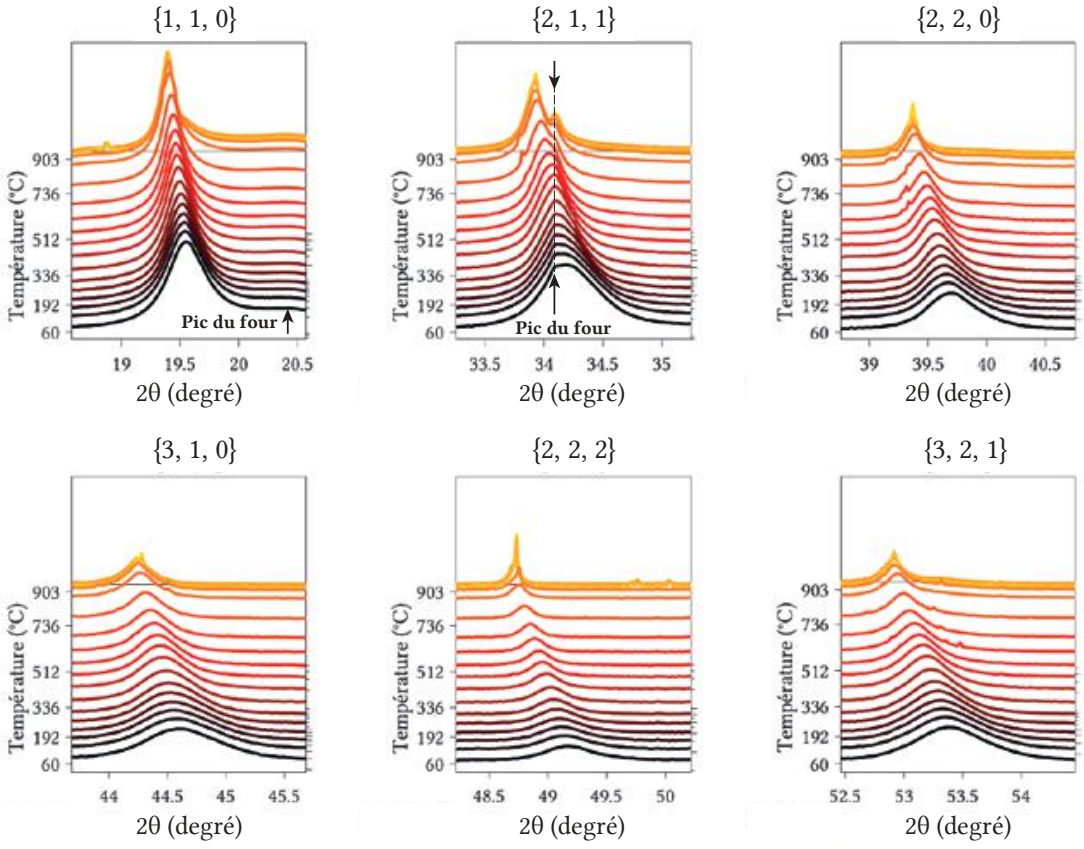


FIGURE III.32 – Évolution des pics de diffraction de la ferrite lors du traitement thermique in-situ de l'échantillon **CF-14Cr**, l'intensité étant donné en échelle logarithmique.

La figure III.33 montre l'évolution des tailles de cristallite obtenues par la méthode de Williamson-Hall modifiée avec la valeur de R^2 de la régression linéaire de l'équation II.30 p. 81 du Chapitre II (section II.3.6). Sur cette figure les erreurs de Poisson sur l'intensité du point le plus intense du pic {110} de la figure de diffraction sont aussi représentées. Ces erreurs permettent de discerner le début de la croissance anormale, car l'apparition de pics intense sur l'image cause une dispersion des valeurs d'intensité intégrées. De plus, la pression d'épinglage de Zener F_p des nano-oxydes a été calculée à partir de la connaissance de leur rayon moyen (déterminé en SAXS in-situ $R_{m,SAXS}$, et de leur densité numérique déterminée grâce aux mesures de sonde atomique N_{SAT}, suivant la formule ci-après (Eq. III.1) pour un modèle d'interface flexible [220]. Cette pression de Zener a été a été normalisée par la valeur de l'énergie d'interface moyenne des grains de ferrite $\gamma_{ferrite}$ qui est inconnue (bien que devant être proche de $\gamma ferrite = 0,5 J.m^{-2}$ [20, 105]) et a été superposée aux courbes d'évolution des cristallites (Fig. III.33). Cette courbe permet alors de représenter à la fois la croissance des domaines cohérents de diffraction et la contribution des nano-oxydes à leur épinglage.

$$F_p = 6\gamma_{ferrite}\frac{\left(4/3\pi R_{m,SAXS}^3 \times N_{SAT}\right)^{2/3}}{\pi R_{m,SAXS}} \tag{III.1}$$

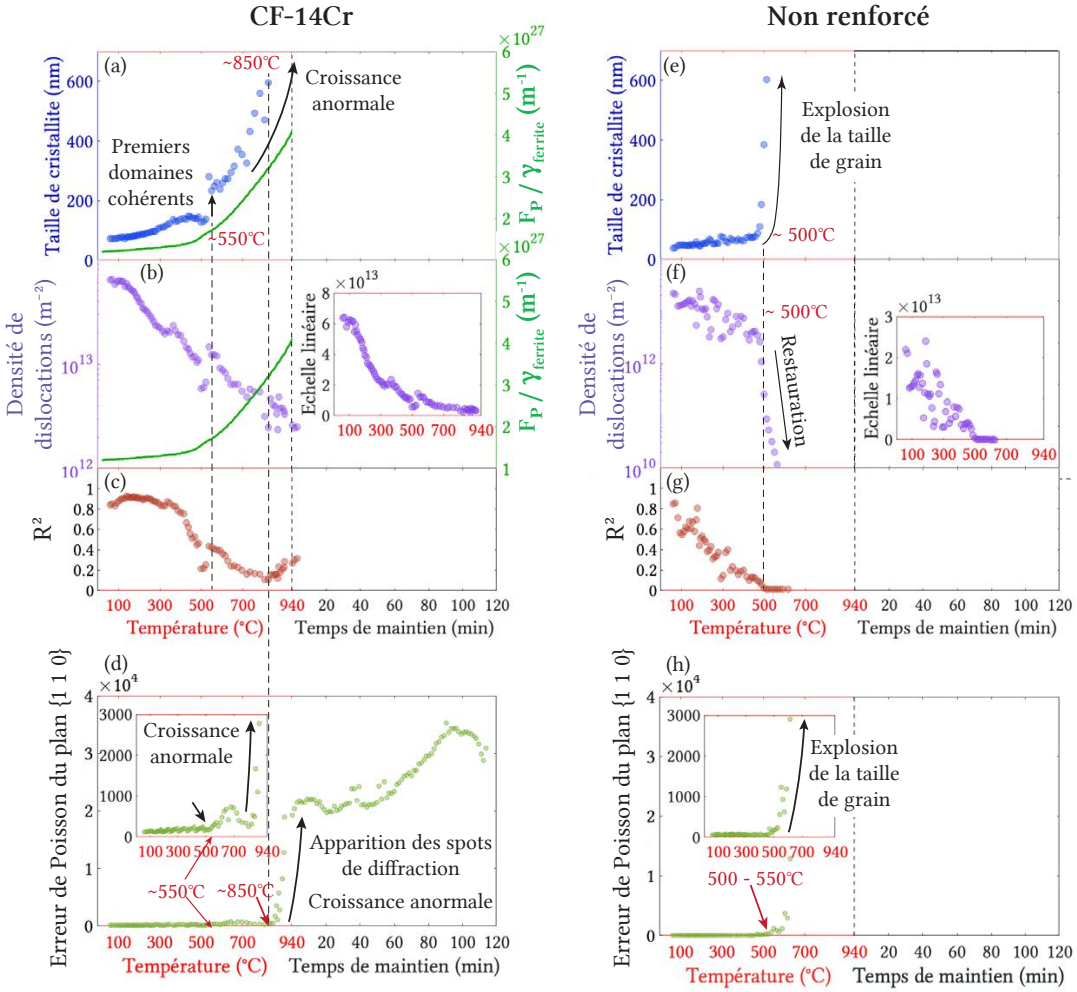


FIGURE III.33 – Évolution pour l'échantillon **CF-14Cr** des tailles (diamètre) de cristallites (a), densité de dislocations (b), avec les coefficients R^2 de la régression linéaire employé dans la méthode de Williamson-Hall (c), avec les des erreurs de Poisson calculées sur le pics le point intense du pic de diffraction {1, 1, 0} (d), et réciproquement pour l'échantillon CF-SsRft (e, f, g, h).

Sur ces courbes, l'apparition des premiers domaines cohérents aux alentours de 550℃ semble bien confirmée par une légère augmentation de l'erreur (Fig. III.33d) et un saut brutal de la taille de cristallite. Avant ce saut, la taille de cristallite, correspondant donc uniquement à la taille des plus petits grains, semble s'infléchir. Cette **inflexion intervient au même moment que l'augmentation de la pression de Zener et pourrait donc être liée à l'ancrage des joints de grains** par les nano-oxydes. Cette hypothèse semble être en très bon accord avec les données de la nuance non renforcée montrant une explosion de la taille de grain vers 500℃. Il est aussi probable que la **réorganisation des dislocations** dans le matériaux crée de **nouveaux sous-joints de grains**, réduisant ainsi la taille des domaines cohérents. Après le saut lié à l'apparition des premiers gros grains, le signal est dominé par les spots plus intenses et la croissance des plus gros grains doit masquer la contribution des petits (moins intenses) qui ne sont donc plus observables. La

superposition de ces deux contributions est très certainement la cause de l'augmentation notable du bruit de mesure et de la diminution du facteur R^2 de la régression linéaire (Fig. III.33a et c). Sur la densité de dislocations (Fig. III.33b) l'augmentation de la pression de Zener semble aussi avoir un impact. En effet, la chute de la **densité de dislocations**, **d'abord linéaire semble se stabiliser** avec l'augmentation en température (visible sur l'insert en échelle linéaire Fig. III.33b), alors qu'une tendance inverse est observé sur la nuance non renforcée montrant une restauration / recristallisation complète vers 500℃ (Fig. III.33f).

Afin de caractériser les évolution des anciens Joints de Poudres (JdP) en température, des cartographies ont été réalisées en microsonde à différentes conditions de recuit interrompus. Ces cartographies sont présentées sur la figure III.34. Les conditions de recuit 700℃ - 5 h et 700℃ - 5 h suivi de 1100℃ - 1 h correspondent aux essais effectués dans l'Annexe D p. D.

Sur ces cartographies il est intéressant de remarquer que la concentration de l'**O est plus élevée aux JdP**, **dès l'état post-broyage** (Fig. III.34a, a' et a"). Sur les conditions post-broyage et 500℃, l'élément associé à l'O n'a pas pus être identifié. Il est possible que ces enrichissements proviennent de l'oxydation de surface des grains de poudre avant leur compaction à froid, et donc probablement d'un oxyde de Cr. Néanmoins, le Cr mesuré par microsonde ne montre pas de sur-concentration au JdP. La formation d'un oxyde de Fe reste envisageable. Après un recuit à **700℃ pendant 5 h**, **la concentration en Ti au JdP augmente**, **et semble associée à l'O** qui reste présent aux JdP (Fig. III.34c, c' et c"). La condition après palier de 700℃ −5 h et recuit de **1100℃ - 1 h montre très clairement une association du Ti et de l'O aux JdP** (Fig. III.34d, d' et d"). Des **zones déplétées en Ti** sont visibles à la proximité des JdP ce qui indique une ségrégation du Ti présent dans la matrice vers les JdP. Après un maintien à **1100℃ pendant 12 h**, **des précipités globulaires Ti-O** se forment (Fig. III.34e, e' et e"). Ces précipités sont certainement préférentiellement localisés aux JdP dont certains apparaissent encore légèrement enrichis en Ti et O.

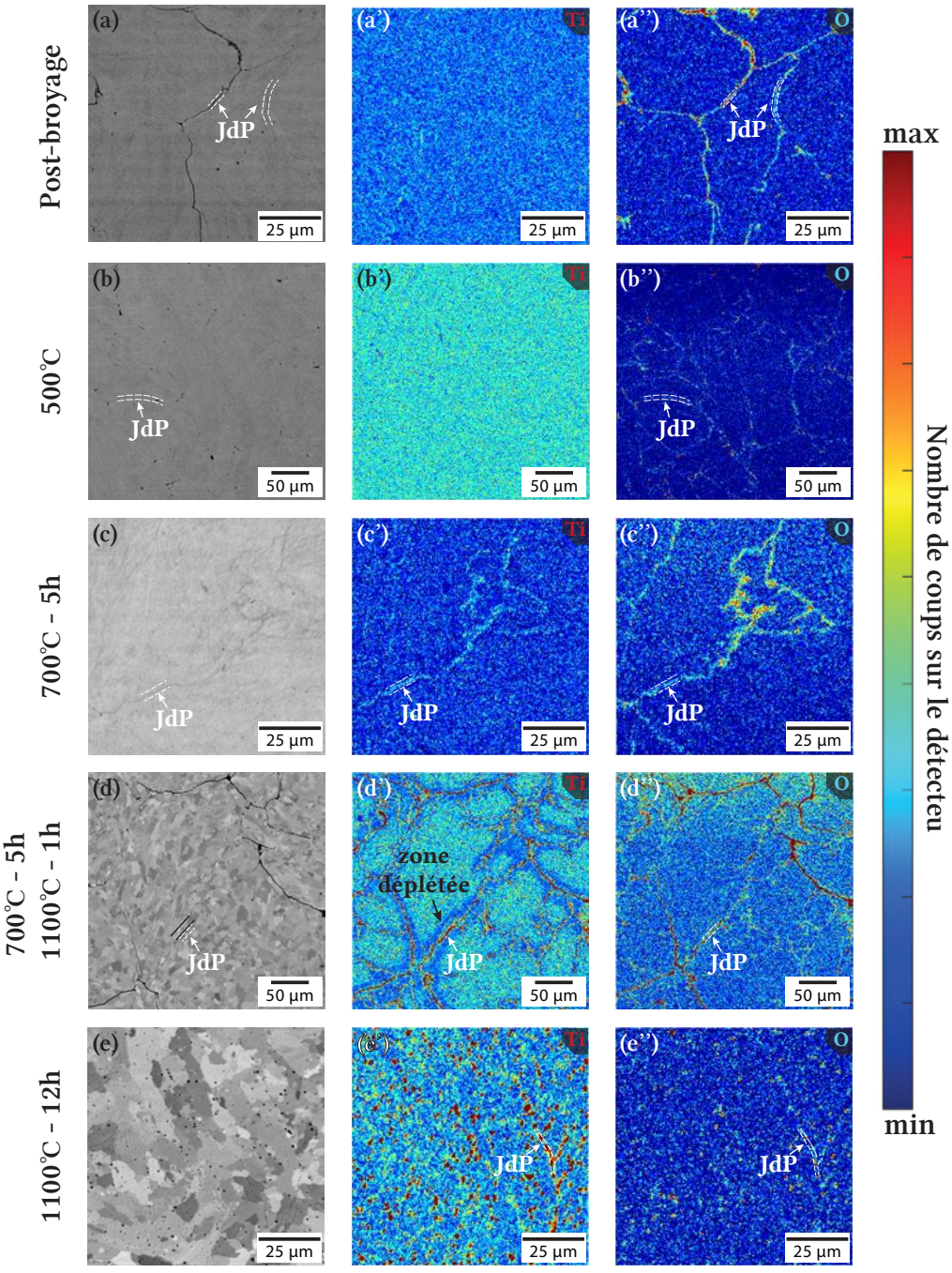


FIGURE III.34 – Images issues d'analyses microsonde de l'échantillon **CF-14Cr** à plusieurs conditions de recuit montrant les anciens joints de poudre (JdP) par imagerie en électrons rétrodiffusés (a, b, c, d, e), cartographie de la raie d'émission K-α du Ti (a', b', c', d', e') et de la raie K-α de l'O (a", b", c", d", e").

Résumé de la section

- L'apparition des **premiers domaines cohérents de diffraction** de taille significative lors de la chauffe (à 10℃/min) se situe autour de **550℃**. Cette apparition coïncide avec l'explosion de la taille de grain sur la nuance non renforcée.
- Avant 550℃, l'**augmentation de la pression de Zener semble épingler les plus petits grains** dont la taille, d'abord en augmentation, semble se stabiliser. Ce comportement étant probablement aussi causé par un **réarrangement des dislocations** créant de nouveaux domaines cohérents de diffraction.
- L'augmentation de la **pression de Zener des nano-oxydes empêche la restauration**, bien visible autour de 500℃ sur la nuance non renforcée.
- Entre **800 et 900℃ la croissance anormale** des grains est très significative, ce qui empêche l'observation de la taille des petits grains par l'analyse actuelle.

III.5 Conclusion du Chapitre III

Dans ce chapitre la cinétique de précipitation des nano-oxydes a été déterminée systématiquement lors d'un traitement thermique in-situ jusqu'à 1100℃ (température de consolidation classique) avec une excellente résolution temporelle. Cette analyse a permis d'identifier la présence d'inhomogénéités chimiques (amas de taille de l'ordre du nanomètre) à l'état post-broyage. Lors de la chauffe une **croissance des nano-oxydes d'environ 0,1 nm/100℃ a été enregistrée à partir de 450℃** et indépendamment de la vitesse de chauffe employée (10℃/min ou 30℃/min) et du procédé de broyage (broyage CEA/LTMEx ou PLANSEE). À 1100℃, les nano-oxydes montrent une **très bonne résistance à la coalescence** avec un **rayon moyen de 1,3 nm** du début à la fin du maintien en température d'1 h et une augmentation de seulement 0,2 nm après 12 h de maintien.

Les évolutions de la composition chimique des nano-oxydes et de la matrice ont aussi été explorées. Bien que beaucoup plus complexe, cette analyse a permis d'identifier que les **amas post-broyage sont riches en Y, O et Ti dans une moindre mesure**. Ces amas s'**enrichissent en Ti et en Al** (une impureté de l'alliage), **augmente en fraction volumique et évolues en structure entre la condition post-broyage et 700℃**. Ces évolutions continue jusqu'à environ 900 - 1000℃ où la concentration en Y de la matrice diminue jusqu'à la valeur non négligeable de 0,05%at à 1100℃ (avant le maintien). Finalement, à partir de 900 - 1000℃ la **structure et la chimie des nano-oxydes semblent cohérente avec la présence de $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore potentiellement lacunaire au début, probablement accompagnés de Y_2TiO_5 orthorhombique** (démontrée par de multiples analyses SAS et SAT). Après un long maintien (ici 12 h) la nature des nano-oxydes pourrait évoluer vers Y_2TiO_5 orthorhombique, bien que ce point nécessiterait d'avantages de mesures sur d'autres échantillons pour vérifier sa reproductibilité.

L'évolution de la microstructure granulaire a été déterminée lors de traitements DRX in-situ donnant les résultats de taille de cristallites et une estimation de la densité de dislocations avec une bonne résolution temporelle jusqu'à 900℃ sur un échantillon **CF-14Cr** et un échantillon non renforcé **CF-14CrSsRft**. Ces mesures ont été complétées par des images de la microstructure par EBSD et ASTAR. Cette analyse montre la **forte influence des nano-oxydes sur la croissance des grains et sur la densité de dislocations dès 500 - 550℃ empêchant une explosion de la taille de grain et la restauration** comme observée sur l'échantillon **CF-14CrSsRft**. C'est toutefois à ces températures que les premiers domaine cohérent de diffraction apparaissent. À $\sim$ **800℃**, **la croissance anormale** devient très significative avec l'apparition d'une population de grains grossiers qui semble continuer à croître en absorbant les grains plus petits qu'eux même jusqu'à arriver à 900℃, où l'évolution de ces grains est plus restreinte.

Chapitre IV

Variations de la nature de la matrice : aciers ODS ferritiques / martensitiques Fe-9Cr-1W et Fe-11Cr

"Not all those who wander are lost."
J. R. R. Tolkien, The Riddle of Strider poem
The Lord of the Rings : The Fellowship of the Ring (1954).

Contenu du Chapitre

IV.1 Cinétique de précipitation . . . 136
IV.2 Évolution de la chimie des nano-oxydes . . . 142
IV.2.1 Résultats de la nuance Fe-9Cr-1W . . . 142
IV.2.2 Résultats de la nuance Fe-11Cr . . . 162
IV.3 Discussion . . . 164
IV.3.1 Changement de phase de la matrice . . . 164
IV.3.2 Comportement de l'aluminium . . . 169
IV.3.3 Conclusion . . . 170
IV.4 Évolution de la microstructure granulaire . . . 171
IV.5 Conclusion du Chapitre IV . . . 179

Le chapitre précédent a permis de caractériser la formation des nano-précipités depuis la condition post-broyage jusqu'à l'état consolidé après un recuit d'une heure à 1100℃ sur une nuance d'ODS **Fe-14Cr** purement ferritique. Il a aussi permis d'apporter quelques éléments de caractérisation sur l'évolution de la microstructure granulaire pendant le recuit. Ce chapitre va appliquer une **méthodologie similaire à l'étude de deux nuances d'aciers ODS à matrice ferritique / martensitique Fe-9Cr-1W** et **Fe-11Cr** comportant un taux de renfort similaire à la nuance de référence précédemment étudiée,

correspondant à un ajout de 0,3%m de poudre Y_2O_3 et 0,3%m de poudre TiH_2 pendant le broyage. Ces nuances sont principalement étudiées pour les avantages qu'elles apportent lors de l'élaboration des gaines. En effet, le changement de phase $\alpha \rightarrow \gamma$ en température permet le renouvellement de la structure granulaire de l'alliage et réduit de façon importante l'anisotropie de la pièce finie, notamment après filage (voir Chapitre I section I.3.2 p. 17). Il est donc tout aussi important de caractériser les mécanismes de précipitation ayant lieu dans ces alliages. L'objectif de ce chapitre est donc de **comprendre l'influence de ce changement de matrice sur la précipitation des nano-oxydes**.

IV.1 Cinétique de précipitation

Cette section a pour objectif la caractérisation de la cinétique de précipitation des échantillons **CF/Filé/CIC-9Cr** et **CF-11Cr** provenant d'un broyage CEA/LTMEx. Ces échantillons sont complétés par des échantillons filés provenant d'un broyage PLANSEE (**Filé-9Cr-PLANSEE** et **Filé-11Cr-PLANSEE**), permettant de déterminer l'influence du procédé de broyage sur ces nuances 9/11Cr à l'état final. Les résultats présentés dans cette section sont principalement issus de SAXS (in- et ex-situ), complétés par des mesures de microscopie MET. De façon similaire au chapitre précédent, seuls les résultats de rayons moyens seront traités dans un premier temps et les résultats de fraction volumique et densités de précipités seront analysés au regard des informations chimiques disponibles sur la nano-précipitation.

Pour la nuance **CF-9Cr**, la cinétique de précipitation a été capturée par des mesures de SAXS in-situ réalisées au synchrotron ESRF, dans les mêmes conditions que la nuance **CF-14Cr**, mais à une seule vitesse de chauffe : 30℃/min. L'effet d'une vitesse de chauffe de 10℃/min a été observée en SAXS de laboratoire pour les échantillons **CF-9Cr** et pour la nuance **CF-11Cr**, par des mesures in-situ. Pour compléter ces mesures in-situ, des mesures ex-situ ont été réalisées, principalement au synchrotron PSI et par SAXS de laboratoire, sur des échantillons recuits dans un four différent sous atmosphère inerte d'Ar.

Des images MET ont été réalisées sur l'échantillon **CF-9Cr** après une rampe de température à 30℃/min et 1 h de maintien à 1100℃ (réalisée in-situ à l'ESRF) ainsi que sur l'échantillon **Filé-9Cr-PLANSEE-1**. Ces micrographies sont présentées sur la figure IV.1. Sur l'échantillon **CF-9Cr** le rayon moyen de précipité a été extrait par analyse d'image (voir Chapitre II section II.3.5 p. 76) donnant une valeur de 2,6 nm (1543 nano-oxydes au total) avec un écart-type entre les différentes images exploitées (4 images) de 0,5 nm. Comme pour les nuances **14Cr**, la dispersion des nano-oxydes semble proche entre la nuance filée et la nuance CF.

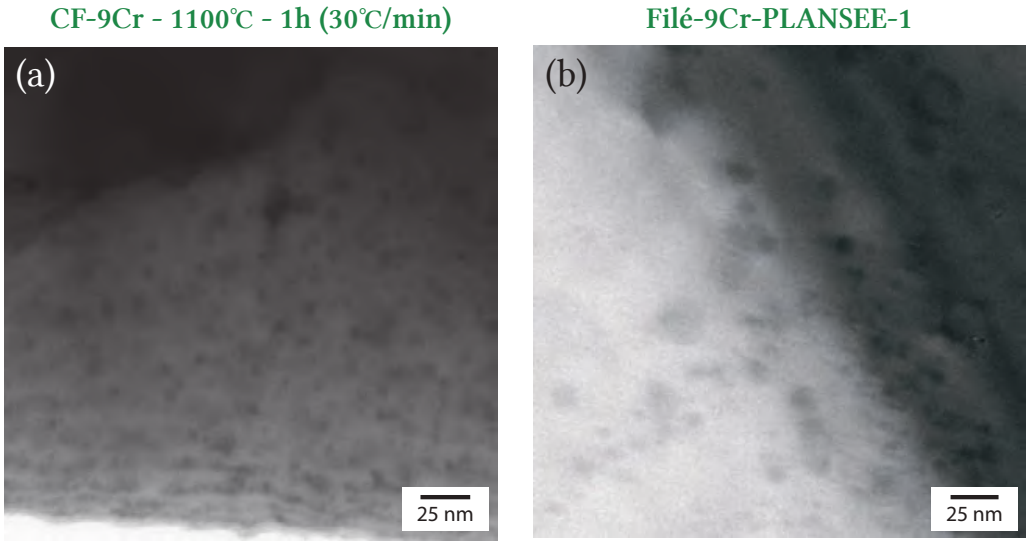


FIGURE IV.1 – Images MET de l'échantillon **CF-9Cr** après recuit in-situ de 1100℃ - 1 h avec une vitesse de chauffe de 30℃/min (a) et de l'échantillon **Filé-9Cr-PLANSEE-1** (b).

Les courbes d'intensité SAXS sont présentées sur la figure IV.2. Certaines de ces courbes ont été artificiellement décalées d'une décade afin de mieux discerner les évolutions entre les courbes. Cette représentation concerne essentiellement les résultats obtenus en laboratoire qui montrent un niveau de bruit supérieur. Sur ces courbes, il est possible d'observer que les échantillons **CF-9Cr** et **CF-11Cr** présentent dans la condition post-broyage des fluctuations chimiques de très petites tailles assimilables à des amas, comme pour la nuance **CF-14Cr** (Fig. IV.2a et b). L'évolution de la contribution de Porod est aussi cohérente avec les mesures effectuées précédemment sur les nuances **CF-14Cr**, montrant au début du traitement thermique une pente (en échelle logarithmique) proche de q^{-3}, cohérente avec une contribution majoritaire d'une forte densité de dislocations, et à la fin du traitement thermique une pente proche q^{-4} cohérente avec une contribution majoritaire de gros précipités ou de porosités.

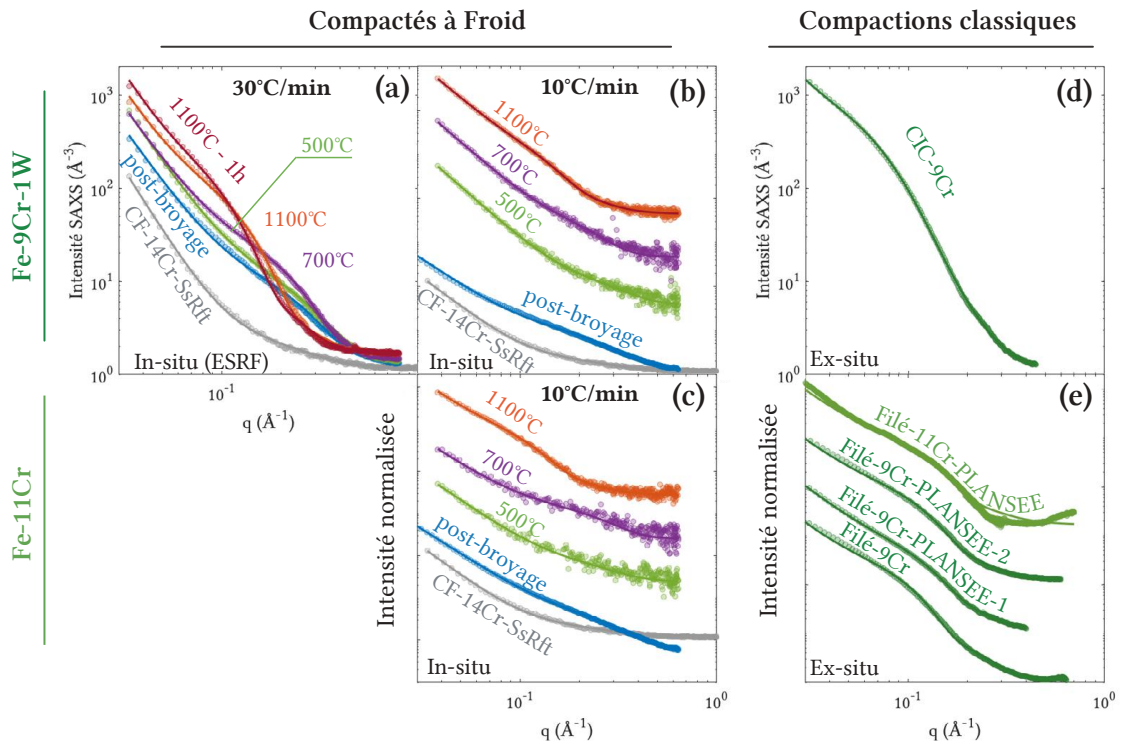


FIGURE IV.2 – Évolution de l'intensité SAXS I(q) sur l'échantillon **CF-9Cr** mesuré in-situ à l'ESRF à 30℃/min (a), **CF-9Cr** mesuré au laboratoire SIMaP à 10℃/min (b), **CF-11Cr** in-situ mesuré au laboratoire SIMaP à 10℃/min (c), **CIC-9Cr** mesuré à l'ESRF (d), **Filé-9Cr**, **Filé-9Cr-PLANSEE-1/2** et **Filé-11Cr-PLANSEE** mesurés à l'ESRF pour les nuances Fe-9Cr et à PSI pour la nuance Fe-11Cr (e).

L'évolution des rayons moyens est présentée sur la figure IV.3 comparant les nuances **CF-9Cr**, **CF-11Cr** et **CF-14Cr** sur le même graphe. Les températures de début ($A_{C1} = 890 \check{r} C$) et de fin ($A_{C3} = 960 \check{r} C$) de transformation de phase $\alpha \rightarrow \gamma$ sont indiquées sur les courbes par des traits rouges verticaux. Ces températures ont été déterminées par une mesure de calorimétrie effectuée sur l'échantillon **CIC-9Cr** à une vitesse de chauffe de 10℃/min présentée sur la figure IV.4. Les résultats de cette mesure sont en accord avec la littérature qui montre que l'introduction de nano-oxydes augmente la température de fin de transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ assez significativement par rapport à l'acier Fe-9Cr non renforcé [105] [106].

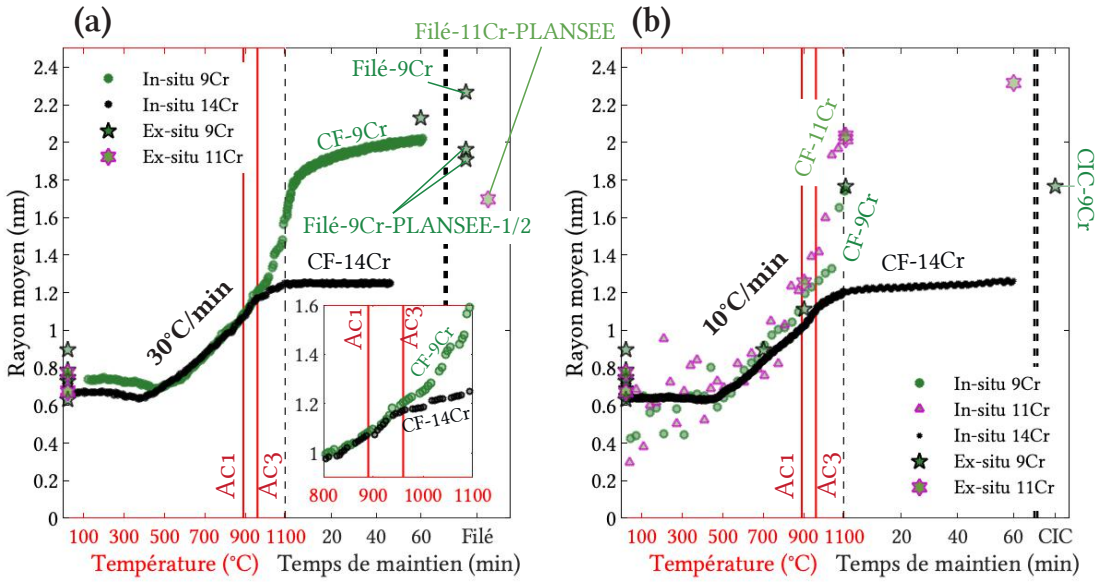


FIGURE IV.3 – Évolution des rayons moyens des échantillons **CF/CIC/Filé-9Cr**, **Filé-9Cr-PLANSEE-1/2**, **CF-11Cr**, **Filé-11Cr-PLANSEE** et **CF-14Cr** à titre de référence, déterminés par SAXS à l'ESRF pour une vitesse de chauffe de 30℃/min (a), et en laboratoire et au synchrotron PSI pour une vitesse de chauffe de 10℃/min (b).

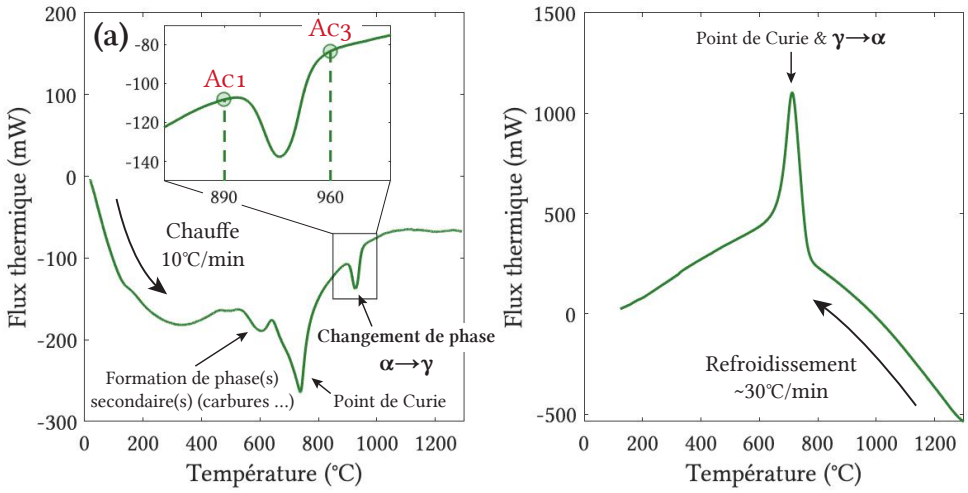


FIGURE IV.4 – Résultat de calorimétrie réalisée sur un échantillon de poudre ODS Fe-9Cr dans la condition post-broyage correspondant aux échantillons **CF/CIC/Filé-9Cr** pendant la montée en température à 10℃/min (a) et pendant le refroidissement à environ 30℃/min (b).

Il est intéressant de remarquer que l'évolution du rayon moyen des échantillons **CF-9Cr** et **CF-11Cr** au début du traitement thermique est très similaire à celle de la nuance **CF-14Cr**, montrant une vitesse de croissance des précipités de 0,1 nm/℃ jusqu'à la température de fin de transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ (A_{C3}), pour les deux vitesses de chauffe. Après cette température, la vitesse de croissance des nano-oxydes est significativement plus

importante qu'avant, comme le montre la figure IV.5a pour la chauffe à 30℃/min. De ce fait, le rayon moyen des précipités sur les nuances **CF-9Cr** et **CF-11Cr** est plus important en fin de traitement que celui des nuances purement ferritiques **CF-14Cr**. Le rayon moyen en fin de rampe est alors de ∼1,6 nm pour la nuance **CF-9Cr** (quel que soit sa vitesse de chauffe), de ∼2 nm pour la nuance **CF-11Cr** (mesurée uniquement à 10℃/min) contre ∼1,2 nm pour la nuance **CF-14Cr**.

Pendant le maintien à 1100℃, le mûrissement d'Ostwald (ou coalescence) des nano-oxydes est visible sur la courbe représentant $\frac{\mathrm{d}Rm}{\mathrm{d}T}$ en fonction de $\frac{1}{Rm^2}$, et est caractérisé par un régime linéaire (Fig. IV.5c). Ce régime linéaire (à température constante) provient de l'équation d'accroissement de précipités sphériques en phase de coalescence présentée dans le Chapitre I (Eq. I.7 p. 26). Avec cette représentation, la pente de la droite sera proportionnel à la vitesse de coalescence. De ce fait, permet de vérifier que la coalescence sur la nuance **CF-9Cr** est significativement plus importante que celle de la nuance **CF-14Cr** (Fig. IV.5b). Il peut aussi être remarqué que la régression linaire de la nuance **CF-9Cr** ne passe pas par (0,0). Ceci pourrait indiquer que la phase de croissance des nano-oxydes n'est pas encore totalement terminée sur cette nuance. Le rayon moyen après le maintien à 1100℃ de la nuance **CF-9Cr** est alors de 2 nm. Le rayon moyen de l'échantillon **CF-11Cr** après chauffe à 10C°/min et maintien de 1100℃ - 1 h est d'environ 2,4 nm, ce qui est supérieur au rayon moyen mesuré sur l'échantillon **CF-9Cr**. Les valeurs relevées sur les échantillons **Filés/CIC-9Cr** sont dans l'ensemble cohérentes avec les valeurs des échantillons CF en fin de traitement bien qu'un peu plus dispersées que ce qui avait été mis en évidence sur les nuances purement ferritiques **Fe-14Cr-1W**. L'échantillon **Filé-11Cr-PLANSEE** présente cependant une taille différente des échantillons **CF-11Cr** en fin de traitement thermique avec un rayon moyen de seulement 1,7 nm (contre 2,4 nm pour la nuance **CF-11Cr**).

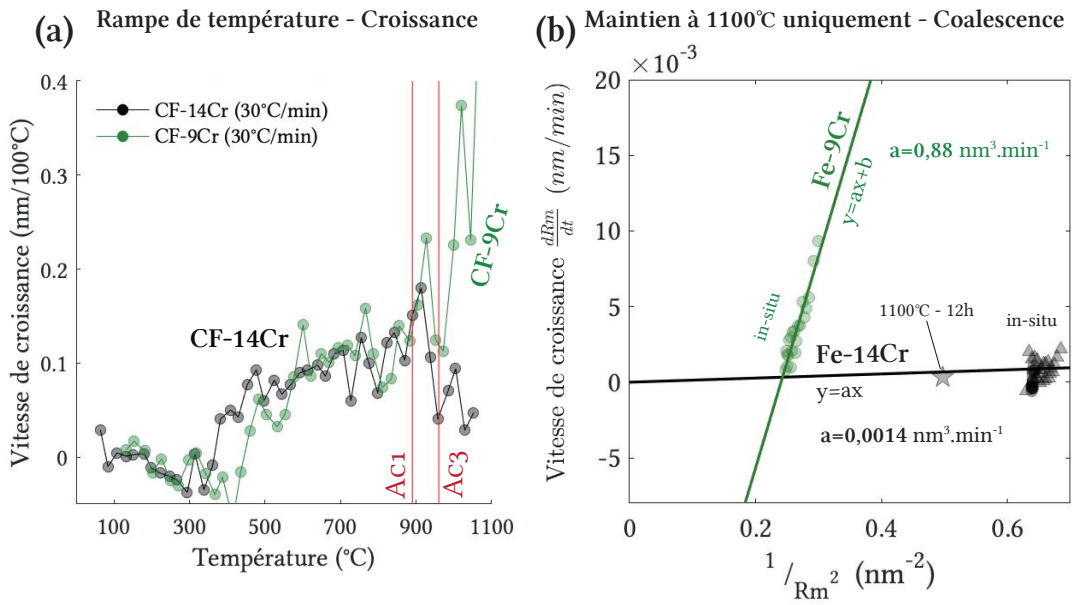


FIGURE IV.5 – Évolution de la vitesse de croissance des nano-oxydes sur les échantillons CF-9Cr et **CF-14Cr** exprimée en nm/100°C pendant la montée en température à 30°C/min (a) et représenté par $\frac{\mathrm{d}Rm}{\mathrm{d}T}$ en fonction de $\frac{1}{Rm^2}$ pendant le maintien à 1100°C pour la nuance **CF-14Cr** (b), et CF-9Cr (c), le pré-facteur de l'équation I.7 ayant été dénommé A_{coal}

RÉSUMÉ DE LA SECTION

La cinétique de croissance des précipités a été déterminée sur les nuances CF-9Cr et CF-11Cr, cette analyse a permis de montrer :

- Des **cinétiques de croissance très similaires** pour les nuances CF-9Cr, CF-11Cr et **CF-14Cr jusqu'à la température** A_{C3} (fin de transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ de la matrice) vers **960°C**.
- Une **forte croissance des précipités dans la matrice** γ, avec un écart de taille notable en fin de rampe de température (1,6 nm pour le CF-9Cr et 2 nm pour le CF-11Cr).
- Une **augmentation du rayon moyen pendant le maintien en température**, qui semble cohérent avec un mécanisme de **mûrissement d'Oswald**, bien que les mesures de fraction volumique soient nécessaires pour confirmer cette hypothèse.
- Une **faible influence de la vitesse de chauffe** constatée sur la nuance CF-9Cr.

IV.2 Évolution de la chimie des nano-oxydes

Dans cette section les évolutions de la composition chimique des nano-oxydes pendant le traitement thermique sur les nuances ferritiques / martensitiques seront décrites pour la nuance **Fe-9Cr**. Le nombre de points de mesures est néanmoins légèrement réduit par rapport à l'étude menée sur la nuance **Fe-14Cr**. La chimie de la nuance **Fe-11Cr** ne sera caractérisée que dans la condition consolidée et ne sera pas étudiée en sonde atomique tomographique. De ce fait, cette section est divisée en deux sous-sections traitant d'abord des résultats sur la nuance **Fe-9Cr**, puis des résultats sur la nuance **Fe-11Cr**.

IV.2.1 Résultats de la nuance Fe-9Cr-1W

Résultats de diffusion aux petits angles

L'évolution de l'intensité intégrée provenant de la contribution des nano-oxydes mesurée en SAXS anomal au seuil de l'Y sur l'échantillon **CF-9Cr** recuit à 30℃/min est représentée sur la figure IV.6. Sur ce graphique, les températures A_{C1} et A_{C3} ont été reportées. Avant A_{C1}, l'allure de la courbe d'intensité intégrée est très semblable aux mesures réalisées sur la nuance **CF-14Cr** (voir Fig. III.6 p. 92). Un signal anomal est détecté dès l'état post-broyage sur l'échantillon réalisé ex-situ, indiquant encore une fois la présence d'amas riches en Y. Le signal Q_0 augmente jusqu'à environ 600-700℃ pouvant indiquer une augmentation de la fraction volumique des nano-oxydes (germination / croissance) et/ou des changements de compositions chimiques et de structure des nano-oxydes. La courbe montre ensuite une pente descendante, de façon très similaire à la nuance **CF-14Cr**, marquant probablement une transformation de la nature des nano-oxydes. En effet, une dissolution des nano-oxydes à ces températures entraînant une diminution de fraction volumique est très peu probable. Entre A_{C1} et A_{C3} la transformation de phase doit induire une très légère variation de l'intensité intégrée du fait de la variation de volume atomique moyen de la matrice. En pratique, cette variation du volume atomique moyen est très faible au changement de phase. En effet, à 900℃ $v_\alpha = 12,27$ Å^3 et $v_\gamma = 12,25$ Å^3 soit un écart de seulement 0,02 Å^3 [221]. Cet écart implique une variation d'intensité intégrée tout à fait négligeable par rapport au bruit de mesure.

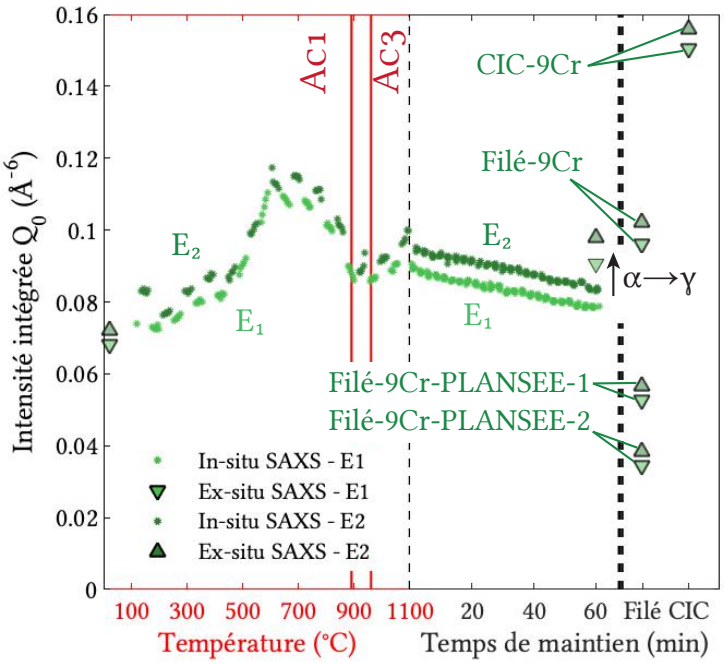


FIGURE IV.6 – Évolution de l'intensité intégrée provenant de la contribution des nano-oxydes de l'échantillon CF-9Cr observée in-situ au synchrotron ESRF.

Des mesures de SAXS anomal au seuil du Ti ont été réalisées ex-situ au synchrotron PSI sur des échantillons CF-9Cr pour plusieurs conditions de recuit interrompus. Seul un échantillon sur 7 a pu être exploité après les mesures, car les autres figures de diffusion étaient de trop mauvaise qualité. Il s'agit de l'échantillon CF-9Cr ayant suivi un traitement thermique interrompu à 700℃, avant la transformation de phase $\alpha \rightarrow \gamma$, après une chauffe à 10℃/min. Cet échantillon montre un rayon moyen de précipités de 1,18 nm, ce qui est légèrement au-dessus des rayons moyens déterminés à l'ESRF, comme pour les mesures réalisées dans le Chapitre III. Le facteur anomal a été déterminé à $f_A^{Ti} = -85.1$ ce qui est plus proche de la phase Y_2TiO_5 (Tab. IV.1). Néanmoins, comme la chimie et la structure semblent changer de façon significative à ces températures il est difficile de tirer une conclusion de cet unique point à 700℃.

TABLE IV.1 – Couples précipités - matrice pris en compte pour les analyses anomales pour une matrice Fe-9Cr-1W dans la phase ferritique ($Fe-\alpha$) et austénitique ($Fe-\gamma$).

Phases	Matrice α	Matrice γ	Y_2O_3-CC	Y_2O_3-monoc.	$Y_2Ti_2O_7$	Y_2TiO_5	$YTiO_3$	YTi_2O_6
$V_{atm,ppt}$ (Å^3)	11,70 (20℃)	12,25 (900℃)	14,90	13,71	11,69	13,36	11,55	11,41
f_A^Y (Fe-α)	-	-	-69,8	-63,2	-90,8	-86,1	-80,4	-132,7
f_A^Y (Fe-γ)	-	-	-66,0	-59,8	-84,4	-80,7	-74,6	-122,5
f_A^{Ti} (Fe-α)	-	-	-	-	-62,6	-97,4	-53,4	-60,0
f_A^{Ti} (Fe-γ)	-	-	-	-	-56,7	-87,6	-48,1	-55,3

L'évolution du facteur anomal au seuil de l'yttrium a été déterminé au synchrotron ESRF in-situ pendant la chauffe (Fig. IV.7) en suivant le même protocole que celui décrit dans le Chapitre III section III.2 p. 90. Au changement de phase $\alpha \rightarrow \gamma$ les facteurs anomaux théoriques ont été recalculés du fait du léger changement de volume atomique moyen de la matrice. Comme ce changement de phase s'effectue dans une plage de température d'environ 70℃ entre $A_{C1} = 890řC$ et $A_{C3} = 960řC$ pendant laquelle la fraction de phase de ferrite f_α et d'austénite f_γ évolue, le volume atomique moyen de la matrice suit donc une loi de mélange dans cette plage de température $V_{atm,mat}(T) = f_\alpha \times V_{atm,\alpha}(T) + f_\gamma \times V_{atm,\gamma}(T)$. Il est donc impossible de décrire fidèlement les facteurs anomaux théoriques dans cette plage de température sans avoir une connaissance précise de l'évolution des fractions de phase en température. De ce fait, les facteurs anomaux théorique n'ont été représentés qu'avant A_{C1} et après A_{C3}, en considérant que la fraction de phase f_α est négligeable après A_{C3}. Comme précédemment, une enveloppe a été représentée autour du facteur anomal, permettant de prendre en compte l'erreur associée à l'utilisation de deux énergies au lieu de 6.

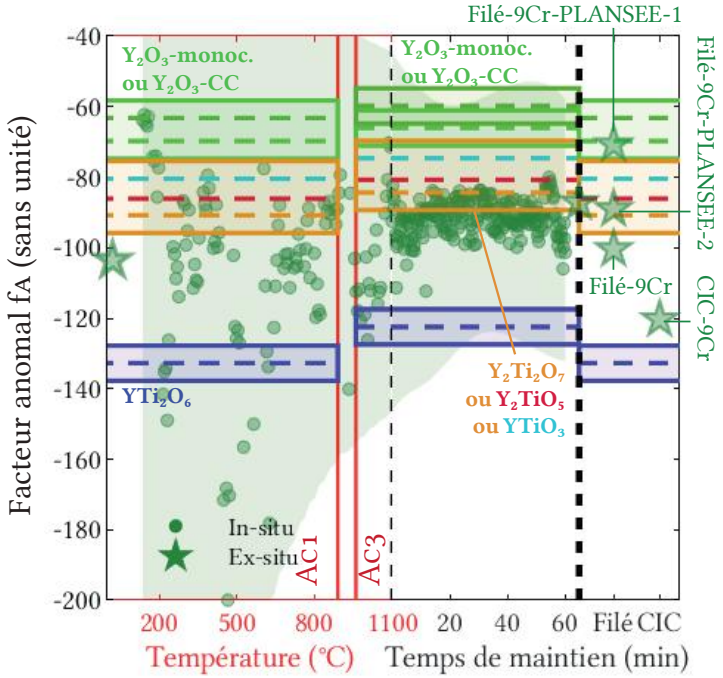


FIGURE IV.7 – Évolution du facteur anomal au seuil de l'Y mesuré au synchrotron ESRF sur l'échantillon **CF-9Cr** lors d'un traitement thermique jusqu'à 1100℃ avec une vitesse de chauffe de 30℃/min, les échantillons **CIC-9Cr**, **Filé-9Cr**, **Filé-9Cr-PLANSEE-1** et **Filé-9Cr-PLANSEE-2** étant aussi représentés.

Comme pour les échantillons **CF-14Cr**, le facteur anomal en début de traitement apparait très bruité. Cette zone bruitée correspond certainement à une gamme de température où la structure et la chimie des nano-oxydes évoluent de façon importante. Le bruit de mesure diminue ensuite très nettement pendant le maintien en température à 1100℃. A cette température, la matrice doit être principalement austénitique et les facteurs anomaux théoriques ont donc été recalculés en conséquence. Le facteur anomal semble se stabiliser aux alentours du facteur anomal théorique de $Y_2Ti_2O_7$, dans une zone pouvant aussi correspondre aux phases Y_2TiO_5 orthorhombique ou $YTiO_3$. Le facteur anomal après traitement thermique mesuré à 6 énergies ex-situ (indiqué par une étoile verte) semble aussi cohérent avec ces phases. Les résultats de SAXS anomal au seuil de l'Y sur les nuances filés ou CIC montrent une plus grande dispersion. La nuance **CIC-9Cr** en particulier montre un facteur anomal plus proche de YTi_2O_6, ce qui n'a jamais été observé sur les mesures précédentes.

Afin de compléter ces mesures chimiques réalisées en diffusion de rayons-X aux petits angles, des mesures SANS ont été réalisées après des traitements thermiques interrompus à 700℃, à 1100℃ et après un traitement de 1 h à 1100℃. Les vitesses de chauffe pour ces trois échantillons sont de 10℃/min. Comme très peu de mesures réalisées au synchrotron PSI ont fonctionné, il n'a pas été possible de réaliser des ajustements simultanées SAXS - SANS sur les mêmes échantillons. De ce fait, les mesures étant jugées

suffisamment reproductibles d'un traitement thermique à l'autre, les ajustements simultanés ont été réalisés avec les mesures in-situ au synchrotron ESRF, et présentées sur la figure IV.8. L'erreur commise par l'utilisation de deux échantillons similaires au lieu du même échantillon est difficilement estimable sur cette nuance précise. Néanmoins, quelques essais d'ajustements simultanés ont pu être réalisés sur la nuance **CF-14Cr** en utilisant les mêmes échantillons SAXS-SANS et utilisant un échantillon similaire mais différent (réalisé in-situ). Ces essais ont montré une erreur relative sur la valeur d'intensité intégrée d'au maximum 13% (6 % en moyenne), et une erreur relative sur le rayon moyen d'au maximum 8% (3 % en moyenne) ce qui doit aussi être l'ordre de grandeur des erreurs commises sur les échantillons **CF-9Cr**. Les évolutions des rayons moyens et de l'intensité intégrée sont représentées sur la figure IV.9. L'évolution des rayons moyens est très similaire aux données SAXS. L'évolution de l'intensité intégrée montre une tendance strictement décroissante assez similaire à l'évolution trouvée sur la nuance **CF-14Cr**.

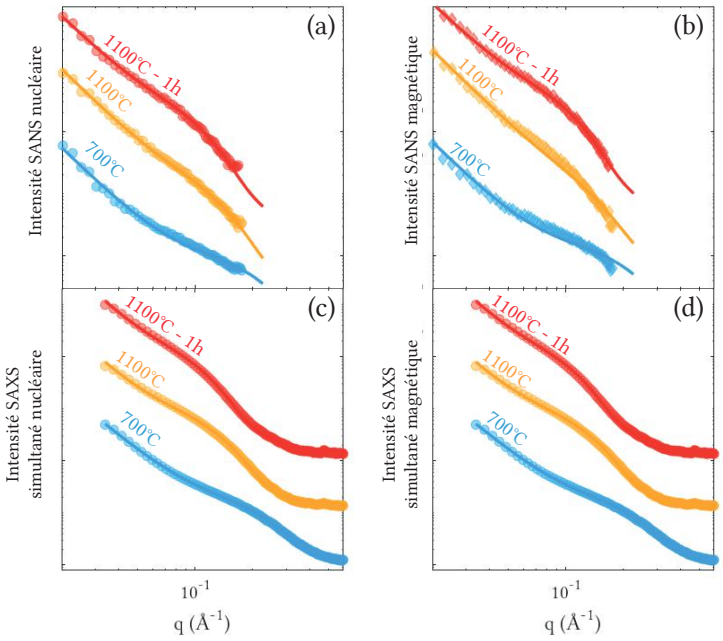


FIGURE IV.8 – Évolution des courbes d'intensité SANS sur l'échantillon **CF-9Cr** à trois conditions de recuit (chauffe à 10°C/min), montrant la contribution nucléaire (a), la contribution magnétique (b), et les courbes d'intensité SAXS ayant servi aux ajustements simultanés SAXS - SANS nucléaire (c), et magnétique (d).

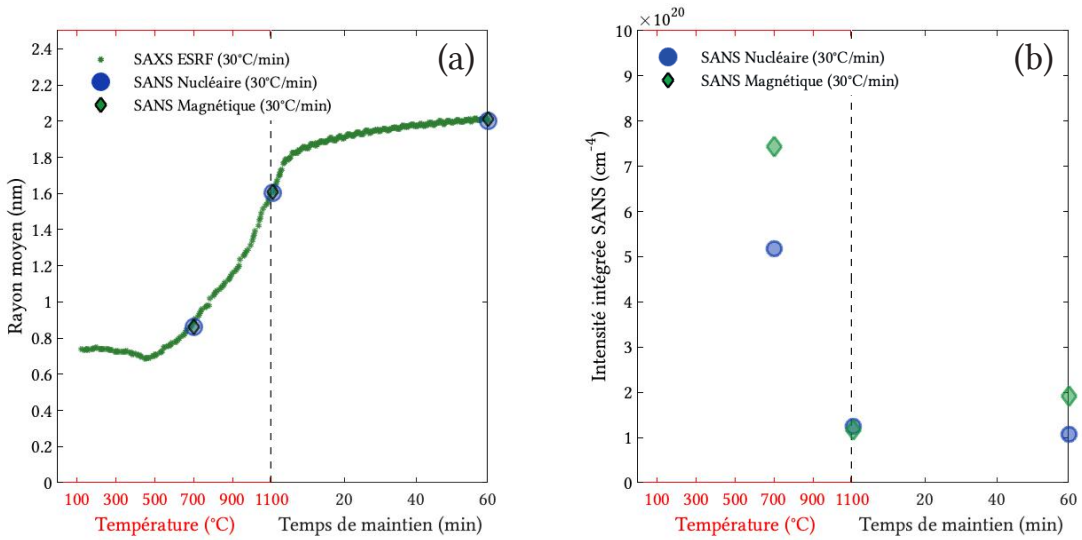


FIGURE IV.9 – Évolution du rayon moyen des précipités mesurés par SANS avec ajustements simultanés SAXS (a) et de l'intensité intégrée (b) sur l'échantillon **CF-9Cr**.

Les comparaisons de contrastes entre la SAXS et la SANS nucléaire et magnétique sont présentés sur la figure IV.10. Les valeurs des ratios théoriques sont récapitulées dans le tableau IV.2. Sur ce graphique, toutes les mesures ont été réalisées à température ambiante (après traitement thermique) et donc seule la phase α de la matrice est considérée. Les comparaisons de contrastes SANS nucléaire - SAXS montrent une valeur entre les phases Y_2TiO_5 et $Y_2Ti_2O_7$. A la fin du traitement thermique, ces ratios de contrastes semblent montrer la présence majoritaire de Y_2TiO_5. La chimie des nano-oxydes présents à la condition de recuit 700℃ est cependant plus incertaine car elle ne se situe dans aucun des domaines connus. Comme pour la nuance **CF-14Cr**, les valeurs de ratios magnétiques mesurés semblent manquer de cohérence avec les ratios théoriques. Comme discuté dans le chapitre III section III.2.2, p. 95, il est possible que ces incohérences soient dues à un manquement à l'hypothèse de trou magnétique des précipités, surtout dans les états les moins recuits. A l'état final, le ratio $A_{X/N,mag}$ semble cependant cohérent avec la phase $Y_2Ti_2O_7$. Sur les valeurs de contrastes expérimentales, des barres d'erreurs ont été calculées en prenant en compte l'incertitude sur la densité relative des échantillons, définie comme étant égale à 80% $\pm$ 5%.

TABLE IV.2 – Valeurs des ratios de contrastes SAXS / SANS et des rapports A pour différents couple matrice - précipités pour une matrice ferritique Fe-9Cr-1W.

Précipités	Y_2O_3-CC	Y_2O_3-monoc.	$Y_2Ti_2O_7$	Y_2TiO_5	$YTiO_3$	YTi_2O_6
$\Delta\rho^2_{nuc}$ (cm^{-4}) $\times 10^{21}$	1,00	0,77	1,40	1,39	1,45	1,67
$\Delta\rho^2_{mag}$ (cm^{-4}) $\times 10^{21}$	2,09	2,09	2,09	2,09	2,09	2,09
$A_{X/N,nuc}$ $\times 10^{-45}$	12,2	12,4	7,6	9,2	6,1	7,6
$A_{X/N,mag}$ $\times 10^{-45}$	5,8	4,6	5,1	6,1	4,2	6,1
A	3,1	3,7	2,5	2,5	2,4	2,2

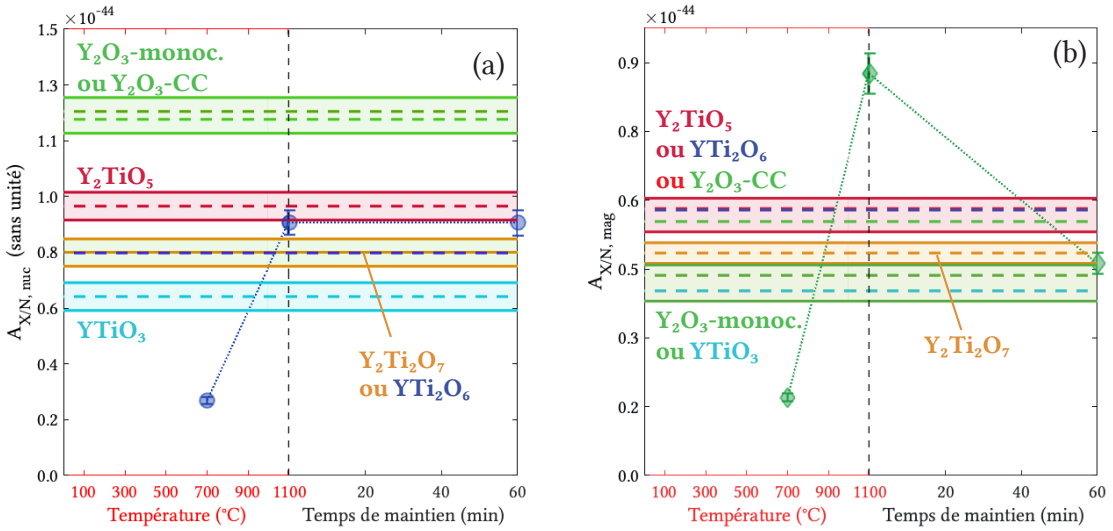


FIGURE IV.10 – Évolution des ratios de contraste sur l'échantillon **CF-9Cr** montrant les comparaisons SAXS / $SANS_{nuc}$ (a) et SAXS / $SANS_{mag}$ (b).

Le rapport A a aussi été déterminé en utilisant les contrastes SANS nucléaire et magnétique et a été représenté sur la figure IV.11. Comme pour les mesures réalisées sur la nuance **CF-14Cr**, les incertitudes sur ces rapports sont assez élevées et ne permettent pas de trancher sur la présence d'une phase Y-Ti-O plutôt qu'une autre. Cependant, les résultats sont suffisamment éloignés des rapports A théoriques correspondant aux phases Y_2O_3 cubique centré et monoclinique ne contenant pas de Ti pour exclure la présence majoritaire de ces phases.

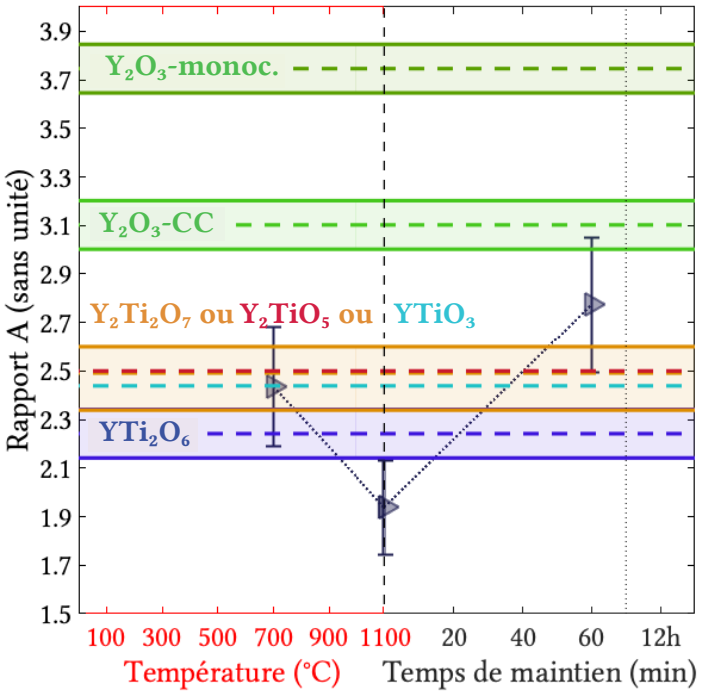


FIGURE IV.11 – Évolution des rapports A sur l'échantillon CF-9Cr.

Résultats de sonde atomique tomographique

Des analyses SAT ont été réalisées sur trois conditions : post-broyage, recuit interrompu à 700℃ et recuit interrompu à 1100℃ (avant le maintien). Ces analyses seront présentées en suivant la méthodologie introduite dans le Chapitre II section II.3.4 p. 74. Les visualisations des volumes aux différents états sont représentées sur la figure IV.12 et IV.13, cette dernière figure se concentrant sur le volume dans la condition 1100℃. Tous ces échantillons ont été réalisés à une vitesse de chauffe de 10℃/min dans le four de SAXS in-situ (et mesurés en laboratoire). Les deux volumes post-broyages présentés sur la figure IV.12 ont été extraits du même échantillon, dans une zone très proche, contrairement aux expériences réalisées sur la nuance **CF-14Cr** où deux échantillons distincts avaient été utilisés. Les nombres d'atomes totaux des volumes ont été reportés sur les figures. Le nombre d'atomes une fois les joints de grains exclus est aussi indiqué puisque l'essentiel des analyses réalisées par la suite utilise cette configuration sans joints de grains.

Sur les deux mesures réalisées dans la condition post-broyage, des amas riches en Y et en O sont visibles, de façon assez similaire aux analyses effectuées sur les échantillons **CF-14Cr**. Cependant, quelques précipités riches uniquement en Ti et en O ont aussi été trouvés. Ces précipités sont visiblement présents en moindre densité et semble légèrement plus gros (ce qui peut aussi être un artéfact de reconstruction). Cette deuxième

population de précipités n'avait pas été observée sur les deux échantillons **CF-14Cr** post-broyage. Il est possible que la zone observée corresponde à une zone proche d'un ancien joint de poudre. En effet, la concentration d'oxygène aux anciens joints de poudres a été déterminée plus importante sur la nuance **CF-14Cr** (voir Chapitre III section III.4 p. 123). La formation d'oxydes de titane étant observée avec certitude après un recuit de 1100℃ - 12 h, mais étant possiblement présent bien avant. Sur l'échantillon **CF-9Cr** recuit à 700℃, les nano-oxydes sont plus clairement discernables et cette condition de recuit est encore une fois très similaire à l'état **CF-14Cr** recuit à 700℃ (Fig.III.15 p. 100). Quelques précipités légèrement plus grossiers riches en Ti et en O peuvent aussi être observés dans ce volume **CF-9Cr** recuit à 700℃. La condition de recuit 1100℃ présente trois grains avec leurs joints de grains formant une jonction triple. Un oxyde de titane se situe sur la jonction triple, un proxigramme a été calculé sur ce précipité et est présenté sur la figure IV.13a. Bien que l'oxygène ne puisse pas être quantifié avec une précision suffisante pour conclure sur la stœchiométrie du précipité, l'identification d'un oxyde de titane ne fait aucun doute. Cet oxyde semble aussi contenir une petite fraction d'atomes identifiés comme du silicium, pouvant aussi être de l'azote. Effectivement, le pic du silicium et de l'azote se superposent parfaitement sur le spectre de masse.

Deux parties distincts sont présentes sur le volume de sonde présenté sur la figure IV.13. En effet, la partie située à droite semble être constituée de nano-oxydes plus petits et probablement plus denses que les nano-oxydes présents sur la partie située à gauche. De plus, ces deux parties présentent une concentration en C visiblement différentes. Un profil de composition a été réalisé dans une direction orthogonale au joint de grain (Fig. IV.13b). Ce profil de concentration permet de mettre en évidence un enrichissement en Cr important avec une composition maximum $\sim$ 21,8 %at de Cr au joint de grain contre une composition moyenne autour de 9,5 %at dans la matrice. La concentration en C apparaît assez clairement différente entre les deux parties de la pointe la concentration de la partie droite étant très faible. Du fait de cette concentration en C faible, il est possible que la partie droite de la pointe soit un grain de ferrite non transformé en austénite en température. La partie gauche de la pointe représenterait alors un grain d'austénite entre 890 et 960℃, comme cela doit être le cas pour la grande majorité des grains. La vitesse de refroidissement pour cet échantillon étant rapide (> 1℃/sec), la majorité des grains s'étant transformés en austénite doivent se transformer en martensite selon les données disponibles sur ces nuances (document interne CEA [222]). La présence d'un grain martensitique expliquerait cette différence forte sur le taux de carbone (aucun revenu d'homogénéisation n'a été effectué avant de prélever la pointe SAT). Partant de cette hypothèse, la partie de gauche sera dénommée γ et la partie de droite sera dénommée α en référence à leur transformation de phase respective, même si les deux grains sont de phase α (ou α') à température ambiante. Ces deux parties ont été séparées et analysées indépendamment pour le calcul de la densité numérique d'amas,

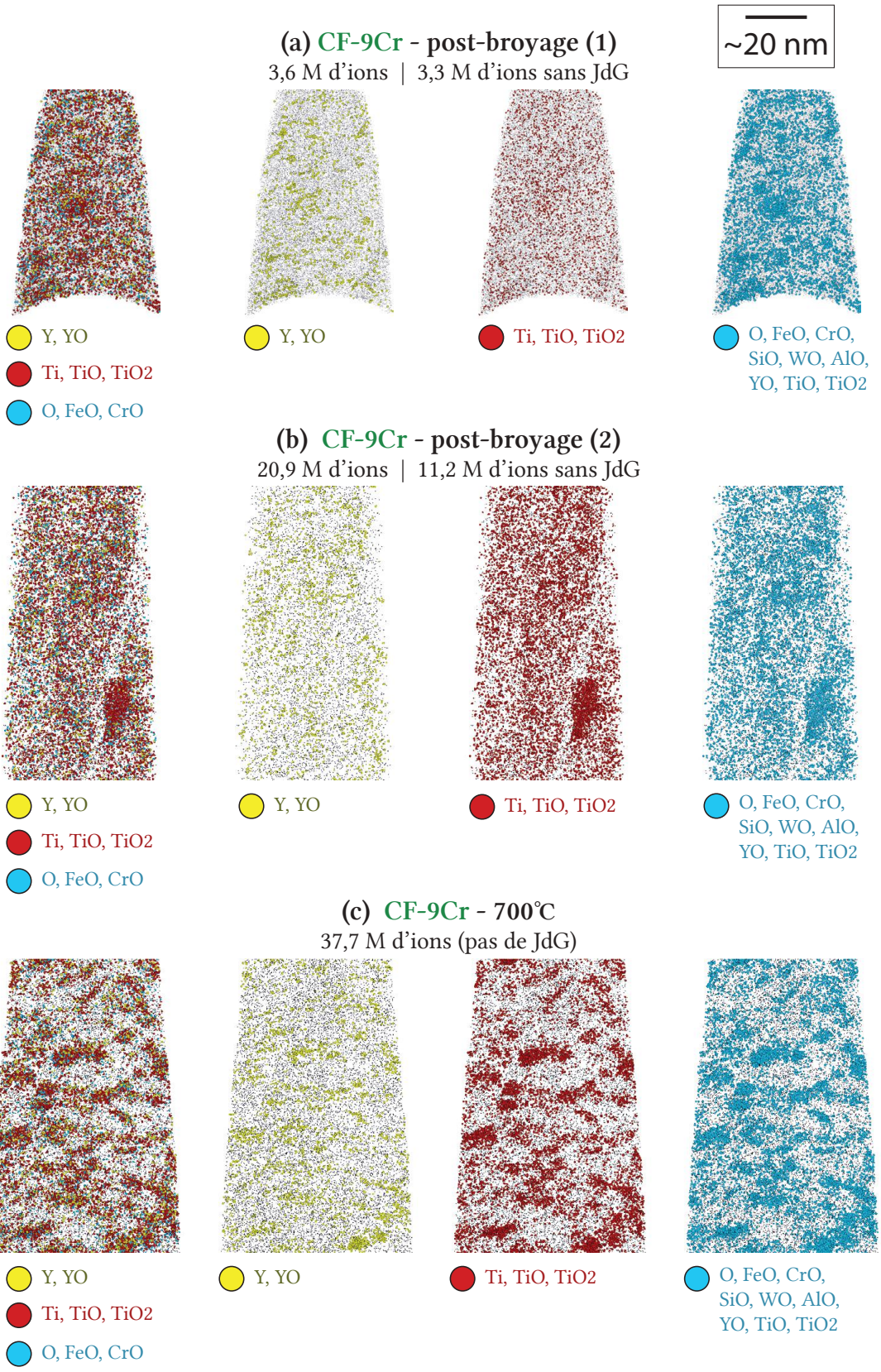


FIGURE IV.12 – Visualisation des reconstructions 3D montrant une coupe d'environ 10 nm d'épaisseur des échantillons CF-9Cr à l'état post-broyage sur deux échantillons différents (a, b), et recuit à 700℃ (c).

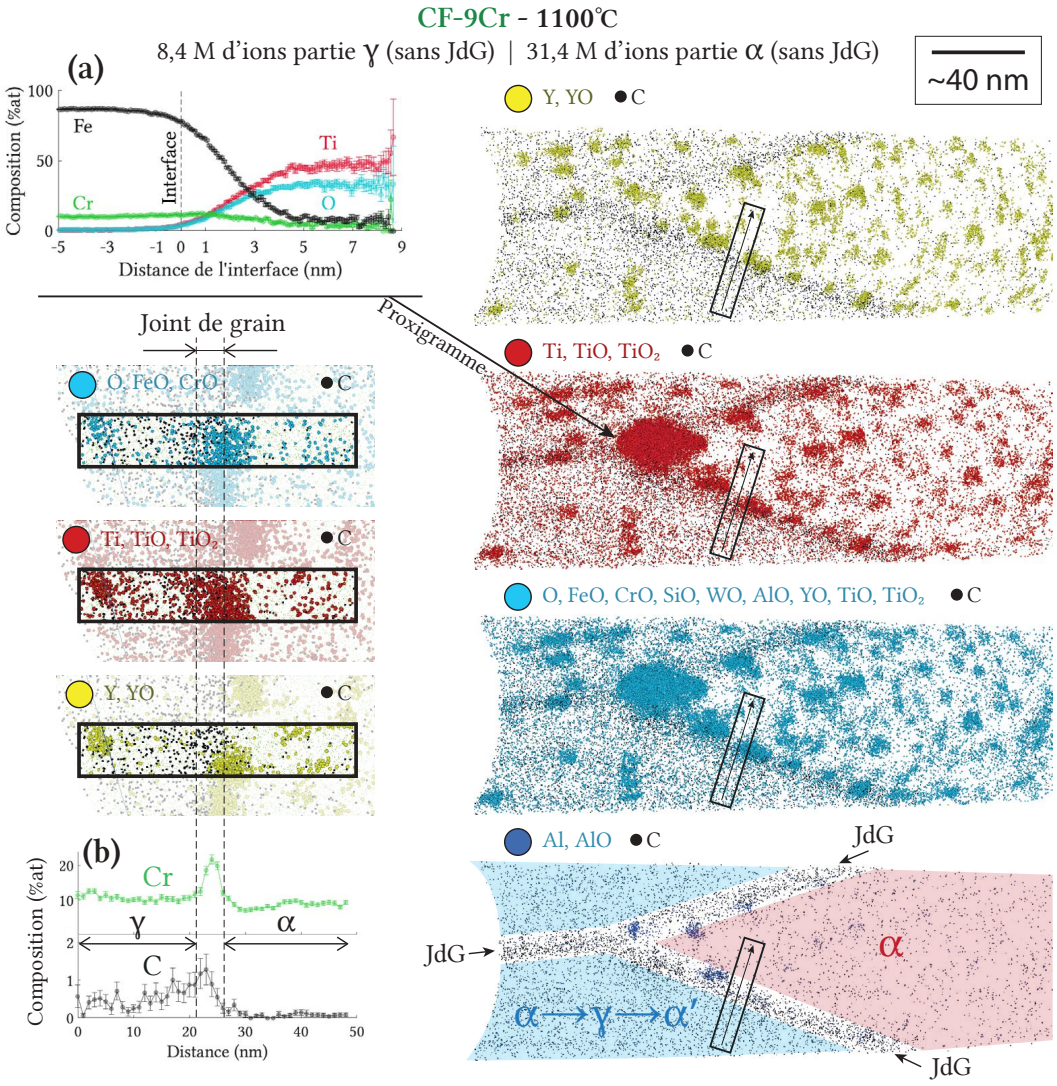


FIGURE IV.13 – Visualisation des reconstructions 3D montrant une coupe d'environ 10 nm d'épaisseur d'un échantillon **CF-9Cr** dans la condition de recuit 1100℃ mettant en évidence les deux parties α et γ du volume, avec le proxigramme réalisé dans le précipité Ti-O central (a), et un profil de concentration orthogonal à un joint de grain séparant les grains α et γ (b).

pour les mesures de compositions chimiques de la matrice (DIAM) et pour les analyses des fonctions de corrélation.

La figure IV.14 montre l'évolution de la densité numérique SAT, de la densité numérique apparente SAXS réalisées en in-situ et de la densité numérique apparente SANS (nucléaire et magnétique). Pour le calcul des densités apparentes SAXS et SANS, les précipités ont été considérés comme étant entièrement de nature Y_2TiO_5, et non pas $Y_2Ti_2O_7$ comme pour l'étude menée sur l'échantillon **CF-14Cr**. Ce choix a été fait en tenant compte des résultats de SAXS anomal et des comparaisons de contrastes SAXS/-SANS réalisés précédemment. Cela dit, les densités apparentes Y_2TiO_5 et $Y_2Ti_2O_7$ se révèlent de toute façon très proches avec $N_{Y_2Ti_2O_7} \simeq 1,2 \times N_{Y_2TiO_5}$. Sur ces courbes, les deux vitesses de chauffe ont été mélangées puisque les échantillons SAT ont été chauffés à 10℃/min et l'échantillon CF-9Cr SAXS a été chauffé à 30℃/min. Néanmoins, nous avons montré que la vitesse de chauffe dans cette gamme de 10 à 30℃/min a une influence très faible sur la cinétique de précipitation et l'utilisation de ces deux vitesses sur la même courbe semble donc raisonnable. Les températures de transition de phase A_{C1} et A_{C3} ont été reportées et les densités apparentes n'ont pas été calculées dans cet intervalle étant donné que les fractions de phases sont inconnues. Pour les résultats SAT à la condition de recuit 1100℃, les densités numériques mesurées dans les deux grains α et γ présentées précédemment sont illustrées.

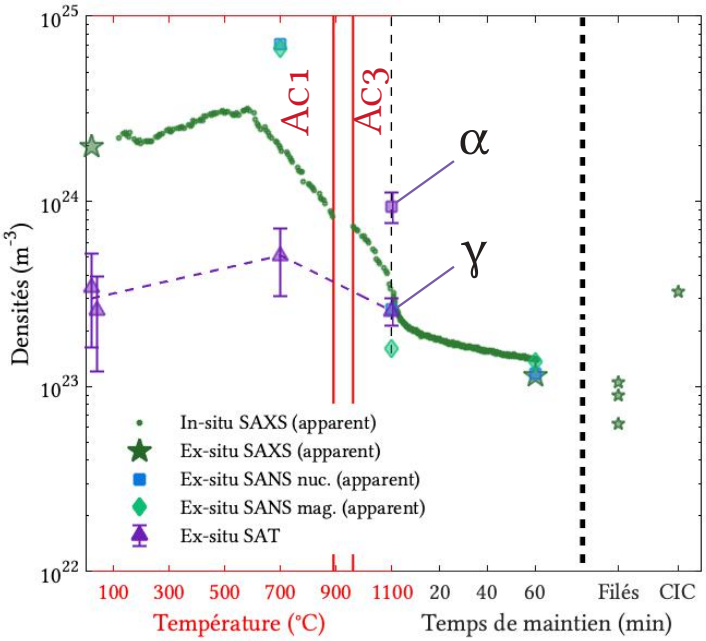


FIGURE IV.14 – Évolution des densités numériques mesurées par SAT, SAXS et SANS (magnétique et nucléaire) sur l'échantillon CF-9Cr, les résultats sur les échantillons CIC-9Cr, Filé-9Cr, Filé-9Cr-PLANSEE-1 et Filé-9Cr-PLANSEE-2 sont aussi reportés à la fin du graphique.

Encore une fois, les résultats de la partie de la courbe avant la température A_{C1} sont très semblables aux résultats trouvés précédemment sur la nuance **CF-14Cr** (voir Fig. III.17 p. 103). Seules les densités numériques SANS à 700℃ semblent légèrement plus élevées sur l'échantillon **CF-9Cr** par rapport à la mesure effectuée sur la nuance **CF-14Cr**. Sur la portion de la courbe située avant 1100℃, les densités numériques SAT et SAS divergent ce qui indique encore une fois un écart de chimie ou structure avec les précipités Y_2TiO_5 orthorhombique ou $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore. Après la température A_{C3}, la densité numérique mesurée sur l'échantillon **CF-9Cr** diminue fortement, bien plus que ce qui avait pu être observé sur la nuance **CF-14Cr**. En effet, en fin de rampe de température la densité numérique de précipités de la nuance **CF-9Cr** se situe à environ $2{,}5.10^{23}$ contre $\sim 7{,}5.10^{23}$ sur la nuance **CF-14Cr**. À cette condition de recuit la densité numérique de précipités SAT correspondant au grain γ se trouve confondue avec la densité numérique apparentes SAXS. La densité numérique de précipités SAT correspondant au grain α en revanche est bien supérieure, avec une valeur de $\sim 9{,}5.10^{23}$, plus proche de celle mesurée sur l'échantillon **CF-14Cr**.

Afin d'étudier les éléments chimiques présents sous forme d'amas, les probabilités d'atomes isolées P_{iso} ont été tracées sur la figure IV.15 pour les atomes Y, Ti, O, Cr, W et Al. Sur ces graphes il est possible d'observer la présence d'amas riches en Y, en O, et de façon moins prononcée en Ti dans la condition post-broyage. La présence sous forme d'amas de ces trois éléments est ensuite très marquée dès la condition 700℃. L'aluminium semble n'être présent sous forme d'amas que dans la condition 700℃. La présence d'aluminium en amas semble donc disparaître plus vite dans la nuance **CF-9Cr** que dans la nuance **CF-14Cr** où des amas riches en Al (certainement devenus nano-oxydes à cette température) étaient encore présents à 1100℃. Les calculs des valeurs de P_{iso} réalisés dans le grain γ apparaissent assez bruités du fait de la faible quantité d'atomes présents dans le volume de SAT comprenant (8,4 millions d'ions). Ce bruit est particulièrement visible sur l'Al, mais est aussi visible sur l'Y (présent en plus faible fraction atomique que l'O ou le Ti), se manifestant avec une légère chute de la valeur de P_{iso} autour de $n = 4$ et devenant particulièrement fort après $n = 6$. Ce bruit sur l'Y pourrait entraîner une surestimation de la composition en Y de la matrice dans les analyses DIAM présentées ci-après.

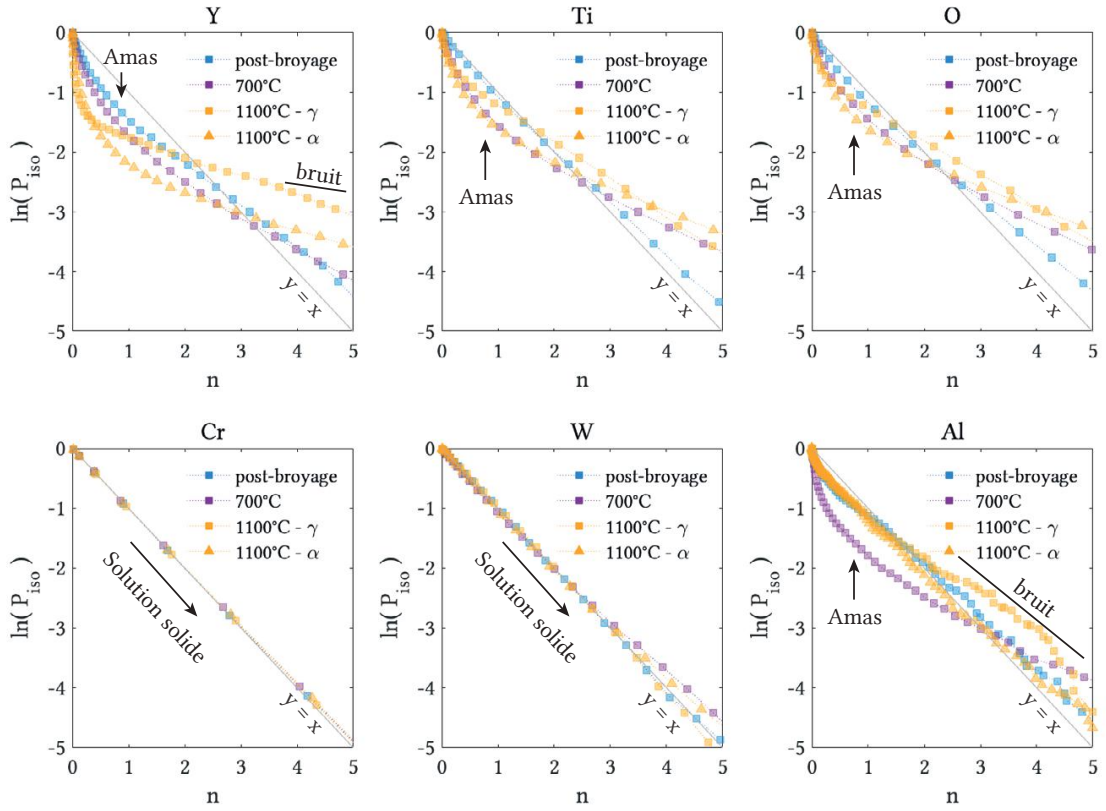


FIGURE IV.15 – Évolution des probabilités d'atome isolé déterminée par SAT sur l'échantillon **CF-9Cr** permettant de déterminer la présence d'amas et servant pour le calcul de la composition de la matrice par la méthode DIAM.

Grâce aux probabilités P_{iso} calculées précédemment les compositions chimiques de la matrice ont été déterminées par la méthode DIAM et représentées sur la figure IV.16 (voir Chapitre II section II.3.4 p. 74). Afin de vérifier la valeur de composition de matrice donnée par la méthode DIAM, un cube de 25 nm de côté a été disposé entre les nano-oxydes du grain γ et la composition dans ce cube a été calculée. Le nombre d'atomes dans ce cube étant très faible, cette mesure manque de précision elle aussi, mais peut indiquer une éventuelle erreur commise par l'utilisation de la méthode DIAM. Elle est indiquée par une étoile sur le graphique représentant l'Y de la figure IV.16.

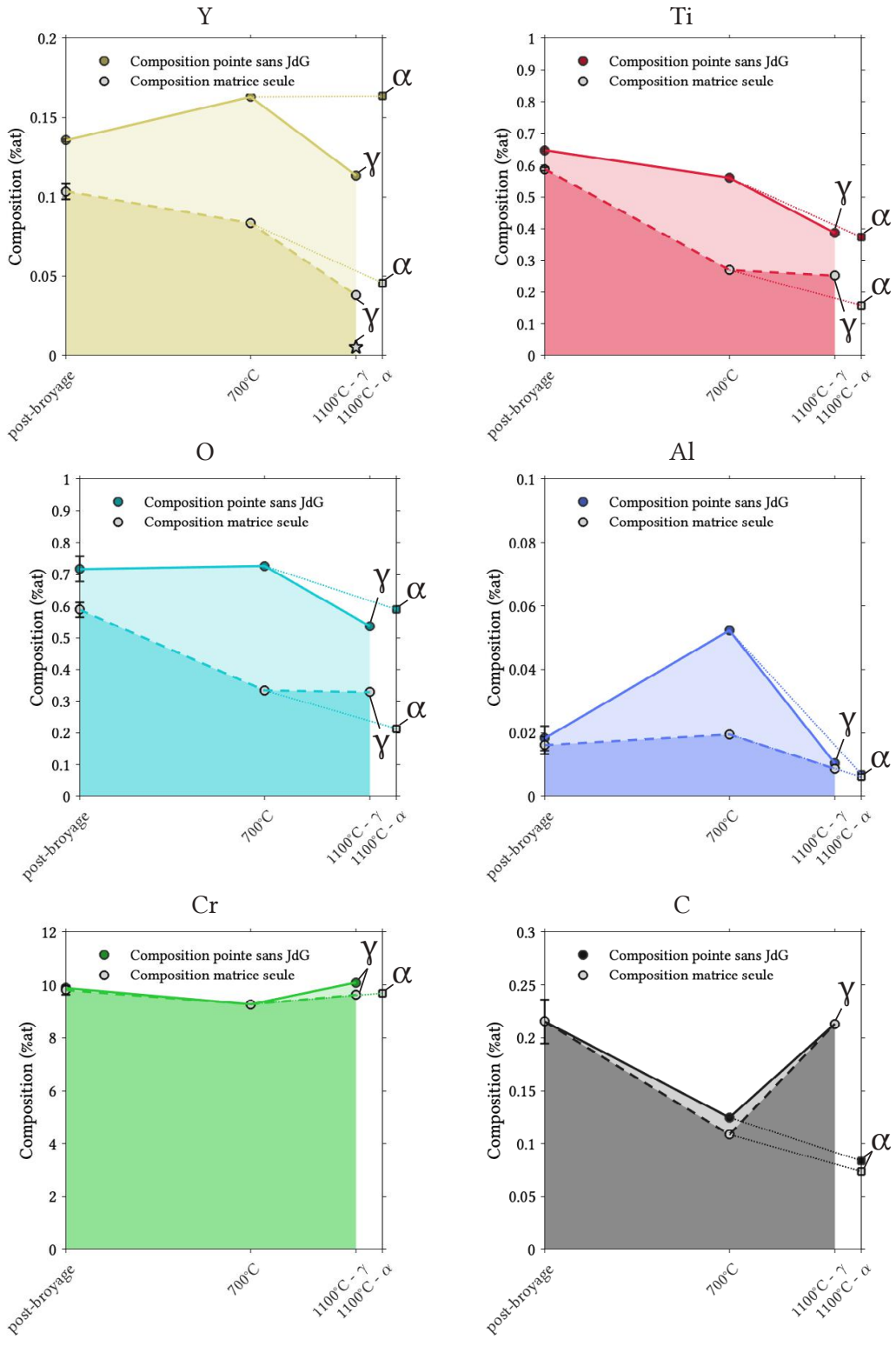


FIGURE IV.16 – Évolution de la chimie de la matrice déterminée par la méthode DIAM déterminées par SAT sur l'échantillon **CF-9Cr** montrant l'évolution de la composition de la pointe sans joint de grains (trait continu) et de la composition de la matrice seule, sans précipité (en trait pointillé), l'étoile du graphique correspondant à l'Y indiquant la composition de la matrice mesurée dans un cube de 25 nm de côté placé entre les nano-oxydes.

Ces courbes permettent d'identifier une quantité non négligeable d'atomes d'Y, de Ti et d'O sous forme d'amas dès la condition post-broyage. À 700℃, la quantité d'atomes de Ti sous forme d'amas augmente significativement. La quantité d'Y sous forme d'amas semble, elle, augmenter dans une moindre mesure. Pour la condition de recuit à 1100℃ dans le grain γ, la composition en Y de la pointe sans joint de grain diminue assez fortement. Cette diminution pourrait être liée au faible nombre d'atomes d'Y contenus dans le grain γ qui doit induire une incertitude assez forte sur la composition en Y. Dans le grain α (condition 1100℃), la composition en Y de la pointe sans joint de grain est très proche des conditions précédentes. La composition en Y de la matrice du grain α est très similaire à ce qui avait été trouvé sur la nuance **CF-14Cr** avec une composition d'environ 0,05%at. Pour le grain γ en revanche la composition d'Y dans la matrice semble légèrement plus faible (0,04 %at), surtout pour la mesure réalisée dans un cube de 25 nm de côté situé entre les nano-oxydes (0,01 %at) indiquée par une étoile sur la figure IV.16. Cette différence pourrait indiquer que la mesure DIAM surestime la composition de la matrice en Y du fait de la faible quantité d'atomes d'Y disponible dans le volume de SAT γ. Sur les autres éléments que l'Y, le Ti et l'O, les analyses DIAM révèlent que :

- **l'Al** est présent sous forme de solution solide dans la condition post-broyage. À 700℃, la proportion d'atomes sous forme d'amas augmente notablement. Ces deux premières conditions montrent un très bon accord avec les mesures réalisées sur la nuance **CF-14Cr**. Finalement, dans la condition 1100℃ l'Al n'est plus clairement discernable sous forme d'amas, la composition de la matrice en Al semble cependant non nulle. Ces observations sont valables à la fois dans le grain α et dans le grain γ.
- **Le Cr** se trouve en solution solide dans toutes les conditions de recuit, sauf dans le grain γ (condition 1100℃) où la proportion d'atomes sous forme d'amas est potentiellement non nulle. Ce résultat ne se retrouve ni dans le grain α, ni sur les analyses réalisées sur la nuance **CF-14Cr**.
- **La composition en C** de la pointe sans joint de grain décroit depuis la condition post-broyage jusqu'à la condition 1100℃ dans le grain α. Cette diminution est cohérente avec la création de carbures grossiers, absents du volume SAT analysé. Sur la condition 1100℃, dans le grain γ la composition de la pointe sans joint de grain remonte jusqu'au niveau de carbone initial (condition post-broyage). Cette augmentation de la composition en C est cohérente avec la présence d'un grain martensitique α'.

Afin d'obtenir plus d'information sur les amas et nano-oxydes, les fonctions de corrélation ont été calculées et reportées sur la figure IV.17 pour les éléments Y, Ti et O. Encore une fois, les résultats depuis la condition post-broyage jusqu'à 700℃ sont assez similaires à ceux observés précédemment sur la nuance **Fe-14Cr**. La condition post-broyage démontre clairement que des amas riches en Y, Ti et O sont présents. Dans la

condition de recuit 700℃, les fonctions de corrélation Ti-Ti, Ti-O et O-O montrent une deuxième contribution de précipités, plus large, dont la bosse s'étend au-delà de celle liée aux nano-oxydes. Cette deuxième bosse n'est pas visible sur les corrélations de l'Y. Cette deuxième famille de précipités correspond donc certainement aux oxydes de titane observés dans le volume SAT (Fig. IV.12b). Dans la condition de recuit 1100℃, une différence significative peut être observée sur la forme des fonctions de corrélation entre le grain α et le grain γ. L'allure des courbes provenant du grain γ montre des oscillations pouvant être liée à la faible quantité de nano-oxydes présent dans le volume γ.

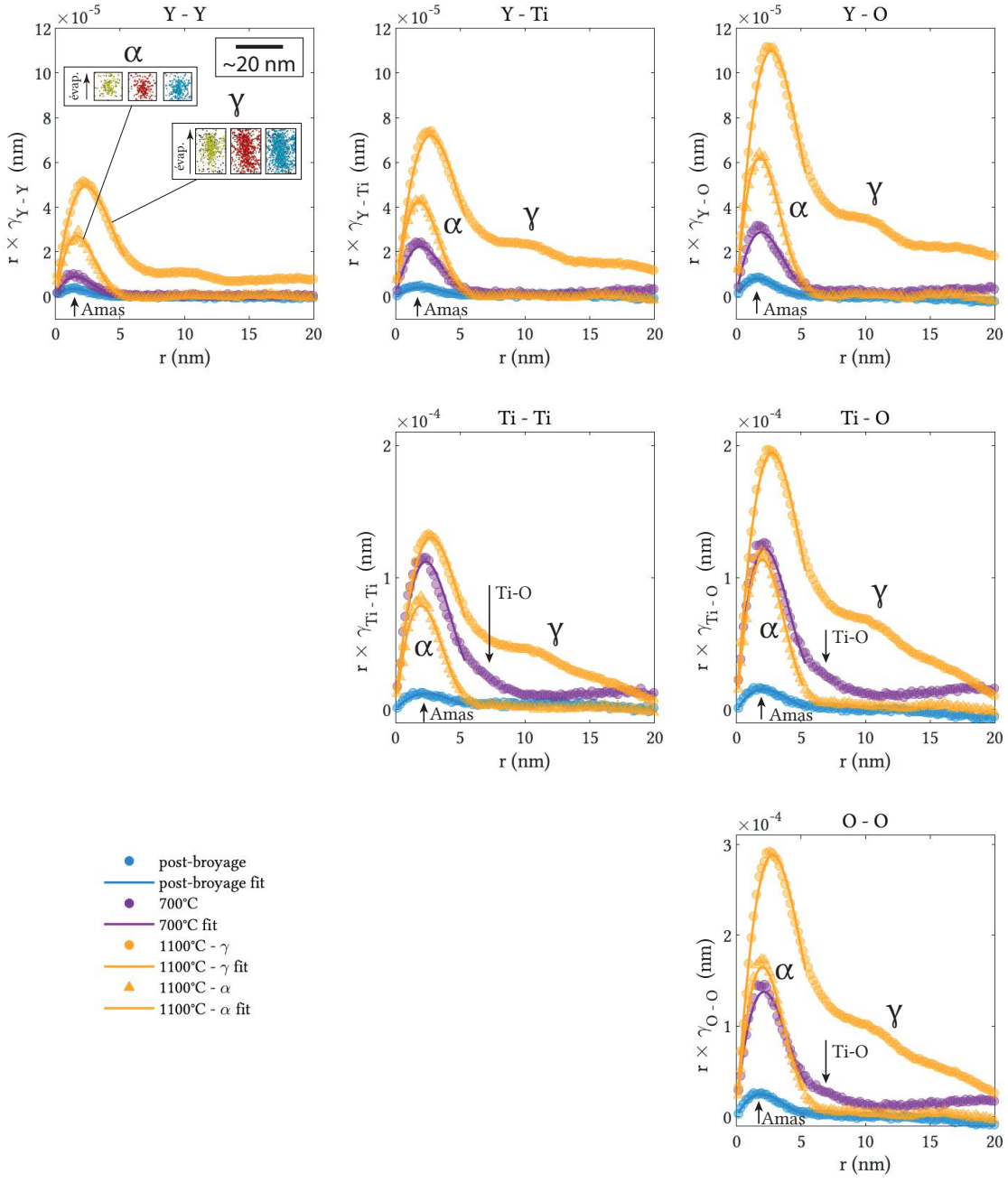


FIGURE IV.17 – Évolution des fonctions de corrélation entre atomes Y, Ti et O déterminées par SAT sur l'échantillon **CF-9Cr**.

Afin de compléter ces résultats, les fonctions de corrélation calculées sur les atomes d'Al et de Cr sont présentées sur la figure IV.18. Sur les courbes d'auto-corrélation de l'Al, la condition de recuit à 700℃ apparaît clairement regroupée sous forme d'amas. La condition 1100℃ dénote cependant un signal très faible, mais visible sur les corrélations Y-Al, Ti-Al et O-Al. L'aluminium est donc bien présent sous forme d'amas (et associé à l'Y, le Ti et l'O) à 1100℃ mais en quantité très certainement bien moindre qu'à 700℃. Le Cr semble aussi montrer une corrélation avec l'Y, Ti et O à partir de 700℃.

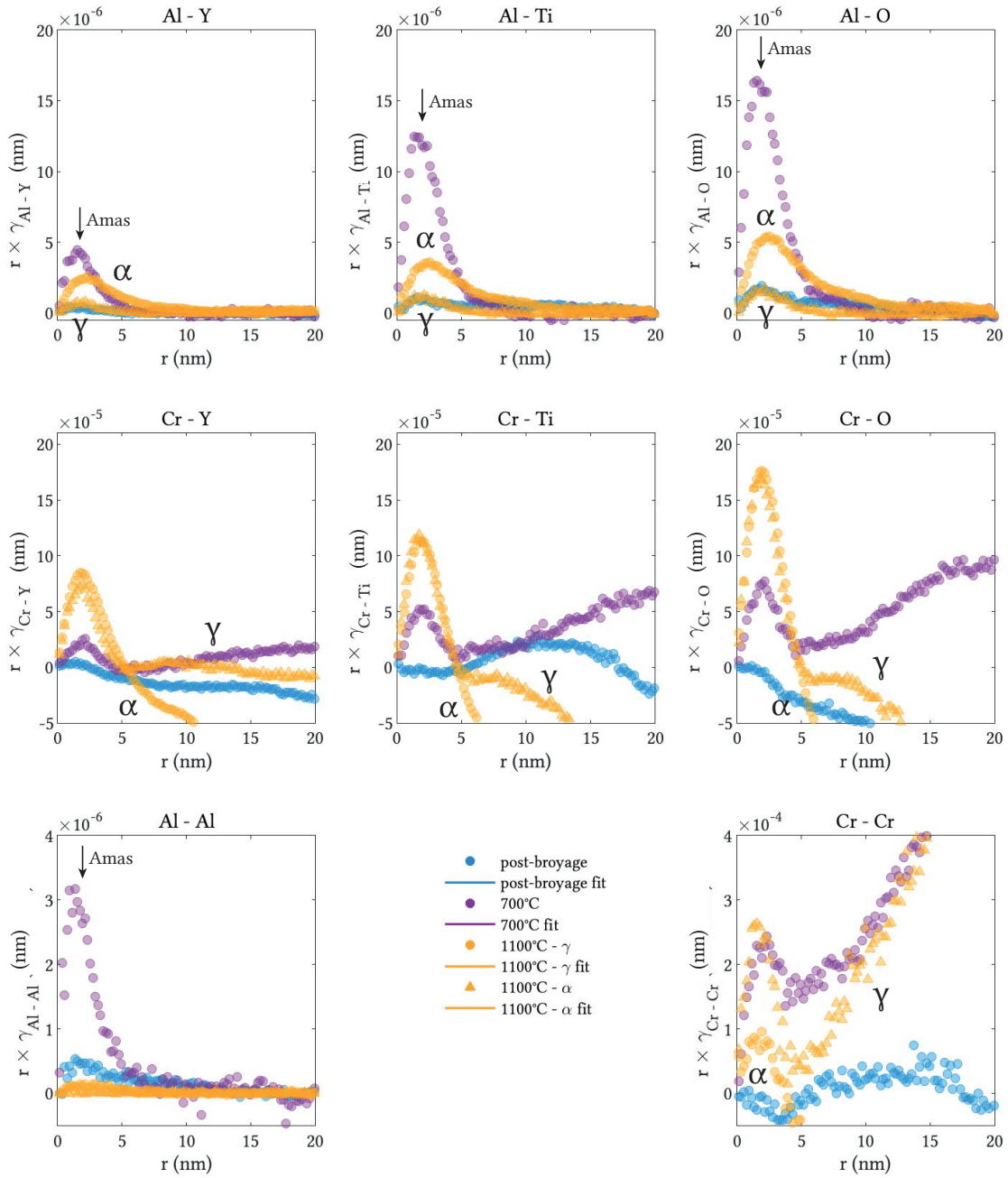


FIGURE IV.18 – Évolution des fonctions de corrélation entre atomes Cr et Al avec les éléments constituant les précipités (Y, Ti et O) déterminées par SAT sur l'échantillon CF-9Cr.

Les rayons moyens et les compositions chimiques des amas ont été déterminés à partir des fonctions d'auto-corrélation précédentes. Les rayons moyens des amas déterminés par SAT ont été comparés à ceux déterminés par SAXS in-situ (beaucoup plus fiable) et présentés sur la figure IV.19. Comme pour la nuance **CF-14Cr**, les rayons moyens de la nuance **CF-9Cr** montrent une différence importante entre les mesures SAT et SAXS (un facteur 2 environ). Ces différences soulignent l'importance des artéfacts de sonde atomique tomographique sur les nano-oxydes. La différence entre les rayons moyens des atomes (Y, Ti et O) peut indiquer (comme pour le chapitre précédent) :

- une structure de **nano-oxydes avec une coquille** très fine (quelques couches atomiques) de Ti et O. L'observation d'une coquille Ti-O a déjà été effectué par Badjeck et al. par MET sur un acier ODS Fe-14Cr [95]. La présence de cette coquille est donc envisageable.
- Des **erreurs d'ajustement** dus à un rapport signal / bruit trop important (en particulier pour la condition post-broyage).
- Des **artéfacts de sonde atomique non équivalents entre les éléments**. Williams et al. émettent l'hypothèse qu'une coquille riche en O observée autour des nano-oxydes provient de ces artéfacts [94]. Wu et al. émettent la même hypothèse pour une coquille riche en Ti (et potentiellement aussi en Cr) [97]

Il est important de noter que le rayon moyen de la condition 1100℃ dans le grain γ est probablement faussé par l'utilisation d'un modèle de sphère et non pas de précipités allongés tels que les nano-oxydes apparaissent dans ce volume. La valeur du rayon moyen dans le grain α est très proche de celles trouvées sur la nuance **CF-14Cr**, à la fois pour le rayon moyen associé à l'Y, au Ti et à l'O (voir Fig. III.22 p. 110).

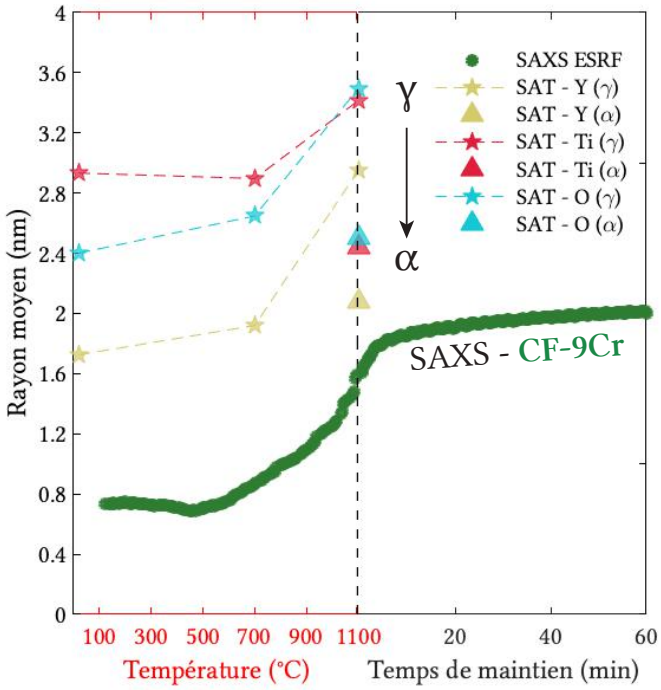


FIGURE IV.19 – Évolution des rayons moyens mesurés par SAT grâce aux fonctions d'auto-corrélation de l'Y, du Ti et de l'O, comparés aux rayons moyens mesurés par SAXS in-situ au synchrotron ESRF (plus fiable), sur l'échantillon CF-9Cr.

L'évolution des ratios de composition des amas / nano-oxydes a été tracée sur la figure IV.20. Ces ratios sont quasiment identiques a ceux trouvés sur la nuance **CF-14Cr** (voir Chapitre III section III.2.3 p. 111), et la même analyse s'applique. Les ratios Y/Ti très bas de la figure IV.20a se retrouvent dans la littérature [84, 97, 116], et il semble très difficile de savoir si ces valeurs ont pour origine des artéfacts de reconstruction ou une réalité physique. Les écarts entre les ratios Ti/O expérimentaux et théoriques pourrait peu-être être diminués par la prise en compte d'une correction de l'O, de façon similaire à la méthode employé par Williams et al. [136]. De façon générale, il est aussi possible que la quantité de Ti soit surestimée à cause de convolution de pics dans le spectre de masse (voir l'annexe C). Finalement, bien que le ratio Y/O semble être le seul ratio avec une valeur raisonnable, il semble très délicat de pouvoir en tirer une conclusion puisqu'il n'y a aucune de raison de penser qu'il puisse être plus fiable que les autres.

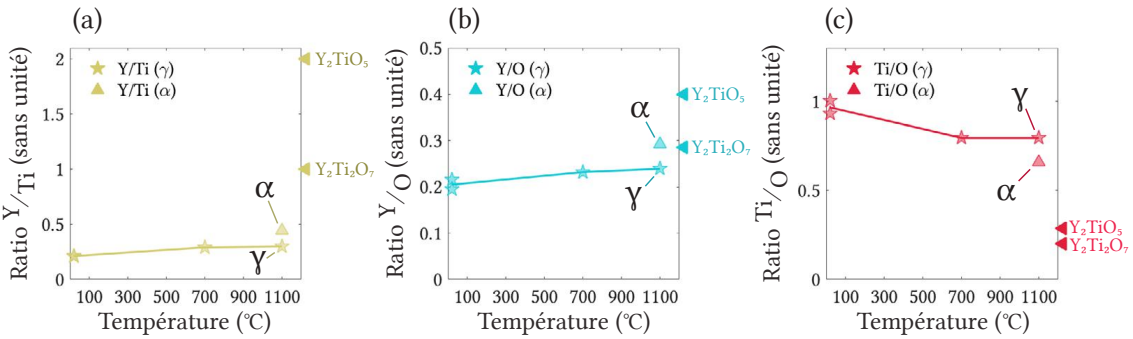


FIGURE IV.20 – Évolution des ratios Y/Ti en jaune (a), Y/O en bleu (b) et Ti/O en rouge (c) pour les échantillons **CF-9Cr** dans plusieurs conditions de recuit. Déterminée grâce aux fonctions de corrélation entre atomes Y-Y, Ti-Ti et O-O.

IV.2.2 Résultats de la nuance Fe-11Cr

Pour la nuance **CF-11Cr**, seule la condition de recuit final a pu être caractérisée par des mesures de SAXS anomal au seuil du Ti et de SANS. Cette section ne présentera donc pas l'évolution chimique des nano-oxydes de la nuance **Fe-11Cr**, mais se concentrera sur la caractérisation de la nature des nano-oxydes à l'état consolidé.

Le facteur anomal au seuil du Ti pour l'échantillon **CF-11Cr** est de -89,1 après un recuit de 1100°C - 1 h avec une vitesse de chauffe de 10°C/min. Ce facteur anomal montre une valeur plus proche du facteur anomal théorique correspondant au nano-oxyde Y_2TiO_5 orthorhombique (Tab. IV.3). Cette valeur (proche de celle déterminée sur la nuance **CF-9Cr** dans la condition 700°C) ne correspond cependant pas tout à fait ce qui pourrait indiquer un mix entre les phases Y_2TiO_5 et $Y_2Ti_2O_7$.

TABLE IV.3 – Couples précipité - matrice pris en compte pour les analyses anomales pour une matrice Fe-11Cr dans la phase ferritique ($Fe-\alpha$) uniquement.

Phases	Matrice α	Y_2O_3-CC	Y_2O_3-monoc.	$Y_2Ti_2O_7$	Y_2TiO_5	$YTiO_3$	YTi_2O_6
$V_{atm,ppt}$ (Å^3)	11,70	14,90	13,71	11,69	13,36	11,55	11,41
f_A^{Ti} (Fe-α)	-	-	-	-64,7	-100,8	-55,2	-66,6

Ce même échantillon **CF-11Cr** dans la condition de recuit 1100°C - 1 h a été mesuré en SANS afin de réaliser des comparaisons de contrastes SAXS / SANS. Les mesures SAXS ont été réalisées au synchrotron PSI (mesure anomale au seuil du Ti présentée précédemment). Comme ce qui avait été fait dans le Chapitre III, la densité relative des échantillons a été fixée à 80% ± 5%. Le ratio $A_{X/N,nuc}$ a été déterminé à 6,9.10^{-45} ± 0,3.10^{-45} et le ratio $A_{X/N,mag}$ a été déterminé à 5,0.10^{-45} ± 0,2.10^{-45}. La phase la plus

proche du ratio SAXS/SANS nucléaire théorique est Y_2O_3 monoclinique (Tab. IV.4). Cependant, cette phase peut être écartée grâce à la mesure de SAXS anomal au seuil du Ti, démontrant la présence de Ti dans les nano-oxydes. La deuxième phase la plus proche se trouve alors être Y_2TiO_5 et YTi_2O_6 (les deux ratios théoriques étant très proches l'un de l'autre). Le ratio SAXS/SANS magnétique semble proche du ratio théorique des nano-oxydes YTi_2O_6. Néanmoins, la fiabilité des contrastes magnétiques pour la caractérisation des nano-oxydes dans les aciers ODS de cette étude a été fortement remise en cause par les résultats précédents (Fig. IV.10 p. 148 et III.13 p. 98).

TABLE IV.4 – Valeurs des ratios de contrastes SAXS / SANS et des rapports A pour différents couple matrice - précipités pour une matrice ferritique Fe-11Cr-1W.

Précipités	Y_2O_3-CC	Y_2O_3-monoc.	$Y_2Ti_2O_7$	Y_2TiO_5	$YTiO_3$	YTi_2O_6
$\Delta\rho^2_{nuc}$ (cm^{-4}) $\times 10^{21}$	0,95	0,72	1,33	1,33	1,38	1,60
$\Delta\rho^2_{mag}$ (cm^{-4}) $\times 10^{21}$	1,99	1,99	1,99	1,99	1,99	1,99
$A_{X/N,nuc}$ $\times 10^{-45}$	7,3	6,7	5,6	6,4	4,3	6,2
$A_{X/N,mag}$ $\times 10^{-45}$	3,4	2,4	3,7	4,3	3,0	5,0

Résumé de la section

Dans cette section les évolutions chimiques des nano-oxydes ont été caractérisées pour les nuances **CF-9Cr** et **CF-11Cr** (pour la condition consolidée uniquement). Ces caractérisations ont permis de mettre en évidence que :

- Des amas / nano-oxydes naissants présents dans les conditions de **post-broyage à recuit à 700℃** sur la nuance **CF-9Cr** montrent des **caractéristiques très similaires à ceux de la nuance CF-14Cr**.
- **Des amas riches en Y, O et Ti dans une moindre mesure** sont présents, **dès la condition post-broyage**.
- Des **évolutions de la chimie des nano-oxydes importantes s'opèrent entre la condition post-broyage et la condition recuit à 1100℃**, conjointement à une **augmentation de leur fraction volumique**. Ces étapes complexes ne sont pas complètement élucidées, néanmoins cette section a permis de mettre en avant l'appauvrissement en Ti de la matrice entre les conditions post-broyage et recuit à 700℃, et l'appauvrissement en Y de la matrice entre 700℃ et 1100℃. De plus, l'enrichissement en Al des nano-oxydes, bien présent à 700℃, semble s'estomper à 1100℃ où l'Al pourrait migrer vers les nano-oxydes présents aux joints de grains.
- Des **différences notables** ont été remarquées entre les nuances **CF-9Cr** et **CF-14Cr après la température A_{C3}** de fin de transformation $\alpha \rightarrow \gamma$. Notamment, la **densité numérique de précipités montre une chute importante** et une diminution plus marquée pendant le maintien en température. La **composition chimique en Y de la matrice pourrait diminuer sous les 0,05%at** trouvées sur la nuance **CF-14Cr** après la température A_{C3}.

IV.3 Discussion

Cette section a pour objectif de discuter les résultats exposés dans les deux sections précédentes afin de clarifier les mécanismes de précipitation des nano-oxydes dans les alliages d'ODS ferritiques / martensitiques **Fe-9Cr** et **Fe-11Cr**. Plusieurs comparaisons seront effectuées avec le chapitre précédent qui traite de la nuance purement ferritique **Fe-14Cr**, notamment afin de mieux comprendre l'effet de la transition de phase $\alpha \rightarrow \gamma$. Comme l'essentiel des résultats présentés précédemment concerne la nuance **Fe-9Cr**, cette section traitera essentiellement de cette nuance.

IV.3.1 Changement de phase de la matrice

Comme indiqué dans le Chapitre I (section I.3.2 p. 17), les nuances d'aciers ODS **Fe-9Cr** peuvent être légèrement biphasées, même à haute température, où seule la phase γ devrait être stable suivant les diagrammes de phases Fe-Cr-C. La présence de domaines α à haute température peut certainement être expliquée par les éléments ajoutés lors du broyage, en particulier le Ti. En effet, au-delà de l'effet du Ti en solution solide sur

le diagramme de phase, cet élément forme des carbonitrures Ti(C,N) qui piègent le C et peut donc changer le diagramme de phase de façon importante. Le taux de C et de Ti en solution solide est donc étroitement lié à la formation ou non de précipités grossiers, lui-même lié à la précipitation fine contenant également du Ti. Ceci induit très probablement des inhomogénéités de composition dans la matrice, suffisamment importantes pour induire ou empêcher localement un changement de phase à haute température. Une autre hypothèse est l'ancrage des joints de grains d'austénite par les nano-précipités empêchant la croissance de cette phase dans la matrice [106]. Les aciers ODS Fe-11Cr sont aussi monophasés à 1100℃ selon le diagramme de phase Fe-Cr (entièrement de phase γ). Néanmoins, le taux de Cr étant plus proche de la limite d'un acier biphasé (12 %m), la fraction de phase de ferrite non transformée en température induite par les phénomènes évoqués précédemment devrait être plus importante.

L'influence sur la cinétique de précipitation

D'une façon générale, une différence notable a été trouvée entre les rayons moyens extraits des échantillons ferritiques / martensitiques et ceux extraits des nuances purement ferritiques **Fe-14Cr**. Cette différence est illustrée sur la figure IV.21, reprenant tous les résultats SAXS disponibles sur les échantillons consolidés (CF dans la condition de recuit 1100℃ - 1 h, filés et CIC) pour les nuances **Fe-9Cr**, **Fe-11Cr** et **Fe-14Cr**. Les rayons moyens issus des nuances **Fe-9Cr** et **Fe-11Cr** apparaissent en effet environ **deux fois plus grands** (et deux fois plus dispersés) que les rayons moyens des nuances **Fe-14Cr**. Ces mesures semblent indiquer que **le rayon moyen des nano-oxydes est fortement dépendant de la présence d'une transition de phase** $\alpha \rightarrow \gamma$.

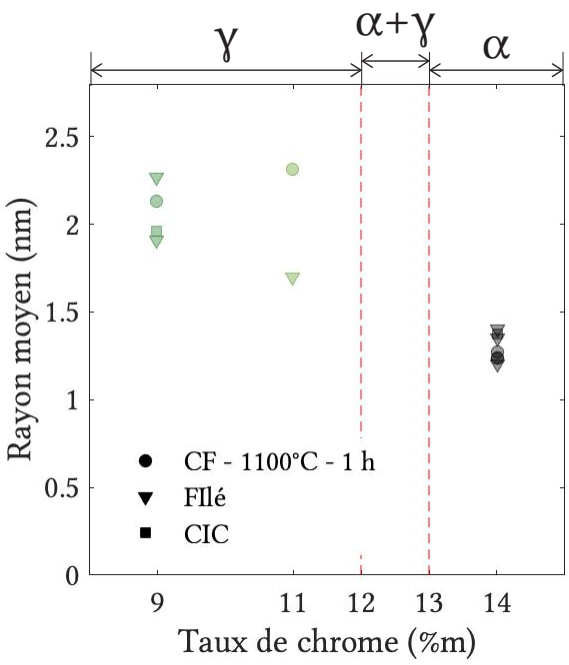


FIGURE IV.21 – Évolution des rayons moyens de plusieurs nuances consolidées par CF après traitement thermique de 1100℃ pendant 1 h, par filage ou par CIC en fonction du taux de chrome dans l'alliage.

Il est à noter aussi que les évolutions de la nature des précipités des nuances **CF-9Cr** et **CF-11Cr** suivent un chemin identique à celui de la nuance **CF-14Cr** étudiée dans le Chapitre III jusqu'à la température de début de transition de phase A_{C1}. La divergence des caractéristiques de la dispersion de nano-oxydes est particulièrement visible après la température A_{C3} de fin de transformation $\alpha \rightarrow \gamma$. Ceci a été démontré par les mesures SAXS avec une très bonne résolution temporelle à des vitesses de chauffage de 30℃/min et de 10℃/min (du point de vue cinétique de précipitation et évolution chimique grâce aux mesures de SAXS anomales). Les observations SAT confirment cette similitude entre les conditions de recuit inférieures à 700℃ pour la nuance **CF-9Cr**, notamment pour l'état post-broyage. Il peut être noté toutefois que des précipités Ti-O légèrement plus gros sur les reconstructions SAT et visiblement beaucoup moins denses que les nano-oxydes ont pu être observés sur les conditions post-broyage et recuit à 700℃ de la nuance **CF-9Cr**. Cependant, ces mêmes oxydes auraient peut-être pu être observés sur la nuance **CF-14Cr** si la zone d'analyse avait été différente. **Les différences entre les nuances purement ferritiques et ferritiques / martensitiques apparaissent donc exclusivement après la température de transition de phase ce qui indique avec une quasi certitude que cette transition de phase $\alpha \rightarrow \gamma$ est bien l'origine des différences observées sur les nuances consolidées.**

Cette différence de croissance des nano-oxydes dans la phase α et dans la phase γ est parfaitement illustrée par la pointe SAT prélevée dans l'échantillon **CF-9Cr** dans la

condition de recuit 1100℃. En effet, comme décrit dans la section précédente, ce volume peut se diviser en deux parties, l'une étant certainement un grain α non transformé en γ en température et l'autre un grain ayant suivi le chemin de transformation $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha'$, comme la majorité des grains, et dénommé grain γ. La taille des nano-oxydes mesurés par SAT sur ces deux régions se distingue par une différence d'un facteur proche de 2 (Fig. IV.19). Cette relation $R_m^{\gamma} \approx 2 \times R_m^{\alpha}$ est cohérente avec les mesures SAS réalisées sur les nuances ferritiques (contenant majoritairement des grains α) et les nuances ferritiques / martensitiques (contenant majoritairement des grains γ) (Fig. IV.21). De plus, les densités numériques de précipités mesurés sur le grain γ par SAT montre un très bon accord avec les valeurs issues de SAXS in-situ et de SANS. Cela tend à prouver que :

- la fraction de phase γ **est bien la phase majoritaire** dans l'alliage ;
- ce changement de phase en γ **induit effectivement une modification des caractéristiques des nano-oxydes** ;
- les nano-oxydes à 1100℃ ont bien adopté une **stœchiométrie et une structure définie**.

La chute de densité numérique des nano-oxydes et l'augmentation du rayon moyen montrent une **coalescence des nano-oxydes bien plus marquée sur la nuance Fe-9Cr** que sur la nuance **Fe-14Cr**. Cette coalescence semble effective dès la fin de la transformation de phase $\alpha \rightarrow \gamma$ puisque le rayon moyen et la densité numérique de précipités se trouvent déjà fortement modifiés à la fin de la rampe de température par rapport aux mesures réalisées sur la nuance **Fe-14Cr**. Pour ce qui est de la morphologie, les images MET prises sur la nuance CF-9Cr après un recuit de 1100℃ - 1 h semblent montrer des nano-oxydes cuboïdaux (Fig. IV.1a). Cependant, la qualité du cliché rend difficile une identification formelle de la forme des nano-oxydes.

Au-delà de la coalescence observée en température, il est possible que la fraction volumique de précipités montre une seconde augmentation après la température A_{C3}. En effet, d'une part, une augmentation de l'intensité intégrée SAXS est visible sur la figure IV.6 entre A_{C3} et 1100℃. Cette augmentation est absente des courbes d'intensité intégrée de l'échantillon **CF-14Cr** (Fig. III.6 p. 92). Il est donc probable que cette remontée d'intensité intégrée soit liée au changement de phase ayant lieu juste avant. D'autre part, la composition de la matrice en Y semble légèrement plus faible dans le grain γ que dans le grain α et sur les nuances **CF-14Cr**. Effectivement, du fait du faible nombre d'atomes de ce volume la composition a été déterminée comme étant entre la composition DIAM (0,04 %at) et celle d'un cube placé ente les nano-oxydes (0,01%at). Cette baisse d'Y en solution solide survenant grâce au changement de phase $\alpha \rightarrow \gamma$, est cohérente avec la hausse de fraction volumique suspectée au même moment qui serait alors due à la **croissance des nano-oxydes existants ayant accès à une ressource en Y supplémentaire**.

L'évolution des fractions volumiques sur l'échantillon **CF-9Cr** recuit in-situ à 30℃/-min jusqu'à 1100℃ est représentée sur la figure IV.22. Pour les mesures SAXS, deux

hypothèses ont été réalisées sur la nature des précipités : **$Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore et Y_2TiO_5 orthorhombique**. Une approximation de la fraction volumique non soumise à une hypothèse sur la nature des nano-oxydes a été calculée grâce aux rayons moyens issus des mesures SAXS et des densités numériques de précipités issues des mesures SAT. Cette dernière mesure a une résolution temporelle très inférieure puisque seules trois conditions de recuit ont été mesurées par SAT. Du fait de la difficulté d'obtenir un modèle fiable pour des amas très petits (comme discuté dans le Chapitre précédent), cette mesure n'a pas été représentée pour la condition post-broyage.

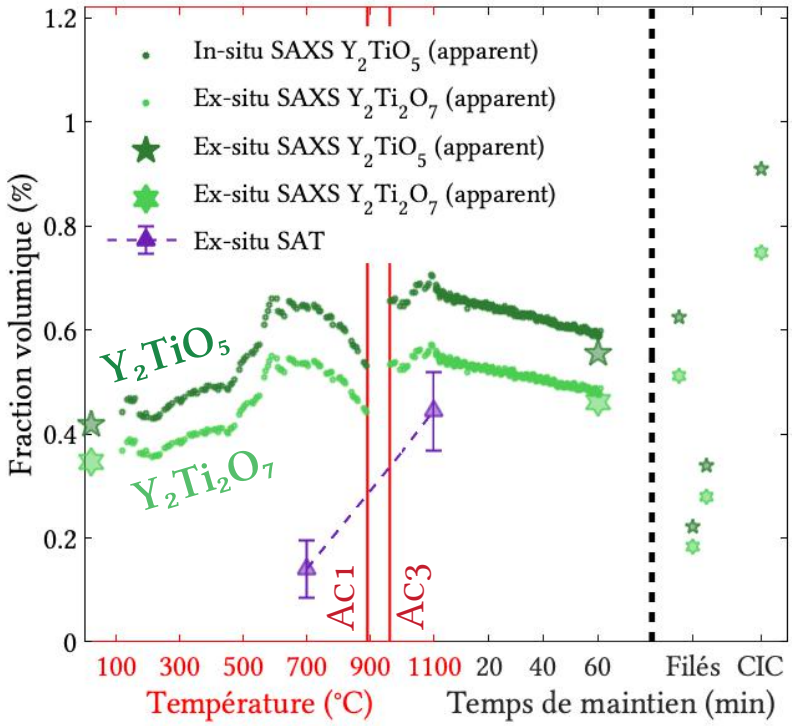


FIGURE IV.22 – Évolution de la fraction volumique de précipités apparente mesurée par SAXS et estimation de la fraction volumique réelle calculée grâces aux rayons moyens de précipités issues de SAXS et aux densités numériques de précipités issus de SAT, sur l'échantillon CF-9Cr.

Nature des nano-oxydes

En fin de traitement thermique, la nature des nano-oxydes semble plus cohérente avec des **nano-oxydes Y_2TiO_5 orthorhombique**, selon les analyses de SAXS anomales et par comparaison de contrastes SAXS/SANS sur l'échantillon CF-9Cr. Une **présence simultanée des phases Y_2TiO_5 et $Y_2Ti_2O_7$** reste toutefois possible et serait compatible avec les valeurs des facteurs anomaux et ratios de contraste SAXS/SANS. Il peut également être noté que la présence de Y_2TiO_5 est cohérente avec l'augmentation de la composition en Ti de la matrice à environ 0,25 %at pour le grain γ par rapport à celle dans le

grain α et celles de la nuance **CF-14Cr** aux conditions de recuit 1100℃, 1100℃ - 1 h indiquant toutes une valeur d'environ $\sim$ 0,15 %at. La nature des nano-oxydes semble donc différente (pour la phase majoritaire) à 1100℃, dès le début du maintien en température, entre les nuances **CF-14Cr** et **Fe-9Cr**. En effet, sur la nuance **CF-14Cr**, les nano-oxydes semblaient majoritairement constitués de $Y_2Ti_2O_7$, bien que la présence simultanée de Y_2TiO_5 restait aussi très probable, car cohérente avec les valeurs de facteurs anomaux et ratios de contraste SAXS/SANS.

Cette différence de nature des nano-oxydes est peut-être due à une **différence de comportement du Ti dans la phase α et dans la phase γ**. En effet, si ces deux phases comportent une composition atomique en Y et en O très proche, la composition atomique en Ti varie de façon plus importante (d'un facteur $\sim$ 1,5). De ce fait, une **solubilité plus importante du Ti dans la phase γ pourrait par exemple favoriser la phase Y_2TiO_5** par rapport à la phase $Y_2Ti_2O_7$, plus riche en Ti. **L'énergie d'interface** des deux nano-oxydes avec la matrice γ pourrait aussi faire basculer la phase la plus stable de $Y_2Ti_2O_7$ dans la ferrite à Y_2TiO_5 dans l'austénite. Ces valeurs d'énergies d'interface étant très mal connues (surtout dans la phase γ) il est difficile de vérifier cette hypothèse.

La **littérature semble néanmoins cohérente avec ces différences de chimie**. En effet, Kim et al. en 2009 identifient par DRX des nano-oxydes $Y_2Ti_2O_7$ et Y_2TiO_5 (avec un signal significatif pour les deux phases) dans un alliage Fe-9Cr ferrititque / martensitique [127]. Plus tard, Oono et al. n'identifient en 2018 que des nano-oxydes $Y_2Ti_2O_7$ par DRX sur un alliage Fe-15Cr purement ferritique, ce qui n'exclut cependant pas la présence de Y_2TiO_5 en faible fraction volumique [128].

Enfin, la présence de Ti-O, potentiellement plus importante sur les nuances **CF-9Cr,** puisque ces oxydes ont été trouvés dans toutes les pointes SAT réalisées (y compris la condition post-broyage), pourrait rendre le Ti moins accessible pour les nano-oxydes Y-Ti-O. Cependant, la présence de Ti-O en fraction volumique plus importante sur les échantillons **CF-9Cr** par rapport aux échantillons **CF-14Cr** n'est pas démontrée, car le volume sondé par la SAT reste trop restreint.

IV.3.2 Comportement de l'aluminium

Le volume SAT de la condition recuite à 1100℃ (Fig. IV.13) permet de voir la localisation des atomes d'Al, principalement dans les nano-oxydes aux joints de grains (apparemment de même taille et morphologie que ceux présents dans le grain γ). A l'intérieur du grain, l'Al est aussi présent et a été identifiée grâce aux fonctions de corrélation, mais en concentration bien plus faible. Dans la condition de recuit 700℃, avant la transformation de phase de la matrice, de l'Al a été significativement trouvé dans les nano-oxydes (Fig. IV.18 et IV.15). Il est donc possible que **l'Al, contenu dans les nano-oxydes à 700℃**

diffuse vers les joints de grains à plus haute température. Une autre hypothèse serait que l'Al aux joints de grains viendrait du passage des joints de grains d'austénite à travers les nano-oxydes contenant de l'Al. Ces joints de grains pourraient ainsi se charger en Al laissant les nano-oxydes appauvris en Al. Ensuite, une fois à haute température, l'Al se regrouperait sur les nano-oxydes présents aux joints de grains. Dans la nuance **Fe-14Cr**, l'appauvrissement des nano-oxydes serait alors retardé du fait de l'ancrage des joints de grains α par les nano-oxydes. Il est aussi possible que les nano-oxydes de la condition de recuit 1100℃ sur l'échantillon **CF-9Cr** soient appauvris en Al précisément à cause de leur proximité avec un joint de grain. En effet, les volumes SAT prélevés dans la nuance **CF-14Cr** dans des conditions de recuit 1100℃ et 1100℃ - -1 h ne contenaient pas de joint de grain.

IV.3.3 Conclusion

Finalement, toutes ces analyses indiquent que la **cinétique de précipitation et les évolutions de chimie des nano-oxydes sont plus "rapides" dans la phase γ que dans la phase α**. De ce fait, les interactions nano-oxydes / matrice doivent être significativement différentes dans la phase γ et dans la phase α. Cela pourrait donc concrètement se traduire par une différence :

- d'**énergie d'interface** nano-oxydes - matrices α ou γ ;
- de **solubilité** de l'Y et / ou du Ti entre les matrices α et γ ;
- de **coefficients de diffusion** de l'Y et / ou du Ti entre les matrices α et γ.

L'évolution de l'énergie d'interface entre les nano-oxydes et la matrice au changement de phase peut être liée au changement de cristallographie $\alpha \rightarrow \gamma$ de la matrice, mais aussi à une éventuelle perte des relations de cohérence ou semi-cohérence des nano-oxydes avec la matrice ferrique. En effet, une perte de cohérence entraîne une augmentation de l'énergie d'interface entraînant une coalescence plus rapide des nano-oxydes. Malheureusement, les valeurs d'énergies d'interfaces et même de diffusion et solubilité ne sont pas connues pour les couples nano-oxydes - matrice Fe-γ. Le **Chapitre VI reprendra ces analyses avec l'aide du modèle de simulation de précipitation PreciSo** afin de tester différents scénarios sur l'évolution de ces paramètres.

Résumé de la section

Cette section a permis de reprendre les résultats précédemment présentés et de définir plusieurs points essentiels pour la compréhension des mécanismes de précipitation dans les ODS ferritiques / martensitiques :

- Les **différences observées sur les nano-oxydes** des nuances ferritiques / martensitiques **Fe-9Cr** et **Fe-11Cr** et des nuances ferritiques **Fe-14Cr sont liées au changement de phase** $\alpha \rightarrow \gamma$ de la matrice.
- Le changement de phase induit une **augmentation importante de la taille** des nano-oxydes devenant $\sim$ **2 fois plus gros** en fin de traitement thermique que dans les nuances ferritiques. Cette différence est liée à une **coalescence plus rapide des nano-oxydes** et potentiellement aussi à une **seconde phase de croissance** survenant après A_{C3} provoquée par la **mise à disposition de l'Y** pour les nano-oxydes dans la phase γ qui reste autrement en solution solide dans la phase α.
- **L'aluminium**, **initialement en solution solide** dans la condition post-broyage, est **incorporé aux nano-oxydes à 700℃**. Ensuite, l'Al semble **migrer vers les nano-oxydes présents aux joints de grains dans la condition de recuit 1100℃**. Cette migration de l'Al peut être due à une diffusion vers les joints de grains ou au passage des joints de grains d'austénite par les nano-oxydes.
- La **nature des nano-oxydes** dans les nuances **CF-9Cr** et **CF-11Cr** à partir de la condition 1100℃ **semble être majoritairement Y_2TiO_5 orthorhombique**, probablement accompagné de nano-oxydes $Y_2Ti_2O_7$.
- Les changements importants des nano-oxydes lors du **changement de phase** pourraient être dus à une **énergie d'interface différente** entre la matrice et les nano-oxydes et/ou une **différence de solubilité et coefficients de diffusion** de l'Y ou du Ti.

IV.4 Évolution de la microstructure granulaire

Cette section s'attache à la caractérisation de la microstructure granulaire sur les nuances ferritiques / martensitiques. Sur ces nuances la transformation de phase en température induit un renouvellement de la structure granulaire de l'alliage, recherché notamment pour leur élaboration par filage (voir section I.2 p. 10 du Chapitre I). Des différences sont donc attendues sur la microstructure granulaire par rapport au chapitre précédent ayant décrit cette évolution pour un acier ODS purement ferritique. La méthodologie employée sera similaire à celle du Chapitre III section III.4 p. 123, avec un nombre de mesures (cartographies EBSD et EPMA notamment) plus restreint. Cette section se concentrera uniquement sur la nuance **Fe-9Cr**.

Des cartographies EBSD ont été réalisées sur des échantillons **CF-9Cr** dans les conditions de recuit 1100℃ et 1100℃ - 1 h uniquement (Fig. IV.23a et b). Comme pour les nuances **CF-14Cr**, des histogrammes de tailles de grains ont été réalisés et sont présen-

tés sous les cartographies correspondantes. Un seul grandissement est présenté pour ce matériau, correspondant au fort grandissement étudié dans le chapitre précédent. Afin de comparer les microstructures des alliages ferritiques / martensitiques et purement ferritiques plus aisément, les cartographies et histogrammes présentés sur la figure III.30 du Chapitre III p. 125 ont été reportés sur la figure IV.23c et d.

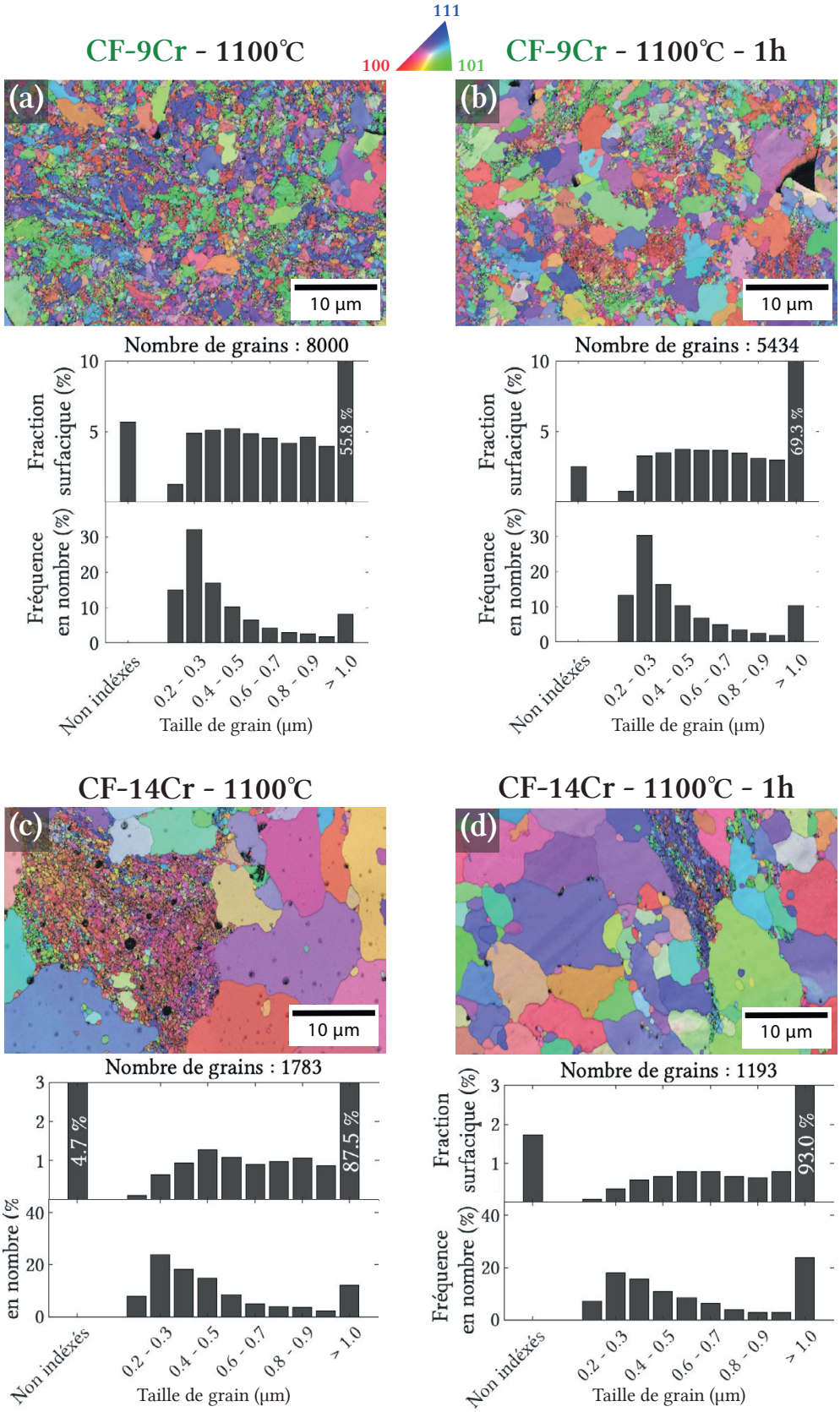


FIGURE IV.23 – Cartographie EBSD d'orientation des grains sur les échantillons CF-9Cr dans la condition de recuit 1100℃ (a), 1100℃ après 1 h de maintien (b), et sur les échantillons CF-14Cr dans la condition de recuit 1100℃ (c), 1100℃ après 1 h de maintien (d) avec les histogrammes de tailles de grains associés.

Le nombre de conditions de recuit analysées ne permet pas d'avoir une estimation de l'évolution des fractions surfaciques de petits et de gros grain pendant la montée en température. Néanmoins, il est intéressant de remarquer qu'en comparaison des nuances **CF-14Cr** la taille de grain sur les nuances **CF-9Cr** est plus petite. Ces différences de tailles de grain sont dues à la germination / croissance des grains de ferrite survenant pendant le refroidissement de l'échantillon **CF-9Cr** et disposant de ce fait de moins de temps pour croître, contrairement aux nuances **Fe-14Cr** où les grains évoluent tout au long du traitement thermique (puisqu'il n'y a pas de changement de phase). Sur les échantillons présentés (Fig. IV.23), une trempe à l'air a été appliquée, l'épaisseur de l'échantillon étant de l'ordre du millimètre. Ainsi, la fraction de martensite formée doit être assez faible par rapport à la fraction de ferrite. La condition de recuit 1100℃ - 1 h comporte une fraction de gros grains légèrement plus importante que dans la condition 1100℃. En effet, les histogrammes de ces deux conditions de recuit indiquent une hausse de la fraction surfacique de grain de taille > 1 μm de $\sim$ 55 % à $\sim$ 70 %. Cette augmentation de la proportion de gros grains pourrait être liée à l'évolution des nano-oxydes qui subissent une augmentation de taille et une diminution de leur densité numérique.

Des mesures ont été réalisées en DRX in-situ sur un échantillon **CF-9Cr** recuit jusqu'à $\sim$ 940℃ (température pour laquelle le matériau est biphasé) une vitesse de chauffe de $\sim$ 10℃/min. La figure IV.24 présente plusieurs images de diffraction prises à différentes températures du traitement thermique in-situ, centrées sur la diffraction des plans {1, 1, 0} de la ferrite. Sur ces images, les plans {1, 1, 1} de l'austénite sont visibles à haute température. Les premiers gros grains indiqués par la présence de spots de diffraction semblent apparaître à $\sim$ 530℃. Cette température d'apparition des premiers gros grains est très proche de la température précédemment relevée dans le Chapitre III sur la nuance **CF-14Cr**. En température (spécialement entre 800 et 900℃), les spots de diffraction montrent de multiples extinctions et apparitions. Ceci peut être dû à la croissance de gros grains qui en absorbent d'autres, et au déplacement de la zone d'analyse (devant être assez restreint), comme discuté dans le Chapitre III section III.4 p. 123. Pendant le refroidissement, la formation des grains de ferrite dans la phase γ est visible.

Les figures de diffraction présentées précédemment ont été intégrées et les pics de diffraction expérimentaux ont été ajustés par un modèle pseudo-Voigt comme expliqué dans le Chapitre II section II.3.6 p. 79. Les courbes d'intensité DRX sont présentées sur la figure IV.25. Ces pics de diffraction ont été pris en compte pour les analyses de Williamson-Hall présentées par la suite, à l'exception du pic correspondant au plan diffractant {2, 2, 2} qui se trouve fortement convolué avec le pic d'austénite {3, 1, 1}, bien visible à partir de 850℃.

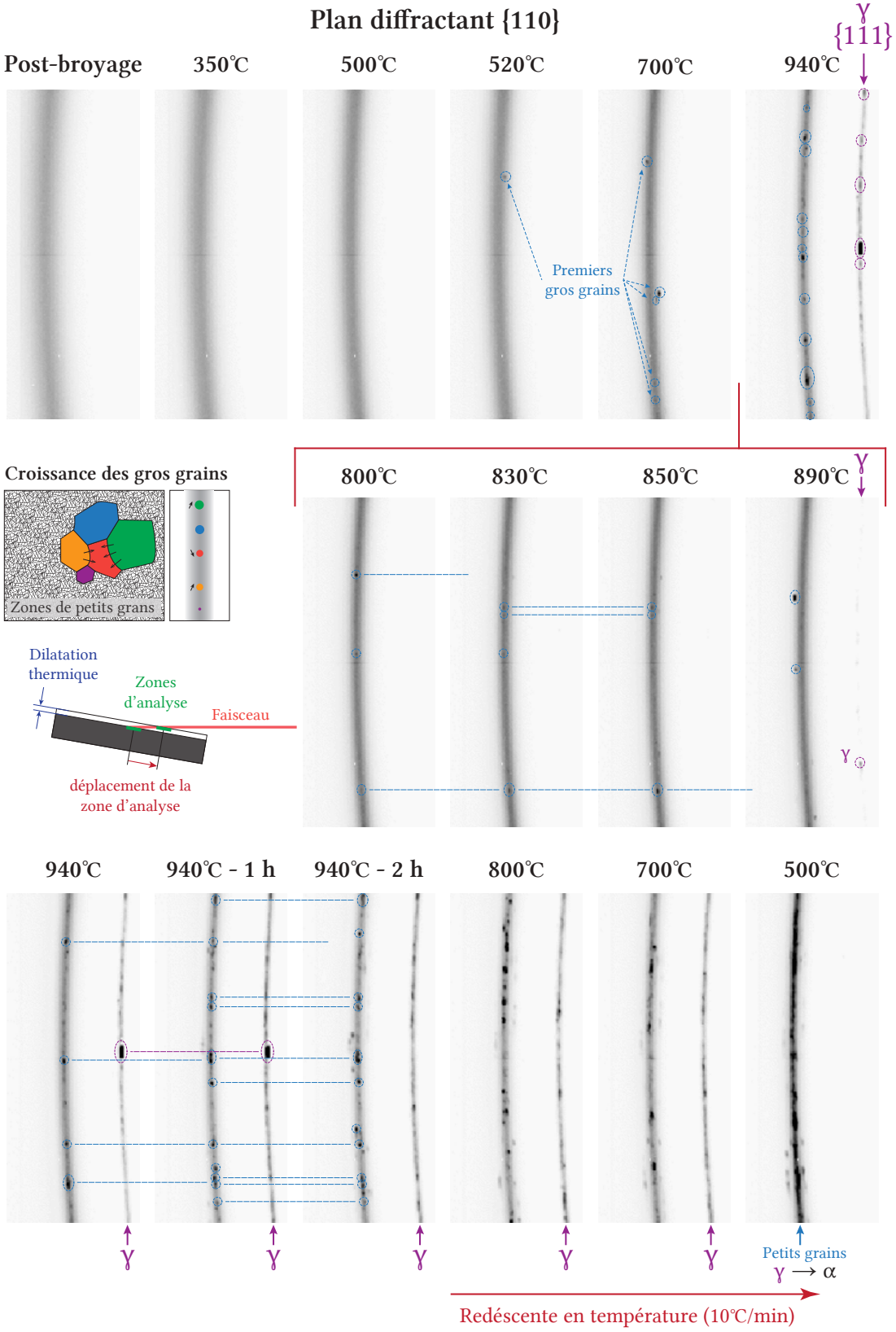


FIGURE IV.24 – Images de DRX in-situ montrant l'évolution de la figure de diffraction du plan {1, 1, 0} de la ferrite sur l'échantillon CF-9Cr recuit à ∼ 10℃/min, les niveaux de gris étant directement comparables d'une figure à l'autre.

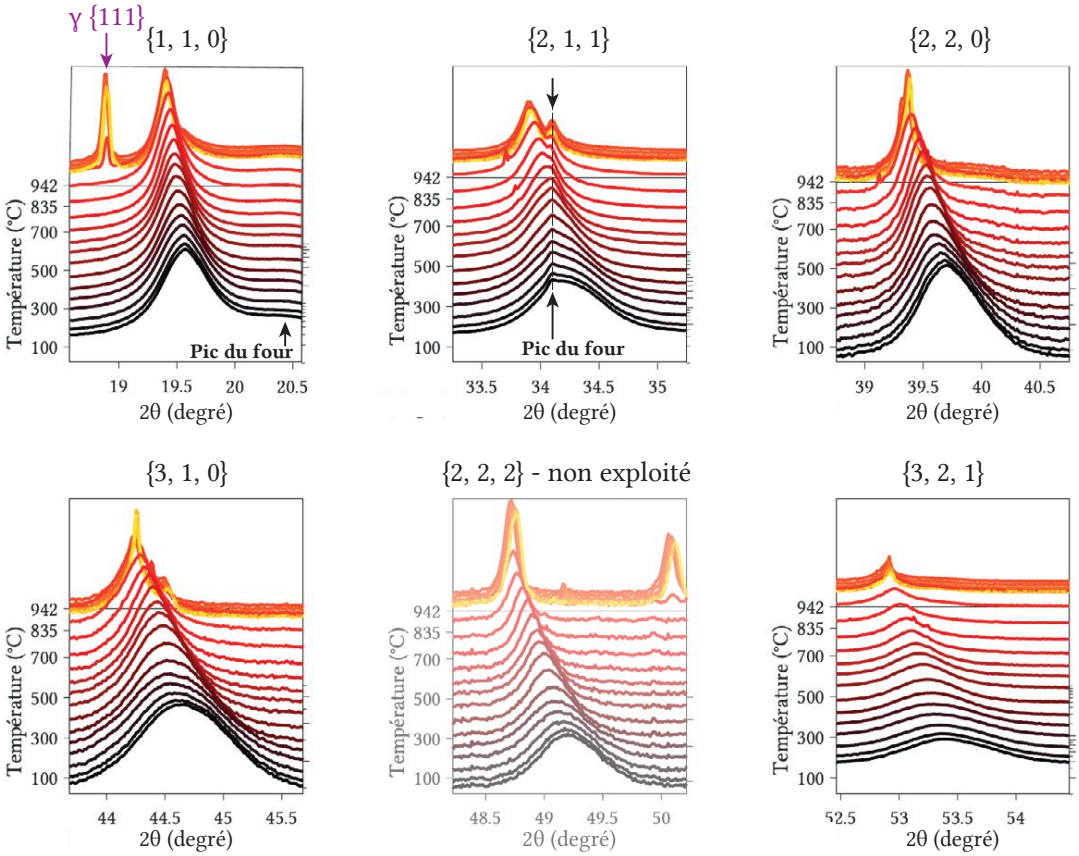


FIGURE IV.25 – Évolution des pics de diffraction de la ferrite lors du traitement thermique in-situ de l'échantillon **CF-9Cr**, l'intensité étant donnée en échelle logarithmique.

La figure IV.26 montre les résultats obtenus par la méthode de Williamson-Hall sur l'échantillon **CF-9Cr** en termes de taille de cristallites et de densité de dislocations. L'apparition des premiers petits grains autour de 500 - 550℃ est marquée par une hausse de la taille de cristallites. Comme pour la nuance **CF-14Cr** (Fig. III.33 p. 130) cette hausse de taille de cristallites est liée à l'apparition des premiers spots de diffraction sur l'image, induisant aussi une hausse du bruit de mesure. Ces premiers spots sont aussi visibles sur les évolutions de l'erreur Poissonienne du point le plus intense du pic {1, 1, 0} de la ferrite (Fig. IV.26d). La taille de cristallite augmente très significativement autour de 700℃, marquant le début d'une croissance anormale des grains de ferrite. Les erreurs sur le pic {1, 1, 0} de la ferrite n'augmentent cependant pas encore à cette température. Effectivement, sur les images de diffraction (Fig. IV.24) dans la condition de recuit 700℃, quelques spots très intenses sont apparus, pouvant significativement influencer la taille de cristallite. Néanmoins, le nombre de spots reste limité et n'augmente significativement qu'autour de 850℃, accompagné d'une augmentation conséquente du niveau de l'erreur. La croissance anormale est donc très importante à partir de cette température de 850℃. La densité de dislocations montre une augmentation en début de traitement qui

est très certainement une erreur liée à l'utilisation de la méthode de Williamson-Hall. Malgré ces premiers points, l'allure générale de la courbe indique une stabilisation de la densité de dislocations (bien visible sur l'insert montrant la courbe en échelle linéaire). Cette allure est très proche de celle trouvée sur la nuance **CF-14Cr**. La stabilisation de la densité de dislocations est liée à la présence des nano-oxydes, empêchant la restauration observée sur la nuance sans renfort CF-14Cr-SsRft. Les derniers points de mesures montrent une chute brutale de la densité de dislocations. Cependant, ces points se trouvent être associés à un coefficient R^2 très bas (du fait de la croissance anormale de grain très importante) et ne sont donc sans doute pas représentatifs de ce qui se passe réellement dans le matériau. La taille de cristallite et la densité de dislocations sur les grains d'austénite n'ont pas pu être extraites quantitativement. Cependant, les pics de diffraction très étroits de cette phase indiquent des tailles de cristallites importantes et une densité de dislocations certainement très faible comparée à celle de la ferrite.

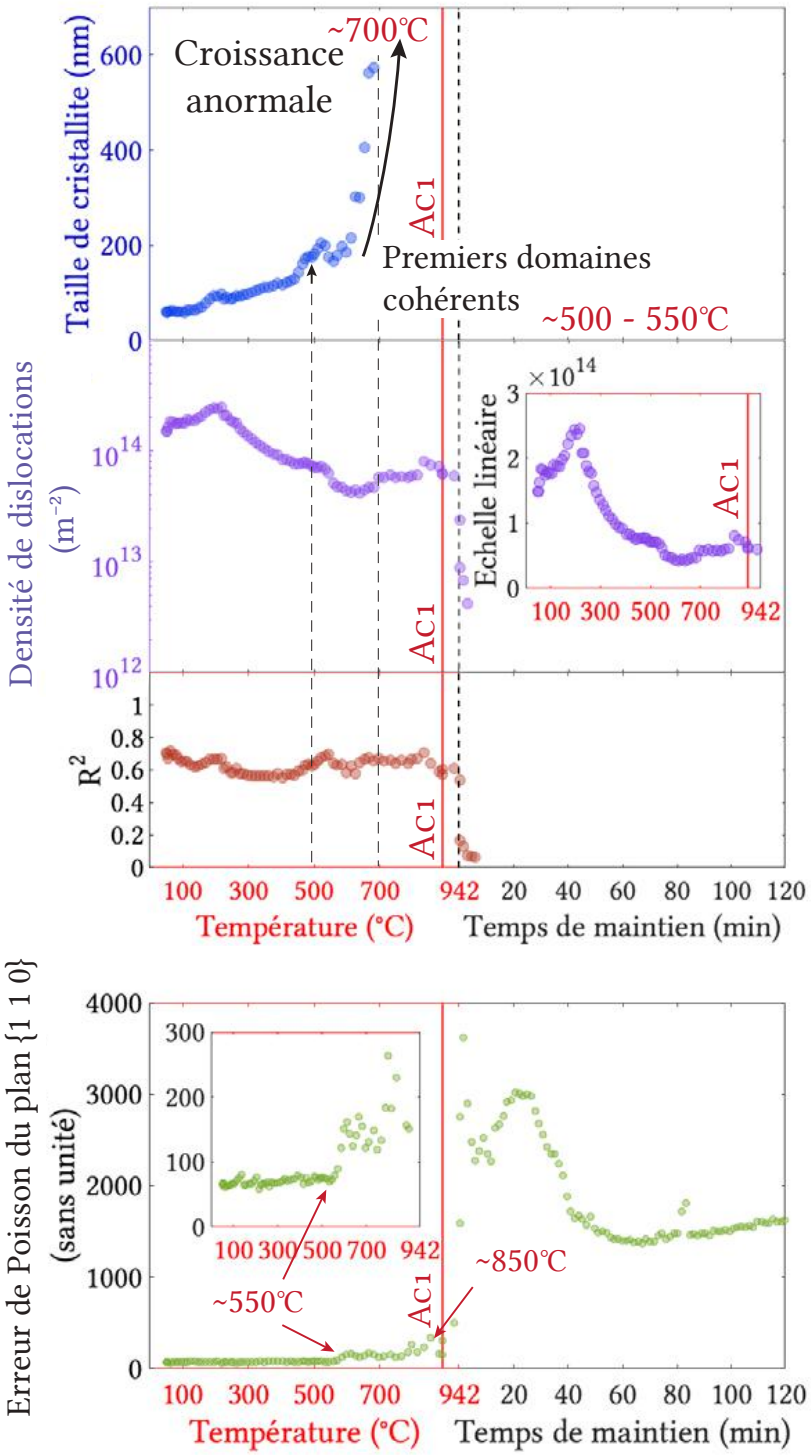


FIGURE IV.26 – Évolution pour l'échantillon **CF-9Cr** des tailles (diamètre) de cristallites (a), densité de dislocations (b), coefficients R^2 de la régression linéaire employés dans la méthode de Williamson-Hall (c), et erreurs de Poisson calculées sur le point intense du pic de diffraction {1, 1, 0} de la ferrite (d).

Résumé de la section

Dans cette section l'évolution de la microstructure granulaire de l'échantillon CF-9Cr a été analysée. Plusieurs points peuvent être déduits de cette analyse :

- les **premiers gros grains de ferrite apparaissent à 500- 550℃**, la taille de cristallite explose autour de **700℃ marquant le début de la croissance anormale des grains**, bien que cette croissance soit bien plus marquée après $\sim$ 850℃
- La **densité de dislocations se stabilise en température**, les nano-oxydes empêchant la restauration observée vers 550℃ sur la nuance non renforcée **Fe-14Cr**.
- La croissance des cristallites et l'évolution des densités de dislocations sont assez **semblables à celles observées sur la nuance CF-14Cr** jusqu'au maintien en température à $\sim$ 940℃ (température pour laquelle le matériau est biphasé).
- La microstructure finale se compose de **grains plus fins sur la nuance CF-9Cr** que sur la nuance **CF-14Cr due à la transformation** $\gamma \rightarrow \alpha$ survenant **au refroidissement** dans un intervalle de temps court.

IV.5 Conclusion du Chapitre IV

Dans ce chapitre les cinétiques de précipitation de **deux nuances ferritiques / martensitiques** (Fe-9Cr et Fe-11Cr) ont été caractérisées. Une différence significative entre la cinétique des alliages ferritiques / martensitiques et la cinétique des alliages purement ferrtiques a été trouvée à partir de la fin de la transformation de phase $\alpha \rightarrow \gamma$ (température A_{C3}). **La croissance des nano-oxydes est plus importante dans la phase** γ avec un rayon moyen de nano-oxyde après un maintien à 1100℃ pendant 1 h de $\sim$ 2 nm pour la nuance CF-9Cr et $\sim$ 2,4 nm pour la nuance CF-11Cr (deux fois plus important que pour la nuance **CF-14Cr**). Cette croissance exacerbée (par rapport aux nuances purement ferritiques) s'accompagne d'une diminution de la densité numérique de précipités, indiquant un phénomène de **coalescence des nano-oxydes**. Une augmentation de la fraction volumique de précipités est aussi observée entre A_{C3} et le début du maintien à 1100℃. Cette augmentation pourrait être liée à la **mise à disposition de l'Y** autrement en solution solide dans la phase α (à hauteur de 0,05 %at) pour la **croissance des nano-oxydes dans la phase** γ. Les caractéristiques des conditions de recuit avant la transformation de phase sont néanmoins très similaires à celles observées dans la nuance purement ferritique. Notamment, la présence d'**amas riche en Y, O et Ti** dans une moindre mesure dans la condition post-broyage. De plus, les cinétiques de précipitation des nuances CF-9Cr et CF-11Cr sont très similaires à celle de la nuance **CF-14Cr avant la température** A_{C3}.

La nature des nano-oxydes dans les nuances CF-9Cr et CF-11Cr après traitement thermique semble être **majoritairement** Y_2TiO_5 **orthorhombique**. Dans la nuance **CF-14Cr**, la nature majoritaire des nano-oxydes était plutôt $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore, certainement accompagné de Y_2TiO_5. Dans les nuances CF-9Cr, la **présence simultanée de**

Y_2TiO_5 et de $Y_2Ti_2O_7$ n'est pas exclue et serait même cohérente avec les valeurs de facteur anomal et ratios de contraste SAXS/SANS. Cette différence de chimie des nano-oxydes pourrait être expliquée par des **différences de solubilité du Ti** dans la phase α et dans la phase γ. Il est aussi possible que le **changement d'énergie d'interface** de ces deux phases avec une matrice α ou γ favorise une stœchiométrie plutôt qu'une autre.

L'évolution de la **microstructure granulaire** a permis de discerner la croissance des premiers domaines cohérents de diffraction dans la ferrite autour de 500 - 550℃. Le début de la **croissance anormale semblant se manifester autour de 700**℃, avec un effet de croissance anormale **très marqué à partir de 850**℃. La densité de dislocations semble elle se stabiliser avec le traitement thermique, indiquant que les **nano-oxydes empêchent la restauration** de l'alliage. Cette évolution des tailles de cristallite et densité de dislocations reste assez proche de ce qui avait pu être observé sur la nuance **CF-14Cr**. Pendant la phase de refroidissement de l'alliage, des grains de ferrite se forment dans les grains d'austénite, et n'ont de ce fait certainement pas le temps de croître autant que ce qui était observé dans la nuance **CF-14Cr** purement ferritique. La taille finale des grains est donc globalement plus petite que celle de la nuance **CF-14Cr**.

Chapitre V

Variations des propriétés des renforts : aciers ODS ferritiques Fe-14Cr-1W

"- C'est pourtant pas compliqué comme question : qu'est ce qui fait que vous cherchez à cet endroit-là, spécifiquement ?
- Eh bien, il faut bien commencer quelque part...
- Donc, vous allez creuser 3 pieds et demi sur toute la Bretagne jusqu'à ce que vous tombiez sur le Graal ?
[en riant] - Ben j'espère qu'on tombera dessus avant hein !"
(Dialogue entre le roi Arthur, Perceval et Karadoc), Alexandre Astier, Kaamelott, Livre I épisode 77 "Le Forage" (2005).

Contenu du Chapitre

V.1 Les nuances à fort et faible taux de renforts 182
V.1.1 Cinétique de précipitation 182
V.1.2 Évolution de la microstructure granulaire 190
V.2 Les nuances avec des variations en yttrium, titane ou oxygène . . . 199
V.2.1 Cinétique de précipitation 199
V.2.2 Évolution de la microstructure granulaire 216
V.3 Conclusion du Chapitre V 227

Ce chapitre traite des nuances d'aciers ODS Fe-14Cr-1W avec des **variations des propriétés des renforts** par rapport à la nuance **CF/Filé/CIC-14Cr**. L'objectif de ce chapitre est de caractériser les **cinétiques de précipitation** sur ces nuances ainsi que **l'évolution de la microstructure granulaire**. Dans le Chapitre précédent, des variations de composition de la matrice ont été analysées. Ces variations ont pour objectif de faciliter les étapes de mise en forme des pièces et non pas d'optimiser les propriétés des nano-oxydes. Ici, les différentes nuances élaborées dans le cadre de thèse de Mickael Dadé [38] (pour les

nuances à différents taux de renforts) et de Shen-Yi Zhong [44] (pour les nuances enrichies) sont plutôt exploratoires, afin de déterminer si l'une de ces nuances représente une **optimisation** par rapport à la nuance de référence. De plus, au-delà d'une potentielle optimisation des propriétés des nano-oxydes, ces nuances peuvent apporter un **éclairage sur le mécanisme de précipitation** précédemment proposé dans le Chapitre III. Les résultats seront présentés dans deux sections traitant :

- des aciers ODS avec différents **taux de renforts**. Pour ces nuances la quantité de renforts ajoutée lors du broyage est différente de la nuance de référence (0,3%m de Y_2O_3 et 0,3%m de TiH_2), tout en concevant un ratio Y_2O_3 / $TiH_2 = 1$ (en %m / %m).
- Des aciers ODS dont les renforts ont été **enrichis en Y** (métallique), **Ti** (métallique) ou **O** (sous forme d'oxydes Fe_2O_3).

Les compositions chimiques de ces alliages sont données en détail dans le tableau récapitulatif de toutes les nuances (Tab. II.1 p. 40 et 41).

V.1 Les nuances à fort et faible taux de renforts

Cette première section se concentre sur la présentation et l'analyse des résultats obtenus sur les nuances **CF/CIC-14Cr-Rft1%** et **CF/CIC-14Cr-Rft0,05%**. Ces échantillons seront systématiquement comparés à la nuance de référence **CF/CIC-14Cr** (contenant 0,3%m de renforts Y_2O_3 et 0,3%m de TiH_2). Dans un premier temps, les résultats de cinétique de précipitation, notamment analysés par SAXS in-situ, seront présentés. Dans une deuxième sous-section, l'évolution de la microstructure granulaire, analysée principalement par DRX in-situ sera présentée. Dans l'ensemble de cette section, la vitesse de chauffe des échantillons recuits est de 10°C/min.

V.1.1 Cinétique de précipitation

Présentation des résultats

Afin d'observer les morphologies et les propriétés de la dispersion des nano-oxydes dans la matrice des micrographies MET ont été réalisées. Ces micrographies sont présentées en figure V.1 et ont été réalisées sur les échantillons **CIC-14Cr-Rft0,05%** (Fig. V.1a et a'), **CIC-14Cr-Rft1%** (Fig. V.1c et c'), ainsi que sur la nuance **CIC-14Cr** (Fig. V.1b et b') pour comparaison. Sur ces micrographies, la répartition en taille des nano-oxydes des nuances **CF/CIC-14Cr-Rft0,05%** et **CF/CIC-14Cr-Rft1%** apparait clairement plus dispersée. Les nano-oxydes observés semblent être en majorités cuboïdaux, bien que la morphologie des nano-oxydes les plus petits soit difficilement discernable.

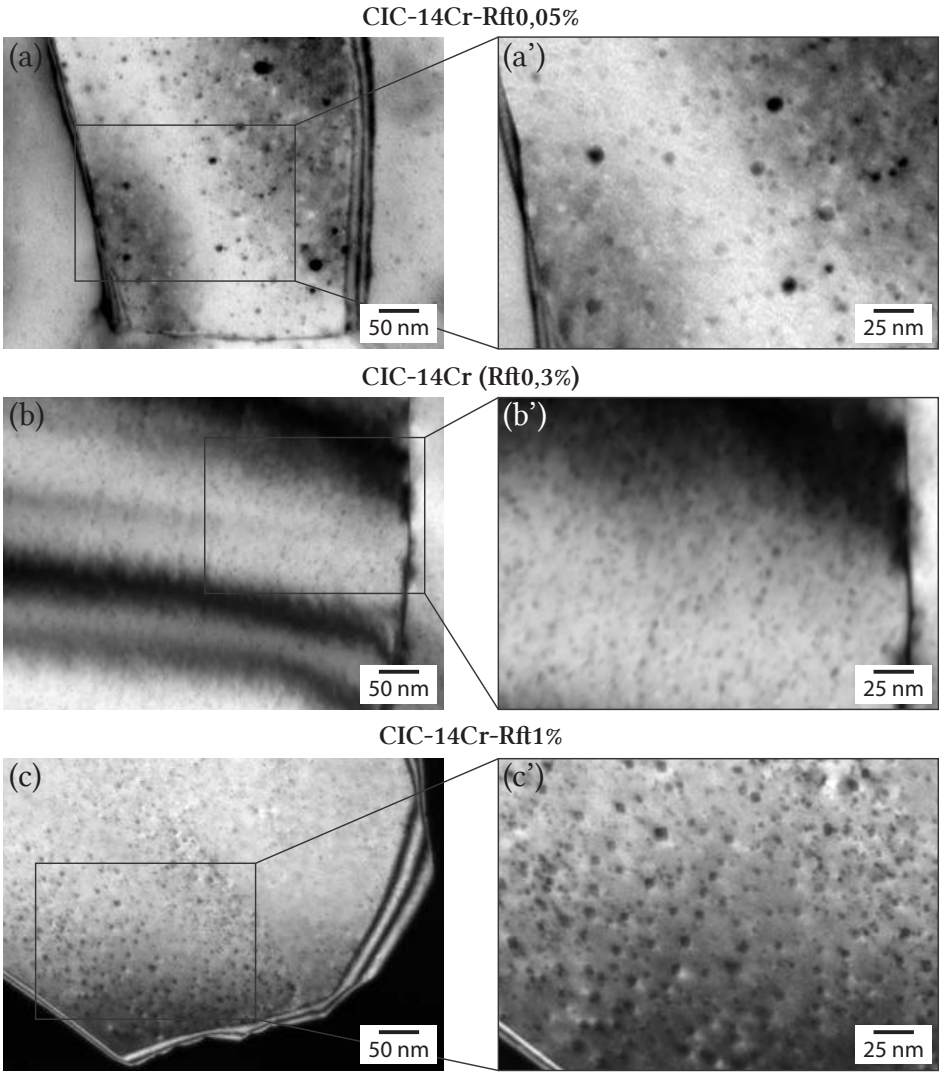


FIGURE V.1 – Micrographies MET en champs clair des échantillons **CIC-14Cr-Rft0,05%** (a et a'), **CIC-14Cr** (b et b'), et en champ sombre de l'échantillon **CIC-14Cr-Rft1%** (c et c').

Afin de confirmer les observations faites sur la répartition en taille des nano-oxydes, des histogrammes de rayon moyen de précipités ont été extraits des micrographies MET par la méthode d'analyse d'image présentée dans le Chapitre II section II.3.5 p. 76 et présentés sur la figure V.2. Après ajustement des histogrammes à une fonction lognormale, les rayons moyens et dispersions peuvent être déterminés. La valeur de dispersion des nuances **CIC-14Cr-Rft1%** et **CIC-14Cr-Rft0,05%** se trouvent effectivement plus élevées, environ le double de la dispersion observée sur la nuance **CIC-14Cr**. Cette mesure

de dispersion est intéressante car elle est complémentaire avec les mesures SAXS qui ne peuvent pas déterminer la dispersion précisément. Ces observations sont cohérentes avec celles réalisées par Mickael Dadé ayant mesuré les tailles de nano-oxydes sur ces mêmes nuances grâce à des images MET [38] (p. 80-83 du manuscrit).

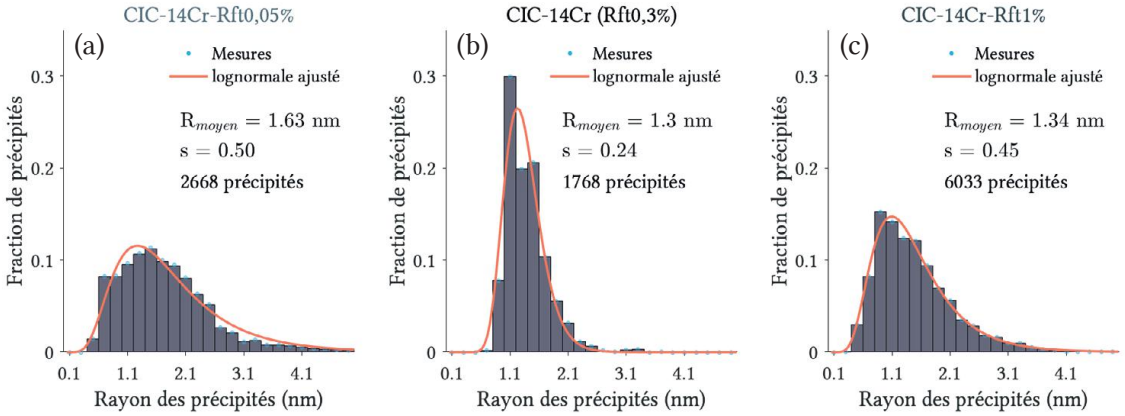


FIGURE V.2 – Histogrammes issus des analyses d'images MET sur les échantillons CIC-14Cr-Rft0,05% (a), **CIC-14Cr** (b), et CIC-14Cr-Rft1% (c), avec un modèle de distribution lognormale ajusté aux mesures expérimentales.

Afin de suivre les cinétiques de précipitation de la nuance **CF-14Cr-Rft1%** et CF-14Cr-Rft0,05%, des mesures SAXS de laboratoire ont été réalisées pendant un chauffage in-situ à 10℃/min jusqu'à 1100℃. Ces mesures ont aussi été complétées par des mesures ex-situ, notamment pour la condition de recuit 1 h à 1100℃ (réalisées au synchrotron PSI). En effet, les essais in-situ ont été le plus souvent réalisés sans maintien en température afin d'économiser la durée de vie des résistances chauffantes. Les courbes d'intensité SAXS pour ces échantillons sont présentées sur la figure V.3. La courbe d'intensité correspondant à la nuance sans renforts CF-14Cr-SsRft dans la condition post-broyage a aussi été reportée sur la figure V.3. Les courbes d'intensité SAXS ont été décalées artificiellement d'une décade pour une meilleure visualisation (à l'exception des courbes dans la condition post-broyage pour une comparaison plus aisée avec la nuance CF-14Cr-SsRft). Les courbes des échantillons CIC-14Cr-0,05Rft%, **CIC-14Cr-1Rft%** et CF-14Cr-0,05Rft%, **CF-14Cr-1Rft%** dans la condition de recuit 1100℃ - 1 h ont été ajustées avec deux valeurs de dispersion ($s = 0.2$ et $s = 0.5$), ce choix est justifié dans le paragraphe suivant (l'intensité SAXS ajustée est alors tracée en rouge, Fig. V.3c, d, e et f).

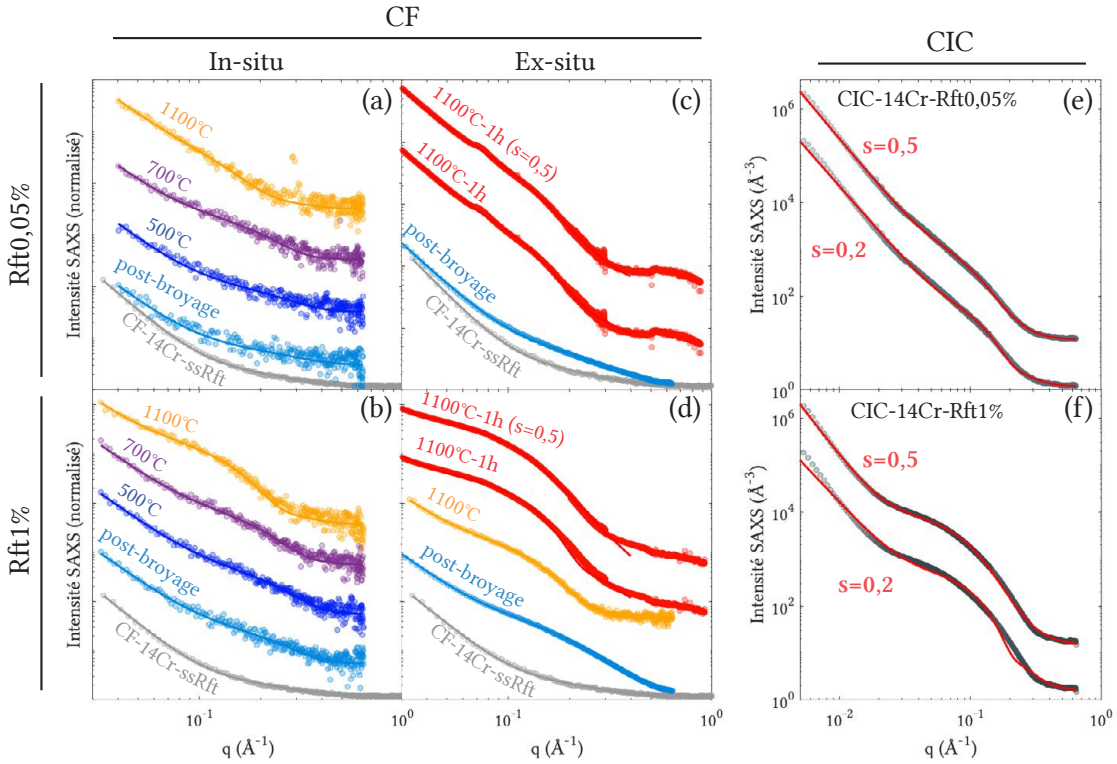


FIGURE V.3 – Courbes d'intensité SAXS à différentes températures in-situ sur l'échantillon **CF-14Cr-Rft0,05%** (a), et sur l'échantillon **CF-14Cr-Rft1%** (b), mesurées après différents traitements thermiques interrompus sur l'échantillon **CF-14Cr-Rft0,05%** (c), et sur l'échantillon **CF-14Cr-Rft1%** (d), et sur les échantillons consolidés **CIC-14Cr-Rft0,05%** (e) et **CIC-14Cr-Rft1%** (f).

Sur ces courbes, la différence d'intensité entre les contributions des nano-oxydes présents dans les échantillons **CF-14Cr-Rft0,05%** (Fig. V.3a) et dans les échantillons **CF-14Cr-Rft1%** (Fig. V.3b) est bien marquée avec une fraction volumique de précipités plus importante pour la nuance **CF-14Cr-Rft1%**, en supposant une évolution chimique équivalente entre les deux nuances. La dispersion des nano-oxydes plus large peut en particulier être vue sur l'échantillon **CIC-14Cr-Rft1%** (Fig. V.3f). Il peut aussi être remarqué que la condition post-broyage des deux nuances semble contenir des amas, comme pour la nuance **CF-14Cr** (voir Chapitre III section III.1 p. 84). Ce dernier point sera rediscuté par la suite en présentant une comparaison des conditions post-broyage sur toutes les nuances comportant des taux de renforts différents.

Les évolutions des rayons moyens de précipités sur les nuances à différents taux de renforts sont présentées sur la figure V.4. Comme indiqué précédemment les résultats pour les deux valeurs de dispersion sont précisés sur les graphiques. Il est à noter que seules les valeurs de rayons moyens avec la même dispersion sont comparables. Sur ces courbes, le bruit de mesure associé à l'échantillon **CF-14Cr-0,05%Rft** est nettement plus élevé, ce qui provient de la baisse notable de l'intensité provenant de la contribution des nano-oxydes sur cette nuance.

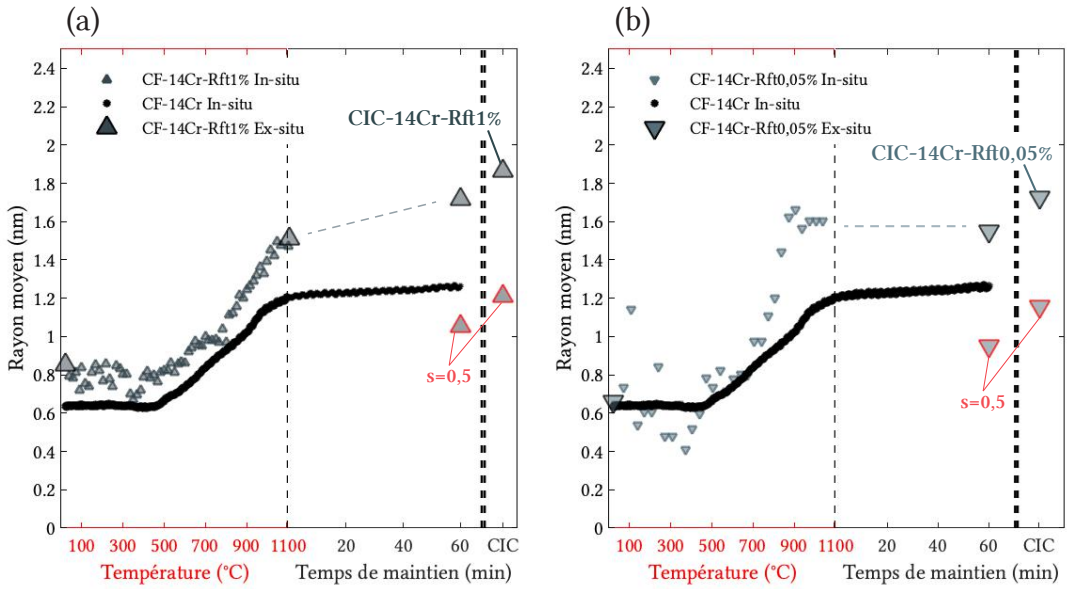


FIGURE V.4 – Évolution des **rayons moyens des nano-oxydes** sur la nuance **CF-14Cr-Rft1%** (a), et sur la nuance **CF-14Cr-Rft0,05%** (b), lors d'une montée en température à 10°C/min, les deux nuances étant comparées aux résultats de la nuance **CF-14Cr**.

Sur ces courbes, il est possible de vérifier que la croissance des nano-oxydes est légèrement plus rapide sur les nuances **CF-14Cr-Rft0,05%** et **CF-14Cr-Rft1%**, par rapport à la nuance **CF-14Cr**. Cette croissance plus rapide résulte en une taille finale de nano-oxyde plus importante autour de 1,6 et 1,7 nm pour les nuances **CF-14Cr-Rft0,05%** et **CF-14Cr-Rft1%** respectivement. Cette taille est très cohérente avec les tailles de précipités déterminées sur les nuances CIC.

Les fractions volumiques de précipités ont été représentées sur la figure V.5, en faisant l'hypothèse de la présence de nano-oxydes $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore. Ici, il est impossible d'avoir une idée de l'évolution de la chimie de précipité, car seuls des résultats SAXS non-anomale (mesures réalisées à une seule énergie) sont disponibles. La courbe correspondant à l'échantillon **CF-14Cr-Rft0,05%** (Fig. V.5a) apparait très bruitée mais tend vers une fraction volumique inférieure ($\sim$ 6x inférieure pour les mesures in-situ). Les mesures réalisées sur l'échantillon **CF-14Cr-Rft1%**, montrent au contraire une fraction volumique supérieure ($\sim$ 2x supérieure pour les mesures in-situ). Les écarts entre les mesures in-situ **CF-14Cr** et ex-situ **CF-14Cr-Rft0,05%** ou **CF-14Cr-Rft1%** sont cependant différents, ces valeurs ex-situ étant systématiquement décalées vers les plus hautes valeurs de fraction volumique.

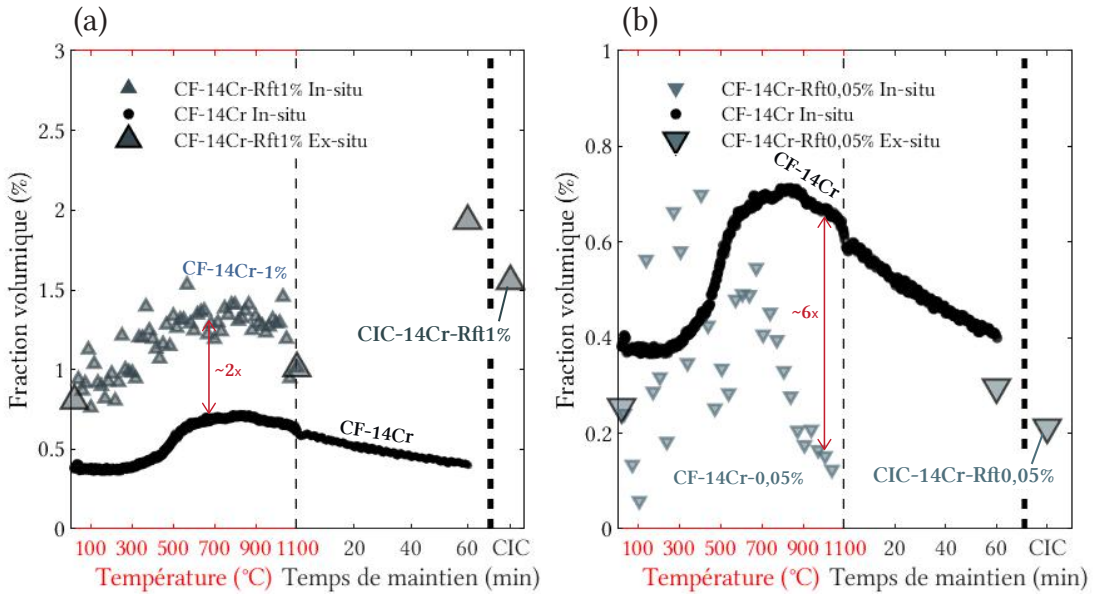


FIGURE V.5 – Évolution de la **fraction volumique apparente des nano-oxydes** (avec l'hypothèse de nano-oxydes $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore) sur les échantillons **CF-14Cr-Rft0,05%** (a), et **CF-14Cr-Rft1%** (b), ces mesures étant comparées à celles de la nuance **CF-14Cr**.

Les densités numériques de précipités ont été calculées grâce au rayon moyen et à la fraction volumique ($N = {}^{3f_v}/_{4\pi R_m^3}$) et sont présentées sur la figure V.6. Sur ces courbes, la densité numérique de précipités de la nuance **CF-14Cr-Rft0,05%** est plus faible que celle de la nuance **CF-14Cr**. La densité numérique de la nuance **CF-14Cr-Rft1%** en revanche semble très similaire à celle de la nuance **CF-14Cr**. Cette similitude s'explique par le rayon moyen plus élevé de cette nuance qui contrebalance la fraction volumique plus importante.

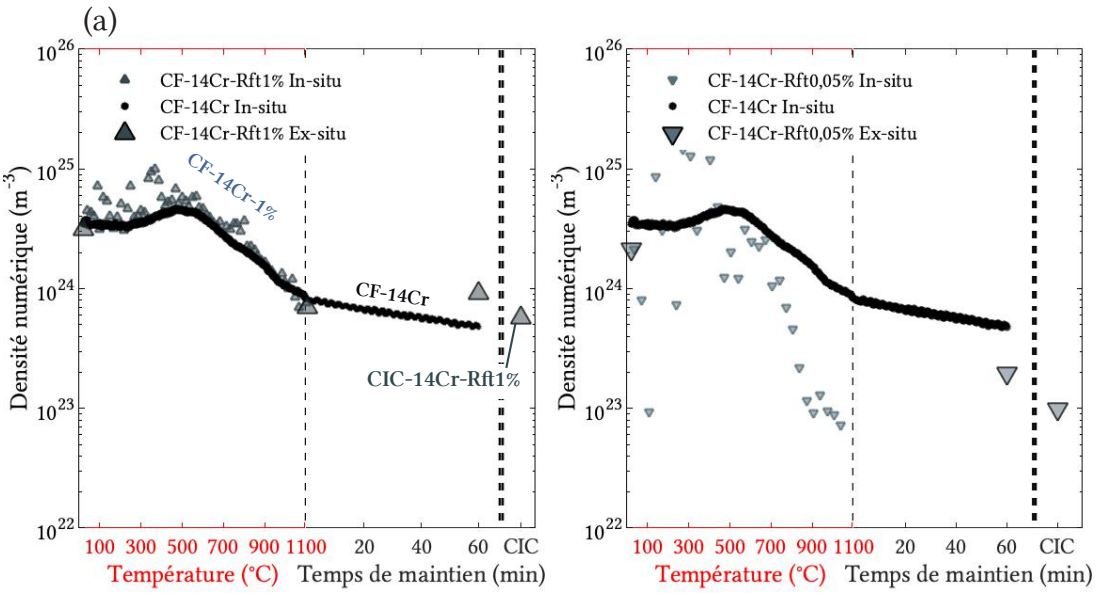


FIGURE V.6 – Évolution de la **densité numérique apparente des nano-oxydes** (avec l'hypothèse de nano-oxydes $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore) sur les échantillons **CF-14Cr-Rft1%** (a), et **CF-14Cr-Rft0,05%** (b), ces mesures étant comparées à celles de la nuance **CF-14Cr**.

Discussion

Afin de comparer les états initiaux, et les propriétés des amas présents dans la condition post-broyage des nuances Fe-Cr avec un taux de renforts croissant, les courbes d'intensité SAXS des échantillons **CF-14Cr-SsRft**, **CF-14Cr-Rft0,05%**, **CF-14Cr** et **CF-14Cr-Rft1%** ont été superposées sur la figure V.7. Sur cette figure il apparaît très clairement que l'intensité de la contribution des amas est croissante avec le taux de renfort. De plus, une différence de taille semble se déceler sur les amas de la nuance **CF-14Cr-Rft1%** qui apparaissent légèrement plus gros (voir le rayon moyen initial Fig. V.4a). Sur la nuance faiblement renforcée **CF-14Cr-Rft0,05%**, l'intensité de la contribution des amas présents dans la condition post-broyage est bien moins intense que celle de la nuance **CF-14Cr**, mais reste non nulle. Cette augmentation graduelle de l'intensité de la contribution des nano-oxydes avec le taux de renforts présenté ici **laisse penser qu'une nuance broyée sans renfort** (matériau non disponible) **n'aura effectivement aucun signal ressemblant à une contribution de très petits amas**.

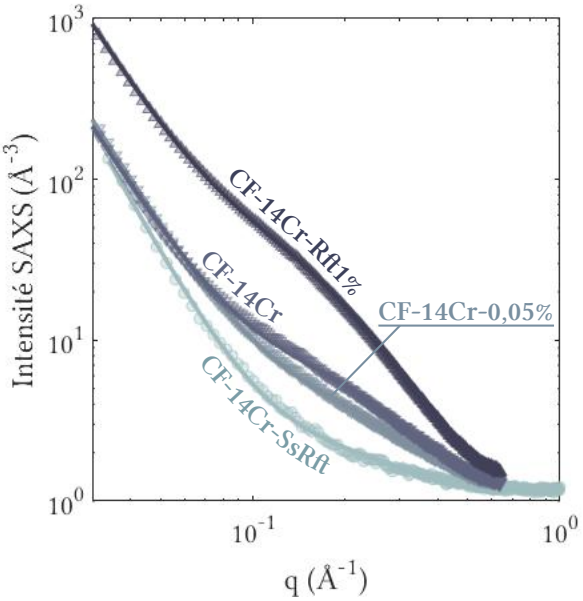


FIGURE V.7 – Courbes d'intensité SAXS dans la condition post-broyage pour les échantillons CF-14Cr-SsRft, CF-14Cr-Rft0,05%, **CF-14Cr**, CF-14Cr-1%.

Dans des conditions de recuit plus avancées, la dispersion des rayons moyens a été observée variable d'une nuance à l'autre. Pour les nuances CF/CIC-14Cr-Rft1% et CF/CIC-14Cr-Rft0,05%, la dispersion en taille des nano-oxydes est identique et plus importante que sur la nuance **CF/CIC-14Cr**. Ainsi, **l'optimum sur la dispersion des tailles de nano-oxydes semble atteint pour un taux de renforts de 0,3%m** avec la nuance de référence **CF/CIC-14Cr**. Il est possible que cet optimum soit simplement lié au choix des **paramètres du broyage**, définis pour l'optimisation de nuances d'aciers ODS ayant des taux de renforts proches de 0,3%m.

En s'intéressant aux propriétés de la matrice de ces aciers ODS, une autre piste est envisageable pour expliquer les différences de tailles observées. En effet, Mickael Dadé dans sa thèse a démontré par expérience de calorimétrie que la matrice (Fe-14Cr-1W) de la nuance CIC-14Cr-Rft0,05% **change de phase en température** [38] (p. 62-70 du manuscrit). Ce changement de phase avait été observé dans tous les aciers ODS contenant peu (ou pas) de Ti analysés par Mickaël Dadé. Dans notre étude, cela concerne donc les échantillons CF-14Cr-SsRft, CF-14Cr-Rft0,05% et CF-14Cr-SsTi. La fraction de phase d'austénite avait été estimée par comparaison des enthalpies de transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ d'un acier ODS Fe-9Cr avec ces nuances à faible teneur en Ti, la fraction de phase du matériau CF-14Cr-Rft0,05% étant estimée à $\sim$ **39%**. Il est donc possible que la dispersion plus grande observée au MET soit liée à des mesures réalisées à la fois dans des zones ferritiques non transformées et dans des zones où la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ s'est opérée en température. Néanmoins, sur les micrographies, aucune distinction claire entre ces deux zones n'a pu être établie. Sur la nuance CIC-14Cr-Rft0,05%, la **faible sursaturation**

de la matrice dans la condition post-broyage pourrait aussi être en cause. En effet, elle pourrait entraîner une **germination différente**, à des points plus espacés (densité numérique de germes plus faible). Cette dispersion de germes différents pourrait conduire à une population de précipité plus dispersée en taille. Sur la nuance **CF-14Cr-Rft1%**, les nano-oxydes étant au contraire **très denses numériquement**, les champs de diffusion dans la matrice autour des nano-oxydes pourraient se superposer. Cet **entremêlement des champs de diffusion pourrait modifier la dynamique de coalescence**, et conduire à des dispersions en taille différentes.

V.1.2 Évolution de la microstructure granulaire

Cette section s'attache à la caractérisation de la microstructure granulaire en température des aciers ODS avec différents taux de renforts **CF-14Cr-Rft0,05%** et **CF-14Cr-Rft1%**. Ces caractérisations seront principalement menées grâce à des mesures DRX in-situ. Dans un premier temps, des cartographies EBSD d'orientation des grains ont été réalisées sur les conditions de recuit 1100℃ - 1 h des échantillons **CF-14Cr-Rft0,05%** et **CF-14Cr-Rft1%** (Fig. V.8). Sur cette figure, la cartographie de l'échantillon **CF-14Cr** dans la même condition de recuit a été reportée pour faciliter la comparaison. La classe "non indexé" de l'histogramme contient la fraction surfacique de grain de taille inférieure à 1 μm et les zones non indexées (porosités, précipités grossiers ...).

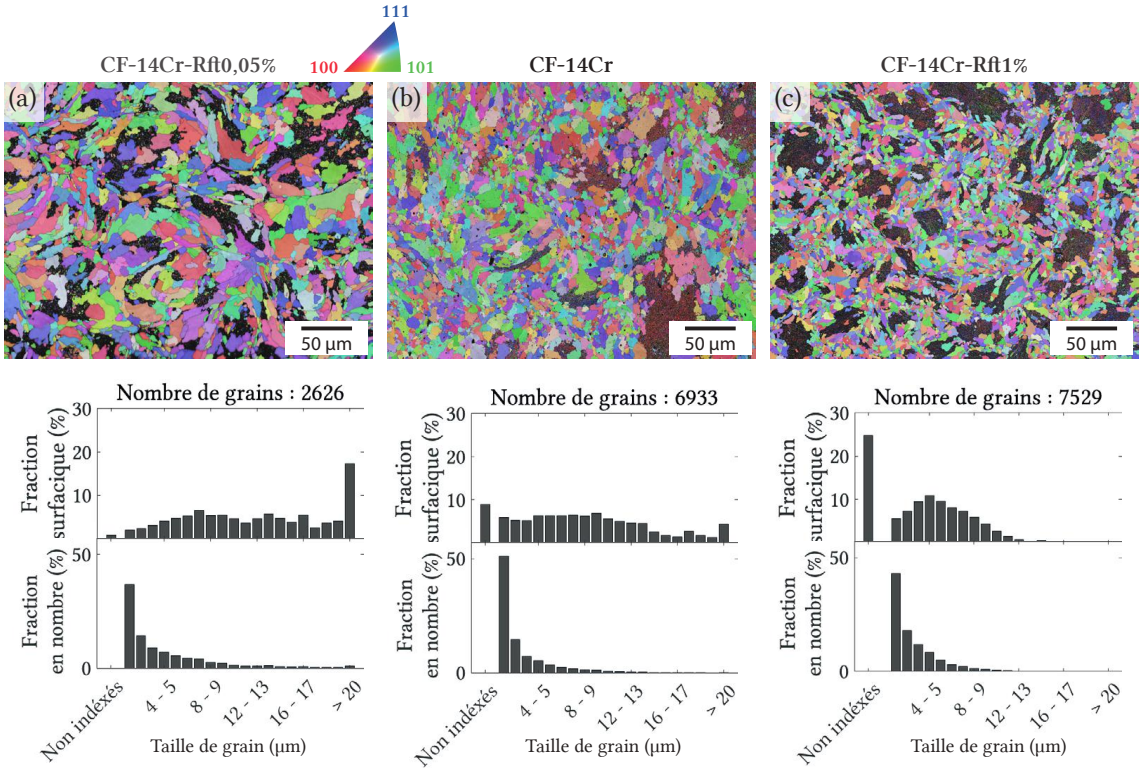


FIGURE V.8 – Cartographie EBSD d'orientation des grains dans les échantillons **CF-14Cr-Rft0,05%** (a), **CF-14Cr** (b), et **CF-14Cr-Rft1%** (c), avec les histogrammes de taille (diamètre) de grain en fraction surfacique et en nombre associés.

Sur ces figures, la fraction surfacique de petits grains est croissante avec le taux de renfort. Cette tendance pourrait s'expliquer par l'évolution de la pression de Zener avec le taux de renfort. Les valeurs de pression de Zener dans la condition de recuit 1100℃ sans maintien en température et avec l'hypothèse de nano-oxydes $Y_2Ti_2O_7$ ont été calculées (voir Eq. III.1 p. 129 du Chapitre III) à partir des mesures in-situ des trois nuances et ont été trouvées croissantes avec le taux de renfort (Tab. V.1). Les valeurs sont reportées dans le tableau V.1, normalisées par l'énergie des joints de grains de ferrite (α - α). L'évolution de la pression de Zener semble aussi jouer sur la taille des gros grains qui est décroissant avec le taux de renfort (voir les histogrammes de taille de grain des trois nuances).

TABLE V.1 – Estimation de la pression de Zener normalisée par l'énergie des joints de grains de ferrites pour les échantillons **CF-14Cr-Rft0,05%**, **CF-14Cr** et **CF-14Cr-Rft1%** dans la condition de recuit 1100℃.

Nuance	**CF-14Cr-Rft0,05%**	**CF-14Cr**	**CF-14Cr-Rft1%**
Rayon moyen (nm)	1,60	1,25	1,51
Fraction volumique (%)	0,12 %	0,55 %	1,01 %
Pression de Zener (m^{-1}) $\times 10^7$	1,38	4,76	5,89
Température de croissance anormale (℃)	$\sim$ 750	$\sim$ 850	$\sim$ 900

Afin de caractériser l'évolution de la taille de cristallites et de la densité de dislocations, des mesures par DRX in-situ ont été réalisées en suivant le protocole décrit dans le Chapitre II section II.3.6 p. 79. Un traitement thermique a été appliqué pendant la mesure in-situ jusqu'à $\sim$ 950℃, avec une vitesse de chauffe de $\sim$ 10℃/min. La figure V.9 montre les différentes figures de diffraction recueillies sur l'échantillon **CF-14Cr-Rft0,05%** à plusieurs conditions de recuit. La figure V.10 montre les figures de diffraction de la nuance **CF-14Cr-Rft1%**. Pendant la redescente en température, les mesures de températures sont approximatives du fait de la vitesse de refroidissement rapide ($\sim$ 60℃/min).

Sur ces figures, la présence du changement de phase pour la nuance **CF-14Cr-Rft0,05%** est confirmée. La fraction de phase à la température maximum atteinte in-situ n'a pas été déterminée par une analyse type affinement de Rietveld. Cependant, la fraction d'austénite est visiblement non négligeable. L'apparition des premiers gros grains et / ou la création de domaines cohérents due à la réorganisation des dislocations se fait entre 500 et 550℃ pour les deux nuances. Ces résultats sont cohérents avec les mesures précédemment effectuées sur les nuances **CF-14Cr** (voir section III.4 p. 123), et même **CF-9Cr** (voir section IV.4 p. 171).

Une différence notable sur le nombre d'apparitions / disparitions des spots de diffraction peut être notée entre les nuances **CF-14Cr-Rft0,05%** et **CF-14Cr-Rft1%**. En effet, la nuance **CF-14Cr-Rft1%** comporte moins de disparitions de spots par rapport aux autres nuances (**CF-14Cr-Rft0,05** mais aussi **CF-14Cr**). Ceci pourrait être lié à l'augmentation de la pression de Zener induite par la fraction volumique de nano-oxydes plus grande sur la nuance **CF-14Cr-Rft1%**.

Les courbes d'intensité DRX extraites des images précédemment présentées pour l'échantillon **CF-14Cr-Rft0,05%** et **CF-14Cr-Rft1%** sont tracées sur la figure V.11. Ces courbes ont été ajustées à des modèles de Pseudo-Voigt afin d'extraire les tailles de cristallites et densités de dislocations grâce à une méthode de Williamson-Hall présentée

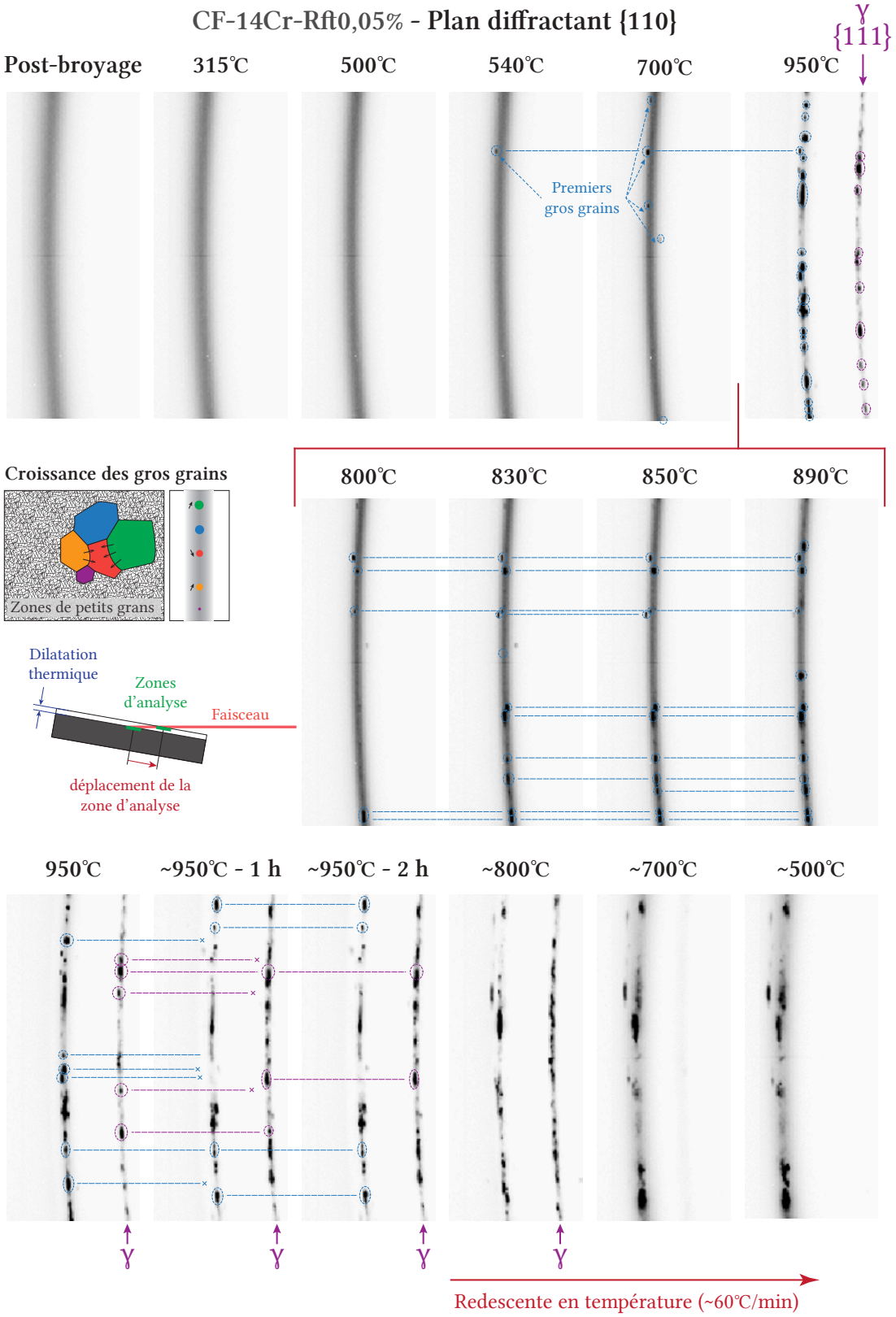


FIGURE V.9 – Images de DRX in-situ montrant l'évolution de la figure de diffraction du plan {1, 1, 0} de la ferrite sur l'échantillon CF-14Cr-0,05% recuit à ∼ 10℃/min, les niveaux de gris étant directement comparables d'une figure à l'autre.

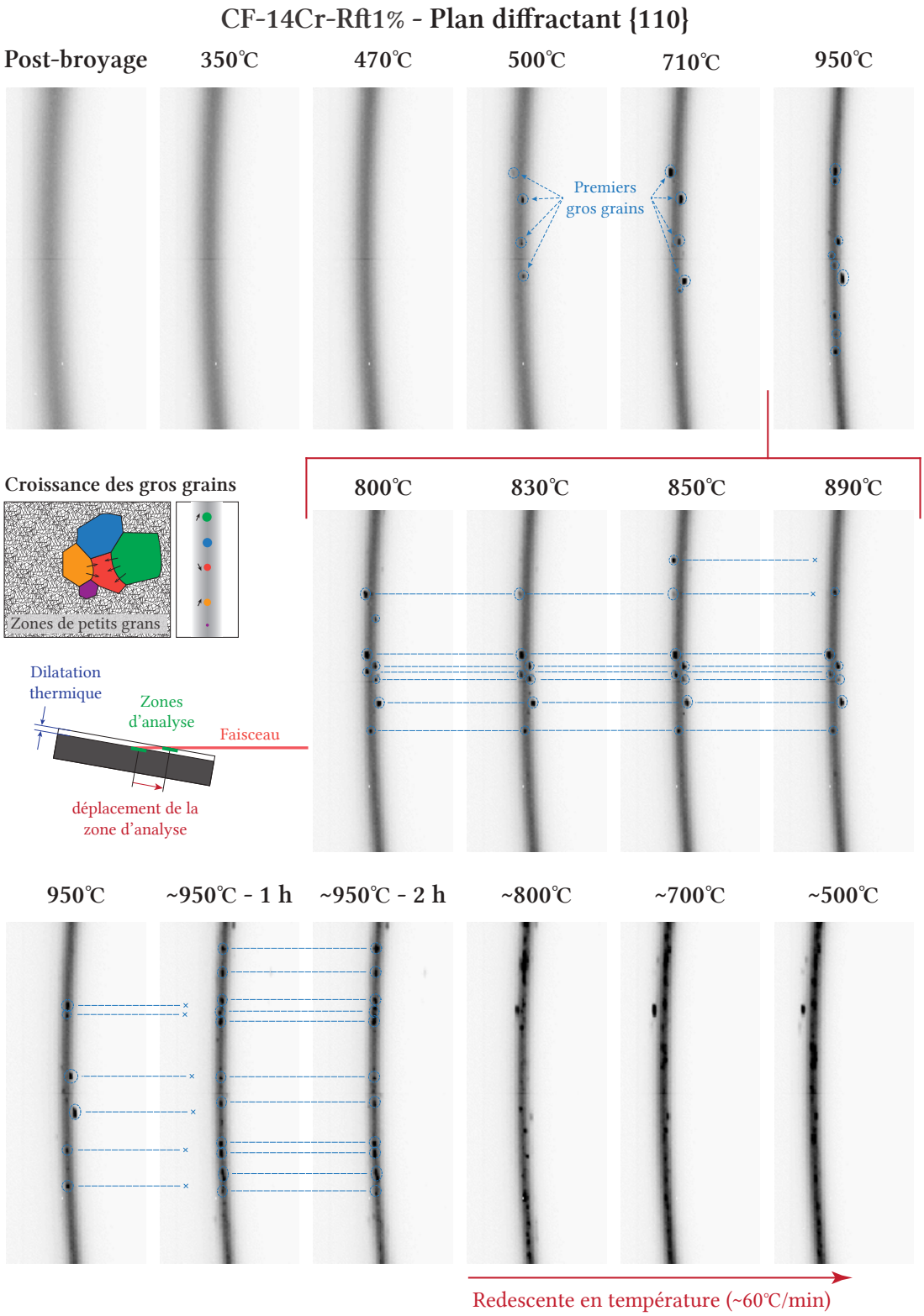


FIGURE V.10 – Images de DRX in-situ montrant l'évolution de la figure de diffraction du plan {1, 1, 0} de la ferrite sur l'échantillon CF-14Cr-1% recuit à ∼ 10℃/min, les niveaux de gris étant directement comparables d'une figure à l'autre.

dans le Chapitre II section II.3.6 p. 79. Pour cette méthode, le pic {2, 2, 2} de la ferrite n'a pas été utilisé à cause de sa convolution avec le pic {3, 1, 1} de l'austénite. Le pic {1, 1, 1} de l'austénite, qui indique le changement de phase partiel de la matrice est d'ailleurs visible proche du pic {1, 1, 0} de la ferrite (autour de 850℃). La température maximale atteinte dans cette expérience ($\sim$ 950℃) ne permet malheureusement pas de quantifier la fraction de ferrite non transformée, car il est probable qu'elle soit inférieure à la température de fin de transformation. Pour l'échantillon **CF-14Cr-Rft1%**, le pic {2, 2, 2} de la ferrite n'a pas été pris en compte, car un pic de forte intensité apparaît autour de 600℃ et disparaît vers 850℃. Ce pic pourrait être lié à la présence de carbures $M_{23}C_6$ mais cette hypothèse n'a pas été vérifiée par ajustement de Rietveld.

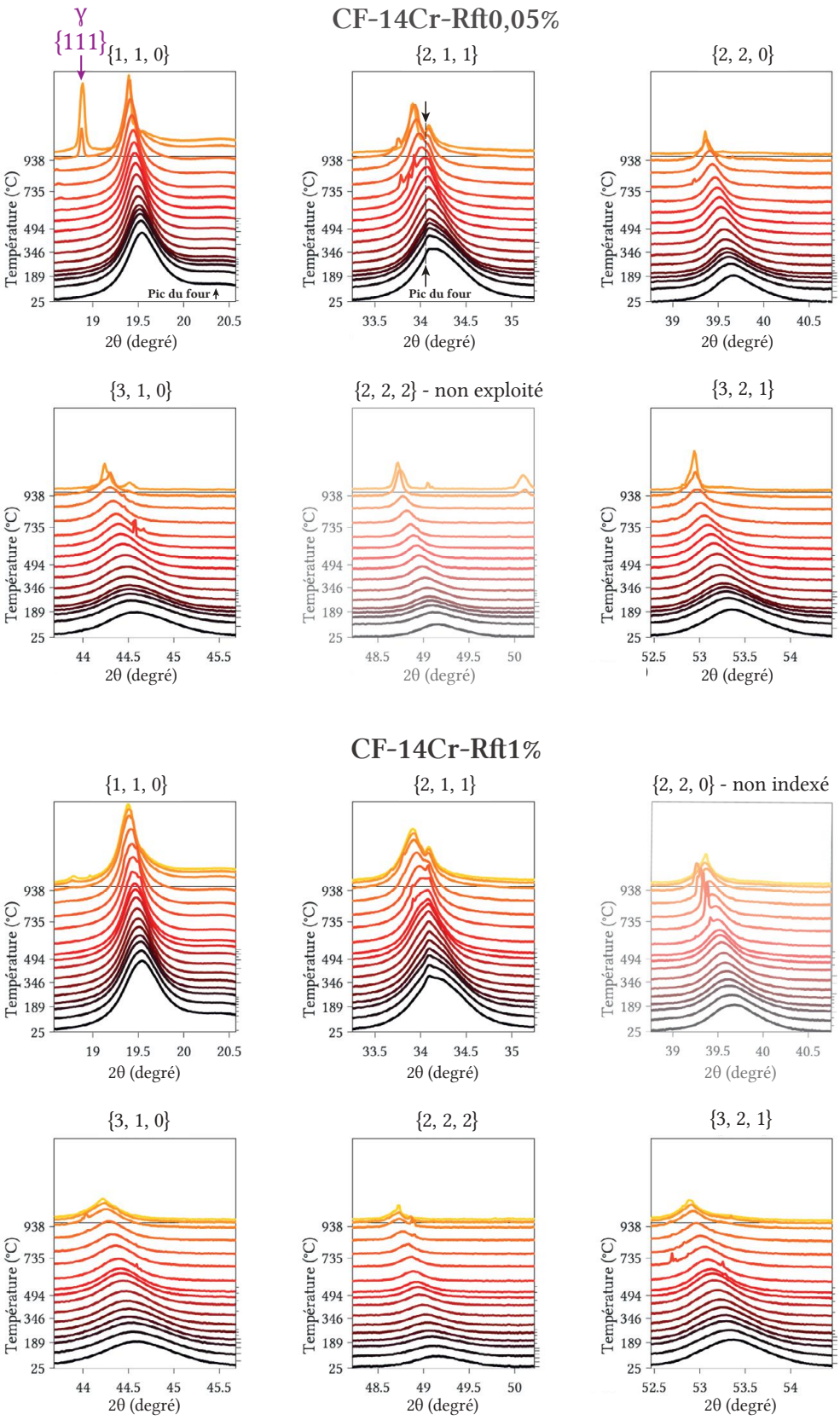


FIGURE V.11 – Évolution des pics de diffraction de la ferrite lors du traitement thermique in-situ de l'échantillon CF-14Cr-Rft0,05% et CF-14Cr-Rft1%, l'intensité étant donnée en échelle logarithmique.

Les évolutions de tailles moyennes de cristallites et de la densité de dislocations sont représentées sur la figure V.12a, b, c et d pour la nuance **CF-14Cr-Rft0,05%** et sur la figure V.12e, f, g et h pour la nuance **CF-14Cr-Rft1%**. Sur les résultats de l'échantillon **CF-14Cr-Rft0,05%**, le réarrangement des dislocations, réduisant la taille de cristallite semble bien visible vers 500℃. Cette observation est plus claire sur cet échantillon, potentiellement du fait de l'épinglage plus faible des dislocations par les nano-oxydes. Sur la nuance **CF-14Cr-Rft1%**, ce réarrangement des dislocations / apparition des premiers gros grains est aussi visible entre 500 et 550℃. À plus haute température, la croissance anormale des grains semble retardée sur l'échantillon **CF-14Cr-Rft1%** par rapport à l'échantillon **CF-14Cr-Rft0,05%**. En effet, la taille de cristallite de la nuance **CF-14Cr-Rft0,05%** explose autour de 700 - 750℃ alors que celle de la nuance **CF-14Cr-Rft1%** augmente plus tard, autour de 850 - 900℃ (Fig. V.12a et e). Cette différence est encore une fois très probablement liée à un épinglage plus faible des joints de grains et des dislocations par les nano-oxydes de la nuance **CF-14Cr-Rft0,05%** par rapport à la nuance **CF-14Cr-Rft1%**. Il est intéressant de remarquer que la nuance **CF-14Cr** exhibe une croissance anormale des grains autour de 850℃ (voir Fig. III.33 p. 130 du Chapitre III section III.4). De ce fait, la température de début de croissance anormale de l'échantillon **CF-14Cr** est plus proche de celle de l'échantillon **CF-14Cr-Rft1%**. Ces écarts observés sur la température de début de croissance anormale semblent représentatifs des valeurs des pressions de Zener normalisées exprimées dans le tableau V.1, où ces températures ont été reportées.

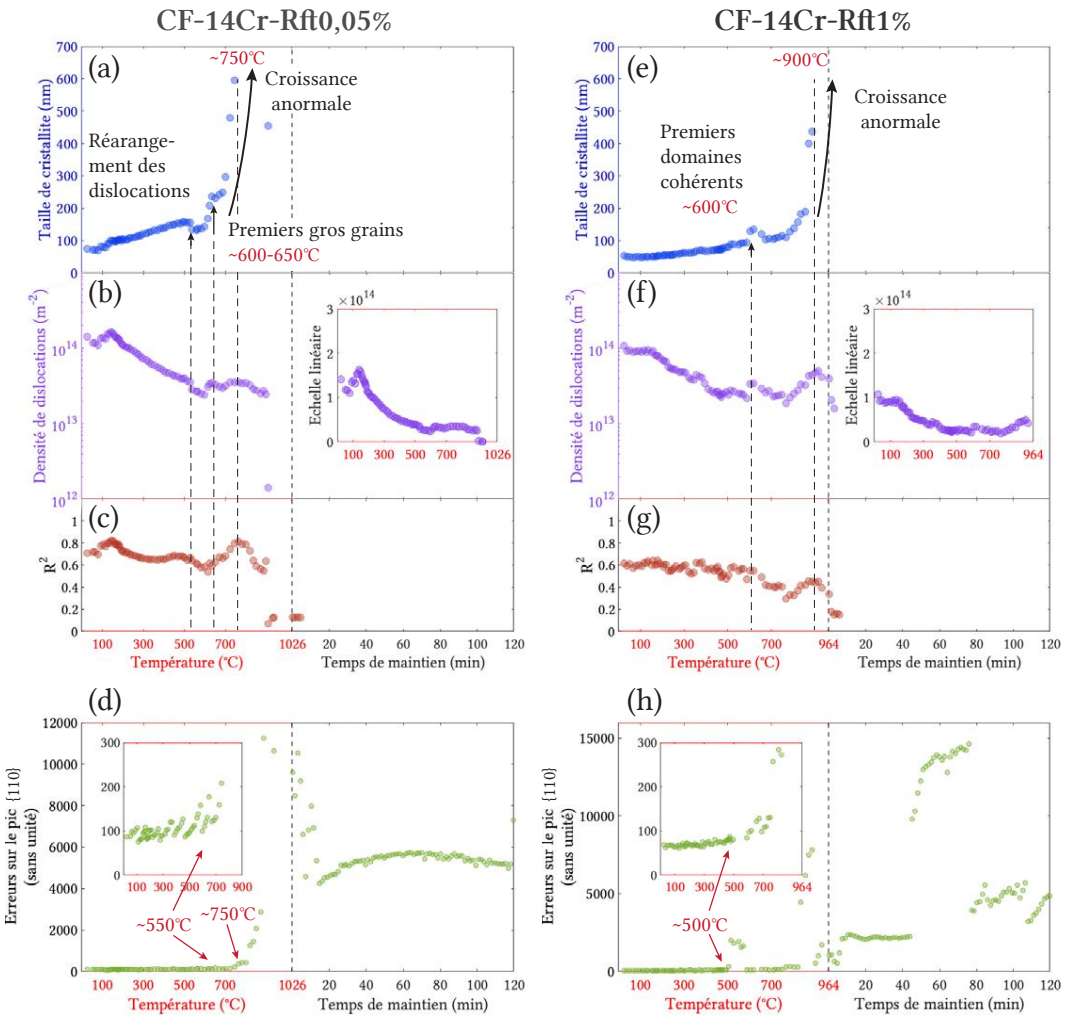


FIGURE V.12 – Évolution pour l'échantillon CF-14Cr-Rft0,05% des tailles (diamètre) de cristallites (a), densité de dislocations (b), coefficients R^2 de la régression linéaire employés dans la méthode de Williamson-Hall (c), et erreurs de Poisson calculés sur le point le plus intense du pic de diffraction {1, 1, 0} de la ferrite (d) et réciproquement pour l'échantillon CF-14Cr-Rft1% (e, f, g, h).

Résumé de la section

Cette section a permis de caractériser la cinétique de précipitation des nano-oxydes sur les nuances à faible et fort taux de renforts, ainsi que l'évolution de leur microstructure granulaire. De ces caractérisations, plusieurs points sont à retenir :

- Les **rayons moyens** des nano-oxydes sont **plus importants** sur les nuances **CF-14Cr-Rft0,05%** et **CF-14Cr-Rft1%** ($\sim$ 1,6 nm) que sur la nuance **CF-14Cr** ($\sim$ 1,3 nm).
- La **dispersion de taille** des nano-oxydes est aussi plus grande sur les nuances **CF-14Cr-Rft0,05%** et **CF-14Cr-Rft1%**.
- La **fraction volumique** et la **densité numérique** de précipités de la nuance **CF-14Cr-Rft0,05%** sont nettement plus faibles que la nuance **CF-14Cr**. Pour la nuance **CF-14Cr-Rft1%**, la densité numérique de précipités semble proche de la nuance **CF-14Cr**, bien que la fraction volumique soit plus importante (ce qui s'explique par la différence de taille des nano-oxydes).
- La température de **réorganisation des dislocations** et / ou l'apparition des premiers domaines cohérents est d'environ **500 - 550**℃ quelle que soit la nuance observée.
- La température de début de la **croissance anormale** est variable en fonction du taux de renfort et est certainement liée à la **pression de Zener croissante avec le taux de renfort**.

V.2 Les nuances avec des variations en yttrium, titane ou oxygène

Cette deuxième section traite des nuances comportant des variations sur les proportions des éléments constituant les renforts. Contrairement à la première section dans laquelle le ratio de renfort Y_2O_3 / TiH_2 avait été conservé égal à 1, l'objectif de cette section est d'explorer les propriétés de nuances enrichies ou déplétées en un élément constituant les nano-oxydes, modifiant donc les ratios Y-Ti-O. Ces variations de Ti, d'Y et d'O sont comparées à la nuance de référence **CF-14Cr** (renforcée avec 0,3% de poudre Y_2O_3 et 0,3% de poudre TiH_2). Dans un premier temps, la cinétique de précipitation de ces alliages sera analysée en suivant une méthodologie similaire à celle appliquée pour la section précédente, principalement à l'aide de mesures SAXS. Dans un deuxième temps, l'évolution de la microstructure granulaire sera étudiée, principalement grâce à des expériences de DRX in-situ en température.

V.2.1 Cinétique de précipitation

Les caractérisations de la cinétique de précipitation des nuances de cette section ont été séparées en trois parties distinctes permettant de traiter les nuances avec :

- des **variations du taux de Ti** avec une nuance réalisée sans apport de TiH_2 lors du broyage (ne contenant donc pas de Ti) et une nuance ayant un apport supplémentaire de 1%m de Ti métallique lors du broyage (en plus des 0,3%m de TiH_2 classiquement apporté).
- Des **variations du taux d'Y** avec deux nuances enrichies en Y métallique à hauteur de 0,3%m et 1%m (en plus des 0,3%m de Y_2O_3 du broyage classique).
- Des **variations du taux d'O** avec une nuance enrichie de 0,3%m d'O grâce à l'introduction de 1%m de poudre Fe_2O_3 lors du broyage (en plus des 0,3%m de Y_2O_3 du broyage classique).

Ces nuances ont été élaborées dans le cadre de la thèse de Sheng-Yi Zhong dans laquelle des caractérisations complémentaires sont disponibles, notamment des analyses MET, SANS et de diffraction de neutrons sur des nuances filées.

Variations en Y

La cinétique de précipitation des nuances enrichies en Y a été caractérisée par SAXS lors d'un traitement thermique in-situ réalisé jusqu'à 1100℃ avec une vitesse de chauffe de 10℃/min. Ces expériences ont été réalisées grâce à une machine de laboratoire au SIMaP. Les traitements thermiques des mesures in-situ ont été réalisés sans maintien en température, afin d'économiser la durée de vie des résistances chauffantes, jusqu'à 700℃ pour la nuance **CF-14Cr-Y+0,3%** et jusqu'à 1100℃ pour la nuance **CF-14Cr-Y+1%**. De ce fait, des mesures complémentaires ont été réalisées ex-situ au synchrotron PSI après différents traitements thermiques interrompus. Les courbes d'intensité SAXS correspondant à ces mesures in-situ et ex-situ sont représentées sur la figure V.13. Pour des raisons de visibilité ces courbes ont été artificiellement décalées d'une décade.

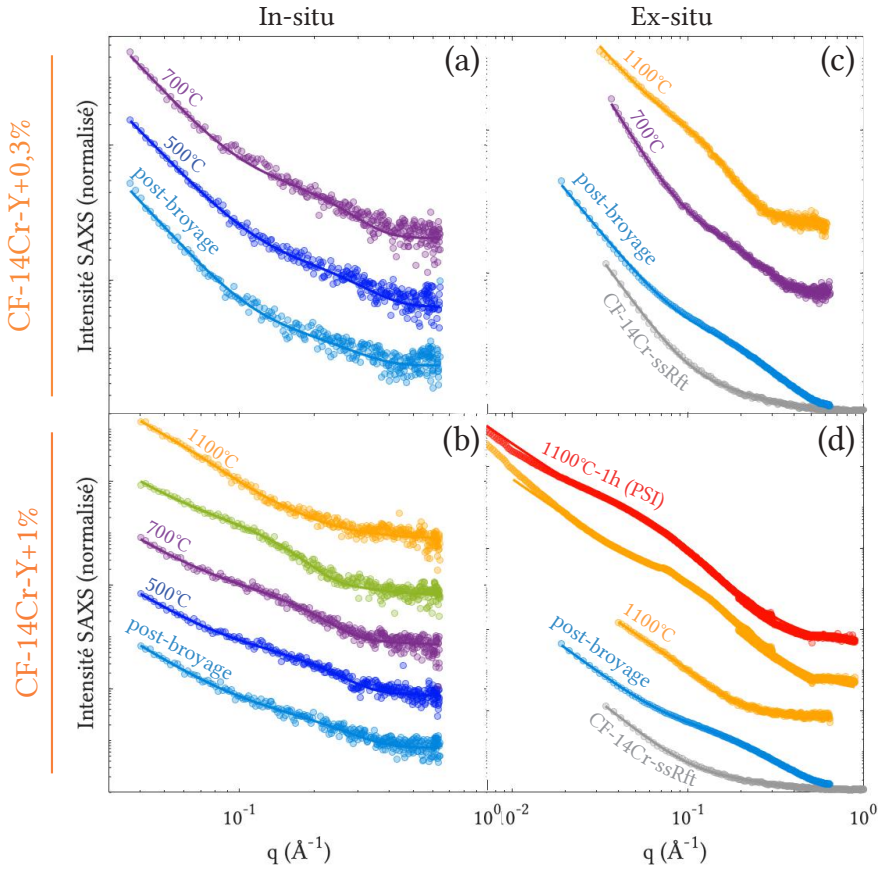


FIGURE V.13 – Courbes d'intensité SAXS à différentes températures in-situ sur l'échantillon CF-14Cr-Y+0,3% (a), et sur l'échantillon CF-14Cr-Y+1% (b), mesurées après différents traitements thermiques interrompus sur l'échantillon CF-14Cr-Y+0,3% (c), et sur l'échantillon CF-14Cr-Y+1% (d).

Des amas de très petites tailles sont encore identifiés dans la condition post-broyage sur les nuances CF-14Cr-Y+1% et CF-14Cr-Y+0,3%. Comme pour la section précédente, un récapitulatif de toutes les intensités SAXS de la condition post-broyage sera présentée dans la discussion. Sur la nuance CF-14Cr-Y+1% à partir d'environ 1000℃, la taille moyenne des nano-oxydes semble assez conséquente et leur contribution sur les courbes d'intensité SAXS sort de la plage de q observable en laboratoire (voir la courbe jaune à 1100℃ Fig. V.13b et d). De ce fait, la contribution de Porod sur ces mesures n'est plus visible ce qui entraîne un mélange difficilement contrôlable de la contribution des nano-oxydes avec la contribution de Porod, après ajustement par moindres carrés. Les valeurs ajustées (rayons moyens et fractions volumiques) dans cet intervalle de température ne sont donc pas fiable, et ont été retirées des courbes présentant les résultats. Les mesures réalisées à PSI proposent cependant une gamme de q beaucoup plus étendue permettant de visualiser à la fois la contribution des nano-oxydes et la contribution de Porod. Ces mesures réalisées ex-situ pourront ainsi apporter une mesure plus fiable du rayon moyen, de la fraction volumique (et donc de la densité numérique) de précipités.

Le modèle de la dispersion de nano-oxydes (présenté dans le Chapitre II Eq. II.11 p. 64) a été ajusté aux courbes d'intensité SAXS des échantillons CF-14Cr-Y+0,3% et CF-14Cr-Y+1% et les valeurs de rayons moyens extraites de ce modèle sont présentés sur la figure V.14.

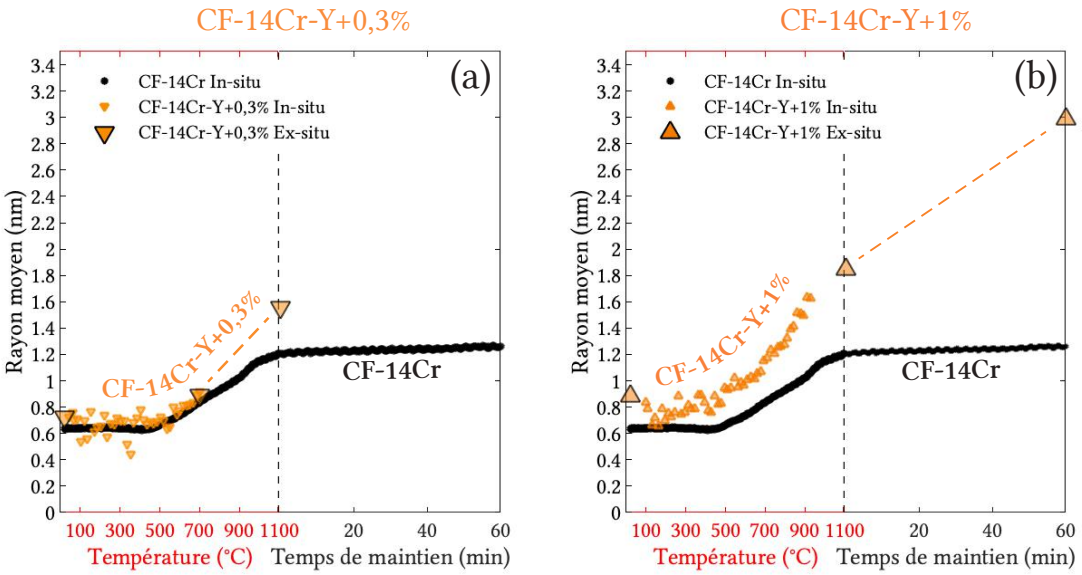


FIGURE V.14 – Évolution des **rayons moyens des nano-oxydes** sur la nuance CF-14Cr-Y+0,3% (a), et sur la nuance CF-14Cr-Y+1% (b), lors d'une montée en température à 10°C/min, les deux nuances étant comparées aux résultats de la nuance **CF-14Cr**.

Sur les deux nuances enrichies en Y, la valeur du rayon moyen de précipités est plus importante que sur la nuance **CF-14Cr**. Les rayons moyens de la nuance CF-14Cr-Y+1% semblent légèrement supérieurs à ceux de la nuance CF-14Cr-Y+0,3%, de 0,2 nm. L'allure des deux courbes (CF-14Cr-Y+0,3% et CF-14Cr-Y+1%) reste cependant strictement identique jusqu'à 1100°C. Après le maintien à 1100°C pendant 1 h, les nano-oxydes de la nuance CF-14Cr-Y+1% semblent montrer une croissance et / ou coalescence significative. Cette condition de recuit ne peut pas être comparée entre les deux nuances enrichies en Y puisque la mesure pour l'échantillon CF-14Cr-Y+0,3% n'est pas disponible.

Les évolutions de fraction volumique sur ces nuances sont présentées sur la figure V.15. Ces valeurs de fraction volumique ont été calculées en prenant l'hypothèse de nano-oxydes $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore. Sur ces courbes, il est possible de remarquer que la fraction volumique globale semble augmenter proportionnellement à la quantité d'Y ajouté lors du broyage. De plus, l'allure des trois courbes présentées (**CF-14Cr**, CF-14Cr-Y+0,3% et CF-14Cr-Y+1%) est très proche, montrant une augmentation puis une diminution de fraction volumique apparente de précipités.

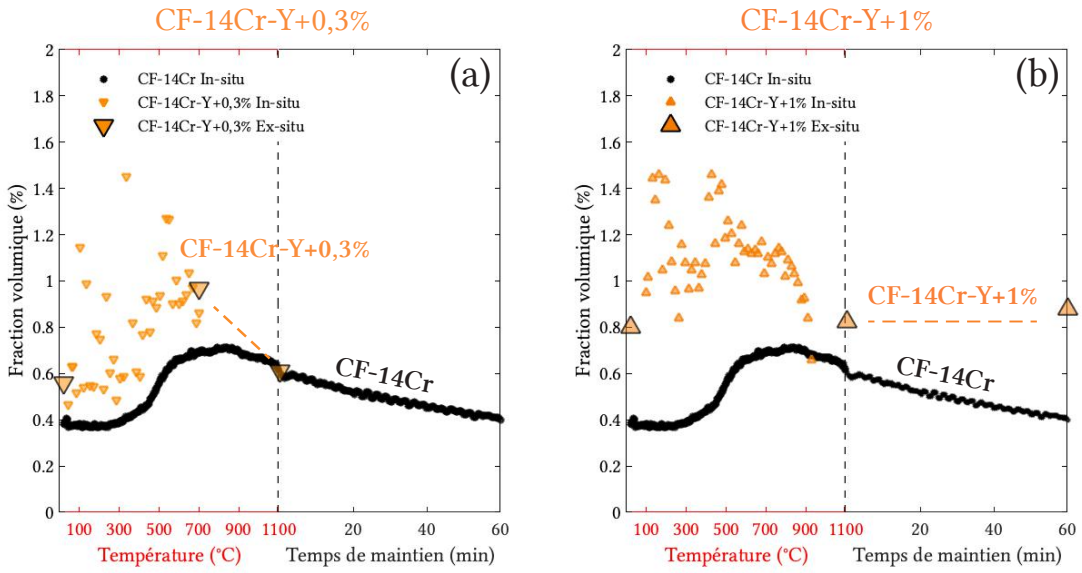


FIGURE V.15 – Évolution de la **fraction volumique apparente des nano-oxydes** (avec l'hypothèse de nano-oxydes $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore) sur la nuance CF-14Cr-Y+0,3% (a), et sur la nuance CF-14Cr-Y+1% (b), lors d'une montée en température à 10°C/min, les deux nuances étant comparées aux résultats de la nuance **CF-14Cr**.

Les évolutions de densité numérique de précipités sont représentées sur la figure V.16, toujours sous la même hypothèse pour la nature des nano-oxydes ($Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore). Sur ces courbes, les valeurs de densité numérique de précipités semblent assez similaires avant $\sim$ 700°C entre les nuances enrichies en Y et la nuance **CF-14Cr**. Dans la gamme de température 700 - 900°C, les densités numériques divergent et semblent passer en dessous de celles de l'échantillon **CF-14Cr**, en raison de l'augmentation du rayon moyen des nano-oxydes par rapport à celui de l'échantillon **CF-14Cr**. Les densités numériques se trouvent alors diminuées d'un facteur $\sim$ 2 après la rampe de température à 1100°C pour les deux échantillons (CF-14Cr-Y+0,3% et CF-14Cr-Y+1%) et $\sim$ 10 après un maintien d'une heure à 1100°C pour l'échantillon CF-14Cr-Y+1%.

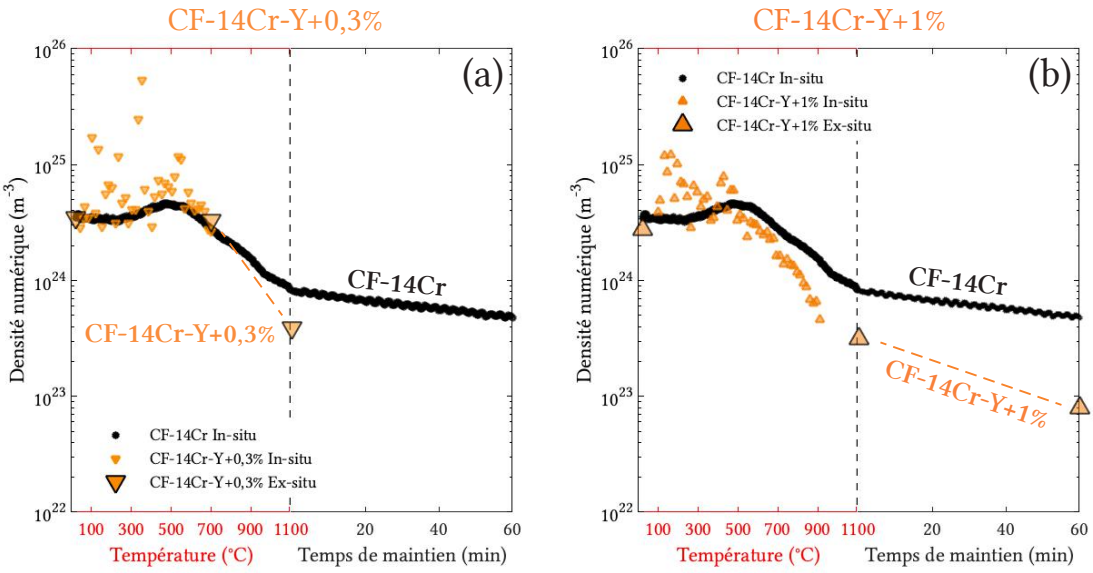


FIGURE V.16 – Évolution de la **densité numérique apparente des nano-oxydes** (avec l'hypothèse de nano-oxydes $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore) sur la nuance **CF-14Cr-Y+0,3%** (a), et sur la nuance **CF-14Cr-Y+1%** (b), lors d'une montée en température à 10℃/min, les deux nuances étant comparées aux résultats de la nuance **CF-14Cr**.

Variations en Ti

Les cinétiques de précipitation des nuances contenant des variations de Ti ont aussi été caractérisées grâce à des mesures de SAXS in-situ lors d'un traitement thermique jusqu'à 700℃ et complétées par des mesures ex-situ, toujours avec une vitesse de chauffe de 10℃/min. Deux nuances, **CF-14Cr-SsTi** et **CF-14Cr-Ti+1%** ont été caractérisées. La nuance **CF-14Cr-SsTi** a été réalisée sans ajout de Ti lors du broyage et a été élaborée dans le cadre de la thèse de Mickael Dadé [38]. La nuance **CF-14-Ti+1%** a été réalisée avec un ajout de Ti métallique à hauteur de 1%m lors du broyage. Cette nuance a été élaborée dans le cadre de la thèse de Shen-Yi Zhong [44].

Les courbes d'intensité SAXS à différentes étapes du traitement thermique in-situ ou à différentes conditions de recuit mesurées ex-situ (traitement thermique interrompu) sont présentées sur la figure V.17 pour la nuance **CF-14Cr-SsTi** et **CF-14Cr-Ti+1%**.

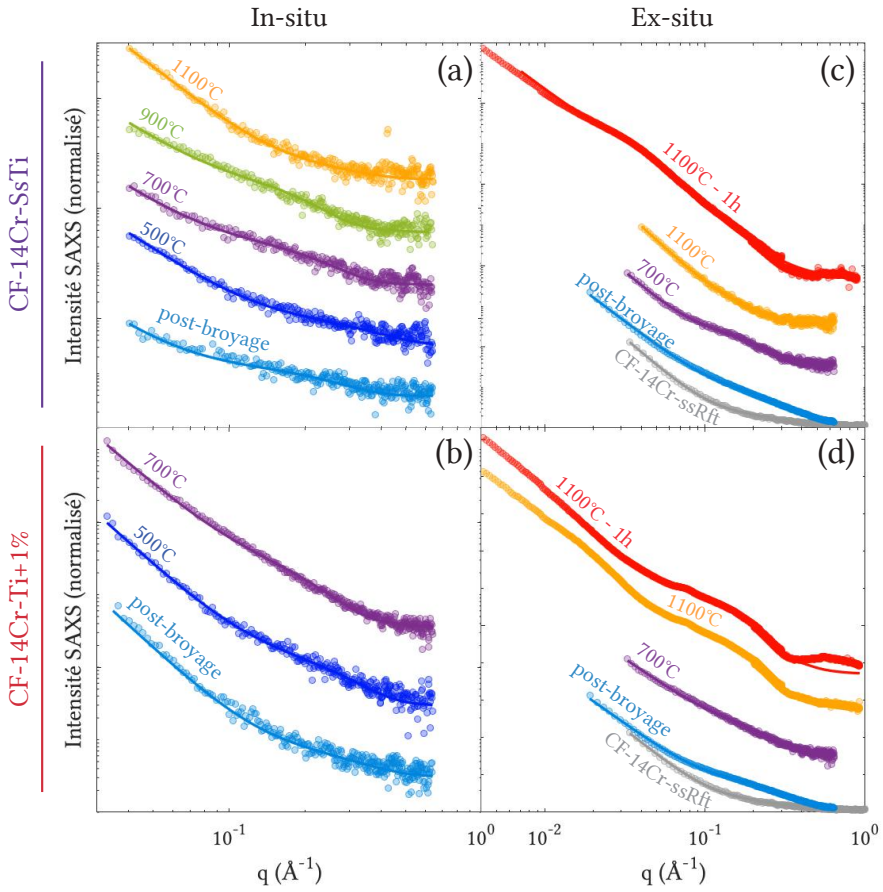


FIGURE V.17 – Courbes d'intensité SAXS mesurées à différentes températures in-situ sur l'échantillon **CF-14Cr-SsTi** (a), et sur l'échantillon **CF-14Cr-Ti+1%** (b), et mesurées après différents traitements thermiques interrompus sur l'échantillon **CF-14Cr-SsTi** (c), et sur l'échantillon **CF-14Cr-Ti+1%** (d).

Sur ces nuances, une contribution d'amas de très petite taille est encore visible dans la condition post-broyage. La contribution de ces amas est identique entre les deux nuances observées (**CF-14Cr-SsTi** et **CF-14Cr-Ti+1%**). Pour l'échantillon **CF-14Cr-Ti+1%**, une forte contribution de Porod a été observée tout au long du traitement thermique (Fig. V.17c). La contribution de nano-oxydes a tout de même pu être extraite par l'ajustement du modèle, avec cependant un bruit sur son intensité plus important que la normale (correspondant au paramètre ajustable $\Delta\rho^2 \times f_v$ du modèle). L'origine de cette contribution de Porod plus intense est inconnue, elle pourrait être liée à une porosité plus grande ou bien la présence de précipités grossiers (Ti-O ou Ti(C,N) par exemple) en plus grande fraction volumique.

Les intensités SAXS provenant de l'échantillon **CF-14Cr-Ti+1%** mesurées au synchrotron PSI (pour lesquelles une large gamme de q est disponible) permettent d'identifier une deuxième contribution de précipités visibles à plus petits q que les nano-oxydes. Les courbes montrant cette deuxième contribution sont tracées sur la figure V.18 dans les conditions de recuit 700°C et 1100°C. Un effet anomal est observé sur cette deuxième

contribution de précipités (qui se caractérise par une différence d'intensité de la contribution de précipités suivant l'énergie). Cet effet anomal implique une fraction atomique de Ti significative dans ces précipités. Le facteur anomal de cette contribution n'a pas été déterminé. Néanmoins, il est probable que ces précipités correspondent à des phases Ti-O ou Ti(C,N) qui ont déjà été identifiées sur la nuance **CF-14Cr** (voir Annexe A p. 257). Le fait que ces précipités soient uniquement visibles sur cette nuance CF-14Cr-Ti+1%, indiquerait une plus grande fraction volumique de ces précipités par rapport aux autres nuances, ce qui est cohérent avec l'ajout de Ti. Pour la condition de recuit 700℃, les deux contributions se superposent. Pour les mesures réalisées en laboratoire, cette superposition n'est pas visible du fait de la gamme de q observée plus restreinte.

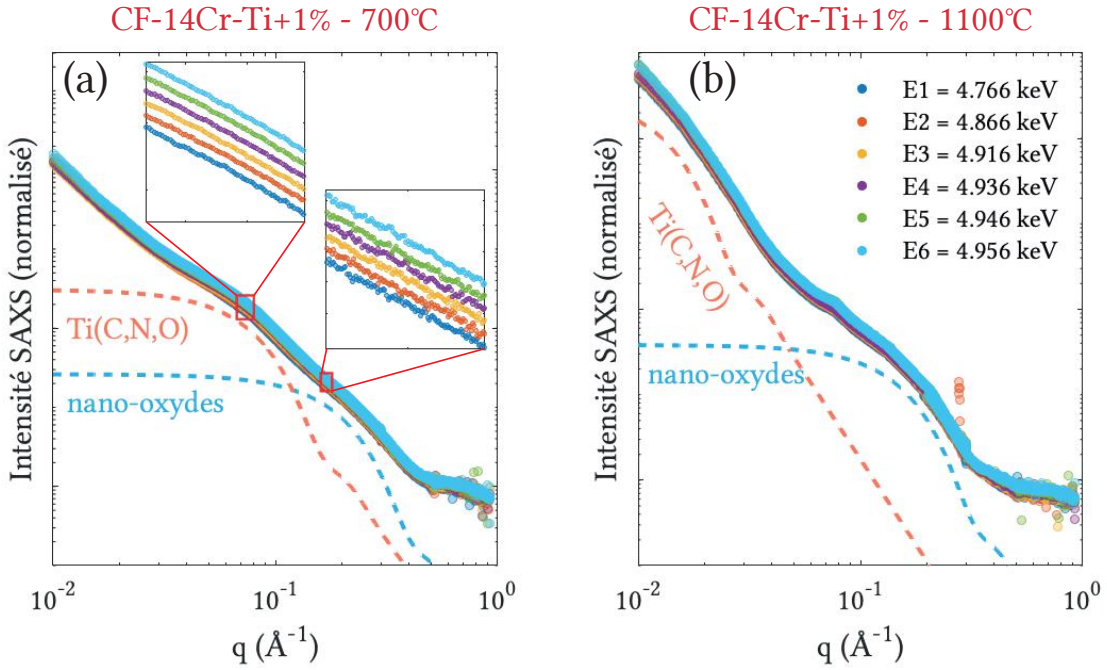


FIGURE V.18 – Courbes d'intensité SAXS acquises au synchrotron PSI sur l'échantillon CF-14Cr-SsTi dans la condition de recuit 700℃ (a), et 1100℃ (b), montrant l'évolution d'une deuxième population de précipités, supposées Ti-O ou Ti(C,N), les courbes simulées montrant les deux populations de précipités sont représentées en trait pointillé.

Les évolutions du rayon moyen de la contribution correspondant aux nano-oxydes ont été tracées sur la figure V.19. La taille des nano-oxydes sur la nuance CF-14Cr-SsTi suit assez bien le rayon moyen des nano-oxydes de la nuance **CF-14Cr** jusqu'à la condition 1100℃, pour laquelle le rayon moyen n'est que légèrement supérieur (1,5 nm pour la nuance CF-14Cr-SsTi contre 1,2 nm pour la nuance **CF-14Cr**). La coalescence pendant le maintien en température des nano-oxydes est cependant très nettement supérieure à la nuance **CF-14Cr**. Le rayon moyen de la nuance après maintien d'une heure à 1100℃ CF-14Cr-SsTi est en effet de 4,7 nm, soit une augmentation de 3,2 nm/h contre une augmentation quasiment nulle pour la nuance **CF-14Cr**. L'évolution de la taille de nano-

oxydes sur l'échantillon CF-14Cr-Ti+1% en revanche, correspond parfaitement à celle de la nuance **CF-14Cr** du début à la fin du traitement thermique, ce qui est en bon accord avec les résultats de la thèse de Sheng-Ti Zhong [44], par observations SANS (p. 52 du manuscrit) et MET (p. 57 du manuscrit).

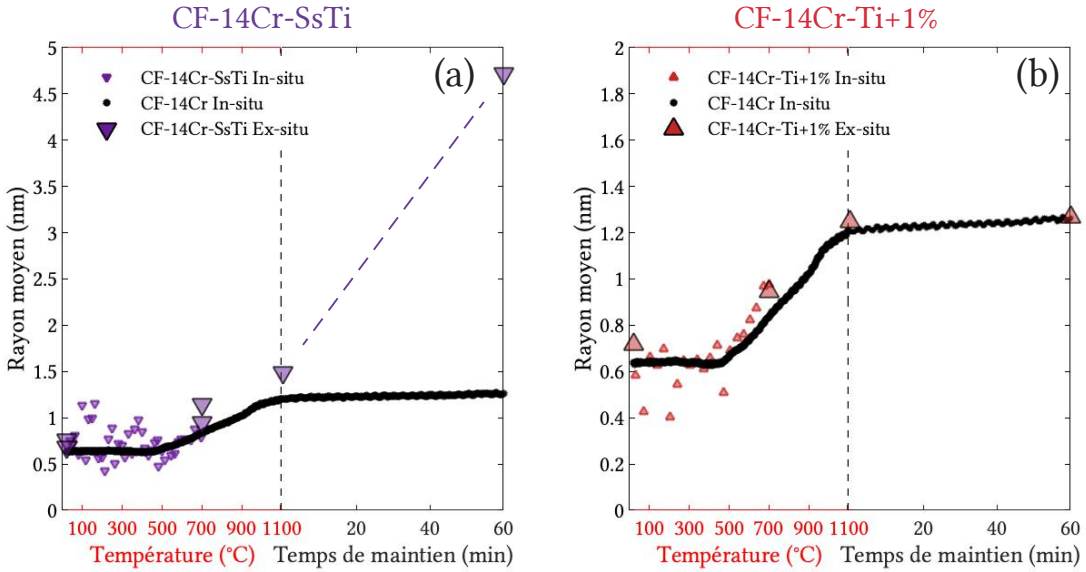


FIGURE V.19 – Évolution des **rayons moyens des nano-oxydes** sur la nuance CF-14Cr-SsTi (a), et sur la nuance CF-14Cr-Ti+1% (b), lors d'une montée en température à 10°C/-min, les deux nuances étant comparées aux résultats de la nuance **CF-14Cr**.

L'évolution de la fraction volumique de précipités sur ces nuances avec variations de Ti a été représentée sur la figure V.20. Ces courbes ont été calculées grâce à une hypothèse sur la nature des nano-oxydes. Pour la nuance CF-14Cr-SsTi, ne contenant pas de Ti, des précipités Y_2O_3 cubiques centrés ont été supposés. Pour la nuance CF-14Cr-Ti+1%, l'hypothèse de nano-oxydes de nature $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore a été faite. La courbe de l'échantillon **CF-14Cr** tracée à titre de comparaison correspond toujours à l'hypothèse de nano-oxydes $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore. Pour toutes ces nuances, les évolutions de fraction volumique des nano-oxydes ont été trouvées très similaires. Seule la fraction volumique de la nuance CF-14Cr-Ti+1% dans la condition de recuit 1100°C après 1 h de maintien en température est légèrement plus importante que la fraction volumique de l'échantillon **CF-14Cr**.

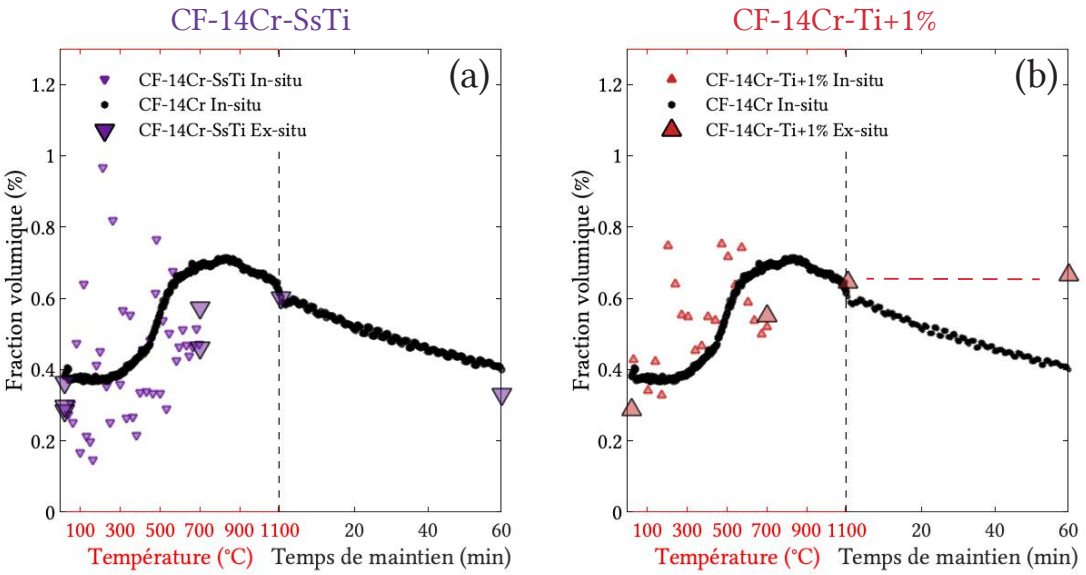


FIGURE V.20 – Évolution de la **fraction volumique apparente des nano-oxydes** sur la nuance **CF-14Cr-SsTi** (avec l'hypothèse de nano-oxydes Y_2O_3 cubique centré) (a), et sur la nuance **CF-14Cr-Ti+1%** (avec l'hypothèse de nano-oxydes $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore) (b), lors d'une montée en température à 10°C/min, les deux nuances étant comparées aux résultats de la nuance **CF-14Cr**.

Les densités numériques de précipités ont aussi été déterminées suivant les mêmes hypothèses sur la nature des nano-oxydes que précédemment. Les évolutions de ces densités numériques sont représentées sur la figure V.21. Les densités numériques de nano-oxydes sur la nuance **CF-14Cr-SsTi** apparaissent assez similaires jusqu'à 1100°C. Dans la condition de recuit 1100°C - 1 h, la densité numérique chute significativement jusqu'à environ 10^{22} m^{-3}. Cette chute de densité à fraction volumique quasi constante confirme la forte coalescence des nano-oxydes pendant le maintien en température. Pour la nuance **CF-14Cr-Ti+1%**, les évolutions de densités numériques suivent encore une fois assez fidèlement celles observées sur la nuance **CF-14Cr**.

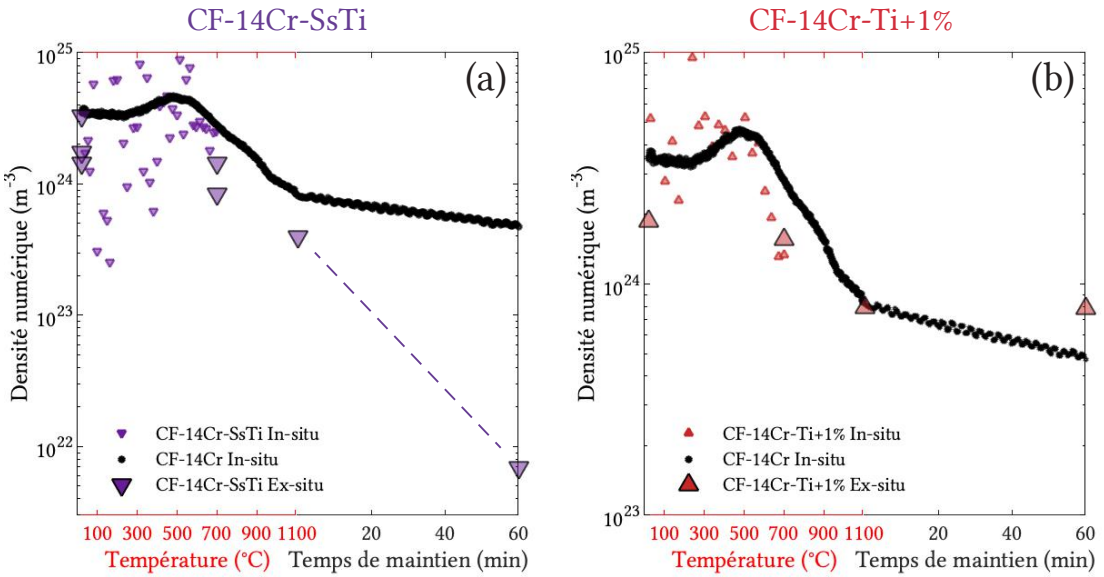


FIGURE V.21 – Évolution de la **densité numérique apparente des nano-oxydes** sur la nuance **CF-14Cr-SsTi** (avec l'hypothèse de nano-oxydes Y_2O_3 cubique centré) (a), et sur la nuance **CF-14Cr-Ti+1%** (avec l'hypothèse de nano-oxydes $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore) (b), lors d'une montée en température à 10°C/min, les deux nuances étant comparées aux résultats de la nuance **CF-14Cr**.

Variations en O

La cinétique des nuances comportant des variations en O a aussi été caractérisée. Pour ces analyses, une seule nuance est disponible ayant été enrichie en O à hauteur de 0,3%m par l'ajout de 1%m de poudre de Fe_2O_3 lors du broyage. Pour cette nuance, une mesure SAXS in-situ lors d'un traitement thermique jusqu'à 700°C a été réalisée, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min. Cette mesure in-situ a ensuite été complétée par des mesures ex-situ réalisées à différentes conditions de recuit (traitements thermiques interrompus).

Les courbes d'intensité SAXS issues des mesures de l'échantillon **CF-14Cr-O+0,3%** sont présentées sur la figure V.22. Sur cette figure, la contribution d'amas présents à l'état post-broyage est très clairement visible. De plus, la dispersion en taille des amas et nano-oxydes semble plus importante sur cette nuance. En effet, les ajustements réalisés avec une dispersion s de 0,2 ne permettent pas de décrire parfaitement la courbe expérimentale du début à la fin du traitement thermique). Sachant que la valeur exacte de dispersion ne peut pas être trouvée par SAXS, la valeur de $s = 0,2$ a été conservée, car elle a l'avantage de permettre une comparaison facile de cette nuance avec celles précédemment analysées.

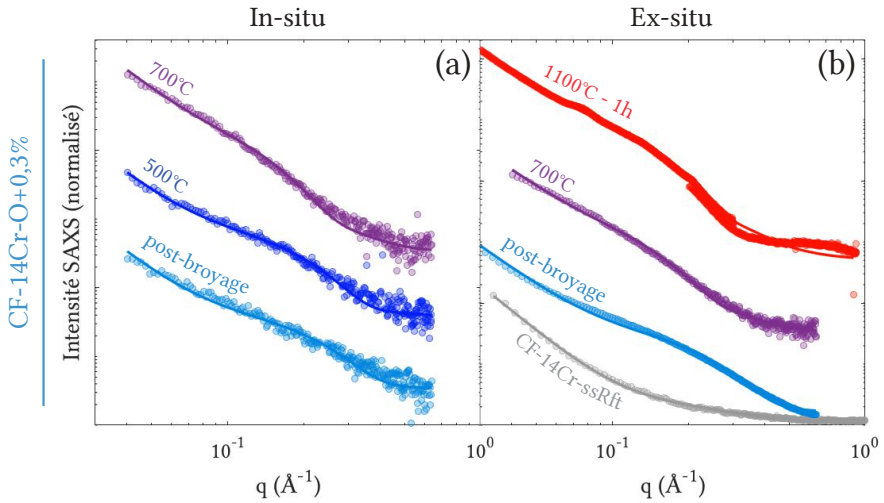


FIGURE V.22 – Courbes d'intensité SAXS mesurées sur l'échantillon CF-14Cr-O+0,3% à différentes températures in-situ (a), et après différents traitements thermiques interrompus (b).

L'évolution du rayon moyen des nano-oxydes de la nuance CF-14Cr-O+0,3% est représentée sur la figure V.23. Le rayon moyen initial des amas semble plus important sur cette nuance que sur la nuance **CF-14Cr**, comme pressenti grâce aux courbes d'intensité SAXS présentées dans le paragraphe précédent. Après $\sim$ 500℃, le rayon moyen des nano-oxydes s'accroît rapidement jusqu'à 700℃. Aucune mesure n'est disponible dans la condition de recuit 1100℃ avant le maintien en température. Cependant, une mesure réalisée au synchrotron PSI dans la condition 1100℃ - 1 h semble indiquer que la taille des nano-oxydes se stabilise autour de 1,5 nm. Cette taille correspond à celles détectées à 700℃, ce qui semble indiquer que la taille des nano-oxydes est stable à cette température.

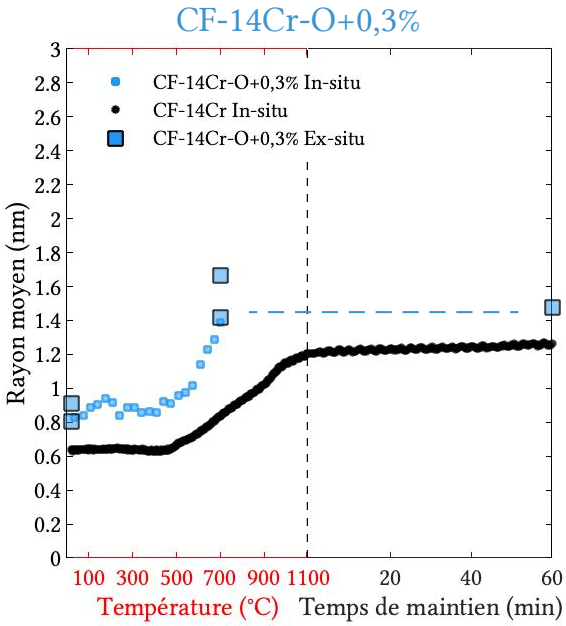


FIGURE V.23 – Évolution des **rayons moyens des nano-oxydes** sur la nuance CF-14Cr-O+0,3% (a), lors d'une montée en température à 10℃/min, avec une comparaison aux résultats de la nuance **CF-14Cr**.

L'évolution de la fraction volumique apparente des nano-oxydes a été déterminée en se basant sur l'hypothèse de précipité $Y_2Ti_2O_7$. Cette évolution est représentée sur la figure V.24a pour l'échantillon CF-14Cr-O+0,3%. L'évolution de la densité numérique de nano-oxydes a été représentée sur la figure V.24b, avec les mêmes hypothèses. La fraction volumique apparente initiale est visiblement très importante par rapport à la nuance **CF-14Cr** ($\sim$ 2 fois plus élevée). Cette fraction volumique apparente augmente d'abord, dans les mêmes proportions que la nuance **CF-14Cr** puis décrit une chute très importante autour de 500℃. Dans la condition de recuit 700℃, la fraction volumique apparente de nano-oxydes se trouve alors assez proche de celle des **CF-14Cr**, bien que légèrement supérieure. Cette observation reste valide jusqu'à la condition 1100℃ - 1 h. La courbe de densité numérique apparente de nano-oxydes semble en revanche très proche de celle de la nuance **CF-14Cr**, bien que la diminution observée entre 500 et 1100℃ sur la nuance **CF-14Cr** semble plus rapide sur la nuance CF-14Cr-O+0,3% (entre 500 et 700℃).

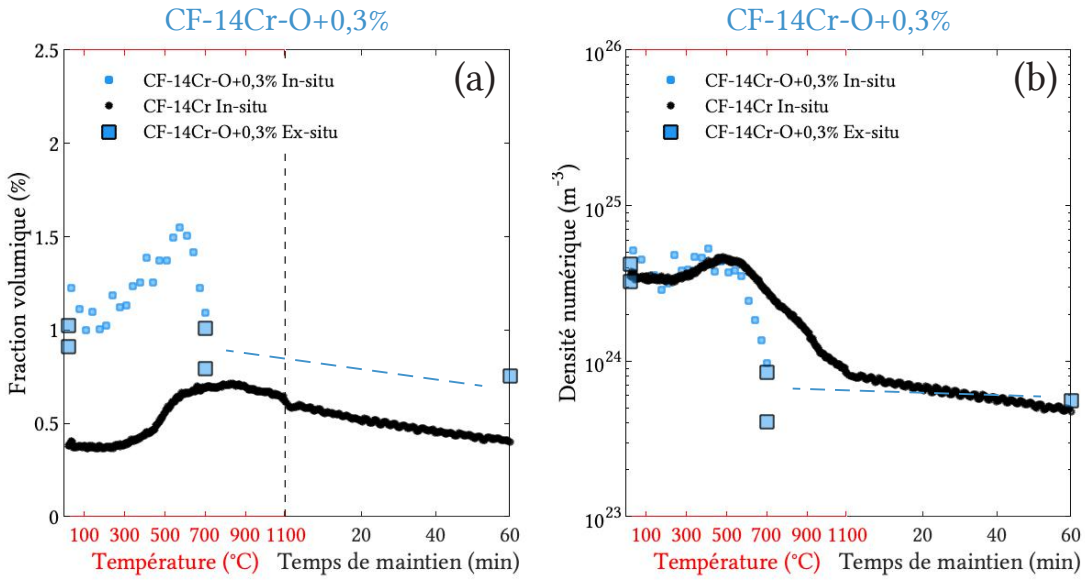


FIGURE V.24 – Évolution de la **fraction volumique apparente des nano-oxydes** (avec l'hypothèse de nano-oxydes $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore) sur la nuance CF-14Cr-O+0,3% (a), de la **densité numérique apparente des nano-oxydes** (avec la même hypothèse) sur l'échantillon CF-14Cr-O+0,3% (b), lors d'une montée en température à 10°C/min, ces mesures étant comparées aux résultats de la nuance **CF-14Cr**.

Discussion

Les cinétiques de précipitation des nano-oxydes ont pu être caractérisées grâce aux mesures SAXS précédemment présentées sur les nuances à variation d'Y, de Ti et d'O. L'ensemble de ces résultats sera discuté ici afin d'améliorer leur compréhension, notamment grâce à des comparaisons avec d'autres nuances. De façon plus générale, cette analyse pourra aussi permettre d'éclaircir la cinétique de précipitation des nano-oxydes Y-Ti-O, par rapport aux analyses déjà réalisées sur la nuance **CF-14Cr** dans le Chapitre III.

Parmi les cinétiques de précipitation présentées dans cette section, la nuance CF-14Cr-Ti+1% semble être la plus proche de la nuance **CF-14Cr**. Les cinétiques de précipitation des nano-oxydes des nuances CF-14Cr-Y+0,3%, CF-14Cr-Y+1% et CF-14Cr-SsTi montrent des caractéristiques communes, bien qu'elles ne soient pas complètement identiques. En effet, en comparaison avec la nuance **CF-14Cr**, les nano-oxydes de ces trois nuances montrent un rayon moyen globalement plus important et une forte coalescence pendant le maintien en température. La nuance CF-14Cr-O+0,3% quant à elle semble assez similaire à la nuance **CF-14Cr** (et donc aussi à la nuance CF-14Cr-Ti+1%) pendant le maintien à 1100°C. En revanche, les premières étapes de formation / croissance des amas devenant nano-oxydes, comportent des différences importantes.

Les cinétiques très proches entre les nuances CF-14Cr-Ti+1% et **CF-14Cr** montrent que **l'ajout d'une quantité supplémentaire de Ti n'influe pas sur les propriétés des**

nano-oxydes. En revanche cet ajout crée une deuxième famille de précipités en fraction volumique significative (assez pour être observée en SAXS). Ces précipités, a priori Ti-O et Ti(C,N), ne semblent pas être les plus défavorables pour les propriétés mécaniques (fluage thermique, ductilité ...) par rapport aux carbures plus grossiers et moins stables $M_{23}C_6$ ou M_7C_3 (voir Annexe A p. 257). Cependant, il est probable que de meilleures propriétés mécaniques soient atteintes lorsque les nano-oxydes constituent la seule famille de précipités présente dans l'alliage. Comme l'ajout de Ti en excédent ne participe pas à changer les propriétés des nano-oxydes (en particulier en termes de fraction volumique) et induit l'augmentation significative de la fraction volumique d'une deuxième famille de précipités riche en Ti (Ti-O ou Ti(C,N)), le Ti n'est pas un élément limitant dans la formation des nano-oxydes Y-Ti-O (pour la composition de référence ainsi que pour des teneurs en Ti plus importantes), même pour la nuance **CF-14Cr** (de référence). Sur le plan chimique, il reste toutefois possible que le Ti joue un rôle sur la nature des nano-oxydes : $Y_2Ti_2O_7$ ou Y_2TiO_5. En effet, la différence majeure entre ces deux phases est la différence de fraction atomique de Ti (les fractions atomiques d'O et d'Y restant très proches). Les très probables mélanges $Y_2Ti_2O_7$ + Y_2TiO_5 observés sur les nuances **CF-14Cr** et les nuances **CF-9Cr** pourraient ainsi très bien être dus à une **disponibilité différente du Ti** suivant :

- les **zones de l'alliage**, où la teneur en Ti pourrait être influencée par la proximité d'anciens joints de poudres ou de précipités grossiers riches en Ti, voire de joints de grains avec des ségrégations de Ti
- La **nature de la matrice** (ferritique ou austénitique), pouvant présenter des solubilités / coefficients de diffusion du Ti différents.

D'ailleurs les facteurs anomaux au seuil du titane mesurés sur la nuance **CF-14Cr-Ti+1%** dans les conditions de recuit 1100℃ ($f_A = -61,0$) et 1100℃ - 1 h ($f_A = -74,3$) sont cohérents avec la **présence très majoritaire de nano-oxydes $Y_2Ti_2O_7$ ($f_A = -68,0$)**. Le tableau donnant la liste exhaustive des valeurs de facteurs anomaux théoriques est donné en Tab. III.1 p. 94 du Chapitre III.

La similitude des cinétiques observées sur les nuances **CF-14Cr-Y+0,3%**, **CF-14Cr-Y+1%** et **CF-14Cr-SsTi** pourrait être liée à la présence de nano-oxydes similaires. En effet, la nature des nano-oxydes sur la nuance **CF-14Cr-SsTi** **est vraisemblablement Y_2O_3**, l'alliage ne contenant pas de Ti. Ce résultat est d'ailleurs cohérent avec l'absence totale de signal anomal sur la contribution des nano-oxydes de la nuance **CF-14Cr-SsTi** (non présenté dans les courbes de cette section). De plus, ces nano-oxydes sont bien connus pour montrer une coalescence plus importante que les nano-oxydes Y-Ti-O [31, 69, 70, 82-84, 86]. Pour les nuances **CF-14Cr-Y+0,3%** et **CF-14Cr-Y+1%**, **l'ajout d'Y pourrait favoriser l'apparition d'oxydes Y_2O_3**. Il est néanmoins probable que **des nano-oxydes Y-Ti-O se forment également en parallèle**. La population de nano-oxydes Y-Ti-O est peut-être simplement masquée par les Y_2O_3 plus gros, si leur fraction volumique est

suffisante. En effet, jusqu'à 1100℃ le faible écart devant exister entre les deux populations ne devrait pas permettre de les discerner l'une de l'autre sur les courbes d'intensité SAXS. Après le maintien en température, il est tout à fait possible que les nano-oxydes les plus fins soient cachés par la contribution de Porod des nano-oxydes Y_2O_3 plus grossiers. Cette hypothèse semble **confirmée par les observation MET de la thèse de Sheng-Yi Zhong** montrant une double population de précipités sur cette nuance consolidé par filage [44] (p. 57 du manuscrit).

Les différences observées sur la nuance CF-14Cr-O+0,3% depuis la condition post-broyage jusqu'à la condition de recuit 1100℃ environ semblent indiquer **une différence fondamentale sur les amas présents dans la condition post-broyage**. En effet, la fraction volumique apparente, déjà significativement plus haute que celle de la nuance **CF-14Cr** dans la condition post-broyage, augmente très fortement au début du traitement thermique. Ensuite, cette fraction volumique apparente diminue jusqu'à être assez proche de la fraction volumique de l'échantillon **CF-14Cr**. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées expliquant cette évolution :

- un **taux d'O plus important** dans les amas induisant une augmentation de la fraction volumique apparente (par effet de contraste de densité électronique).
- La **création d'amas de nature différente**, provenant potentiellement de résidus de broyage de la poudre Fe_2O_3.

Dans des conditions de recuit plus avancées, la **stabilisation de la taille des nano-oxydes autour de 700℃** n'a été observée que dans cette nuance (sur la nuance **CF-14Cr**, cette stabilisation intervient plutôt autour de 1000 - 1100℃). Avec les données recueillies sur cette nuance, il semble difficile de pouvoir expliquer ce comportement, ce qui nécessiterait au moins l'analyse de l'évolution chimique des nano-oxydes. Aussi, la réalisation d'échantillons supplémentaires (surtout dans la condition 1100℃ - 1 h) pourrait être intéressante afin de valider la reproductibilité de ce résultat.

Finalement, la figure V.25 représente les intensités SAXS dans la condition post-broyage de ces nuances. Trois catégories semble se discerner selon l'augmentation de l'intensité SAXS. La nuance CF-14Cr-Ti+1% est très similaire a celle de la nuance **CF-14Cr**. Les intensités SAXS des nuance CF-14Cr-Y+0,3% et CF-14Cr-SsTi sont légèrement plus hautes. Enfin, les nuance CF-14Cr-Y+1% CF-14Cr-O+0,3% sont significativement plus haute en intensité. Ces augmentation d'intensité pourraient provenir soit d'une augmentation de la fraction volumique d'amas, soit d'une variation de la chimie des amas. Cette variation chimique doit alors coïncider avec un enrichissement en éléments légers (par exemple l'O) ou un appauvrissement en éléments lourds (par exemple l'Y), pour occasionner une augmentation du contraste électronique.

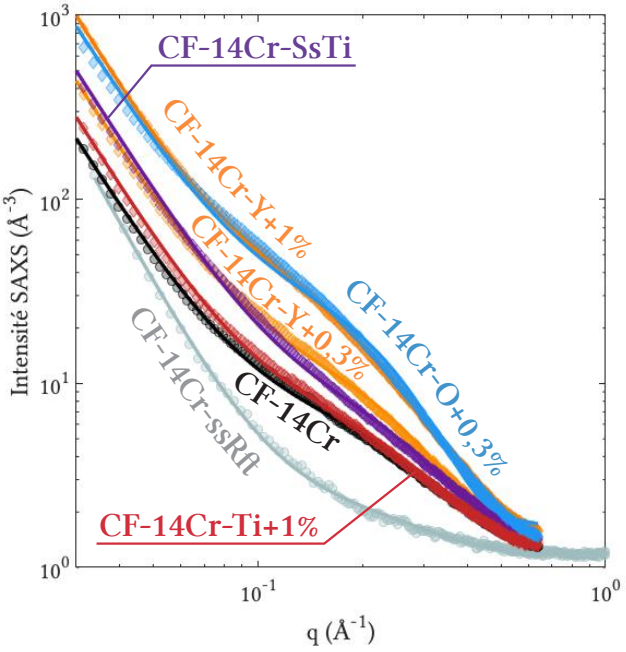


FIGURE V.25 – Courbes d'intensité SAXS dans la condition post-broyage des nuances CF-14Cr-ssRft, **CF-14Cr**, CF-14Cr-Y+0,3%, CF-14Cr-Y+1%, CF-14Cr-SsTi, CF-14Cr-Ti+1% et CF-14Cr-O+0,3%.

RÉSUMÉ DE LA CINÉTIQUE DE PRÉCIPITATION DES NUANCES AVEC VARIATIONS DE RENFORTS

Les analyses réalisées dans cette sous-section ont permis une meilleure compréhension de la cinétique de précipitation des nuances avec variations d'Y, de Ti et d'O. Les conclusions principales de cette étude sont :

- Une différence sur l'évolution de la taille des nano-oxydes, observée sur les nuances CF-14Cr-Y+0,3%, CF-14Cr-Y+1% et CF-14Cr-SsTi. Cette différence pourrait provenir de la précipitation de **phase Y_2O_3** à la place (pour la nuance CF-14Cr-SsTi) ou occultant (pour les nuances CF-14Cr-Y+0,3% et CF-14Cr-Y+1%) les nano-oxydes Y-Ti-O.
- Une **cinétique de précipitation identique** entre les nuance CF-14Cr-Ti+1% et **CF-14Cr**. Le Ti ne semble donc **pas être l'élément limitant** dans la formation des nano-oxydes.
- Une coinétique de précipitation plus rapide pour la nuance CF-14Cr-O+0,3%, se stabilisant vers 700 °C, avec très frote résistance à la coalescence (similaires à la nuance **CF-14Cr**).
- La modification des **amas** présents dans la condition **post-broyage** suivant la nuance avec (par rapport a la nuance CF-14Cr) une augmentation de l'intensité SAXS **importante** pour les nuances CF-14Cr-Y+1% et CF-14Cr-O+0,3% : **modéré** pour CF-14Cr-SsTi et CF-14Cr-Y+0,3%; **nulle** pour CF-14Cr-Ti+1% (intensités identiques).

V.2.2 Évolution de la microstructure granulaire

L'évolution de la microstructure granulaire a été caractérisée pendant le traitement thermique de consolidation des aciers ODS par des mesures DRX in-situ, et par cartographie EBSD dans la condition 1100℃ - 1 h. L'échantillon **CF-14Cr-O+0,3%** n'a pas été mesuré par DRX in-situ, ainsi seule la cartographie EBSD correspondante est présentée ici. Ces mesures de DRX in-situ sont présentées dans 2 sous-parties correspondant premièrement aux nuances avec des variations en Y, et deuxièmement aux nuances avec des variations de Ti. Avant la présentation de ces résultats in-situ, les cartographies de l'ensemble des nuances avec variations de renforts sont présentées sur la figure V.26 (à l'exception de la nuance **CF-14Cr-Y+0,3%**, qui n'a pas été analysée). Par rapport aux analyses effectuées dans le Chapitre III, seules les cartographies à faible grandissement ont été réalisées. Ces cartographies sont aussi accompagnées d'histogrammes de la taille (diamètre) des grains normalisée donnée en fraction surfacique et en nombre. Sur les histogrammes surfaciques la classe "non indexés" correspond à la fraction surfacique de grains plus petits que 1 μm et aux porosités / précipités grossiers.

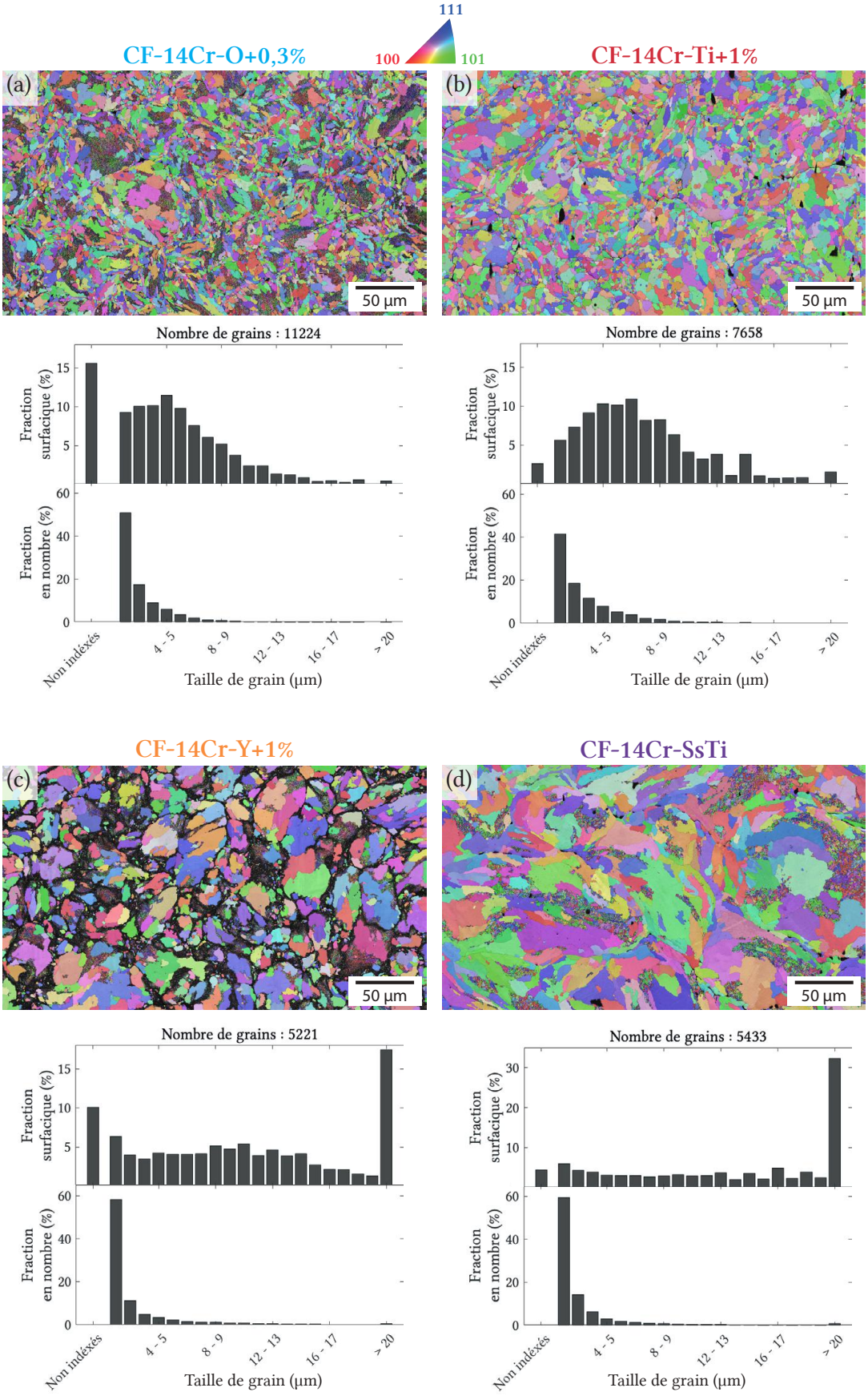


FIGURE V.26 – Cartographies d'orientation des grains des nuances CF-14Cr-O+0,3% (a), CF-14Cr-Ti+1% (b), CF-14Cr-Y+1% (c), CF-14Cr-SsTi% (d).

Sur cette figure, les microstructures granulaires apparaissent différentes suivant les variations en éléments de renforts. De toutes les variations présentées, c'est la microstructure de l'échantillon **CF-14Cr-O+0,3%** qui semble la plus proche de la nuance de référence **CF-14Cr**, avec une fraction surfacique de petits grains un peu plus élevée ($\sim$ 15% au lieu de $\sim$ 8%, voir Fig. III.29 p. 124). Sur la nuance **CF-14Cr-SsTi**, les îlots de petits grains semblent de morphologie assez proche de celle de la nuance **CF-14Cr**. La fraction surfacique de ces îlots ($\sim$ 5%) est aussi assez proche de la nuance **CF-14Cr**. En revanche, les gros grains sont significativement plus gros que ceux présents dans la nuance de référence **CF-14Cr**. De façon surprenante, la nuance **CF-14Cr-Ti+1%** ne semble pas contenir d'îlot de petits grains, bien que les propriétés des nano-oxydes de cette nuance soient très proches de celles de la nuance **CF-14Cr** (voir section précédente V.2.1). La taille des grains de cette nuance ne semble pas bimodale sur les histogrammes de taille en fraction surfacique, mais plutôt monomodale avec une assez grande distribution en taille (Fig. V.26b). Cette microstructure conduit certainement à des propriétés mécaniques plus homogènes à l'échelle micrométrique, potentiellement favorables au comportement macroscopique. Enfin, la nuance **CF-14Cr-Y+1%** montre des joints de poudre très marqués par rapport aux autres nuances. En effet, une large zone autour de ce qui est très probablement des anciens joints de poudres n'a pas pu être indexée. Cette zone pourrait correspondre à des résidus du broyage qui ont déjà été trouvés aux joints de poudres sur d'autres nuances (voir Chapitre II section II.1.3 p. 45), ou à des zones à très petits grains.

Variations en Y

Les nuances contenant des variations d'Y ont été caractérisées par DRX in-situ pendant un traitement thermique allant jusqu'à environ 940℃ avec une vitesse de chauffe proche de 10℃/min. Suivant le même schéma que pour les analyses réalisées dans les chapitres précédents, quelques figures de diffraction seront d'abord présentées pour chaque nuance. Puis, les courbes d'intensité DRX et les dépouillements réalisés par la méthode de Williamson-Hall seront analysés.

Les images de DRX prises à différents stades du traitement thermique, pendant la montée et le maintien en température, sont représentées sur la figure V.27. Certaines images ne sont pas disponibles à cause de problèmes techniques survenus pendant la mesure : arrêt du bras robot permettant la rotation du détecteur autour de l'échantillon **CF-14Cr-Y+0,3%** et une coupure du faisceau de rayons-X pour l'échantillon **CF-14Cr-Y+1%**, qui a repris à la fin du traitement thermique. Sur ces images, la température marquant le réarrangement des dislocations créant des domaines cohérents de diffraction et / ou la formation des premiers gros grains se situe entre 450 et 500℃. Ensuite, pour les deux nuances, une très bonne stabilité des grains présents au début du maintien en température est observée avec très peu de disparition / apparition de gros grains.

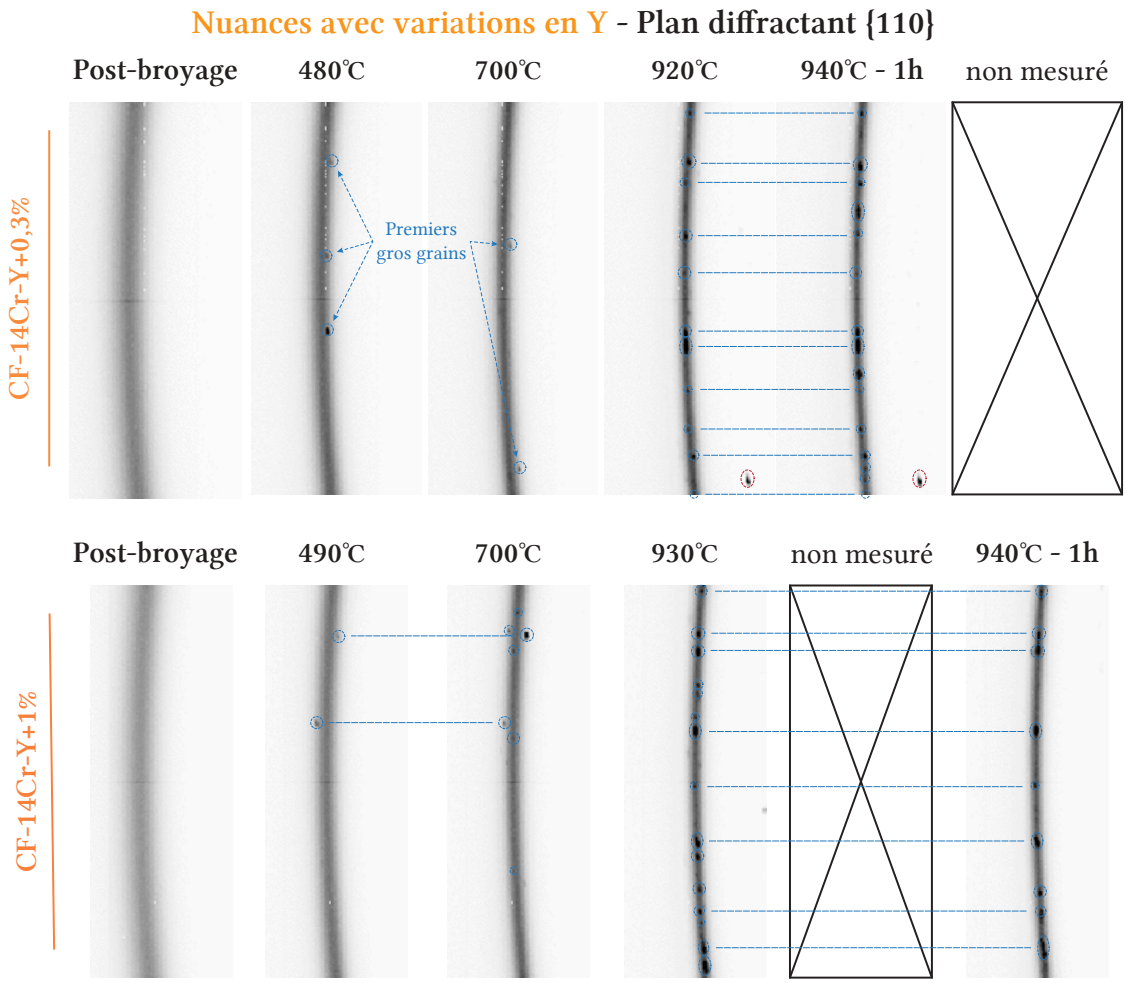


FIGURE V.27 – Images de DRX in-situ montrant l'évolution de la figure de diffraction du plan {1, 1, 0} de la ferrite sur l'échantillon CF-14Cr-Y+0,3% et CF-14Cr-Y+1% recuit à ∼ 10℃/min, les niveaux de gris étant directement comparables d'une figure à l'autre pour le même échantillon.

Les courbes d'intensité DRX ayant servi pour les analyses de taille de cristallites et densités de dislocations extraites par méthode de Williamson-Hall (présentées par la suite) sont tracées sur la figure V.28 pour les nuances CF-14Cr-Y+0,3% et CF-14Cr-Y+1%. Les pics de diffraction non pris en compte dans la méthode de Williamson-Hall sont indiqués sur les courbes. Ces pics ont été écartés à cause de la présence de pics parasites (provenant de carbures ou d'oxydes inconnus).

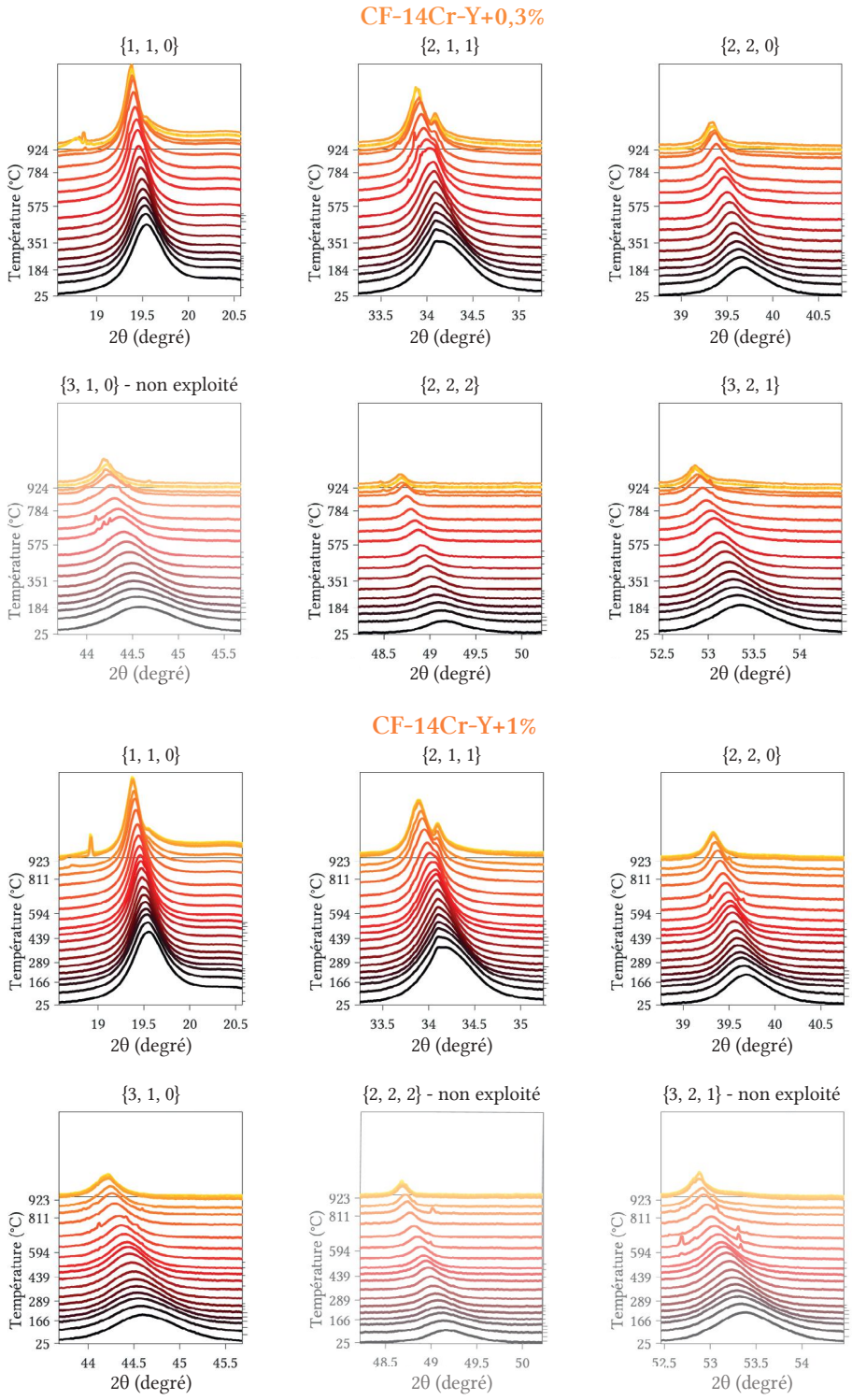


FIGURE V.28 – Évolution des pics de diffraction de la ferrite lors du traitement thermique in-situ des échantillons CF-14Cr-Y+0,3% et CF-14Cr-Y+1%, l'intensité étant donnée en échelle logarithmique.

Les évolutions de taille de cristallites et de densité de dislocations sont présentées sur la figure V.29. Pour l'échantillon CF-14Cr-Y+0,3%, le coefficient R^2 de la régression linéaire utilisée pour la méthode de Williamson-Hall est très bas par rapport à ceux d'autres nuances analysées, à partir de 300℃ environ. Ce mauvais coefficient de régression d'origine inconnue doit diminuer la précision des résultats de façon importante. Pour l'échantillon CF-14Cr-Y+1%, où le coefficient R^2 est bien meilleur, une hausse du niveau de bruit sur les mesures de taille de cristallites est visible autour de 400 - 450℃, suivie d'une hausse de la taille moyenne de cristallite. Cette étape est probablement liée à la formation des premiers domaines cohérents de taille plus importante que les petits grains (soit par réarrangement des dislocations soit par croissance des premiers petits grains). La croissance anomale intervient ensuite aux alentours de 550 - 600℃. Sur l'échantillon CF-14Cr-Y+0,3%, la croissance anormale semble se produire bien plus tard, à l'arrivée au maintien en température à $\sim$ 950℃. Cependant, la valeur du coefficient R^2 ne permet pas d'être décisif sur ce point.

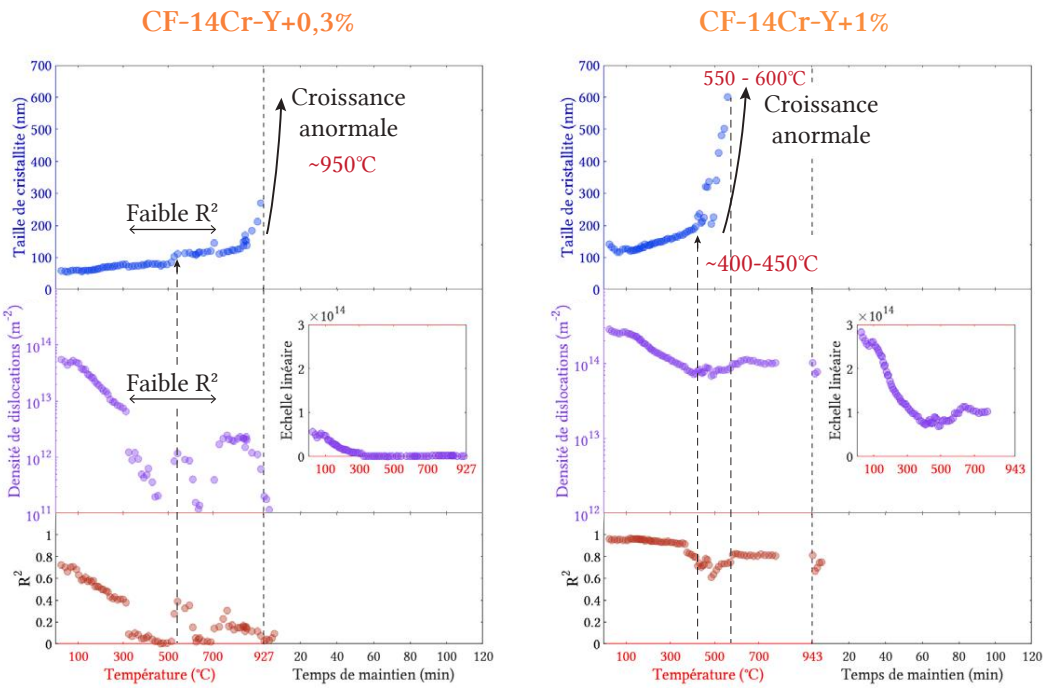


FIGURE V.29 – Évolution pour l'échantillon CF-14Cr-Y+0,3% des tailles (diamètre) de cristallites (a), densité de dislocations (b), coefficients R^2 de la régression linéaire employés dans la méthode de Williamson-Hall (c), et erreurs de Poisson calculées sur le point le plus intense du pic de diffraction {1, 1, 0} de la ferrite (d), et réciproquement pour l'échantillon CF-14Cr-Y+1% (e, f, g, h).

Variations en Ti

Des caractérisations similaires ont été réalisées sur les nuances d'aciers ODS avec des variations de Ti par DRX in-situ jusqu'à environ 950℃. Les images de diffraction prises à différents stades du traitement thermique sont présentées sur la figure V.30. Sur ces images, la température d'apparition des premiers domaines cohérents de diffraction de taille significative se situe entre 550 et 600℃ pour la nuance **CF-14Cr-SsTi** (ce qui est plus proche de la température trouvée sur la nuance **CF-14Cr** de 550℃). La température d'apparition de ces premiers domaines cohérents sur la nuance **CF-14Cr-Ti+1%**, se situe entre 400 et 450℃. Pendant le maintien en température (après l'apparition des gros grains), le halo caractéristique de la présence d'une population de très petits grains n'est plus visible. Cette observation est cohérente avec les mesures EBSD ne montrant aucun îlot de petits grains. C'est la seule nuance purement ferritique pour laquelle cette observation a été faite (à l'exception de la nuance sans renforts **CF-14Cr-SsRft**). Les images de diffraction sur l'échantillon **CF-14Cr-SsTi** montrent l'apparition d'un pic d'austénite (correspondant au plan {1, 1, 1}) en température, ce qui confirme les observations faites par Mickaël Dadé [38].

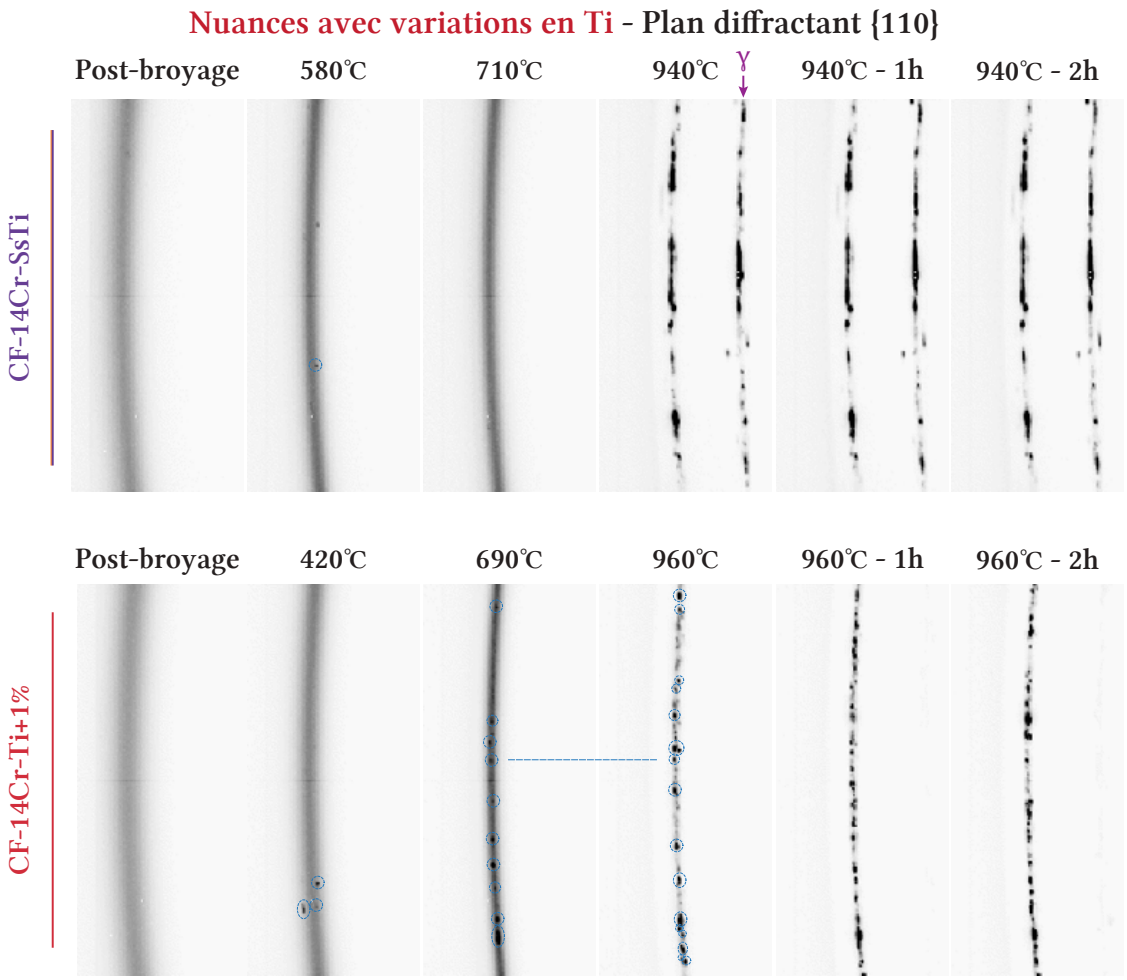


FIGURE V.30 – Images de DRX in-situ montrant l'évolution de la figure de diffraction du plan {1, 1, 0} de la ferrite sur l'échantillon CF-14Cr-SsTi et CF-14Cr-Ti+1% recuit à ∼ 10℃/min, les niveaux de gris étant directement comparables d'une figure à l'autre pour le même échantillon.

Les courbes d'intensité DRX extraites des images de diffraction présentées précédemment ont été tracées sur la figure V.31 pour l'échantillon CF-14Cr-SsTi et CF-14Cr-Ti+1%. Le pic de diffraction correspondant au plan {2, 2, 2} de la ferrite de l'échantillon CF-14Cr-SsTi n'a pas été pris en compte pour les analyses de Williamson-Hall présentées par la suite à cause de la superposition du pic de ferrite avec un pic d'austénite.

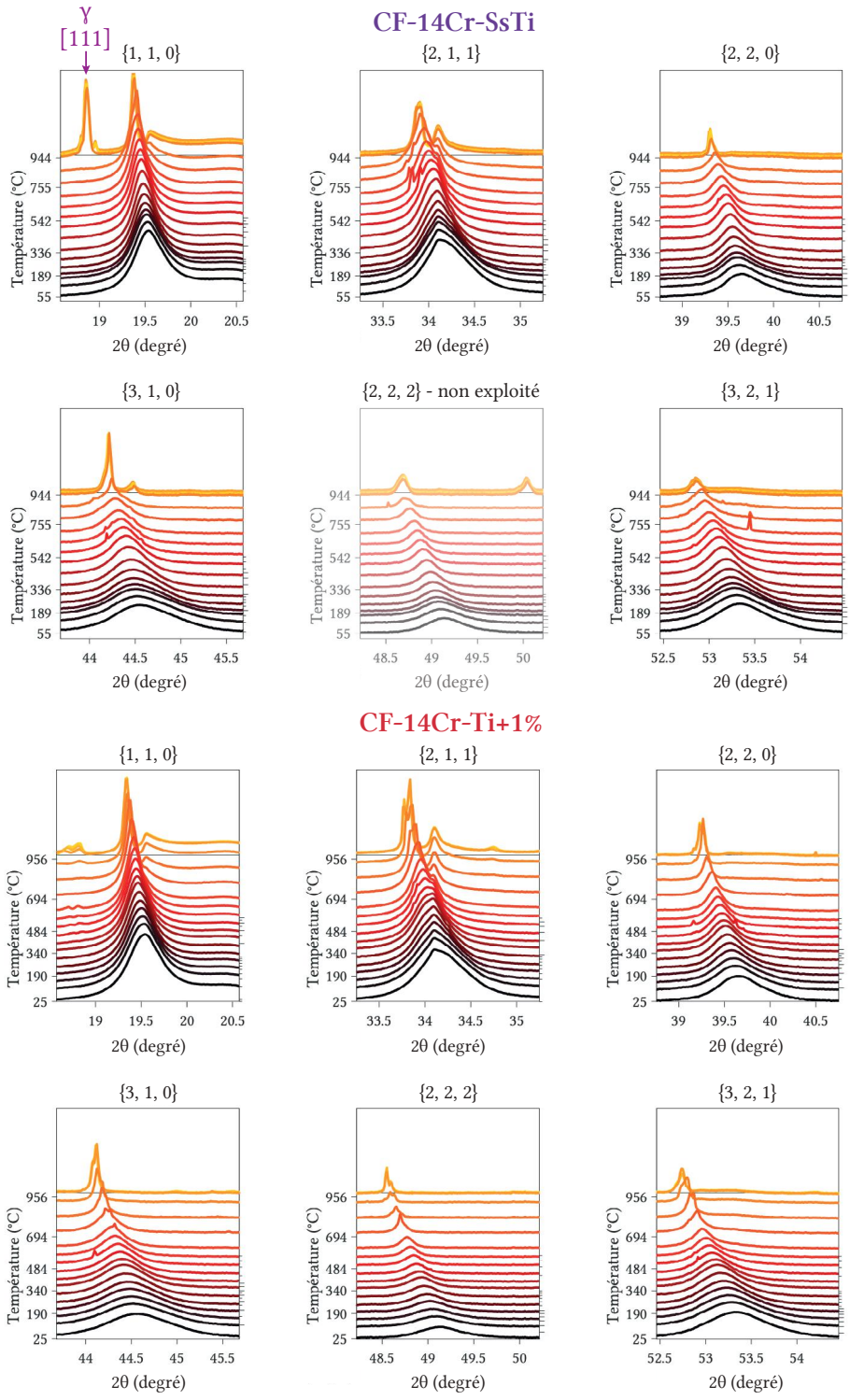


FIGURE V.31 – Évolution des pics de diffraction de la ferrite lors du traitement thermique in-situ de l'échantillon CF-14Cr-SsTi et CF-14Cr-Ti+1%, l'intensité étant donnée en échelle logarithmique.

Les tailles de cristallites et les densités de dislocations ont été déterminées grâce à l'ajustement des courbes précédemment présentées à un modèle Pseudo-Voigt et l'application d'une méthode de Williamson-Hall comme expliqué dans le Chapitre II section II.3.6 p. 79. Sur l'échantillon CF-14Cr-SsTi, l'apparition des premiers domaines cohérents de taille significative semble marquée par une augmentation du bruit de mesure autour de 550 - 600℃. La croissance anormale des grains semble alors importante autour de 800 - 900℃. Sur l'échantillon CF-14Cr-Ti+1%, cette croissance anormale a lieu plus tôt, autour de 600 - 650℃. L'apparition des premiers domaines cohérents de tailles significatives ne semble pas être visible sur l'évolution de la taille de cristallites de cette nuance.

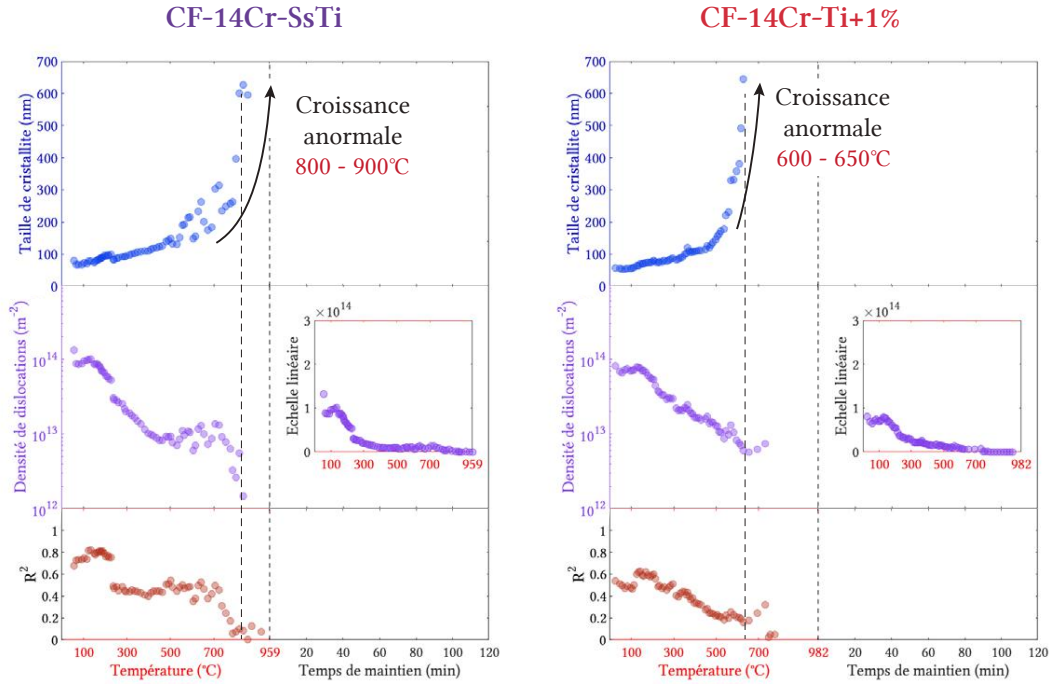


FIGURE V.32 – Évolution pour l'échantillon CF-14Cr-SsTi des tailles (diamètre) de cristallites (a), densité de dislocations (b), coefficients R^2 de la régression linéaire employés dans la méthode de Williamson-Hall (c), et erreurs de Poisson calculées sur le point intense du pic de diffraction {1, 1, 0} de la ferrite (d), et réciproquement pour l'échantillon CF-14Cr-Ti+1% (e, f, g, h).

Discussion

Un récapitulatif des températures d'apparition des premiers domaines cohérents de diffraction de taille significative et du début de la croissance anormale des grains est

donné dans le tableau V.2. Toutes les températures d'apparition des premiers domaines cohérents sont assez proches et sont en moyenne à 500℃. Cette température est celle à laquelle la taille de grain de la nuance non renforcée CF-14Cr-SsRft explose (voir Fig. III.33 p. 130 du Chapitre III). La température de croissance anormale en revanche, varie de façon assez significative d'une nuance à l'autre.

TABLE V.2 – Températures d'apparition des premiers domaines cohérents de diffraction de taille significative et du début de la croissance anormale pour les nuances avec variations d'Y et de Ti et de la nuance **CF-14Cr** (la nuance CF-14Cr-O+0,3% n'ayant pas été analysée).

Nuances	CF-14Cr	CF-14Cr-Y+0,3%	CF-14Cr-Y+1%	CF-14Cr-SsTi	CF-14Cr-Ti+1%
1er domaines cohérents (℃)	500-550	450-500	400-500	550-600	400-450
Croissance anormale (℃)	800-850	950*	550-600	800-900	600-650

*valeurs peu fiables car R^2 de la méthode Williamson-Hal très faible

C'est la nuance CF-14Cr-SsTi qui montre la température de croissance anormale la plus proche de celle de la nuance **CF-14Cr**. Ce résultat parait étonnant, car c'est la nuance qui présente le plus de différences en terme de nano-précipitation dans la condition consolidée (nano-oxydes Y_2O_3). Néanmoins, l'étude de cinétique de précipitation a permis de démontrer que la croissance des nano-oxydes de l'échantillon CF-14Cr-SsTi est très proche de celle de la nuance **CF-14Cr** jusqu'à l'arrivée à 1100℃. A cette température, les nano-oxydes coalescent significativement, ce qui est cohérent avec les différences observées sur la microstructure de la condition 1100℃ - 1 h en EBSD (Fig. V.26c et Fig. V.8b). Enfin, il ne faut pas oublier que cette nuance est biphasée et que, de ce fait, sa comparaison avec une nuance purement ferritique **Fe-14Cr** (ou même Fe-9Cr presque entièrement austénitique à haute température) est délicate.

Les nuances CF-14Cr-Ti+1% et CF-14Cr-Y+1% présentent une température de croissance anormale plus faible d'environ 200℃ comparée celle de la nuance **CF-14Cr**. Pour la nuance CF-14Cr-Ti+1% il est peu probable que ce décalage soit liée aux nano-oxydes, car leur cinétique est identique à celle de la nuance **CF-14Cr**. De plus, **cette nuance est la seule à être dépourvue d'ilots de petits grains dans la condition 1100℃ - 1 h** (Fig. V.26). L'évolution de la taille de grain sur cette nuance reste donc assez peu comprise. Certains joints de grains de la nuance **CF-14Cr** et CF-9Cr ont été trouvés enrichis en Ti dans les analyses du Chapitre III et IV (résultat non illustré). Il n'est donc pas impossible que le Ti en solution solide est un effet sur l'évolution des grains, bien que cela ne soit absolument pas prouvé pour l'instant.

Sur la nuance CF-14Cr-Y+1%, la présence d'une double population de nano-oxydes Y-Ti-O fins et de nano-oxydes plus grossiers (certainement Y_2O_3) est fortement suspectée. Néanmoins, les propriétés des nano-oxydes les plus fins (s'ils existent effectivement) sont masquées par la population d'Y_2O_3 plus grossiers. De ce fait, il est difficile de dé-

terminer la pression de Zener, qui est potentiellement plus faible que celle de la nuance **CF-14Cr**, ce qui expliquerait la température de croissance anormale moins élevée.

Résumé des évolutions microstructurales des nuances avec variations de renforts

Les évolutions de la microstructure granulaire ont été caractérisées pour les différentes nuances à variation de renforts en Y, Ti et O. Ces analyses ont permis d'identifier :

- La température d'apparition des **premiers domaines** de diffraction de taille significative en moyenne à 500℃ pour toutes les nuances.
- une température de **croissance anormale** des grains **similaire** entre la nuance **CF-14Cr-SsTi** et **CF-14Cr** (**800-900**℃), ce qui serait expliqué par une cinétique de précipitation des nano-oxydes proche jusqu'à 1100℃.
- Une température de **croissance anormale** des grains inférieure d'environ **200**℃ pour les nuances **CF-14Cr-Ti+1%** et **CF-14Cr-Y+1%** par rapport à l'échantillon **CF-14Cr**. Cet écart reste inexpliqué sur la nuance **CF-14Cr-Ti+1%** (hypothétique effet du Ti en solution solide), et pourrait être lié à une différence de propriétés des nano-oxydes les plus fins présents sur la nuance **CF-14Cr-Y+1%**.
- **L'absence d'îlots de petits grains** sur la nuance **CF-14Cr-Ti+1%** (visible en EBSD et DRX in-situ), cette nuance montrant une taille de grain plutôt monomodale largement dispersée.

V.3 Conclusion du Chapitre V

Dans ce chapitre, les variations en termes de cinétique de précipitation des nano-oxydes et d'évolution de la microstructure granulaire dans diverses nuances faisant **varier le taux de renforts** d'une part et les **proportions des éléments constituant les renforts** d'autre part ont été caractérisées.

Les nuances à différents **taux de renforts** comportent des nano-oxydes avec un rayon moyen **plus gros et une dispersion en taille plus importante**. Cette différence pourrait provenir d'un manque d'optimisation du procédé de broyage, du changement de phase de la matrice sur la nuance **CF-14Cr-Rft0,05%** ou des différences de densités numériques de nano-oxydes impliquant des flux d'atomes différents dans la matrice. Les fractions volumiques de nano-oxydes montrent des variations cohérentes avec les quantités de renforts utilisées. La microstructure granulaire de ces alliages montre une température de **croissance anormale des grains croissante avec le taux de renforts**, ce qui est probablement lié aux **évolutions de pression de Zener**.

Les nuances enrichies en Y (**CF-14Cr-Y+0,3%** et **CF-14Cr-Y+1%**), comportent aussi des **nano-oxydes plus gros** montrant une **coalescence significative pendant le maintien à 1100**℃ (pour la nuance **CF-14Cr-Y+1%** au moins, la nuance **CF-14Cr-Y+0,3%** n'ayant

pas été mesurée après maintien). Cette différence de cinétique pourrait être liée à la **présence d'oxydes Y_2O_3**, connus pour avoir une coalescence plus importante à 1100℃ que les Y-Ti-O. Ces oxydes Y_2O_3 occulteraient alors le signal des petits nano-oxydes Y-Ti-O. Cette hypothèse est cohérente avec les observations faites sur la nuance **CF-14Cr-SsTi** montrant une cinétique de précipitation très similaire et pour laquelle les nano-oxydes sont forcément de nature Y_2O_3. L'évolution des microstructures granulaires de la nuance **CF-14Cr-Y+1%** montre l'apparition de premiers domaines cohérents de diffraction autour de 400 - 450℃, avec une température de **croissance anormale importante à 550 - 600℃**. La nuance **CF-14Cr-Y+0,3%** montrant un coefficients R^2 assez faible pour le traitement des données par méthode de Williamson-Hall, il est difficile de juger de sa température de croissance anormale. Sur la nuance **CF-14Cr-SsTi**, la température d'apparition des premiers domaines cohérents de diffraction et la température de croissance anormale des grains semble plus élevée (respectivement $\sim$ 580 et 850 - 900℃).

La nuance avec ajout de 1%m de Ti **CF-14Cr-Ti+1%**, montre une cinétique de **précipitation des nano-oxydes très proche** de celle de la nuance **CF-14Cr**. Une **deuxième population** de précipités a pu être observée en SAXS, et correspond certainement à des phases **Ti-O et/ou Ti(C,N)**. Ces observations tendent à prouver que le Ti n'est pas un élément limitant dans la formation des nano-oxydes Y-Ti-O. La **microstructure granulaire** de cette nuance est néanmoins différente, avec une taille de grain plus homogène, **dépourvue d'îlot de très petits grains** (visible en DRX in-situ et en EBSD, sur deux échantillons différents). Cette microstructure pourrait représenter une voie d'optimisation, du fait de la meilleure homogénéité des propriétés mécanique à l'échelle micrométrique. Cette microstructure granulaire différente des autres nuances reste inexpliquée. Néanmoins, il peut être avancé que cette différence **ne provient pas d'un changement sur les nano-oxydes** puisqu'ils semblent en tout point identiques à ceux de la nuance **CF-14Cr**. L'analyse de Sheng-Yi Zhong par diffraction de neutrons a permis de montrer que les évolutions de texture sur ce matériaux filé sont très proche de celles d'une nuance similaire à notre **CF-14Cr**. Cela dit, le filage a une influence très marquée sur la microstructure (grains colonnaires, texture très importante ...). **Il serait intéressant de caractériser cette nuance par CIC** (qui se rapproche plus du procédé de CF), afin de vérifier la reproductibilité de ces résultats sur un procédé classique de compaction à chaud.

La condition post-broyage de la nuance enrichie en O **CF-14Cr-O+0,3%**, montre des amas en fraction volumique plus grande ou avec une composition plus importe d'O. Cette observation avait aussi été faite sur la nuance **CF-14Cr-Y+1%** (de façon équivalente), et les nuances **CF-14Cr-Y+0,3%** et **CF-14Cr-SsTi** dans une moindre mesure. La **cinétique de précipitation des nano-oxydes** sur la nuance **CF-14Cr-O+0,3%** semble **plus rapide** avec une **stabilisation des nano-oxydes en taille autour de 700℃**. Cette observation manque cependant un peu de statistique, puisqu'un seul échantillon a été préparé dans

la condition 1100℃ - 1 h. La microstructure granulaire de cette nuance n'a pas pu être observée in-situ. Néanmoins, la mesure EBSD faite dans la condition 1100℃ - 1 h semble montrer une microstructure assez similaire à celle de la nuance **CF-14Cr**, avec une fraction de petits grains légèrement supérieure.

Chapitre VI

Simulation de la cinétique de précipitation des nano-oxydes

"There is no cause of more common error than the search for absolute truth."
Samuel Butler, Carnets (1936).

Contenu du Chapitre

VI.1 Simulation sur un acier purement ferritique . . . 234
VI.1.1 Variations du taux d'oxygène . . . 235
VI.1.2 Variations de l'énergie d'interface . . . 237
VI.1.3 Variations du produit de solubilité . . . 239
VI.1.4 Discussion . . . 240
VI.2 Simulation sur un acier ferritique / martensitique . . . 243
VI.2.1 Variations de l'énergie d'interface . . . 244
VI.2.2 Discussion . . . 245
VI.3 Conclusion du Chapitre VI . . . 248

Ce chapitre s'attache à comparer les résultats issus de **simulations de précipitation avec les résultats expérimentaux** obtenus dans les chapitres précédents. L'objectif n'est pas d'obtenir un modèle prédictif qui pourrait être utilisé pour l'élaboration de nouveaux aciers ODS, mais d'acquérir une **compréhension plus poussée des mécanismes de précipitation**. Notamment, grâce à l'identification de paramètres ayant un impact important sur la cinétique de précipitation. Ainsi, plusieurs scénarios sont explorés en faisant varier certains paramètres autour de valeurs raisonnables. Pour cela, le modèle de **simulation en champ moyen PreciSo** est utilisé (PreciSo V3.0). Ce modèle permet de générer de façon itérative des classes d'un histogramme en taille de précipités, pouvant germer, croitre, décroitre ou se dissoudre, suivant la situation rencontrée par le modèle. Le modèle dispose d'un pas de temps adaptatif ce qui explique que les courbes présentées

par la suite ne se composent pas toujours de points linéairement répartis dans le temps. Le chapitre comporte deux parties suivant le matériau étudié :

- un acier ODS **purement ferritique Fe-14Cr** ;
- un acier ODS **ferritique / martensitique Fe-9Cr**.

Quel que soit le matériau analysé, les chapitres précédents ont permis de montrer que les étapes de germination croissance sortent radicalement du cadre de la théorie classique de précipitation supposant comme état initial une solution solide sursaturée. De plus, il a été prouvé que la chimie et la structure des amas présents dans la condition post-broyage évoluent de façon importante en température. Ces évolutions ne sont d'ailleurs pas entièrement comprises, même après les caractérisations détaillées présentées dans ce manuscrit. Ainsi, les premières conditions de recuit n'ont volontairement pas été modélisées. **Seul le maintien en température à 1100℃ a donc été comparé à la simulation**. En effet, dans la condition de recuit 1100℃, la nature et la taille des nano-oxydes semblent bien mieux définies, ce qui permet d'avoir une plus grande confiance sur la plupart des paramètres du modèle. De ce fait, les écarts entre le modèle et les résultats expérimentaux peuvent plus facilement être reliés aux quelques paramètres restant incertains.

Afin de définir le **point de départ des simulations**, **une population de précipités** (distribution lognormale) **a été définie à partir des données SAXS** dans la condition de recuit 1100℃ (rayon moyen et dispersion $s = 0,2$). La fraction volumique de cette population de précipités a été fixée en fonction des paramètres d'entrée de la simulation (définis par la suite) afin d'obtenir un rayon critique pour la simulation identique au rayon moyen expérimental ($R^* = R_m$). Ceci permet d'éviter une croissance / dissolution brutale des précipités au départ de la simulation du fait d'un écart initial avec la position d'équilibre. Ce calcul a été réalisé grâce à la prise en compte de l'effet Gibbs-Thomson (effet de la courbure de l'interface explicité par l'Eq. I.6 p. I.6 du Chapitre I). Les détails de la méthode, des équations et du programme permettant de reproduire ces distributions initiales sont donnés en Annexe E (section E.2 p. 312). De plus, en faisant l'hypothèse raisonnable que l'étape de germination se produit bien avant la condition de recuit 1100℃, la **germination de nouveaux précipités a été bloquée** dans le modèle.

Toutes les modélisations prennent en compte des **précipités $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore de forme sphérique**. La composition de la matrice en Cr, W, Y et Ti a été définie suivant les compositions nominales de l'alliage **Fe-14Cr-1W** ou **Fe-9Cr-1W** avec une addition de 0,3 %m de poudre Y_2O_3 et de 0,3 %m de poudre TiH_2. Cette hypothèse semble raisonnable pour ces éléments, néanmoins la composition nominale en O est plus discutable. En effet, le procédé d'élaboration est connu pour apporter une pollution en O très difficilement contrôlable (voir Chapitre I section I.2 p. 10). De ce fait, la **composition en O** a été l'un des **trois paramètres variables dans nos simulations**.

Le deuxième paramètre est la valeur de l'**énergie d'interface** entre les nano-oxydes $Y_2Ti_2O_7$ et la matrice. En effet, les quelques valeurs disponibles dans la littérature sont très dispersées (voir Tab. I.3 p. I.3 du Chapitre I). Pour des précipités semi-cohérents l'énergie d'interface est en général entre 0,3 et 2,5 J.m^{-2} [152]. Comme les $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlores ont souvent été observés semi-cohérents ou cohérents avec la matrice [96-100], l'énergie d'interface a été prise variable dans un intervalle de 0,1 à 1,2 J.m^{-2}. Les coefficients de diffusion de l'Y, du Ti et de l'O dans une matrice ferrique ont été extraits de la littérature. Les valeurs de ces coefficients dans une matrice austénitique n'ont pas été trouvées (pour un alliage Fe-Cr) et donc les mêmes valeurs ont été utilisées.

Le dernier paramètre le plus sujet à discussion est alors le **produit de solubilité** K_s, faisant partie de l'expression de la force motrice chimique (voir Chapitre I Eq. I.4 de la section I.6.1 p. 24). Pour un précipité $Y_2Ti_2O_7$ de taille infinie ($R \rightarrow \infty$), donnant une courbure négligeable de l'interface, le produit de solubilité s'exprime sous la forme :

$$K_s^{\infty} = X_{Y,eq}^2 X_{Ti,eq}^2 X_{O,eq}^7 \tag{VI.1}$$

Avec $X_{Y,eq}$, $X_{Ti,eq}$ et $X_{O,eq}$ les concentrations à l'équilibre thermodynamique de la matrice à l'interface du précipité en Y, Ti et O respectivement. La dépendance en température de ce produit de solubilité s'exprime sous la forme :

$$log_{10}(K_s^{\infty}) = -\frac{\mathrm{A}}{T} + \mathrm{B} \tag{VI.2}$$

Avec A et B des constantes dépendant du couple matrice - précipité (liées à l'enthalpie et à l'entropie de formation respectivement) et T la température. Ces constantes sont mal connues pour des précipités d'oxydes dans une matrice d'acier [141]. Le traitement thermique appliqué aux simulations est isotherme, de ce fait, la variation de l'une au l'autre des constantes est équivalente pour nos simulations. Ainsi, le choix a été fait de faire varier la constante B de $\mathrm{B} = -15$ à $\mathrm{B} = -35$, autour de celle définie par Boulnat et al. ($\mathrm{B} = -25$) [141]. La constante A, a été fixée à la même valeur que celle de Boulnat et al. $\mathrm{A} = 19000$.

Le modèle **ne prend pas en compte l'énergie élastique** Δg_{el} (voir Eq. I.2 p. 24 du Chapitre I) provenant de la déformation élastique de la matrice autour des précipités. Cette contribution ne doit cependant pas être totalement négligeable dans le cas de précipités cohérents ou semi-cohérent, ce qui est le cas ici (pour la nuance **Fe-14Cr-1W** au moins). Indirectement, le produit de solubilité peut prendre en compte l'énergie élastique s'il est ajusté sur les données expérimentale, de sorte que : $\Delta g_{ch,modèle} = \Delta g_{ch,reél} + \Delta g_{el,reél}$.

Un récapitulatif des paramètres utilisés pour les simulations du chapitre est donné dans le tableau VI.1, certains paramètres étant différents suivant le matériau (**Fe-14Cr-**

1W ou **Fe-9Cr-1W**). Les valeurs utilisées pour les paramètres variables ont été mises en évidence dans le tableau (avec les valeurs issues de la littérature soulignées).

TABLE VI.1 – Récapitulatif des paramètres utilisés dans le modèle de précipitation PreciSo, les paramètres variables ont été mis en évidence (en rouge) avec les valeurs des paramètres variables issues de la littérature soulignées.

Composition matrice (hors précipité)	Fe-14Cr-1W | Fe-9Cr-1W
Composition totale en Y	0,15 %at (0,24 %m)
Composition totale en Ti	0,34 %at (0,29 %m)
Composition totale en O (0,1 à 0,2 %m)	**[0,35 ; 0,42 ; 0,48 ; 0,52 ; 0,54 ; 0,55 ; 0,57 ; 0,59 ; 0,61 ; 0,62 ; 0,66 ; 0,69] %at**
Volume atomique moyen de la matrice	$v_{at,\alpha} = 11,697$ Å^3 | $v_{at,\gamma} = 12,257$ Å^3
Nature des précipités	$Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore
Forme des précipités	sphériques
Volume atomique moyen des précipités	11.689 Å^3
Produit de solubilité	$-\frac{19000}{T} +$ (**[-15 ; -20 ; - 25 ; -30 ; -35]**) [141]
Énergie d'interface	**[0,1 ; 0,26 ; 0,48 ; 0,7 ; 0,9 ; 1,1 ; 1,2]** J.m^{-2} [96, 141, 149]
Diffusion Y - Fe & $Q = 260$ kJ.mol^{-1} [141]	$D_0 = 1 \times 10^{-7}$ m^2.s^{-1}
Diffusion Ti - Fe & $Q = 293$ kJ.mol^{-1} [153]	$D_0 = 0,21$ m^2.s^{-1}
Diffusion O - Fe & $Q = 167$ kJ.mol^{-1} [155]	$D_0 = 15,999 \times 10^{-3}$ m^2.s^{-1}

L'Annexe E p 307 présente l'ensemble des paramètres et des programmes (Python et Matlab) permettant de reproduire les simulations de ce chapitre.

VI.1 Simulation sur un acier purement ferritique

Dans cette section, les simulations réalisées sur la nuance **Fe-14Cr-1W** sont présentées. Dans un premier temps, l'impact des variations de composition en oxygène est analysé. Pour cette partie, l'énergie d'interface a été fixée à $\gamma_{mat-ppt} = 0,48$ J.m^{-2}, la valeur de Boulnat et al. [141]. Cette valeur a en effet l'avantage d'être placée entre les deux autres valeurs de la littérature (0,26 et 1,2 J.m^{-2}), et d'avoir déjà été utilisée avec le même modèle de simulation. Dans un deuxième temps, l'effet des variations d'énergie d'interface est observé. Pour cette deuxième partie, la composition en O a été fixée à 0,1 %m, 0,15 %m ou 0,2 %m (suivant les courbes). Dans ces deux premières parties, le facteur B du produit de solubilité a été fixé à -25, la valeur utilisée par Boulnat et al. [141]. Enfin, dans un troisième temps, l'effet des variations du produit de solubilité sera observé, avec

trois conditions d'énergie d'interface et de composition en O, choisies grâce aux deux parties précédentes.

VI.1.1 Variations du taux d'oxygène

Les évolutions du rayon moyen, de la fraction volumique et de la densité numérique de précipités issues de la simulation sont représentées sur la figure VI.1 et sont superposées aux mesures expérimentales acquises par SAXS in-situ. La composition en O est donnée par la couleur des courbes issues de la simulation (concentration croissante du bleu au rouge). Sur ces courbes, l'influence de la composition en O sur la coalescence des nano-oxydes semble importante. En effet, les rayons, fractions et densités pour la simulation à 0,2 %m n'évoluent presque pas de leur point initial, alors que le rayon moyen de la nuance avec 0,1 %m d'O augmente fortement dès le début du traitement thermique, accompagné d'une chute de densité numérique.

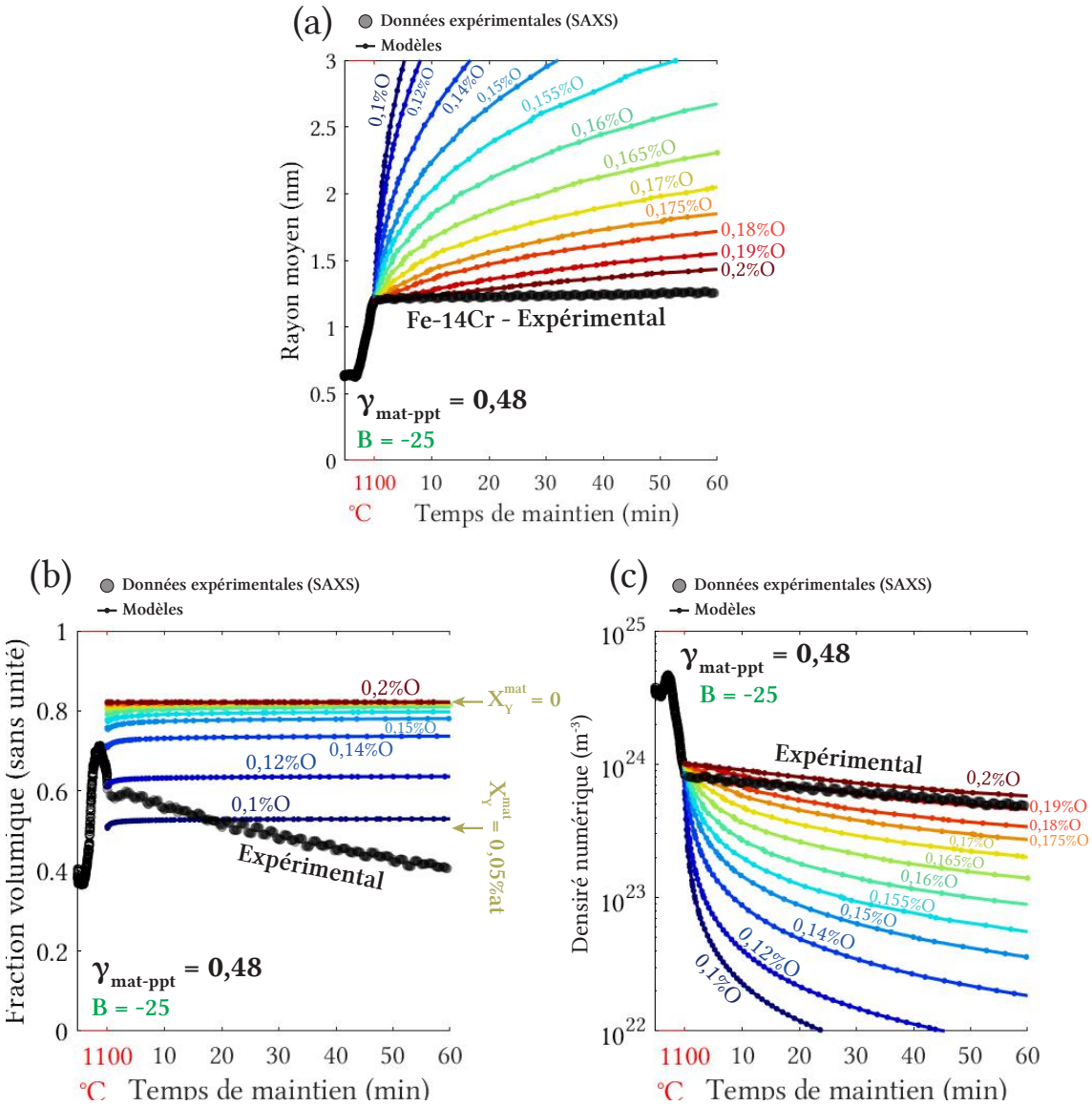


FIGURE VI.1 – Évolutions simulées sur un acier ODS **Fe-14Cr-1W** du rayon moyen (a), de la fraction volumique (b) et de la densité numérique (c) de nano-oxydes avec $\gamma_{mat-ppt} = 0,48$ J.m^{-2} et B $= -25$, confrontées aux données expérimentales de l'échantillon **CF-14Cr** recuit à 10°C/min et mesuré en SAXS in-situ à l'ESRF.

Sur la figure VI.2, l'évolution des compositions atomiques de la matrice est représentée pour deux simulations avec $\gamma_{mat-ppt} = 0,48$ J.m^{-2}, B $= -25$, et une composition en O de 0,15 %m (Fig. VI.2a) et 0,2 %m (Fig. VI.2b). La première composition a été choisie car elle coïncide avec la composition mesurée sur la poudre post-broyage par fusion réductrice (voir II.1 p. 40 du Chapitre II). La deuxième composition de 0,2 %m en O a été retenue car elle semble assez bien correspondre avec la très faible coalescence observée expérimentalement.

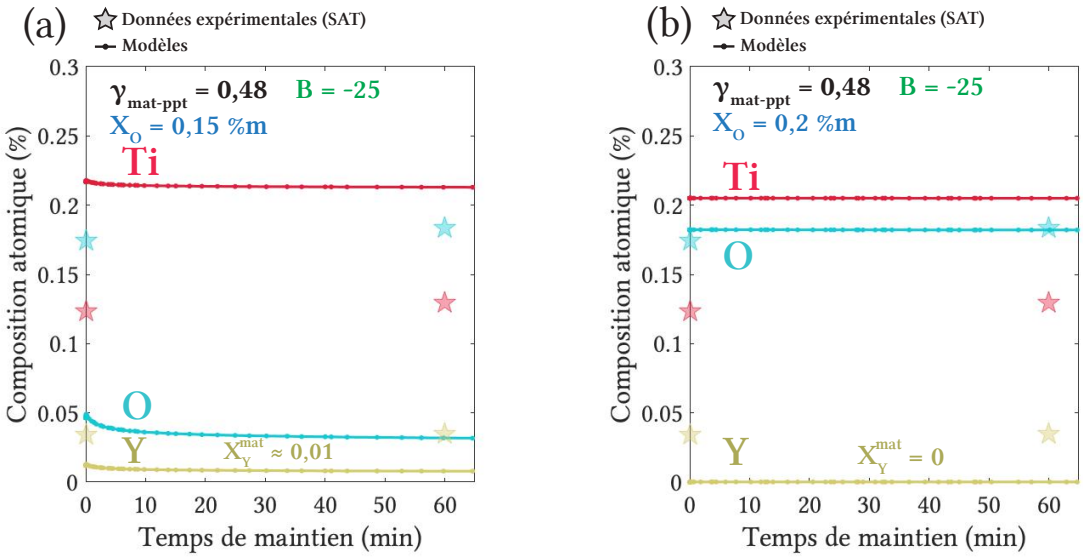


FIGURE VI.2 – Évolution des compositions chimiques de la matrice en Y, Ti et O issues de la simulation sur un acier ODS **Fe-14Cr-1W** pour une teneur en O de 0,15 %m (a) et 0,2 %m (b), confrontées aux résultats expérimentaux SAT de composition de matrice extraits par la méthode DIAM sur des échantillons **CF-14Cr** recuits.

Sur cette figure, il est possible d'observer que la composition en Y est très faible pour $X_O = 0,15$ %m (Fig. VI.2a), et s'annule pratiquement pour $X_O = 0,2$ %m (Fig. VI.2b). Cette très faible concentration en Y n'est pas en accord avec les résultats expérimentaux qui montrent une composition en Y constante pendant le maintien à environ 0,04 %at. Il peut aussi être remarqué que la composition de Ti est systématiquement plus haute que les mesures expérimentales. Cet écart peut s'expliquer par la précipitation de phases Ti(C, N) ou Ti-O dans le matériau réel, non pris en compte dans le modèle.

VI.1.2 Variations de l'énergie d'interface

L'évolution du rayon moyen des précipités a été tracée sur la figure VI.3 pour une composition de 0,1 %m d'O (Fig. VI.3a), de 0,15 %m d'O (Fig. VI.3b), et de 0,2 %m d'O (Fig. VI.3c). Sur ces figures, l'énergie d'interface des nano-oxydes est représentée par une échelle de couleur (croissante du bleu au rouge de 0,1 à 1,2 J.m^{-2}). Il apparaît très clair sur ces courbes qu'une valeur d'énergie d'interface faible permet un meilleur accord entre les tendances simulées et expérimentales, en diminuant la coalescence des nano-oxydes. Pour une composition de 0,15 %m d'O, la diminution de l'énergie d'interface de 0,48 J.m^{-2} (présenté dans la section précédente) à 0,1 J.m^{-2} ne semble pas diminuer la coalescence de manière entièrement satisfaisante. Pour la composition en O de 0,1 %m d'O (se rapprochant le plus de la composition nominale), la diminution de l'énergie d'interface, même à 0,1 J.m^{-2}, ne permet clairement pas d'expliquer la très faible coalescence observée expérimentalement (Fig. VI.3a). À la composition maximale en O (0,2 %m), les

énergies de 0,1 J.m^{-2} à 0,48 J.m^{-2} semblent très bien décrire les données expérimentales (Fig. VI.3c).

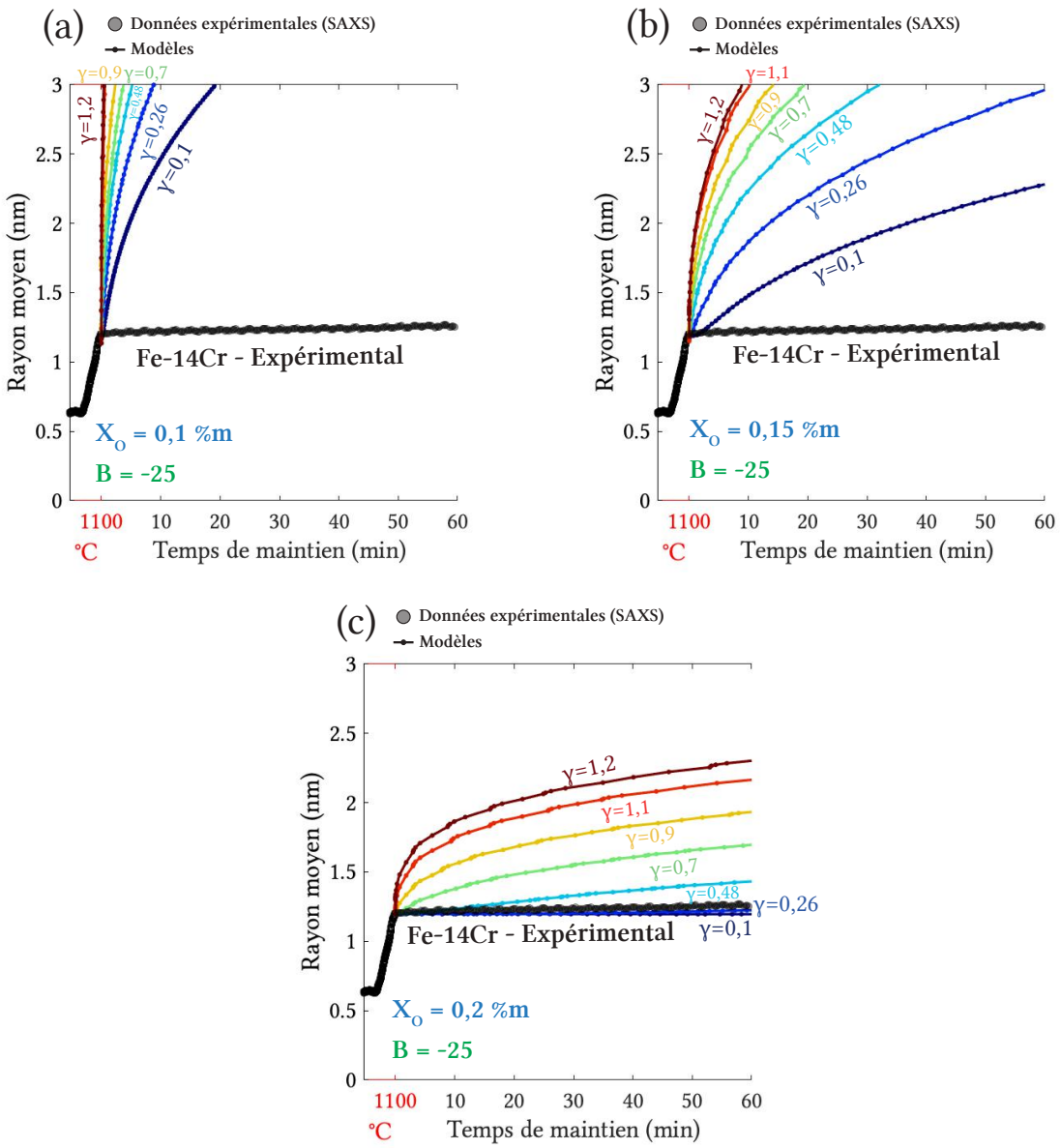


FIGURE VI.3 – Évolution du rayon moyen des nano-oxydes simulée avec B $= -25$ et une énergie d'interface variable sur un acier ODS **Fe-14Cr-1W** avec une teneur d'O de 0,1 %m (a), de 0,15 %m (b) et de de 0,2 %m (c), confrontée aux données expérimentales de l'échantillon **CF-14Cr** mesuré en SAXS in-situ à l'ESRF.

Les évolutions de fraction volumique et de densité de précipités pour une composition de 0,15 %m d'O sont tracées sur la figure VI.4. Il est possible d'observer une légère augmentation de fraction volumique pour les énergies d'interface importantes, indiquant une phase de croissance au début du maintien en température (Fig. VI.4a). Dans tous les cas, la fraction volumique se stabilise sur une valeur cohérente avec une quantité d'Y en solution solide très faible après 1 h de maintien à 1100℃. L'évolution de la densité nu-

mérique indique une coalescence plus importante que celle observée expérimentalement (Fig. VI.4b).

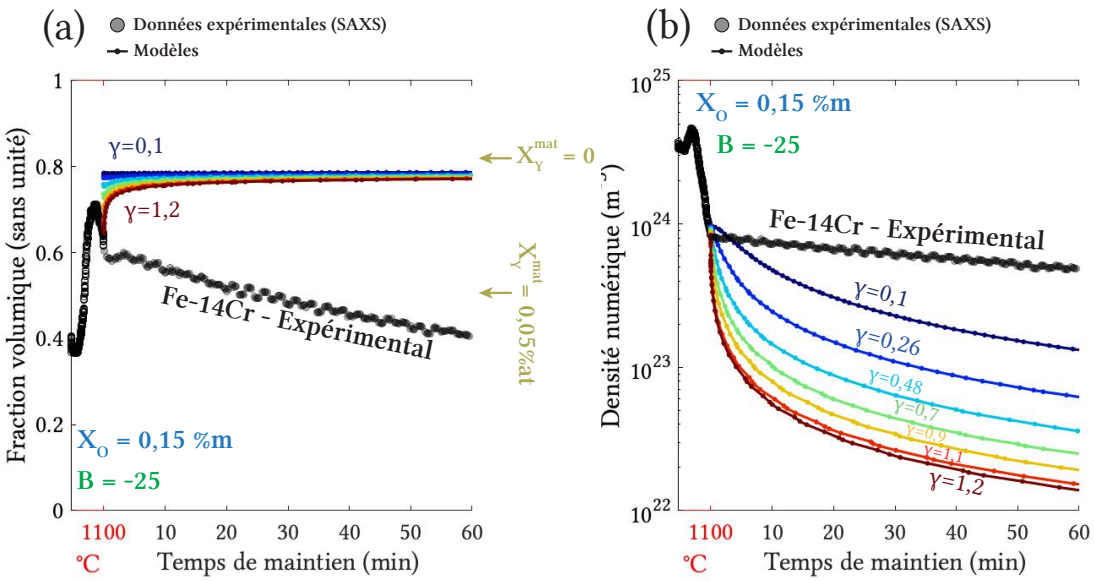


FIGURE VI.4 – Évolutions simulées avec B $= -25$, une teneur d'O de 0,15 %m, et énergie d'interface variable sur un acier ODS **Fe-14Cr-1W** de la fraction volumique (a), et de la densité numérique de nano-oxydes (b), confrontées aux données expérimentales de l'échantillon **CF-14Cr** mesuré en SAXS in-situ à l'ESRF.

VI.1.3 Variations du produit de solubilité

L'effet des variations du produit de solubilité via le paramètre B (voir Eq. VI.2) sur l'évolution du rayon moyen est représenté sur la figure VI.5. Sur cette figure, trois courbes ont été tracées pour différentes énergies d'interface et compositions en O. Les couleurs des courbes correspondent aux valeurs de B (dans l'ordre croissant du bleu au rouge). Il apparait clairement que diminuer la valeur du produit de solubilité diminue la coalescence des nano-oxydes. En particulier, abaisser le produit de solubilité de B $= -25$ à B $= -35$ permet d'obtenir une coalescence très proche des données expérimentales pour une composition en O de 0,15 %m, avec une énergie d'interface de $\gamma_{mat-ppt} = 0,48$ J.m^{-2} (ou inférieure).

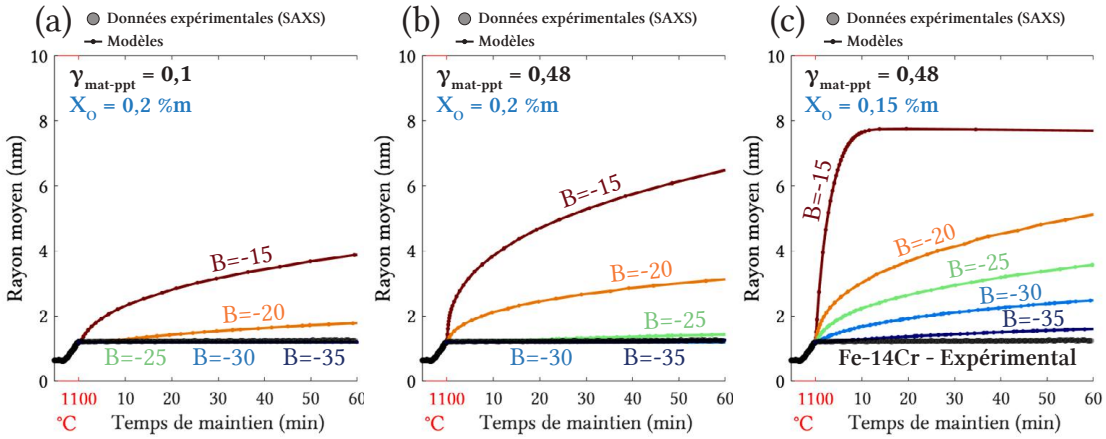


FIGURE VI.5 – Évolution du rayon moyen de précipités simulé avec un produit de solubilité (facteur B) variable sur un acier ODS **Fe-14Cr-1W** avec une teneur d'O et énergie d'interface de 0,2 %m et 0,1 J.m^{-2} (a), de 0,2 %m et 0,48 J.m^{-2} (b), et de 0,15 %m et 0,48 J.m^{-2} (c), confrontée aux données expérimentales de l'échantillon **CF-14Cr** mesuré en SAXS in-situ à l'ESRF.

Enfin, l'évolution de la composition de la matrice en Y, Ti et O pour une composition de 0,15%m en O a été tracée sur la figure VI.6, pour des valeurs de produit de solubilité décroissantes (à partir de B $= -25$). Sur ces courbes, il est possible d'observer que réduire le produit de solubilité entraine une diminution de la composition en Y, O et Ti de la matrice.

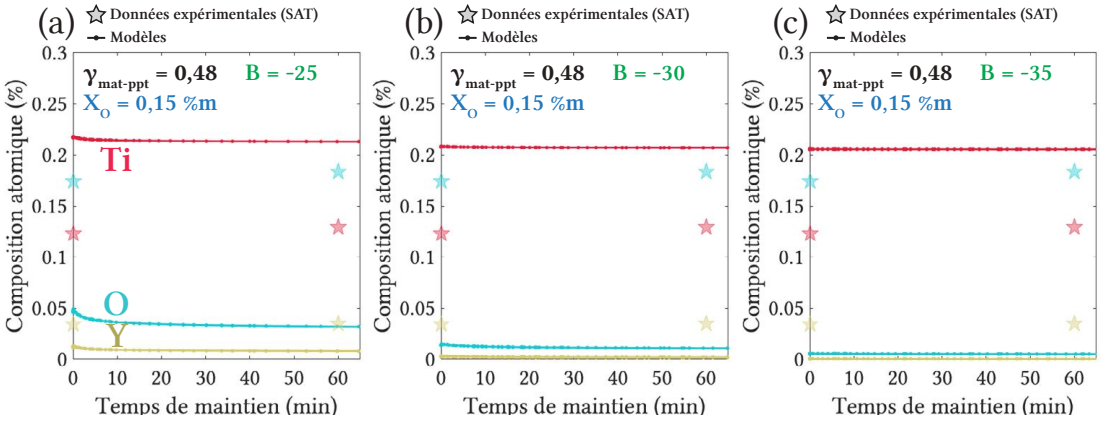


FIGURE VI.6 – Évolution des compositions de la matrice en Y, Ti et O pour une énergie d'interface de 0,48 J.m^{-2}, une composition en O de 0,15 %m et un facteur B $= -25$ (a), B $= -30$ (b), et B $= -35$ (c), comparée aux données expérimentales SAT.

VI.1.4 Discussion

Une très forte influence de la composition en O sur la coalescence des nano-oxydes a été trouvée dans les simulations. De plus, abaisser uniquement l'énergie d'interface ne permet pas d'expliquer la coalescence extrêmement faible observée expérimentale-

ment. La composition en oxygène (au moins) doit donc avoir un rôle important dans ce phénomène. Le produit de solubilité semble aussi avoir une influence significative sur la coalescence. Un graphique donnant le rayon moyen des nano-oxydes après 1 h de maintien à 1100℃ en fonction de l'énergie d'interface et du taux d'O (en échelle de couleurs) est représenté sur la figure VI.7 pour $B = -20$ à $B = -30$, afin d'appuyer ces observations.

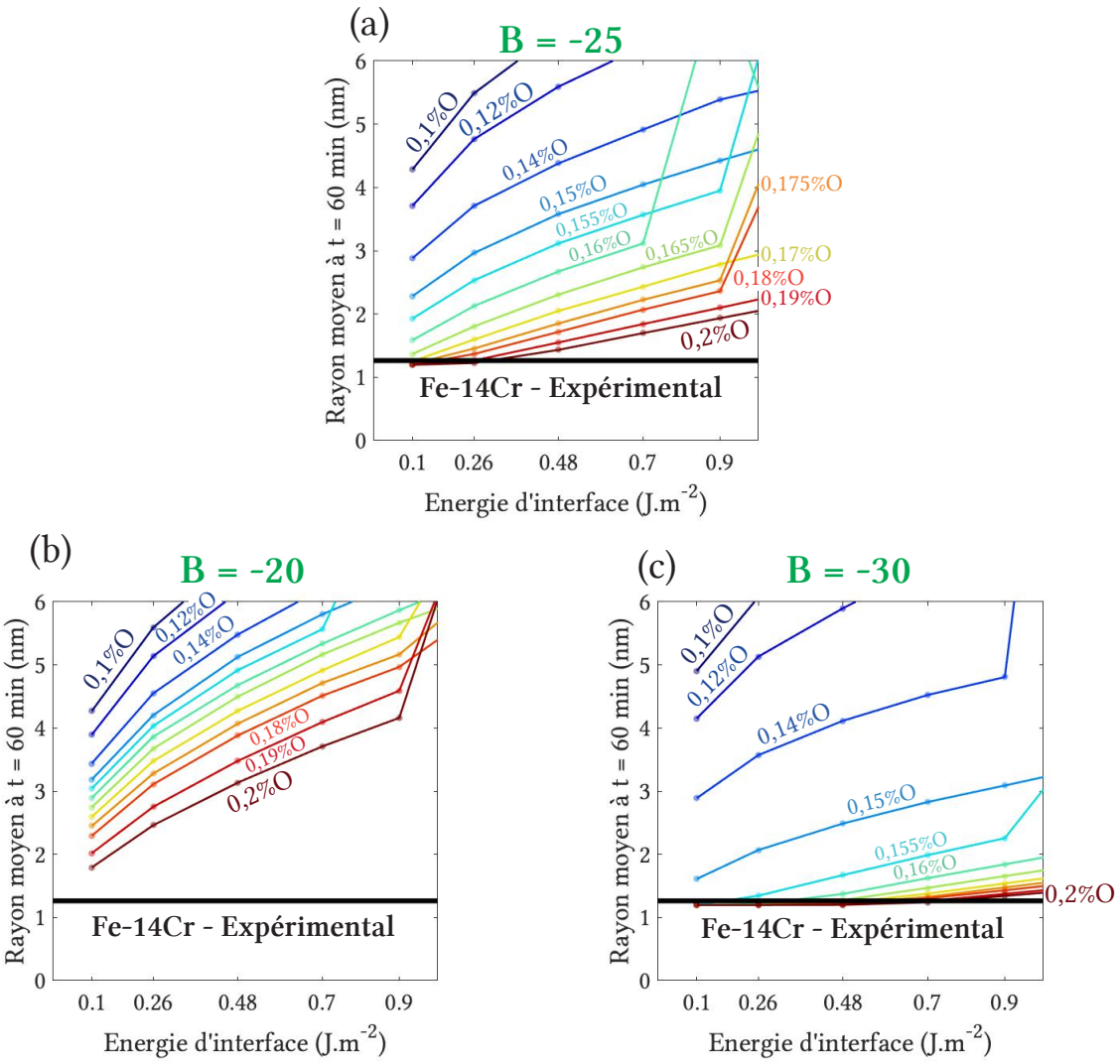


FIGURE VI.7 – Évolution du rayon moyen simulé des nano-oxydes d'un acier ODS **Fe-14Cr-1W** après un maintien de 1 h à 1100℃ en fonction de l'énergie d'interface et pour différentes teneurs en O, comparée aux données expérimentales de l'échantillon **CF-14Cr** (représentées par une droite horizontale) pour un facteur $B = -25$ (a), $B = -20$ (b), et $B = -30$ (c).

Dans nos alliages, la composition nominale en O est de 0,064%m (donné par l'ajout de 0,3 %m de poudre Y_2O_3). Cependant, cette composition est incompatible avec le fait que seulement 0,05 %at d'Y soit présent dans la matrice. Effectivement, avec l'hypothèse de nano-oxydes $Y_2Ti_2O_7$ ou Y_2TiO_5, cette composition en Y impliquerait une composi-

tion négative en O. Ceci démontre donc que **la composition en O réelle est nettement supérieure à la composition nominale**. Ceci semble d'ailleurs confirmé par la mesure réalisée par fusion réductrice sur la poudre post-broyage de 0,15 %m en O ($\sim$ 3 fois supérieure à la composition nominale). Cet apport supplémentaire d'oxygène a déjà été observé dans la littérature et provient essentiellement des étapes du procédé de fabrication (voir Chapitre I section I.2 p. 10), et d'une pollution déjà présente dans la poudre d'acier Fe-Cr atomisée. De fait, Williams et al. montrent que même sans introduire volontairement de l'O dans la phase de broyage (réalisée sans ajout de poudre Y_2O_3), des nano-oxydes Y-Ti-O se forment après consolidation [94].

L'augmentation de la composition en O de l'alliage a comme effet direct de diminuer la concentration résiduelle en Y de la matrice (solution solide). Ce comportement est bien visible sur les courbes montrant l'évolution de la composition en Y, Ti et O dans la matrice pour une composition d'O de 0,15 %m et 0,2%m (Fig. VI.2). Comme la composition en Y est globalement plus basse, les gradients de composition en Y dans la matrice autour des précipités sont diminués proportionnellement. De ce fait, les flux d'atomes d'Y sont diminués, or ce sont les atomes qui diffusent le plus lentement par rapport au Ti et à l'O (voir Fig. III.26 p. 118 du Chapitre III.26 montrant les longueurs caractéristiques de ces éléments en température). De ce fait, il est normal que la **coalescence soit ralentie par cette diminution de la composition en Y dans la matrice**.

Une autre incohérence entre les résultats expérimentaux et les simulations pourrait aussi éclairer la cinétique de précipitation des nano-oxydes. En effet, la fraction volumique apparente en fin de maintien (bien que certainement un peu décalée par des effets de compositions et de structures moyennes des nano-oxydes) semble bien confirmer que **la matrice a une composition en Y proche de 0,05 %at**, comme observé en SAT. Cette quantité d'Y résiduelle dans la matrice n'est cependant pas en accord avec la simulation, dans laquelle la composition en Y est significativement plus basse, voire nulle. La seule solution pour retrouver $\sim$ 0,05 %at d'Y dans la matrice est de lancer la simulation avec un taux d'O limitant, autour de 0,1 %m d'O. Or, cette faible composition en O a été écartée par l'analyse du paragraphe précédent. De ce fait, l'augmentation de la composition en O seule, ne semble pas non plus être une explication satisfaisante pour décrire la coalescence des nano-oxydes.

La diminution du produit de solubilité permet, elle aussi, de réduire la coalescence de façon significative en passant de $B = -25$ à $B = -30$ ou -35. Étant donné que le produit de solubilité des oxydes dans une matrice d'acier reste mal défini, il est possible que sa valeur réelle soit effectivement plus basse que celle fixée par Boulnat et al. [141]. Néanmoins, la diminution de la coalescence grâce au produit de solubilité se fait au détriment de l'Y présent en solution solide, ce qui n'est encore une fois pas en accord avec les résultats expérimentaux. Une dernière hypothèse serait une imprécision sur les

coefficients de diffusion. En effet, les valeurs de ces coefficients manquent de données expérimentales, en particulier pour l'Y (aucune donnée expérimentale), qui est l'élément le plus lent et donc le plus important pour déterminer la vitesse de coalescence. En particulier, la diffusion croisée d'Y en présence d'O, de Ti et de lacunes pourrait se faire avec une cinétique très différente de la diffusion lacunaire de Y seul dans Fe.

Résumé de la section

Cette section a confronté les cinétiques de précipitation des nano-oxydes simulées avec des variations de la composition d'O, de l'énergie d'interface et du produit de solubilité aux données expérimentales, sur un acier ODS **Fe-14Cr-1W**. Ces observations ont permis de montrer :

- que les **variations d'énergie d'interface seules** (pour une composition d'O proche de la composition nominale) **ne suffisent pas à expliquer la très faible coalescence** observée expérimentalement sur les nano-oxydes à 1100℃.
- Qu'une **teneur importante en O** (de l'ordre de 0,15 à 0,2 %m) permettrait de **réduire fortement la coalescence** des nano-oxydes, certainement grâce à la diminution de l'Y en solution solide (proche de 0). Cependant, la concentration expérimentale en Y n'est pas nulle, **l'augmentation en O seule ne permet donc pas d'expliquer le comportement expérimental** des nano-oxydes.
- Que la **diminution du produit de solubilité** permet aussi de **réduire la coalescence** des nano-oxydes, mais ceci se produit encore une fois **au détriment de la teneur en Y dans la matrice**.
- Que les valeurs les plus **faibles d'énergie d'interface** (entre 0,1 et 0,48) et de produit de solubilité ($B = -35$) diminuent les écarts entre les courbes issues des simulations et des mesures SAXS.
- Que les **coefficients de diffusion** issus de la litérature (particulièrement celui de l'Y qui est mal défini) pourraient être **surestimés, induisant des vitesses de diffusion trop élevées**, ce qui expliquerait potentiellement les écarts entre les valeurs simulées et expérimentales, sans avoir à trop diminuer la quantité d'Y en solution solide.

VI.2 Simulation sur un acier ferritique / martensitique

Dans cette section, les simulations réalisées sur la nuance **Fe-9Cr-1W** sont présentées. Cette nuance est ferritique / martensitique et comporte donc un changement de phase autour de 850 - 950℃. À 1100℃, cette transformation devrait donc être complète (matrice 100% austénitique). Le Chapitre IV a montré que cette transformation est très probablement incomplète, avec cependant avec une fraction de ferrite non transformée à haute température vraisemblablement faible. De ce fait, les simulations ont été réalisées avec l'hypothèse d'une matrice purement austénitique à 1100℃.

La modélisation de la cinétique de précipitation des nano-oxydes $Y_2Ti_2O_7$ dans une

matrice austénitique d'une nuance d'acier ferritique / martensitique n'a, semble-t-il d'après la littérature, jamais été réalisée. Plusieurs paramètres (énergie d'interface, coefficients de diffusion ...) ne sont donc pas disponibles. Cette section reste donc très exploratoire, et se concentrera sur la variation de l'énergie d'interface. L'objectif de ces simulations est alors de vérifier si une variation de l'énergie d'interface pourrait effectivement entraîner le changement de cinétique des nano-oxydes observé lors du changement de phase $\alpha \rightarrow \gamma$. Un changement d'énergie d'interface semble en effet l'une des causes les plus probables pour expliquer ce changement de cinétique [106] (voir section I.3.2 p. 17 du Chapitre I et le Chapitre IV).

VI.2.1 Variations de l'énergie d'interface

La figure VI.8 montre les évolutions de rayon moyen, de fraction volumique et de densité numérique de précipités simulées, comparées aux données expérimentales SAXS de l'échantillon **CF-9Cr** mesuré in-situ à l'ESRF. La composition en O a été fixée à 0,2 %m, et les différentes valeurs d'énergies d'interfaces sont représentées en échelle de couleurs (croissante du bleu au rouge, identique à la section précédente). Sur cette figure, la valeur d'énergie d'interface qui correspond le mieux aux données expérimentales est nettement plus élevée que pour la nuance **Fe-14Cr-1W**. En effet, l'allure de la courbe expérimentale de rayon moyen correspond mieux à une énergie d'interface située entre 0,9 et 1,2 J.m^2 (Fig. VI.8a). Il peut aussi être remarqué que la fraction volumique finale de l'échantillon **CF-9Cr** est légèrement plus haute que celle de l'échantillon **CF-14Cr** (Fig. VI.8b).

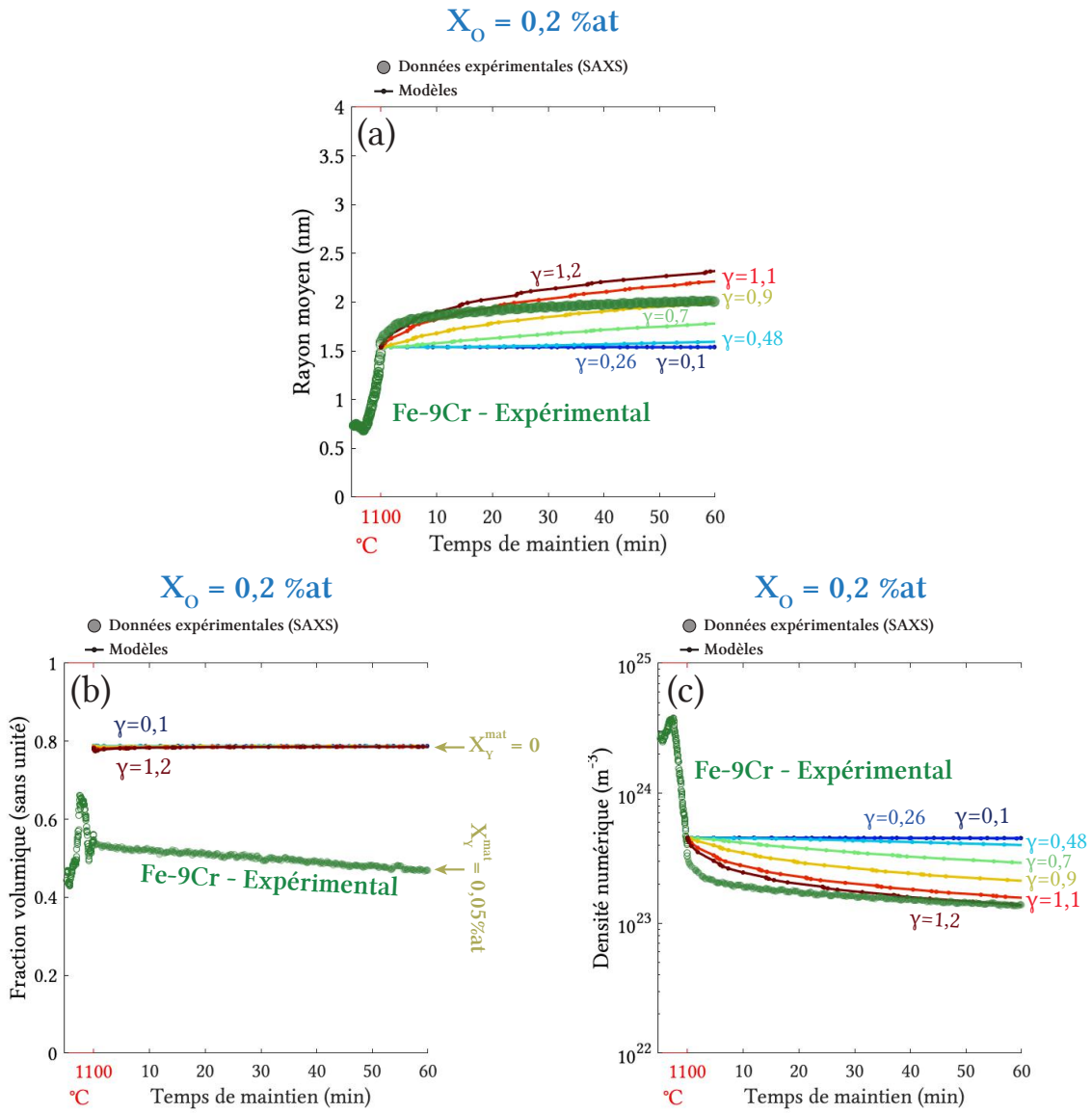


FIGURE VI.8 – Évolutions simulées à une teneur d'O de 0,2 %m et une énergie d'interface variable sur un acier ODS **Fe-9Cr-1W** du rayon moyen (a), de la fraction volumique (b) et de la densité numérique (c) de nano-oxydes, confrontées aux données expérimentales de l'échantillon **CF-9Cr** mesuré en SAXS in-situ à l'ESRF.

VI.2.2 Discussion

Lors du changement de phase, l'énergie d'interface entre les nano-oxydes et la matrice varie forcément, cela à cause :

- du changement de **cristallographie de la matrice** ;
- de la **perte de cohérence** des nano-oxydes avec la matrice (fortement soupçonnée) ;
- du potentiel **changement de cristallographie des nano-oxydes** qui serait majoritairement de nature Y_2TiO_5 orthorhombique dans la phase γ et majoritaire-

ment $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore dans la phase α (les simulations présentées ici ayant été conservées avec des nano-oxydes $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlores).

La figure VI.9 présente le rayon moyen des nano-oxydes après 1 h de maintien à 1100℃ en fonction de l'énergie d'interface, du taux d'O (en échelle de couleur), et pour trois valeurs du facteur B du produit de solubilité, afin d'appuyer ces observations, de façon similaire à la section précédente.

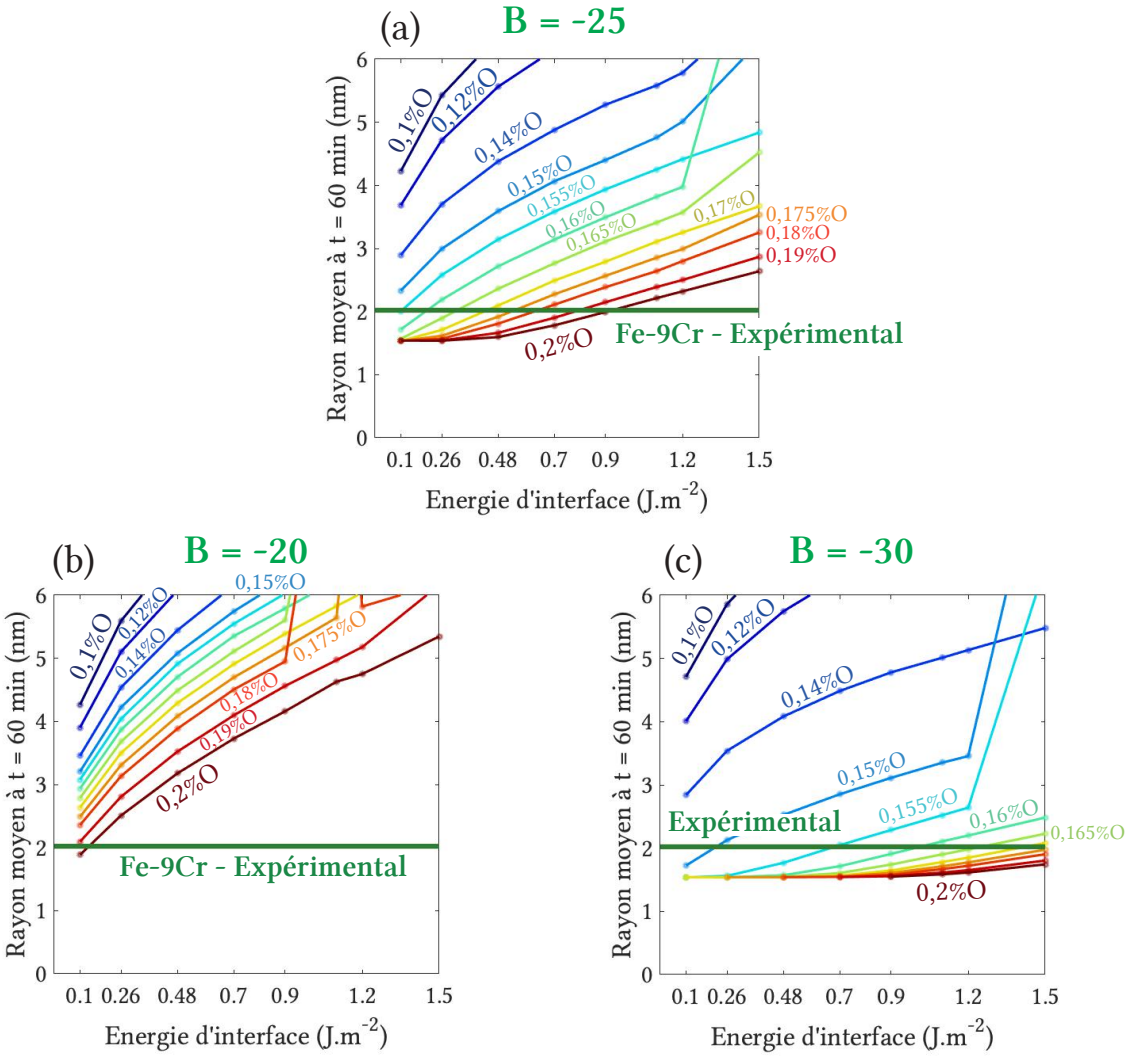


FIGURE VI.9 – Évolution du rayon moyen simulé de nano-oxydes d'un ODS **Fe-9Cr-1W** après un maintien de 1 h à 1100℃ en fonction de l'énergie d'interface et pour différentes teneurs en O pour $B = -25$ (a), $B = -20$ (b), et $B = -30$ (c), comparée aux données expérimentales de l'échantillon **CF-9Cr** (représentées par une droite horizontale).

Il est difficile de définir l'énergie d'interface pour une matrice austénitique avec certitude puisque les variations de composition en O ont un effet très proche des variations d'énergie d'interface. Néanmoins, cette analyse a permis de conclure qu'une hausse de l'énergie d'interface matrice / précipités semble effectivement cohérente avec le changement de cinétique des nano-oxydes. A composition en O constante (0,2 %m), un chan-

gement d'énergie d'interface de l'ordre d'un facteur ~ 2 a été déterminé.

La légère hausse de fraction volumique observée par rapport à la nuance **CF-14Cr** pourrait être expliquée par la deuxième croissance observée expérimentalement sur la nuance **CF-9Cr** conduisant à une composition en Y dans la matrice entre 0,04 et 0,01 %at, légèrement plus faible que pour l'échantillon **CF-14Cr** (suivant une hypothèse soulevée dans le Chapitre IV). Il faut aussi souligner que les données expérimentales représentées sur la figure VI.8b ont été déterminées avec l'hypothèse de nano-oxydes $Y_2Ti_2O_7$ (pour correspondre aux simulations). Cependant, si les nano-oxydes de la nuance **CF-9Cr** sont bien de nature Y_2TiO_5, la fraction volumique se retrouve augmentée d'un facteur $\sim 1{,}2$.

Il peut aussi être avancé que la quantité d'Y dans la matrice pourrait être légèrement inférieure à 0,15 %at (pour la nuance **CF-14Cr** et **CF-9Cr**). En effet, l'analyse de la poudre dans la condition post-broyage, réalisée dans le Chapitre II (section II.1.3 p. 45), montre que des résidus de broyage sont présents sur la nuance Fe-14Cr sous forme de particules micrométriques et sous-micrométriques riches en Y (des particules riches en Ti ayant aussi été trouvées). De ce fait, la totalité de l'Y ne s'est pas incorporée à l'acier Fe-Cr. Ceci semble d'ailleurs cohérent avec les mesures de composition globale SAT (matrice + précipités) indiquant une composition légèrement inférieure à 0,15 %at (voir Chapitre III Fig. III.19 p. 106 pour la nuance **Fe-14Cr-1W** et Chapitre IV Fig. IV.16 p. 156 pour la nuance **Fe-9Cr-1W**). Cette composition en Y inférieure abaisse les valeurs de fractions volumiques théoriques calculées pour une composition d'Y dans la matrice de 0 %at et 0,05 %at. De ce fait, la fraction volumiques théorique à 0,05 %at d'Y dans la matrice se retrouverait très proche de la fraction volumique apparente SAXS de l'échantillon **CF-14Cr** (dans la condition 1100℃ - 1 h), celle de l'échantillon **CF-9Cr** étant légèrement plus élevée (en particulier avec une hypothèse de nano-oxydes Y_2TiO_5).

Résumé de la section

Cette section a permis d'explorer l'effet d'un changement d'énergie d'interface sur la cinétique de précipitation des nano-oxydes sur un acier ODS **Fe-9Cr-1W**, elle montre alors :

- qu'une **augmentation de l'énergie d'interface** (d'un facteur environ 2) permet un **meilleur accord entre la simulation et les résultats expérimentaux**, pour une composition en O de 0,2 %m.
- Que la **fraction volumique finale de nano-oxydes** pour la nuance **CF-9Cr** est **légèrement supérieure** à celle de la nuance **CF-14Cr**. Ceci est cohérent avec la **deuxième phase de croissance** survenant après le changement de phase $\alpha \rightarrow \gamma$ et la **diminution présumée de la teneur en Y** de la matrice observée dans le Chapitre IV.
- La possibilité que la **composition totale en Y** (matrice + précipités) soit **légèrement inférieure à la composition nominale** du fait de l'incorporation partielle de l'Y dans la matrice lors de la phase de broyage. Ceci est mis en évidence par les résidus d'Y sous forme de particules trouvés dans le Chapitre II, dans la condition post-broyage.

VI.3 Conclusion du Chapitre VI

Ce chapitre a permis d'observer l'impact des **variations de la composition en O**, de l'**énergie d'interface** et du **produit de solubilité** sur la cinétique simulée des nano-oxydes et de la comparer aux mesures expérimentales (SAXS et SAT). Ces analyses ont été menées lors du maintien en température à 1100℃ sur deux nuances d'aciers ODS : **Fe-14Cr-1W** (matrice ferritique) et **Fe-9Cr-1W** (matrice austénitique à 1100℃).

Sur les deux nuances, l'**augmentation de la composition en O appliquée aux simulations entraîne une forte diminution de la coalescence** des nano-oxydes. La composition en O réelle est sans aucun doute plus importante que la composition nominale, du fait de la pollution en O apportée lors du procédé de fabrication et des impuretés de la poudre Fe-Cr. La diminution de la coalescence avec le taux d'O dans le modèle est très certainement liée à la diminution de la quantité d'Y en solution solide, diminuant les gradients de concentration dans la matrice et donc la coalescence. Néanmoins, la composition de la matrice a été trouvée non nulle expérimentalement (dans cette thèse et dans la littérature [141]). De ce fait, la **diminution de l'O seule ne semble pas être une hypothèse satisfaisante** pour expliquer la faible coalescence des nano-oxydes. De plus, la **diminution d'énergie d'interface** seule (pour une composition en O proche de la composition nominale), ne semble pas non plus permettre de diminuer suffisamment la coalescence pour s'approcher des données expérimentales. Enfin, bien que la **diminution du produit de solubilité** permette de réduire la coalescence, celle-ci se fait au **détriment de la composition en Y**, ce qui n'est encore une fois pas entièrement satisfaisant. Ainsi, il est possible que la modification des coefficients de diffusion, en particulier celui de l'Y, puisse être à l'origine des écarts observés entre la simulation et les mesures expérimentales (écarts de coalescence et de composition résiduelle en Y dans la matrice).

Sur la nuance **Fe-9Cr-1W**, une **augmentation d'énergie d'interface** (approximativement d'un facteur 2) pourrait expliquer l'**augmentation de la coalescence** observée expérimentalement (à une composition en O donnée). Cette augmentation d'énergie d'interface est cohérente avec la potentielle **perte de cohérence** des nano-oxydes avec la matrice au changement de phase $\alpha \rightarrow \gamma$.

En perspective, il serait intéressant d'explorer **l'effet du changement des coefficients de diffusion**, au moins ceux de l'Y. Cette étude permettrait peut-être de statuer sur la possibilité de retrouver une coalescence restreinte avec une composition en Y non nulle dans la matrice. Cependant, réaliser une telle étude nécessiterait d'ajouter au moins deux paramètres variables (D_0 et Q du coefficient de diffusion de l'Y) ce qui augmente significativement le nombre de simulations à réaliser (pour ce Chapitre, 600 simulations par nuance ont déjà été réalisées).

Conclusion générale

Ce travail de thèse s'inscrit dans le contexte du développement des **aciers renforcés par dispersion d'oxydes** (**ODS** en anglais) pour leur utilisation comme gainage du combustible des réacteurs à neutrons rapides pour des **centrales nucléaires de génération IV**. L'objectif principal était de caractériser l'évolution de la nano-précipitation dans ces alliages lors du procédé de fabrication. Le procédé de fabrication passe par la **métallurgie des poudres** où une poudre d'acier Fe-Cr est broyée avec une poudre d'oxydes d'yttrium et d'hydrure de titane puis consolidée à chaud jusqu'à **1100**℃. Les quelques données expérimentales disponibles ne permettent pas de décrire entièrement ces évolutions, très difficiles à observer depuis la condition post-broyage jusqu'à 1100℃. Ces informations expérimentales sont néanmoins cruciales pour la compréhension des mécanismes complexes de **précipitation des nano-oxydes**, dans l'objectif d'optimiser leur gamme de fabrication et de constituer un support aux modèles existants permettant la simulation de précipitation. Un second objectif était la caractérisation de l'évolution de la **microstructure granulaire** des aciers ODS, qui est intrinsèquement liée à l'évolution des nano-oxydes agissant (suivant leurs taille et densités numériques) comme points d'ancrages pour les joints de grains et les dislocations. La compréhension et la maitrise de ces microstructures sont de ce fait capitales pour optimiser les propriétés mécaniques des gaines de combustible.

Des échantillons de poudres d'aciers ODS dans la condition post-broyage ont été **compactés à froid**, afin de ne pas induire de précipitation. Ces échantillons ont ensuite été observés par différentes techniques de caractérisation depuis la condition **post-broyage jusqu'à la condition de recuit 1100**℃ **- 1 h**. La cinétique de précipitation des nano-oxydes a été principalement caractérisée par diffusion des rayons-X aux petits angles (**SAXS** en anglais) réalisée in-situ lors du traitement thermique. Les mesures SAXS ont permis de déterminer le rayon moyen, la fraction volumique (avec une hypothèse sur la nature des nano-oxydes) et la densité numérique des nano-oxydes tout au long du traitement thermique. Des observations directes des nano-oxydes ont été réalisées ex-situ par Microscopie Électronique en Transmission (MET) afin de conforter les observations SAXS. Les évolutions de chimie des nano-oxydes ont été caractérisées par SAXS anomale (au seuil de l'Y et du Ti), par comparaison entre les données de diffusion de rayons-X et de neutrons aux petits angles (**SANS** en anglais), et enfin par Sonde Atomique Tomographique (**SAT**), permettant de coupler les analyses chimiques et strcuturales. Les évolutions de la microstructure granulaire ont été observées par Diffraction des Rayons-X (**DRX**) in-situ pendant le traitement thermique, permettant d'observer l'évolution de la taille de cristallites et les densités de dislocations pendant la chauffe. Ces observations ont été étayées par des images en **EBSD** (Electron BackScattering Difraction) prises dans différentes conditions de recuit.

Pour les **aciers ODS purements ferritiques Fe-14Cr-1W**, les caractérisations réalisées dans la condition post-broyage ont révélé la présence d'inhomogénéités chimiques de très petites tailles. Ces fluctuations chimique sont assimilables à des **amas**, **riches en Y, en O et en Ti dans une moindre mesure**. La croissance de ces amas démarre environ à 450℃, cette température de début de croissance des amas a d'ailleurs été retrouvée sur toutes les autres nuances étudiées. La cinétique de précipitation des nano-oxydes est similaire quelle que soit la **vitesse de chauffe** (10℃/min ou 30℃/min) ou le **procédé de broyage** (LTMEx ou PLANSEE). Pendant la montée en température, la **chimie et la structure** des amas évoluent de façon importante. Ces changements ont été mis en évidence par le croisement de différentes techniques (SAXS anomale au seuil de l'Y et du Ti, SANS et SAT), sans pour autant parvenir à décrire complètement ces évolutions.

A 1100℃, les nano-oxydes deviennent stœchiométriques et montrent une excellente **résistance à la coalescence** conservant un rayon moyen d'environ 1,3 nm. Les analyses de diffusion aux petits angles indiquent que les nano-oxydes sont majoritairement de phase $\mathbf{Y_2Ti_2O_7}$ **pyrochlore**, contenant probablement aussi une proportion de phase $\mathbf{Y_2TiO_5}$ **orthorhombique**. Des simulations de précipitation ont été réalisées sur ce matériau, afin d'explorer l'effet de variations de la composition initiale en O, de l'énergie d'interface des nano-oxydes avec la matrice et de leur produit de solubilité pendant le maintien à 1100℃. Ces simulations montrent qu'il est difficile de retrouver une coalescence aussi faible que celle observée expérimentalement tout en concervant de l'**Y en solution solide** (environ **0,05 %at**), conformément aux observations expérimentales de cette thèse et de la littérature. Néanmoins, les cinétiques de précipitation simulées les plus conformes aux expériences sont celle avec :

- une **composition en oxygène plus importante** que la composition nominale (autour de 0,15 %m voire supérieure).
- Les **énergies d'interface les plus faibles** (entre 0,1 et 0,48 J.m^2).
- Un **produit de solubilité faible** (facteur $\mathrm{B} = -35$, $\mathrm{B} = -30$ ou $\mathrm{B} = -25$, voir Eq. VI.2 p. 233 du Chapitre VI).

Du point de vue de la microstructure granulaire, l'influence des nano-oxydes sur la **croissance des grains et sur la densité de dislocations** a été démontrée. En effet, la comparaison avec la nuance non renforcée montre que les nano-oxydes empêchent l'explosion de la taille de grain et la restauration de la microstructure qui devrait survenir à 500 - 550℃ sans renforts. Les premiers domaines cohérents de diffraction d'une taille significative apparaissent néanmoins dans cette gamme de températures. La **croissance anormale** des grains survient alors autour de **800**℃, conduisant à une répartition bimodale de la taille de grain après refroidissement.

Pour les nuances d'**aciers ODS ferritiques / martensitiques Fe-9Cr-1W** et **Fe-11Cr**, un **changement de la cinétique des nano-oxydes a été observé au changement de phase** $\alpha \rightarrow \gamma$ de la matrice. Ce changement de phase survenant entre **890 et 950**℃ environ en-

traine une augmentation importante de la vitesse de croissance des nano-oxydes et de la coalescence lors du maintien à 1100℃. De plus, au changement de phase, une possible mise à disposition de l'Y présent en solution solide dans la phase α pour les nano-oxydes entraine une **deuxième phase de croissance** absente des nuances **Fe-14Cr**. Ces différences de cinétique de précipitation des nano-oxydes dans la matrice austénitique conduisent à un **rayon moyen environ deux fois plus élevé** dans les nuances **Fe-9Cr** ($\sim$ **2 nm**) et **Fe-11Cr** ($\sim$ **2,4 nm**) que dans les nuances **Fe-14Cr** ($\sim$ **1,3 nm**). Les résultats de simulation ont permis de montrer que ces changements de cinétique sont cohérents avec une **augmentation de l'énergie d'interface** des nano-oxydes avec la matrice (approximativement d'un facteur 2 ou 3) par rapport à celle de la nuance purement ferrique **Fe-14Cr**.

Les analyses de diffusion aux petits angles révèlent que la chimie des nano-oxydes de cette nuance, après le maintien à 1100℃ pendant 1 h, pourrait être majoritairement **Y_2TiO_5 orthorhombique** au lieu de $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore (la présence simultanée des deux phases étant ici aussi probable). Ce résultat semble en accord avec la littérature sur un acier ODS Fe-9Cr [127] et sur un acier ODS Fe-15Cr [128]. Cette différence de nature des nano-oxydes pourrait s'expliquer par une différence de solubilité du Ti dans la phase γ par rapport à la phase α (la phase $Y_2Ti_2O_7$ étant plus riche en Ti que Y_2TiO_5). Il est aussi possible qu'un changement d'énergie d'interface matrice - précipités favorise une phase plutôt qu'une autre. Avant la transformation de phase, les propriétés et les évolutions des nano-oxydes sont très similaires à celles de la nuance **Fe-14Cr**, avec la présence d'amas riche en Y, O et Ti (dans une moindre mesure) dès la condition post-broyage montrant un début de croissance à 450℃. L'évolution de la microstructure granulaire de la ferrite est similaire à celle de la nuance **Fe-14Cr**. Au refroidissement, la transformation de phase $\gamma \rightarrow \alpha$ conduit à la formation de petits grains de ferrite.

Des nuances d'aciers ODS réalisées avec un **taux de renforts** plus (**1 %m** - **CF-14Cr-Rft1%**) et moins (**0,05 %m** - **CF-14Cr-Rft0,05%**) important que la nuance Fe-14Cr de référence (0,3 %m), en conservant un ratio $^{Y_2O_3}/_{TiH_2} = 1$, ont été analysées. Le **rayon moyen et la dispersion** en tailles sur ces nuances sont plus importants que sur la nuance de référence **Fe-14Cr**. De plus, les températures de **croissance anormale** des grains sont croissantes avec les valeurs de **pression de Zener** calculées sur les trois nuances **CF-14Cr**, **CF-14Cr-Rft0,05%** et **CF-14Cr-Rft1%**.

Sur les nuances enrichies en Y **CF-14Cr-Y+0,3%** et **CF-14Cr-Y+1%**, des nano-oxydes plus gros et montrant une forte coalescence pendant le maintien ont été mesurés. Ces nano-oxydes pourraient correspondre à des Y_2O_3 du fait de la similitude de leur cinétique de croissance avec l'échantillon **CF-14Cr-SsTi**, élaboré sans Ti et donc très certainement avec des précipités de nature Y_2O_3. Il est cependant probable qu'une **double population de nano-oxydes Y-Ti-O et Y_2O_3** soit présente dans ces alliages enrichis en Y (**CF-14Cr-**

Y+0,3% et CF-14Cr-Y+1%), les Y_2O_3 plus gros masquant les Y-Ti-O plus fins (ce qui serait cohérent avec les observations MET de la thèse de Sheng-Yi Zhong [44]). La nuance CF-14Cr-Y+1% présente une croissance anormale de grain à une température de 550 à 600℃, ce qui est 200℃ plus bas que celle de la nuance **CF-14Cr**. La nuance CF-14Cr-SsTi en revanche, montre une évolution de microstructure granulaire assez similaire à la nuance **Fe-14Cr**. Cependant, la taille de grain finale plus importante laisse supposer une évolution différente pendant le maintien à 1100℃.

La cinétique de précipitation des nano-oxydes de la nuance enrichie en Ti CF-14Cr-Ti+1% est **très similaire** à celle de la nuance **CF-14Cr**. En revanche, la répartition des tailles de grains de cette nuance est plus homogène que dans les autres nuances, et est **dépourvue d'îlots de petits grains** (observé par EBSD et DRX). Ces ilots ont pourtant été observés sur tous les autres échantillons. Cette microstructure, non corrélée à une différence sur les nano-oxydes (puisqu'ils sont identiques à la nuance **CF-14Cr**), pourrait représenter une voie d'optimisation permettant une meilleure homogénéité des propriétés mécaniques à l'échelle micrométrique.

Sur la nuance CF-14Cr-O+0,3%, la cinétique de précipitation des nano-oxydes semble plus rapide avec une **stabilisation des nano-oxydes vers 700℃** (contre 1000 à 1100℃ pour les autres nuances). Le rayon moyen resterait ensuite quasi constant jusqu'à la condition de recuit 1100℃ - 1 h. Cette observation manque cependant de statistique puisque seul un échantillon a été observé dans la condition 1100℃ - 1 h, sans mesure intermédiaires entre 700℃ et 1100℃ - 1 h. La microstructure granulaire finale de cette nuance semble assez similaire à celle de la nuance **CF-14Cr**.

Perspectives

Afin de compléter les travaux réalisés dans cette thèse, plusieurs axes d'études sont possibles, suivant le matériau, toujours dans un objectif de caractérisation et d'optimisation de la gamme de fabrication des aciers ODS.

Amas dès les premières conditions de recuit

De façon générale, les amas présents dans les premières étapes du traitement thermique depuis la condition post-broyage jusqu'à la condition de recuit 700℃ gardent une part d'inconnu. En particulier, la comparaison des densités numériques d'amas mesurées en SAXS et en sonde atomique ne semble pas permettre de définir une évolution satisfaisante de chimie et de fraction de lacunes (diminuant le volume atomique moyen des amas). En effet, pour faire coïncider ces deux mesures dans la condition post-broyage, la fraction de lacunes serait bien trop importante pour être réaliste. Cela soulève plusieurs questions : y aurait-il un phénomène permettant d'expliquer ce décalage qui n'aurait pas été abordé dans cette étude ? Ou bien : est ce que les résultats de densité numériques d'amas extraite des ajustements du modèle SAXS et de la méthode de séparation maximale SAT sont directement comparables pour des amas comportant quelques dizaines d'atomes seulement ? Ces questions sont délicates ; pour répondre à la seconde, il serait envisageable de comparer les résultats de plusieurs modèles SAXS différents permettant d'obtenir une densité d'amas. Par exemple, Ivanov et al. ont utilisé un modèle de fluctuation de composition, probablement plus adapté a la caractérisation d'amas [206]. Néanmoins, cette méthode ne permet pas d'obtenir des densités numériques d'amas, et d'autres paramètre de comparaison avec la SAT devraient être utilisés. Il serait aussi possible d'utiliser des méthodes d'ajustement de Monte Carlo, qui permettent l'ajuster des courbes de diffusion sans faire de supposition sur la forme de la distribution en taille de précipités (lognormale ...) [191, 223], appliqué par exemple par Oono et al. sur des aciers ODS [128].

Coquilles de chrome

La question des coquilles de chrome retrouvées dans la littérature autour des nano-oxydes, ainsi que la coquille de Ti-O trouvée par Badjeck et al. [95], garde aussi une part importante de mystère. Dans cette étude, il n'a pas été possible de déterminer la température de formation de ces coquilles (de Cr et de Ti-O), bien que les observations SAT sur la nuance **CF-14Cr** pourraient peut-être indiquer la détection d'une coquille de Cr entre 900 et 1100℃, mais cela reste très incertain au vu de la difficulté des analyses chimiques sur les nano-oxydes en SAT. L'éventuel rôle de ces coquilles est aussi inconnu, mais

pourrait être significatif. Il est suggéré dans le Chapitre III que la diffusion des atomes d'Y pourrait être gênée par cette coquille, ce qui pourrait être une piste pour la compréhension de la quantité non négligeable d'Y trouvée en solution solide, même après un recuit de 1100℃ - 1 h. Il serait particulièrement intéressant de vérifier si cette coquille est aussi présente sur des aciers ODS ferritiques / martensitique, ce qui n'a encore jamais été étudié à ce jour (à notre connaissance).

Nuances feritiques / martensitiques

Plusieurs questions restent ouvertes sur les nuances **ferritiques / martensitiques**. L'influence des nano-oxydes sur la transformation de phase $\alpha \rightarrow \gamma$ de la matrice, bien que démontrée par la modification des températures de début et fin de transformation (A_{C1} et A_{C3}) [105, 106], reste mal comprise. De plus, les mécanismes mis en œuvre par l'ajout de Ti sur les changements de phase de la matrice reste non démontrés (piège de C par précipitation de phase TiC ...), et ont pourtant un très fort impact, pouvant induire une transformation de phase sur des nuances Fe-14Cr (avec une fraction d'austénite de l'ordre de 50 %, comme observé par Mickael Dadé [38]). Dans les **alliages biphasés** (Fe-11/12/13Cr comprenant des fractions de phase α et γ non négligeables), l'influence des deux populations de nano-oxydes se formant respectivement dans ces deux phases sur les propriétés de l'alliage (notamment mécaniques) reste très peu documentée. La thèse d'Anthony Durand est en cours au CEA Saclay laboratoire LTMEx afin d'étudier ces aspects.

Simulation de précipitation

Il pourrait être intéressant de pousser plus loin les simulations de précipitation réalisées dans ce manuscrit, en particulier en faisant varier les coefficients de diffusion des éléments (au moins ceux de l'Y). Sur les nuances **Fe-9Cr**, il serait aussi intéressant de pouvoir estimer les énergies d'interface des précipités avec une matrice austénitique, peut-être de façon similaire au travail de Ribis et al. [96].

Recristallisation

La recristallisation et restauration de la microstructure granulaire dans les acier ODS est un point important pour leur mise en forme. Il serait donc intéressant de pousser plus loin les caractérisations réalisées dans ce manuscrit avec l'étude des évolutions de microstructure granulaire au-delà de 1100℃, en particulier pour la nuance **CF-14Cr-Ti+1%** qui semble avoir des mécanismes d'évolution de la taille de grains différents. Sur ce sujet, la thèse de Freddy Salliot vient de se lancer au laboratoire LA2M du CEA Saclay. De plus,

il est prévu de développer plus en détails les analyses de DRX in-situ réalisées en juin 2020 au synchrotron SOLEIL dans le cadre d'un futur contrat de post-doc lancé en partenariat entre le CEA Saclay et le laboratoire SIMaP. En effet, il est possible de réaliser la détection et le masquage des spots de diffraction correspondant aux gros grains, perturbant l'analyse des petits grains à haute température. Ces spots, une fois isolés, peuvent aussi donner une information sur l'évolution des gros grains (comme l'ont fait Salez et al. [41]).

Précipitation de carbonitrures et oxydes grossiers

Finalement, les caractérisations amorcées en annexes de ce manuscrit sur la précipitation grossière dans les aciers ODS mériteraient d'être plus développées. En effet, cet aspect des aciers ODS n'a été que très peu étudiés et représentent une source d'amélioration de ces alliages, en particulier maintenant que la nano-précipitation a été déjà largement optimisée. Une étude de l'évolution de ces précipités pour différents traitements thermiques bien choisis pourrait permettre d'optimiser ces précipités (par modification de la nature des précipités, de leur taille et de leur morphologie) pour l'amélioration des propriétés mécaniques de l'alliage (en particulier en fluage thermique). Suivant la nature purement ferritique ou ferritique / martensitique de l'acier ODS, les stratégies pour l'élaboration de ces traitements thermiques devront certainement être adaptées. A terme, il pourrait être envisagé de réaliser des simulations de cinétique de précipitation de ces précipités grossiers avec un modèle comme PreciSo. Par rapport aux nano-oxydes, ces précipités sont en effet bien plus en adéquation avec la théorie classique de la précipitation.

Et ils vécurent heureux et eurent beaucoup d'enfants [1] (les atomes d'Y, d'O et de Ti bien sûr ... pleins de tous petits $Y_2Ti_2O_7$.)

Fin.

1. d'après l'idée originale d'Isabelle Mouton

Annexe A

Article sur la précipitation grossière

Characterization of the nature and morphology of coarse precipitation in various oxide dispersion strengthened steels

Gabriel Spartacus [a, *], Joël Malaplate [a], Denis Menut [c], Caroline Toffolon-Masclet [a], Denis Sornin [a], Frédéric De Geuser [b], Raphaëlle Guillou [a], Amélie Gangloff [a], Arnaud Lequien [a], Stéphane Urvoy [a], Alexis Deschamps [b]

[a] Université Paris-Saclay, CEA, Service de Recherches Métallurgiques Appliquées, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

[b] SIMAP, Grenoble INP – CNRS – UJF, 1130 rue de la Piscine BP 75, 38402 Saint Martin d'Hères Cedex, France.

[c] Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint Aubin BP48, 91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France

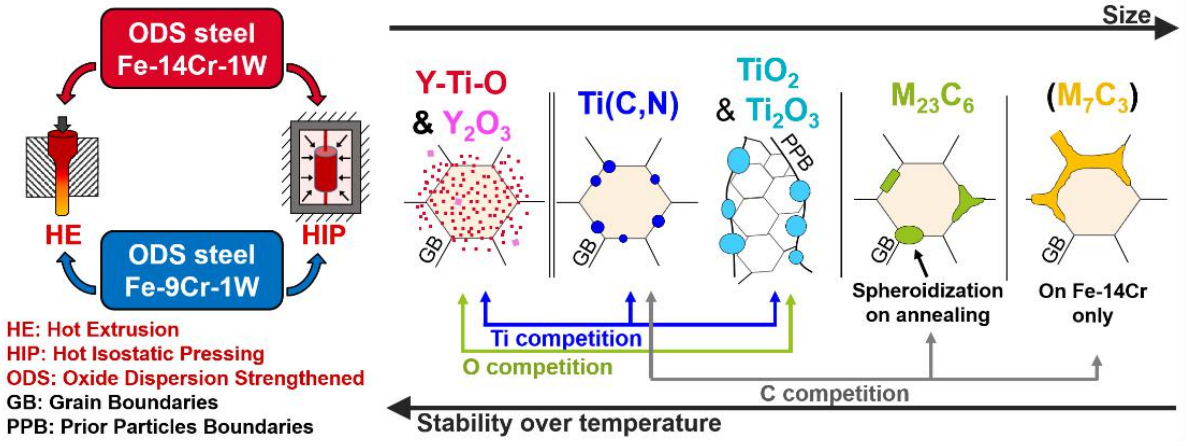
[*] Corresponding author: gabriel.spartacus2@cea.fr

Keywords: Oxide Dispersion Strengthened (ODS) steel, Precipitation, Carbides, Nitrides, Oxides, Transmission Kikuchi Diffraction (TKD), X-ray Diffraction (XRD)

Highlights

- Cr-carbides, Ti(C,N) and Ti-O were found in Oxide Dispersion Strengthened steels.
- Fe-14Cr grades display both $M_{23}C_6$ and M_7C_3 where Fe-9Cr grades display only $M_{23}C_6$.
- Cr-carbide are elongated in extruded alloys and Ti(C,N) are globular.
- Ti-O are mostly located at the prior particles boundaries.
- At ~700°C, $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ transformation is likely and not suitable for industrial use.

Graphical abstract



Abstract

Oxide Dispersion Strengthened (ODS) steels are candidate materials for both fission and fusion nuclear reactors. In this study, the microstructure of ferritic (Fe-14Cr-1W) and ferritic / martensitic (Fe-9Cr-1W) ODS steels has been characterized after two different processing routes: Hot Extrusion (HE) and Hot Isostatic Pressing (HIP). Transmission Kikuchi Diffraction (TKD) revealed the presence of Ti-rich precipitates on every specimen. They are identified by X-ray Diffraction (XRD) as Ti(C,N) and Ti-O (Ti_2O_3 or TiO_2). Intergranular M_7C_3 and $M_{23}C_6$ have been observed on most Fe-14Cr ODS steels except one, where no Cr-carbides have been found. In Fe-9Cr ODS, intergranular Cr-rich $M_{23}C_6$ carbides have been found. This absence of M_7C_3 on Fe-9Cr ODS is possibly linked to the matrix phase transformation, not occurring in the Fe-14Cr ODS. Cr-carbides display highly elongated shapes for the Fe-14Cr HE specimens that could be detrimental to the mechanical behavior of the material.

1. Introduction

Oxide Dispersion Strengthened (ODS) steels are among the most promising candidates for an application as cladding materials in generation IV nuclear power plants [1], as well as first wall and breeder blanket structural materials in fusion nuclear power plants [2]. Fe-Cr ODS steels strengthened by Y-Ti-O nano-oxides are processed by powder metallurgy involving a mechanical alloying step where an atomized Fe-Cr steel powder is mixed together with an oxide powder. This milling step, so called Mechanical Alloying (MA) is followed by a consolidation step of Hot Extrusion (HE) or Hot Isostatic Pressing (HIP) both performed at high temperature. This process leads to a dense material and the formation of distinct precipitates:

- Y-Ti-O nano-oxides deliberately included, with a typical number density of 10^{23} to 10^{24} precipitates per m^{-3} and diameter of a few nanometers [3]–[6];
- coarse oxides, generally titanium oxides, mainly found as globular particles with size varying from a few tens to hundreds of nm [5]–[7];
- carbides precipitation, in many cases composed of intergranular $M_{23}C_6$. This precipitation is induced by the C impurities present into the atomized steel powder, increased by the subsequent fabrication process, especially the milling step [8], [9]. This precipitation is detrimental to the mechanical properties of the ODS alloys [6], [10]–[12], especially by decreasing their creep resistance [13].

The composition in Cr of the atomized steel powder will define if the alloy is purely ferritic (Cr content >12wt%) or ferritic / martensitic (Cr content <12wt%). Purely ferritic steels exhibit a good corrosion resistance but are more complex to process and display anisotropic behavior. The processing of ferritic / martensitic grades is easier due to the phase transformation, which induces a structural recovery. Nevertheless, the corrosion resistance of these grades is lower,

which is prejudicial to the fuel reprocessing process involving the immersion of the cladding into a nitric acid solution. Moreover, the phase transformation from ferrite (α) to austenite (γ) could be detrimental to their application above 850°C.

The mechanical properties of ODS steels at high temperature originate mainly from the dispersion of nano-oxides, which act as pinning points for both grain boundaries (GB) and dislocations. These nano-oxides are very stable until 1200°C, which is much higher than the maximum service temperature potentially encountered in fast neutron reactors (i.e. 650°C) [14], [15]. Thanks to these properties, the dispersion of nano-oxides proves to be a very efficient way to prevent thermal creep by significantly increasing the creep rupture time. Therefore, previous studies on ODS steels have been mainly focused on the nanoscale precipitation. Nowadays, the outstanding properties of the nano-oxide dispersion in terms of number density, mean size and thermal stability make any improvement challenging without a disruptive innovation. However, an optimization of the coarse precipitation can be achieved using thermal or thermomechanical treatments. Indeed, Klimiankou *et al.* demonstrated the possibility to transform the morphology of chromium carbides (Cr-carbides) in EUROFER-97 ODS steel by different thermomechanical treatments [16]. Klimiankou *et al.* linked this change in Cr-carbides morphology to an improvement in tensile ductility as well as a decrease of the ductile to brittle transition temperature. Later, Zhao *et al.* succeeded to transform $M_{23}C_6$ type carbides into finer and globular TiC carbides in a Fe-14Cr-2W grade ODS by applying a thermal treatment, once again improving the tensile properties of the alloy [17]. Thus, mastering the coarse precipitation seems to be a promising way to improve the control on the complex microstructure of ODS steels and potentially enhance their mechanical behavior.

Prior to a potential optimization, a careful characterization of the coarse precipitates population in various ODS grades obtained by different processing routes is needed. For this purpose, we performed systematic multi-scale observations using Electron Probe Micro Analysis (EPMA), Transmission Kikuchi Diffraction (TKD) and X-Ray Diffraction (XRD) to identify the nature and morphology of the coarse precipitation on several Fe-14Cr-1W and Fe-9Cr-1W ODS steels processed by means of HE or HIP.

2. Materials and methods

Two grades of ODS steels with two different chromium contents have been investigated in this study: a Fe-14Cr-1W purely ferritic grade and a Fe-9Cr-1W ferritic / martensitic grade, which exhibits a phase transformation around 850°C from ferrite (α) to austenite (γ) [18]–[20]. Two processing batches of HE and one of HIP were performed for the 14Cr ODS grades (named respectively HE-14Cr, HE-14Cr-PMill and HIP-14Cr) and for the 9Cr ODS grades (named respectively HE-9Cr, HE-9Cr-PMill and HIP-9Cr).

Except for HE-14Cr-PMill and HE-9Cr-PMill all the alloys were Mechanically Alloyed (MA) at the CEA using attrition milling for 10 hours from an atomized Fe-Cr steel, together with Y_2O_3 and TiH_2 powders under high purity argon (99.9999%Ar). HIP and HE were then prepared from the same powders, milled separately following the same process. HE-14Cr-PMill and HE-9Cr-PMill were mechanically alloyed by PLANSEE (PMill then states for PLANSEE Milling) following slightly different milling parameters with a similar milling time.

Irrespective of their milling, as-MA powders were outgassed at temperatures varying from 400 to 500°C for 4 to 8 hours under vacuum at 10^{-6} mbar and sealed into low carbon steel cans. Before HE processing, the filled cans were placed in a furnace at 1100°C, the milled powder following then a heating ramp at ~40°C/min until 1100°C followed by ~1h isothermal. Then, the heated cans of diameter approximatively 75 mm were hot extruded under a load of 575 tons inducing a downstream motion of 25mm/s of the steel cans into a circular die producing a section reduction of around 12 times. HE were then followed by air-cooling of the extruded bar. Hot Isostatic Pressing (HIP) involved a heating ramp of the steel can at around 4°C/min until 1100°C with a simultaneous increase of the pressure up to 1.9×10^8 Pa followed by 2 hours isothermal and a cooling at around -4°C/min. For the elaboration of HE-14Cr and HIP-14Cr the base powders (atomized Fe-Cr, Y_2O_3 and TiH_2) were used but coming from two different batches of milling, as well as for HE-9Cr and HIP-9Cr.

The different processes and chemical composition of all the specimens used in this study are reported in Tab. 1. Additionally to these elements, a composition of around ~0.3Mn, ~0.3Si and ~0.2Ni in weight percent are present in every ODS grades, as well as ~100 to 500 ppm of Al as impurities coming from the MA process.

Tab. 1. Chemical compositions and processing routes of studied ODS steels expressed in weight percent.

Name	Process	Fe	Cr	W	C	N	Ti*	Y_2O_3*
HE-14Cr	HE + 1050°C 1h	Bal.	14.2	0.95	0.045	0.071	0.3	0.3
HE-14Cr-PMill	HE + 1050°C 1h	Bal.	~14	~1	<0.05	<0.1	0.3	0.25
HIP-14Cr	HIP	Bal.	14.5	0.93	0.028	0.039	0.3	0.3
HE-9Cr	HE + 1050°C 1h	Bal.	~9	~1	~0.1	<0.1	0.3	0.3
HE-9Cr-PMill	HE	Bal.	~9	~1	~0.1	<0.1	0.3	0.25
HIP-9Cr	HIP	Bal.	~9	~1	~0.1	<0.1	0.3	0.3

* Amount of strengthening media added to the mechanical alloying step

After HE, three specimens followed an additional heat treatment at 1050°C for 1 hour in order to release the internal stresses induced by the severe deformation of the extrusion process (HE-14Cr, HE-14Cr-PMill and HE-9Cr).

Scanning Electron Microscopy (SEM) were performed on a JEOL 7001-FLV instrument using Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) coupled with Transmission Kikuchi Diffraction (TKD) methods performed on a Bruker QUANTAX system (Esprit software). The operating voltage was set to 30 kV with a working distance of about 5 mm achieving a spatial resolution of around 20 nm. For the phase identification of TKD measurements PDF4+ database was used. For our study, the distinction between TKD identification of Ti_2O_3 and TiO_2 phases was not considered as relevant enough. Therefore, the two phases have been treated as a single one named "Ti-O". M_6C and $M_{23}C_6$ carbides both have a similar face centered cubic structure with a lattice parameters of 11 Å and 10.65 Å respectively [21], [22]. Therefore, these phases could not be distinguished by single TKD indexing but could be easily distinguished using comparison of TKD and EDS results. Indeed, $M_{23}C_6$ is generally found to be rich in Cr and Fe with a little W and M_6C is found to be rich in Fe and W with a little Cr and a stoichiometry close to Fe_3W_3C [23]. Ferrite Fe-α, Cr_7C_3 orthorhombic and Ti(C,N) phases were successfully distinguished and identified. TKD orientation maps displayed in this study only show the ferrite phase orientation with the corresponding orientation to colors given on Fig. 2c. Specimens were mechanically grinded into thin foils of 100 µm in thickness and electro-polished using an etchant solution of 10% perchloric acid ($HClO_4$) with 90% ethanol (C_2H_6O) at -10°C using a Struers TenuPol device. On three EDS map (Fig. 2a', Fig. 9a and Fig. 11a) parallel lines with a slight contrast appear. Those lines should not be taken into account, as they are present on all elemental maps

and had been attributed to a detector deficiency. TKD measurements were performed on at least three separated areas of each specimen, generally taken on the same thin foil.

Electron Probe Micro Analyses (EPMA) were performed, using a SX 100 CAMECA device to probe the presence of C, O, Ti, Cr, Mn, Fe, Y, and W. The acceleration voltage was set to 15 kV, with a step size of 1 µm or 0.5 µm depending on the magnification used.

Approximately 28.5 g of each HE-14Cr-PMill and HE-9Cr-PMill followed an electrolytic selective dissolution process in a solution of methanol and chloridric (HCl) acid at a dissolution rate of around 1.5 $g.h^{-1}$. Subsequently, the solution was filtrated using a Buchner membrane with a porosity of 220 nm. Obtained powder was then dried at 60°C for 24 hours. This matrix dissolution allowed to enhance the intensity of secondary phases over the suppressed ferrite. Moreover, it can also provide an approximation of the massic fraction of precipitates by weighting before and after dissolution. However, due to the size of the filter pores, Y-Ti-O nano-precipitates may not be gathered in totality. Then, reflection X-Ray Diffraction (XRD) measurements were performed on a laboratory D8 diffractometer using a Cu anode at the K-α edge (wavelength of 1.54 Å). Powders were placed on a rotating specimen holder (at 15 rotations per second), a 3 seconds counting time was applied with an angular step of 0.0187° on a 2θ angle ranging from 13° to 140°.

On the HE-14Cr, HIP-14Cr and HE-9Cr materials, transmission XRD measurements were performed at the MARS beamline of the SOLEIL synchrotron (Saint Aubin, France) [24]. A bi-dimensional imaging-plate detector MAR345 (marXpert GmbH) with an incoming energy of 12.51 keV and a sample to detector distance of 258 mm was used. Ten 2D images per sample were acquired with a counting time ranging from 600 to 3600 sec, averaged and azimuthally integrated.

On both synchrotron and laboratory X-ray sources, diffraction patterns were background subtracted and corrected using a LaB_6 sample (NIST SRM 660b) as a standard. Intensity has been normalized by the most intense pic. The Le Bail Full Pattern Matching Method was performed with the MAUD v2.91 software [25], [26] for fitting lattice parameters of phases assuming an isotropic size (Gaussian contribution) – strain (Lorentzian contribution) model considering a Pseudo-Voigt line profile-function with axial divergence [27], [28].

In order to predict the equilibrium phases, thermodynamic calculations were performed using ThermoCalc software with the database TCFe_8 [29]. For each grade (Fe-14Cr and Fe-9Cr) the phase diagram was simulated, considering an amount of 1wt% of W, 0.3wt% of Ti and 0.07wt% of N. One simulation was made with an additional amount of 0.2wt% O that represents a reasonable maximum value of the oxygen added by the addition of 0.3wt% of Y_2O_3 and by the processing steps. Some simulations were performed by suspending the precipitation of $M_{23}C_6$ in order to evaluate the evolution of the M_7C_3 stability domain.

3. Results

The results are separated into two sections: purely ferritic ODS steel containing 14wt% of Cr and ferritic / martensitic steel with 9wt% of Cr.

3.1. Fe-14Cr-1W purely ferritic ODS steels

EPMA results on purely ferritic Fe-14Cr ODS steels show a homogeneous repartition of Cr, W and Y at large scale, exempt of coarse precipitates with size larger than 5 µm. However, Ti and O tend to segregate at the interphases of domains with size and morphologies relevant to prior powder particles (Fig. 1). Similar observations were also reported for various ODS steels processed by HE [30], by hot uniaxial compression [31] and by spark plasma sintering [32].

All Fe-14Cr microstructures exhibit a wide range of grain sizes with a strong dependence on the fabrication process. As a result of the severe deformation, HE alloys present columnar shaped grains, with a possible <110> texture along the extrusion direction (Fig. 2 and Fig. 3). HIP processed grades present equiaxed grains with an apparently random texture (Fig. 4). As the number of grains counted in high magnified TKD measurement is limited, our observations do not allow to be decisive. The measured average grain size was determined considering an elliptical shape in the plane parallel to the extrusion direction for the HE-14Cr-PMill grade and determined to be 2.6x0.5 µm. It should be noted that whereas the minor axis of the elongated grain size shows a relatively low dispersion, the major axis exhibits a significant dispersion with standard deviation of the measurements as high as 200% of the mean value. This value was calculated over several EBSD maps offering wide field of view (maps not presented here). According to Dadé *et al.* who made a similar analysis, the grain size of the HE-14Cr is 1.2x0.4 µm and the HIP-14Cr grade shows an average grain size of 6.5 µm [33].

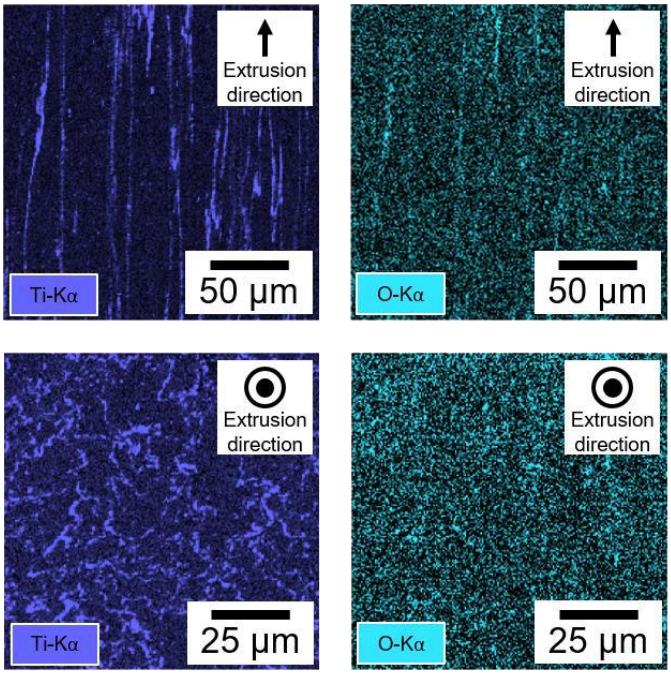


Fig. 1. EPMA maps of the HE-14Cr-PMill specimen at Ti and O K-α wavelengths showing a cross-section parallel and perpendicular to the extrusion direction.

On each Fe-14Cr alloys, regardless to their fabrication route, titanium rich particles were found on the EDS map (Fig. 2a, a', Fig. 3a, a' and Fig. 4a). Due to their very small size, Ti-rich precipitates identification using the TKD technique was challenging and rarely successful. Indeed, TKD identification is very sensitive to Kikuchi patterns overlapping originating from the successive scattering of superposed phases along the specimen's thickness. Such overlapping considerably lowers the pattern clarity and thus the ability to identify the phase. Nevertheless, EDS maps revealed that Ti-rich particles exhibit globular shapes. These Ti-rich particles appear to be intergranular by considering the superposition of EDS map (resolving the Ti-rich precipitates) to TKD map (displaying the GBs). This superposition should be considered with caution, keeping in mind the difference of probed volume by EDS and TKD. Indeed, EDS probes the element presence in the whole thickness of the TEM foil, with a more intense signal at the top surface while TKD is more sensitive to the GBs at the bottom surface.

The phase mapping on the HE-14Cr-PMill specimen succeeded to identify few Ti(C,N) small precipitates of diameter about 100 nm (Fig. 2b and b'). On this figure, few pixels were also identified as Ti-oxides but this identification was not considered as relevant regarding the size of the domains indexed. On the HE-14Cr and HIP-14Cr grades, the Cr_7C_3 structure was identified, and matching with area enriched in Cr in EDS mapping. This carbide was absent of the HE-14Cr-PMill material (Fig. 2b, b', Fig. 3b, b' and Fig. 4b). These carbides are likely to contain Fe and Cr in agreement with our Thermocalc simulations (see below), and thus will be labeled M_7C_3 in the following. M_7C_3 carbides are always intergranular with a morphology that

follows the shapes of GBs. In particular, the HE-14Cr specimen (Fig. 3) clearly displays elongated Cr-carbides in the extrusion direction following the path of GBs.

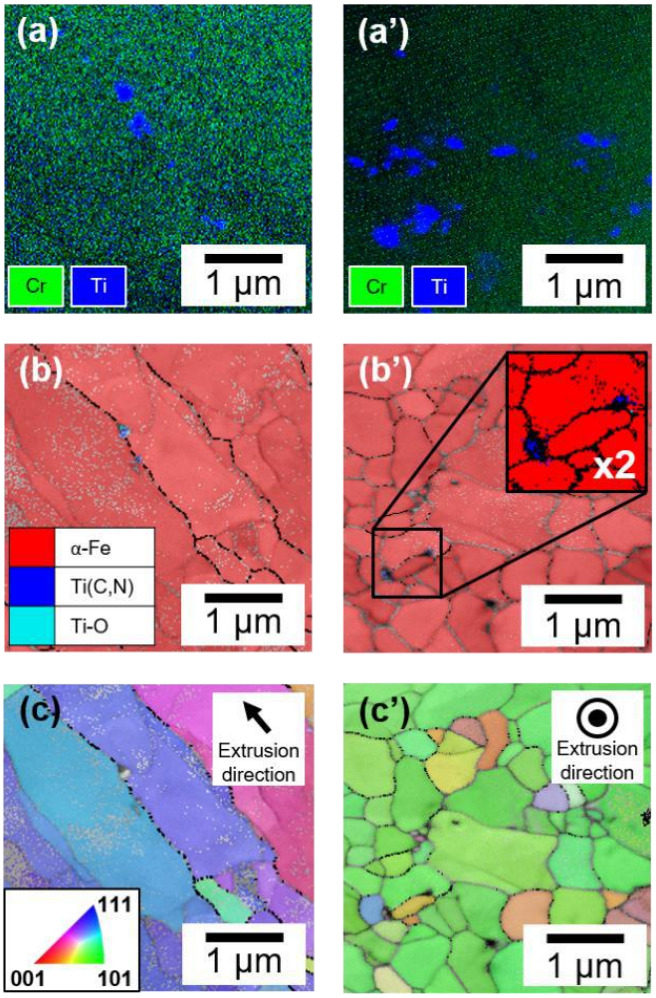


Fig. 2. HE-14Cr-PMill specimen showing EDS map for Cr and Ti (a), TKD phase map showing the presence of Ti carbides (b), TKD orientation map (c), parallel to the HE direction, and respectively for the perpendicular direction (a'), (b'), (c').

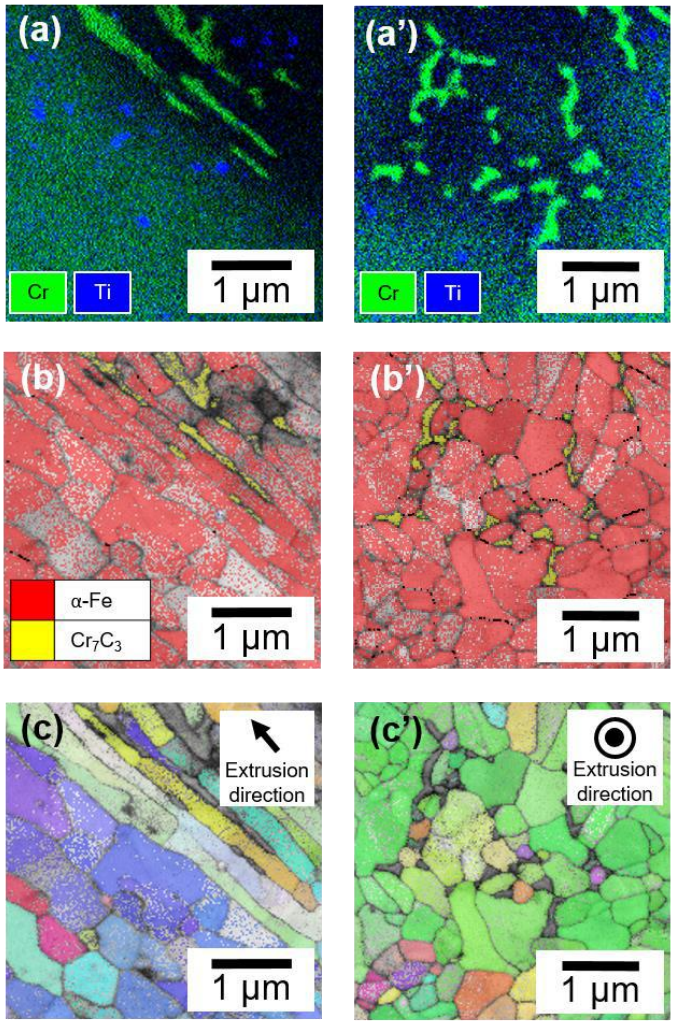


Fig. 3. HE-14Cr specimen showing EDS Cr-Ti map (a), TKD phase identification displaying M_7C_3 (b), TKD orientation map (c), parallel to the HE direction, and respectively for the perpendicular direction (a'), (b'), (c').

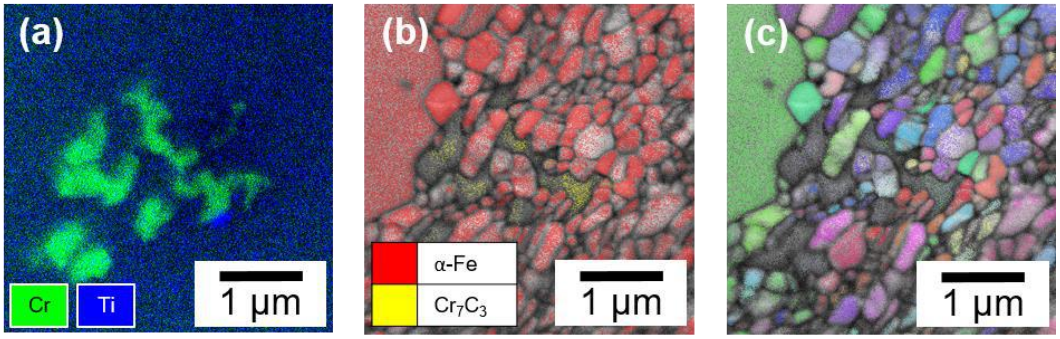


Fig. 4. HIP-14Cr specimen showing EDS Cr-Ti map (a), TKD phase map with intergranular M_7C_3 identification (b), and TKD orientation map (c).

XRD measurements have been performed on the selective dissolution of HE-14Cr-PMill specimen using laboratory source (Fig. 5), and on the bulk material for the HE-14Cr and HIP-14Cr materials using synchrotron source (Fig. 6).

On the HE-14Cr-PMill the Ti(C,N) phase was clearly identified and exhibits a high relative volume fraction, confirming the TKD measurements with a higher statistical reliability. The cell parameter was refined to 4.256 Å which is consistent with that of the $Ti(C_x,N_{1-x})$ with $x \approx 0$ phase (2.245 Å) [34]. Moreover, the peak intensity ratio had been found consistent with a high content of N over C, refined as approximately $Ti(C_{0.05},N_{0.95})$. Ti_2O_3 and $Y_2Ti_2O_7$ phases were also identified with a lower relative volume fraction. The total mass fraction of precipitates in the HE-14Cr-PMill was estimated at ~1% thanks to the selective dissolution weighted mass ratio.

In the HE-14Cr and HIP-14Cr materials, Ti(C,N) with both M_7C_3 and $M_{23}C_6$ carbides were found, demonstrating the presence of $M_{23}C_6$ and Ti(C,N) in these grades in addition to the M_7C_3 observed by TKD. In these specimens, the N to C ratio could not be refined with a good reliability due to the difficulty to fit the overlapping and very intense Fe peak with a high accuracy. However, the Ti(C,N) cell parameter was once again in good agreement with N rich precipitate phase (**Tab. 2**). As for the presence of oxides, contrary to HE-14Cr-PMill sample, only TiO_2 were found in the bulk sample diffraction patterns, nevertheless, the low volume fraction of Ti-oxides do not allow to exclude the presence of Ti_2O_3 in these grades as well.

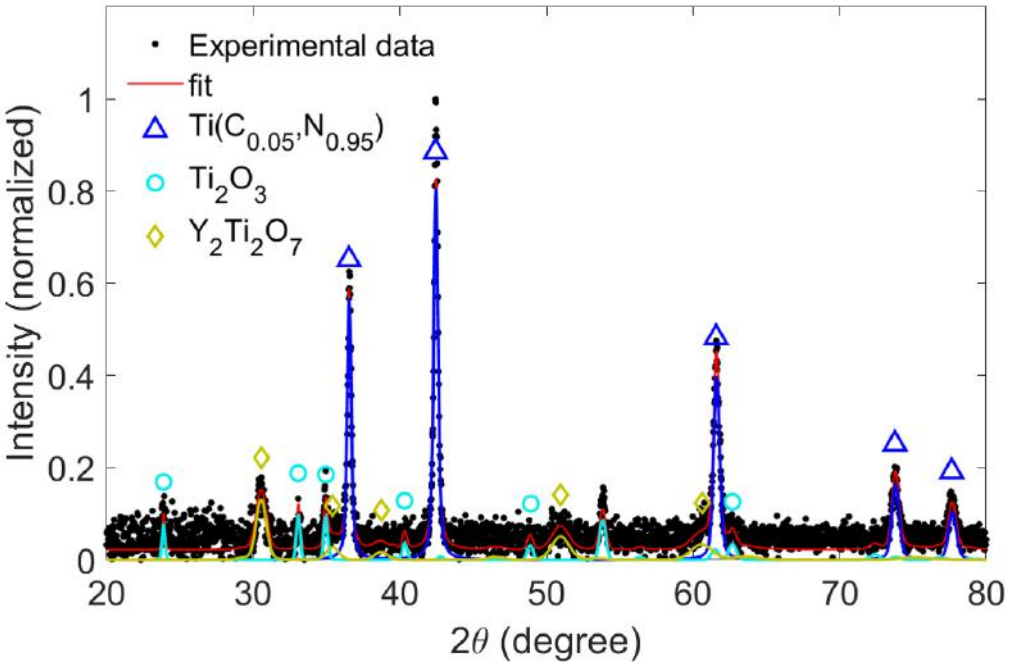


Fig. 5. Laboratory XRD spectrum of the selective dissolution of HE-14Cr-PMill specimen showing $Ti(C_{0.05},N_{0.95})$, Ti_2O_3 and $Y_2Ti_2O_7$ phase identification.

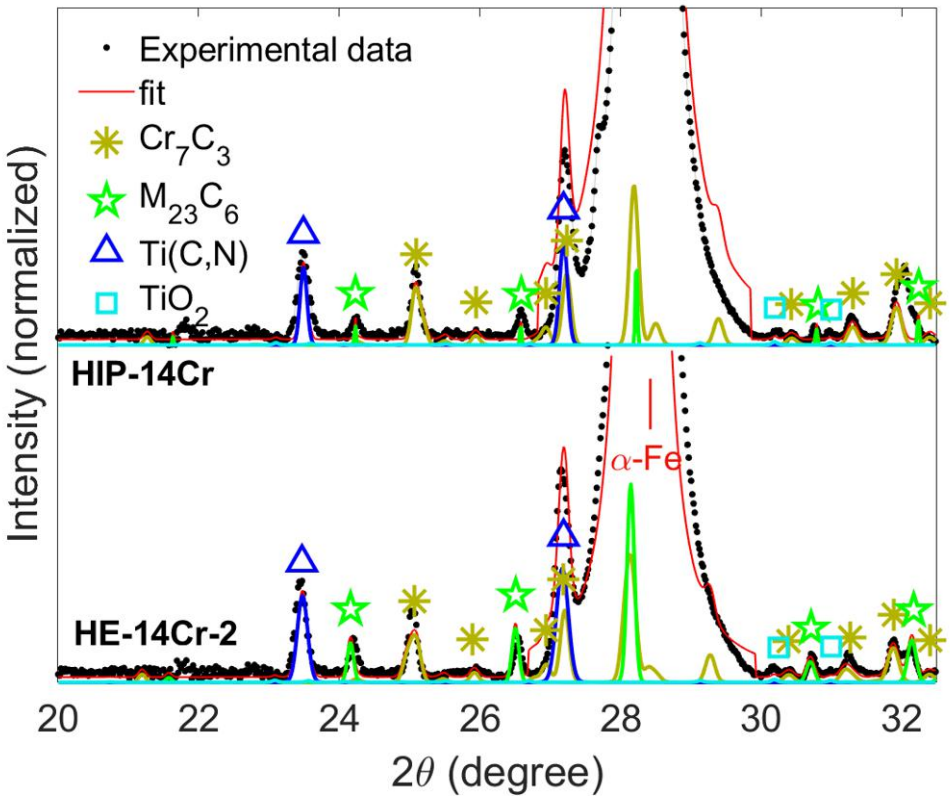


Fig. 6. Synchrotron XRD spectrum of the HE-14Cr and HIP-14Cr specimens showing Cr_7C_3 structure, $Cr_{23}C_6$ structure, Ti(C,N), TiO_2 phase identification.

Tab. 2. Fe-14Cr-1W ODS phases parameters after refinements with estimated errors, reference phases used are completed with space groups and corresponding references.

Phase name	Specimen	Volume fraction	Refined cell parameters (Å)	Reference Phase
HE-14Cr	M_7C_3	0.29 %	a = 4.493 (±0.006) b = 7.008 (±0.015) c = 12.068 (±0.024)	Cr_7C_3 Pnma [35]
	$M_{23}C_6$	0.10 %	a = 10.585 (±0.005)	$Cr_{23}C_6$ Fm-3m [21]
	Ti(C,N)	0.28 %	a = 4.219 (±0.004)	Ti(C,N) Fm-3m [34]
	TiO_2	0.05 %	a = 5.141 (±0.047) b = 9.210 (±0.355) c = 5.504 (±0.175)	TiO_2 Pbca [36]
	α-Fe	99.28%	a=2.865 (neglectable)	α-Fe Im-3m [37]
HE-14Cr-PMill	$Ti(C_{0.05},N_{0.95})$	66.0 %	a = 4.256 (±0.0003)	Ti(C,N) Fm-3m [34]
	Ti_2O_3	17.9 %	a = 5.132 (±0.002) b = 13.652 (±0.008)	Ti_2O_3 R-3cH [38]
	$Y_2Ti_2O_7$	16.0 %*	a = 10.133 (±0.006)	$Y_2Ti_2O_7$ Fd-3m [39]
HIP-14Cr	M_7C_3	0.26 %	a = 4.488 (±0.006) b = 6.987 (±0.014) c = 12.014 (±0.020)	Cr_7C_3 Pnma [35]
	$M_{23}C_6$	0.08 %	a = 10.556 (±0.004)	$Cr_{23}C_6$ Fm-3m [21]
	Ti(C,N)	0.18 %	a = 4.214	Ti(C,N)

		(±0.003)	Fm-3m [34]
TiO_2	0.05 %	a = 9.209 (±0.244) b = 5.496 (±0.113) c = 5.136 (±0.056)	TiO_2 Pbca [36]
α-Fe	99.51%	a = 2.861 (neglectable)	α-Fe Im-3m [37]

* Relative volume fraction of $Y_2Ti_2O_7$ is probably underestimated as the smaller precipitates were possibly not gathered by the filter.

As expressed in section 2, phase diagrams have been calculated using the Thermocalc software. Results have been computed for a Fe-14Cr-1W-0.3Ti-0.07N steel with and without precipitation of $M_{23}C_6$ and on a Fe-14Cr-1W-0.3Ti-0.07N-0.2O without $M_{23}C_6$ precipitation (Fig. 7). These diagrams indicate the presence of $Ti(C_x,N_{1-x})$ precipitates more enriched in N than in C for all temperatures and all carbon contents. The x value in $Ti(C_x,N_{1-x})$ could then achieve 0.8 on the two first diagrams (without O) and 0.9 for the last diagram with 0.2wt% of O. By suspending the $M_{23}C_6$ precipitation, the stability domain of M_7C_3 extend to much lower C content, previously occupied by $M_{23}C_6$. The M_7C_3 stability domain extend even more to lower carbon content when O is introduced. Finally, our observations showing the absence of M_6C precipitates is coherent with Thermocalc diagrams where this phase is only stable for high amount of C (around 1wt%) far above the 0.1wt% expected, in the simulation containing oxygen. On the diagram containing oxygen $(Ti,Cr)_2O_3$ is the only Ti-O phase predicted, irrespective of the C content and until high temperature > 1100°C.

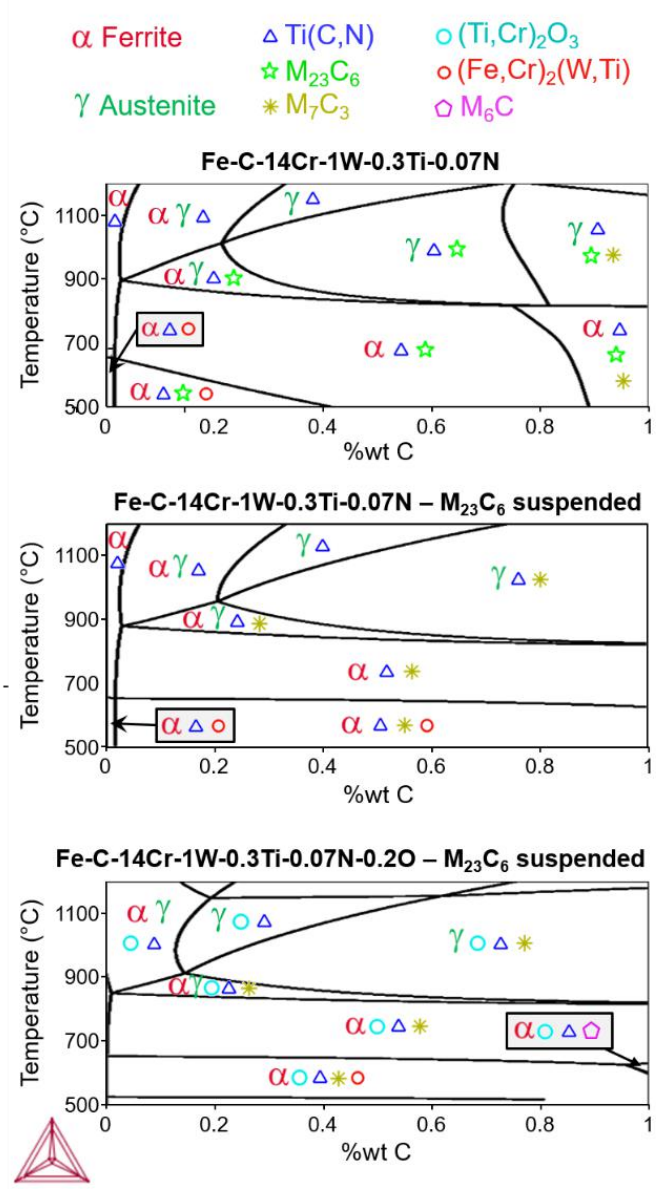


Fig. 7. Simulated phase diagrams of Fe-14Cr-1W-0.3Ti-0.07N(-0.2O) steels computed by Thermocalc software displaying several scenarios with and without $M_{23}C_6$ precipitation.

3.2. Fe-9Cr-1W ferritic / martensitic ODS steels

In the 9Cr grades, EPMA analyses do not display a significant Ti segregation at Prior Particles Boundaries (PPB) like on the 14Cr grades. However, precipitates enriched in Cr, C, possibly W and depleted in Fe can be identified, even if their sizes were near the spatial resolution limit of the measurement (Fig. 8). In addition, Ti and O rich spots appear to be correlated (and independent of the Cr and C). However, their even smaller size makes any conclusion at this scale challenging.

Each of the observed Fe-9Cr ferritic / martensitic ODS steels appears to be without marked texture even when processed by HE but keeps a wide range of grain sizes. However, as our TKD observations allow only the distinction of few grains we could not exclude the presence

of a slight texture. The measured average grain size is 1.6 µm for the HE-9Cr-PMill material based on a wide view given by EBSD mapping (not presented here).

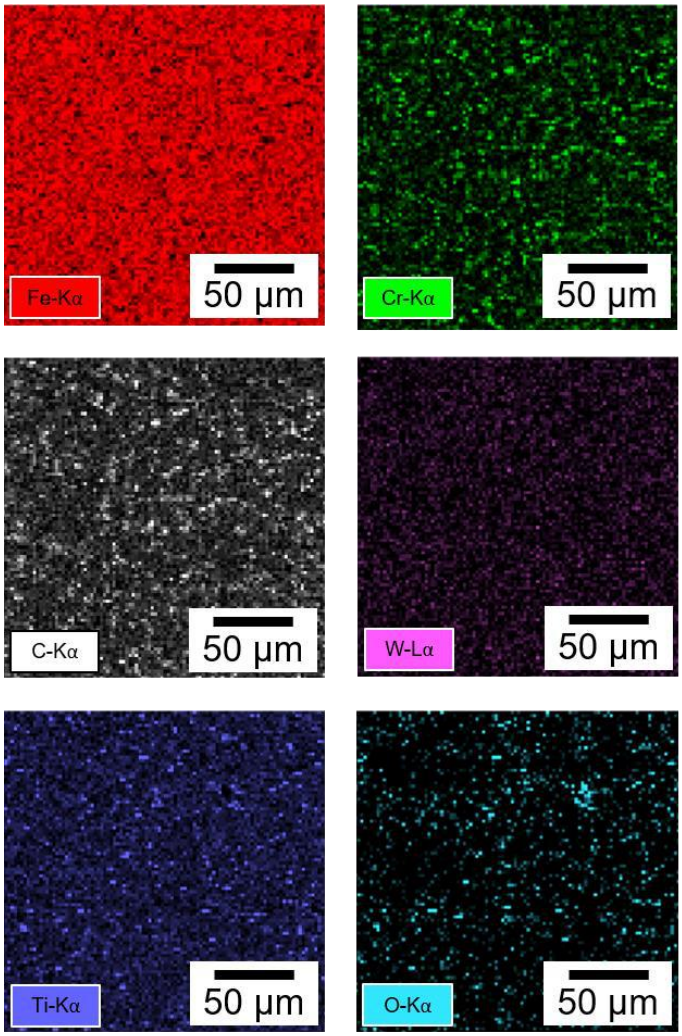


Fig. 8. EPMA maps of the HE-9Cr-PMill specimen.

EDS maps show Ti-rich globular precipitates, probably intergranular, similar to those observed on the 14Cr ODS steels (Fig. 9a, Fig. 10a and Fig. 11a). On the HE-9Cr specimen, one Ti-O precipitate was identified with an approximate diameter of 0.3 µm (Fig. 10c). However, the majority of the Ti-rich precipitates could not be identified using TKD maps. The Cr-carbides identification achieved a significantly higher success rate and demonstrates the presence of Cr-rich $M_{23}C_6$ type carbides in each of the 9Cr alloys (Fig. 9c, Fig. 10c and Fig. 11c). The $M_{23}C_6$ carbides, systematically intergranular, exhibit a shape following the GB in HE-9Cr-PMill and HIP-9Cr alloys and rather globular shapes in the HE-9Cr specimen. In addition, a W enrichment was found in many $M_{23}C_6$ precipitates which was absent of the previously observed M_7C_3 carbides embedded in the Fe-14Cr alloys.

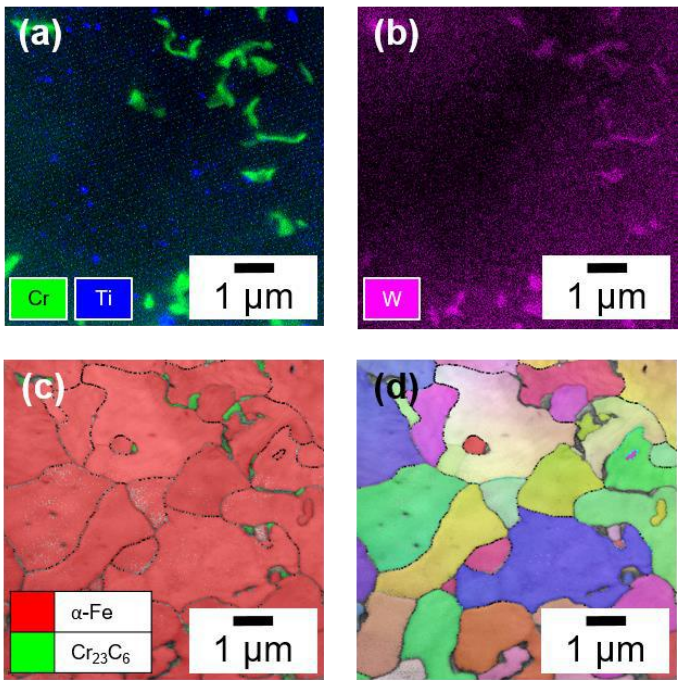


Fig. 9. HE-9Cr-PMill specimen showing EDS Cr-Ti map (a) and W map (b), TKD phase map with grain boundaries shaped $Cr_{23}C_6$ structure identification (c), and TKD orientation map (d).

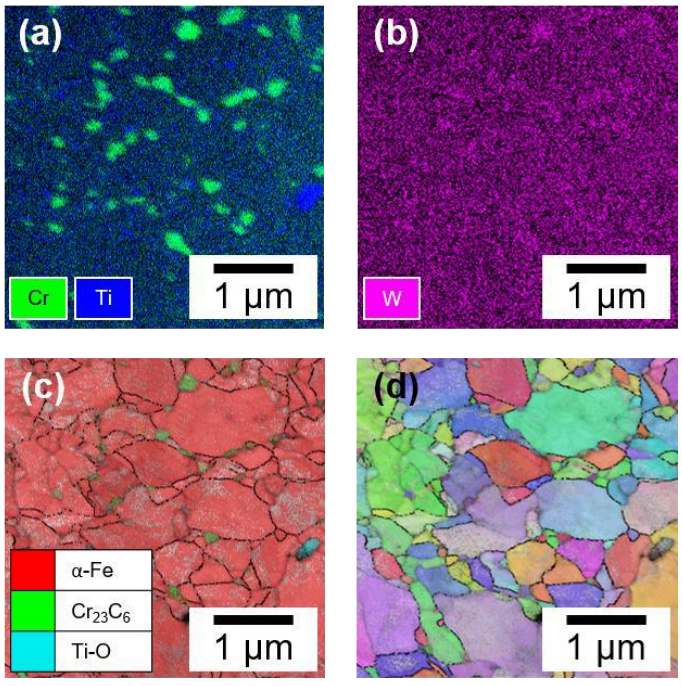


Fig. 10. HE-9Cr specimen showing EDS Cr-Ti map (a) and W map (b), TKD phase map with rather globular $Cr_{23}C_6$ and Ti-O structure identification (c), and TKD orientation map (d).

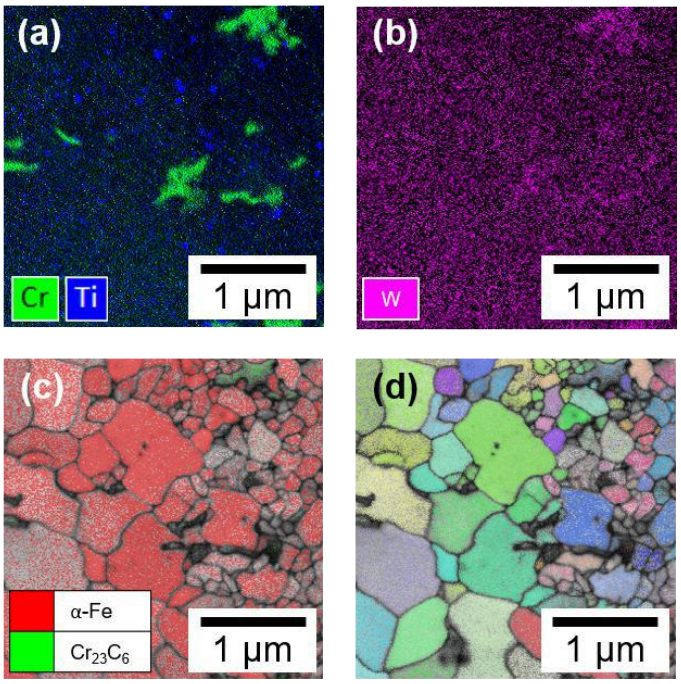


Fig. 11. HIP-9Cr specimen showing EDS Cr-Ti map (a) and W map (b), TKD phase map with grain boundaries shaped $Cr_{23}C_6$ structure identification (c), and TKD orientation map (d).

XRD measurements were performed on the selective dissolution of HE-9Cr-PMill specimen using a laboratory source (Fig. 12) and on HE-9Cr bulk specimen using a synchrotron source (Fig. 13). On the two samples, the $M_{23}C_6$ phases were identified, without any noticeable precipitation of M_7C_3. On the HE-9Cr-PMill the $M_{23}C_6$ composition could be estimated to $(Cr_{14}Fe_8W_1)C_6$ thanks to their high relative volume fraction and the rotating specimen holder suppressing the texture contribution. In the bulk HE-9Cr sample, $M_{23}C_6$ appeared textured, as the intensities calculated from isotropic assumption did not match with the experimental ones, even though Fe and W were introduced into the phase model (Fig. 13). Besides, Ti(C,N) carbides were identified in both specimens with a cell parameter matching again with a high amount of N over C (see **Tab. 3**). A low volume fraction of TiO_2 was also detected on the HE-9Cr specimen. In the selective dissolution specimen (HE-9Cr-PMill), $Y_2Ti_2O_7$ could also be identified, however no Ti-O phases were observed.

The selective dissolution revealed for this grade a total mass fraction of precipitates of approximatively 2.5%. This larger value compared to the Fe-14Cr alloy is consistent with the increment of carbon content, roughly twice larger in the Fe-9Cr than in the Fe-14Cr ODS steels.

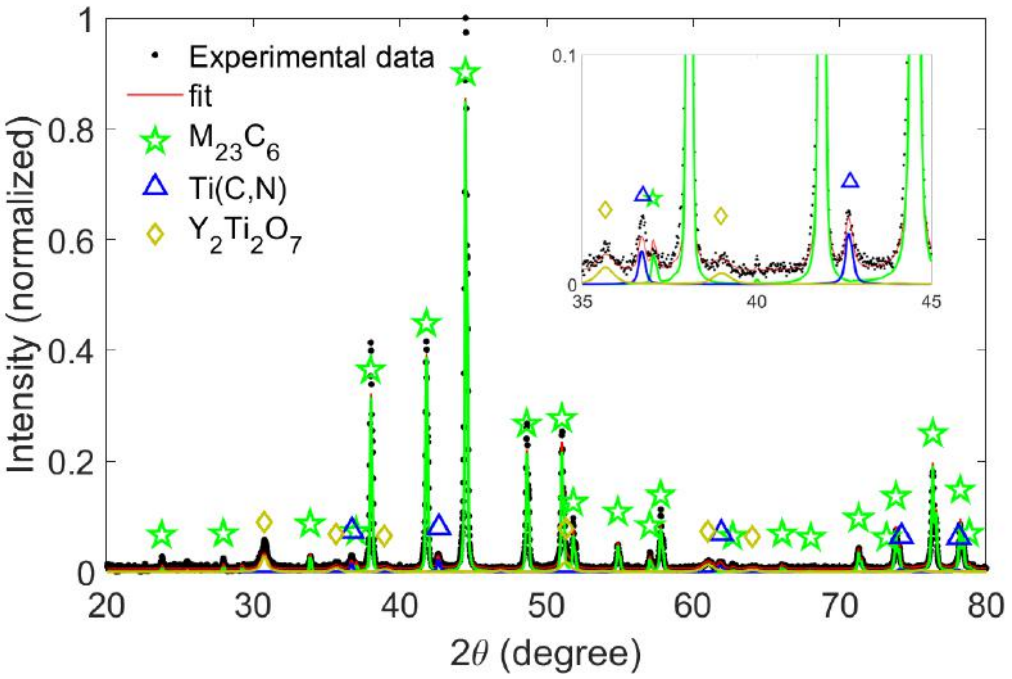


Fig. 12. XRD spectrum of the selective dissolution of HE-9Cr-1 specimen showing $Cr_{23}C_6$ structure, Ti(C,N) and $Y_2Ti_2O_7$ phase identification, showing a magnified view of the region between 35° and 45° of 2θ.

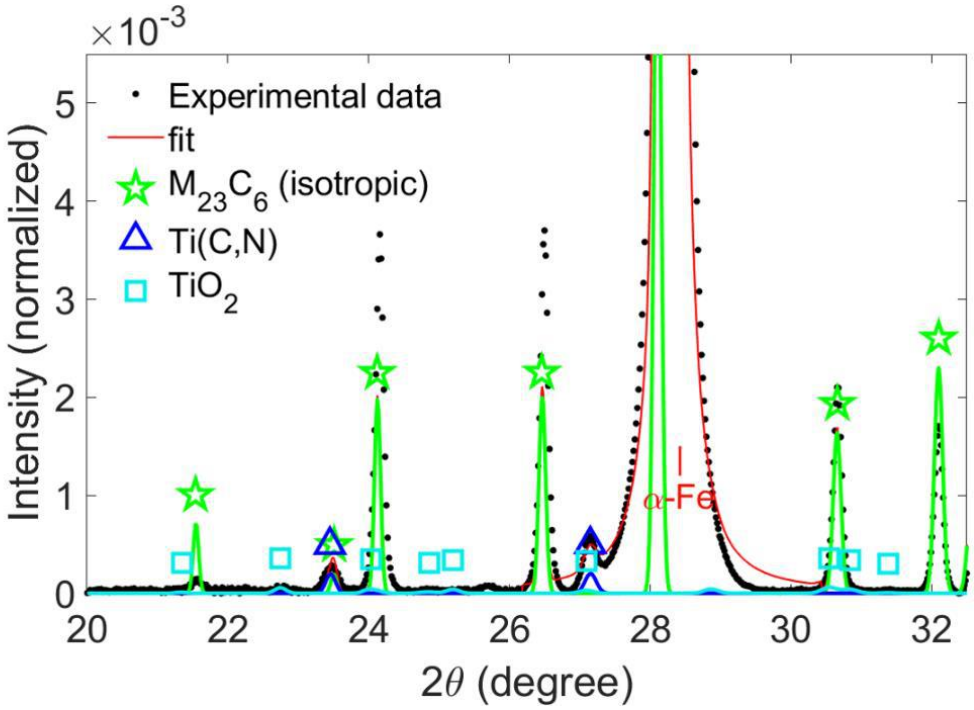


Fig. 13. XRD spectrum of the HE-9Cr-2 specimen showing textured $Cr_{23}C_6$ structure, Ti(C,N) and TiO_2 phase identification.

Tab. 3. Fe-9Cr-1W ODS phases parameters after refinements with estimated errors, reference phases used are completed with space groups and corresponding references.

Phase name	Specimen	Volume fraction	Refined cell parameters (Å)	Phase name
HE-9Cr	$M_{23}C_6$	0.84%	a = 10,600 (±0.001)	$Cr_{23}C_6$ Fm-3m [21]
	Ti(C,N)	0.13%	a = 4.220 (±0.007)	Ti(C,N) Fm-3m [34]
	TiO_2	0.45%	a = 5.223 (±0.014) b = 9.190 (±0.017) c = 5.353 (±0.013)	TiO_2 Pbca [36]
	α-Fe	99.04%	a = 2.865 (neglectable)	α-Fe Im-3m [37]
HE-9Cr-PMill	$M_{23}C_6$	80.1%	a = 10,573 (neglectable)	$Cr_{23}C_6$ Fm-3m [21]
	Ti(C,N)	5.2%	a = 4.239 (neglectable)	Ti(C,N) Fm-3m [34]
	$Y_2Ti_2O_7$	14.6%*	a = 10.068 (±0.002)	$Y_2Ti_2O_7$ Fd-3m [39]

* Relative volume fraction of $Y_2Ti_2O_7$ is probably underestimated as the smaller precipitates were possibly not gathered by the filter.

Phase diagram calculations using Thermocalc software Fe-14Cr, Fe-C have been performed on the Fe-9Cr grades (Fig. 14). As expected, the matrix is fully austenitic above ~850°C. The nature of phases are shown similar to the Fe-14Cr steel (Fig. 7). Ones again Ti(C,N) are present in all regions of the diagrams and is composed by a high amount of N over C. Without suspending the $M_{23}C_6$, the M_7C_3 stability region is extended to lowest value of C content compare with Fe-14Cr. With the oxygen addition $(Ti,Cr)_2O_3$ is the only Ti-O phase predicted by Thermocalc.

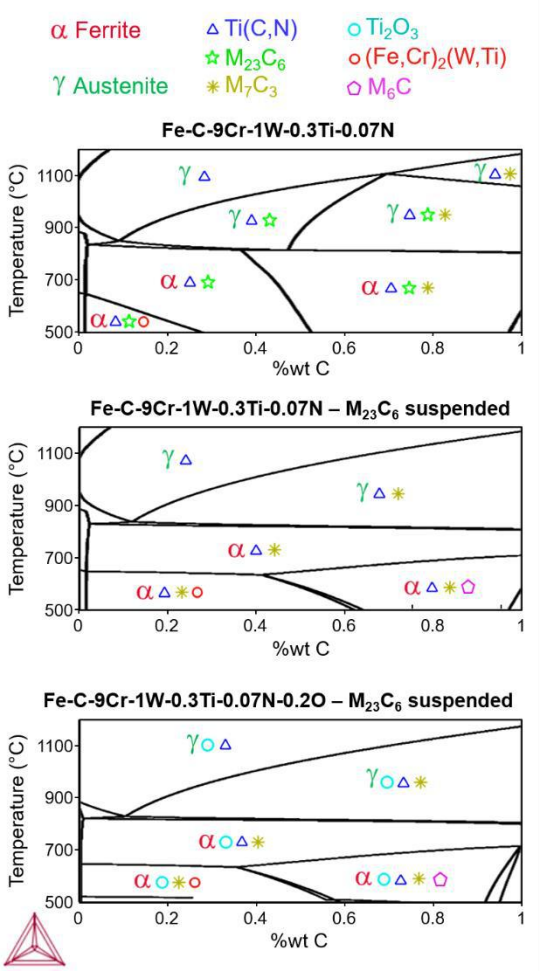


Fig. 14. Simulated phase diagrams of Fe-9Cr-1W-0.3Ti-0.07N(-0.2O) steels computed by Thermocalc software displaying several scenarios with and without $M_{23}C_6$ precipitation.

4. Discussion

The general microstructure of the different ODS grades studied displays common and specific properties mainly related to the fabrication process. The wide grain size observed in every specimens is a common observation in ODS steels where precipitates act as strong pinning points the grain boundaries [40]–[43]. A difference in grain morphology between HE-14Cr and HE-9Cr steels has been observed on each specimen, consistently with previous observations. In each HE-14Cr (Fig. 2c, c' and Fig. 3c, c') the grain shape is columnar, following the extrusion direction and a potential <110> texture parallel to the extrusion direction could be present. This texture information cannot be firmly stated with the available results but is consistent with many studies performed on similar materials and linked to the nano-precipitation preventing recovery and recrystallization [1], [44], [45]. In the HE-9Cr, the phase transformation from ferrite to austenite leads to a renewal of the ferrite grain structure, resulting in equiaxed grains with a more random texture (Fig. 9d, Fig. 10d and Fig. 11d) [18], [46].

Three major points can be stated from the observation of coarse precipitation:

- The nature of the chromium carbides differs from 14Cr grades to 9Cr grades. In 14Cr ODS grades, M_7C_3 together with $M_{23}C_6$ carbides has been identified (Fig. 3, Fig. 4 and Fig. 6) whereas only $M_{23}C_6$ Cr-carbides have been found in each of the 9Cr ODS grades (Fig. 9, Fig. 10, Fig. 11, Fig. 12 and Fig. 13).
- Ti(C,N) precipitates were found in both 14Cr and 9Cr grades. Their cell parameters tends to indicate a predominance of N over C which was confirmed on the HE-14Cr-PMill refinement of the peak intensities resulting in $Ti(C_{0.05},N_{0.95})$ (Fig. 5).
- Ti_2O_3 and/or TiO_2 have also been observed on several grades, but not systematically as shown in the different XRD results (Fig. 5, Fig. 6, Fig. 12 and Fig. 13).
- $Y_2Ti_2O_7$ precipitates were found by XRD on the selective dissolution specimens even if their size are much smaller than the pores of the filter used.

The following table summarizes the different results in terms of coarse precipitation obtained on each of the ODS steels investigated (Tab. 4).

Tab. 4 : Summary of the coarse precipitation results obtained on the 14Cr and 9Cr ODS steels.

Specimens	Precipitates	Observation techniques	Morphologies (seen by TKD/EDS)
HE-14Cr-PMill	$Ti(C_{0.05},N_{0.95})$	TKD+EDS and XRD	Spherical
	Ti_2O_3	EPMA*, XRD	Unknown
	$Y_2Ti_2O_7$	XRD	Unknown
HE-14Cr	M_7C_3	TKD+EDS and XRD	Elongated following GBs
	$M_{23}C_6$	XRD	Unknown
	Ti(C,N)	XRD	Spherical (by EDS observations)
	TiO_2	XRD	Unknown
HIP-14Cr	M_7C_3	TKD+EDS and XRD	Complex shapes following GBs
	$M_{23}C_6$	XRD	Unknown
	Ti(C,N)	XRD	Spherical (by EDS observations)
	TiO_2	XRD	Unknown
HE-9Cr-PMill	$M_{23}C_6$	EPMA*, TKD+EDS and XRD	Following GBs
	Ti(C,N)	XRD	Spherical (by EDS observations)
	$Y_2Ti_2O_7$	XRD	Unknown
HE-9Cr	$M_{23}C_6$	TKD+EDS and XRD	Globular
	Ti(C,N)	XRD	Spherical (by EDS observations)

	TiO_2 / Ti-O	TKD+EDS and XRD	Globular
HIP-9Cr	$M_{23}C_6$	TKD+EDS, XRD	Following GBs
	Ti-rich	EDS	Spherical

* Limit of the spatial resolution of EPMA

At large scale, EPMA results show a Ti and O segregation at PPBs, which could originate from the presence of O at the powder particles surface. Indeed, even if the powder is degassed during the process and milled under high purity argon atmosphere, a residual amount of adsorbed oxygen at the powder surface cannot be excluded. Moreover, as the steel powder contain a high enough amount of chromium (9 to 14 wt%), a chromium oxide passivation layer is very likely to be generated at any contact with the air atmosphere [8], [47]. As a matter of fact, Williams *et al.* demonstrated the formation of Y-Ti-O particles during the milling stage without intentional introduction of oxygen (no introduction of Y_2O_3 powder) [48]. It is therefore not surprising to find O-rich layers at the powder particles boundaries after milling. Oxygen could combine with Ti (also introduced in powder form) as they exhibit a high affinity for each other [49]–[51]. In particular, for Ti-O of large size displayed in the HE-9Cr specimen (Fig. 10c) it cannot be excluded that the TKD maps were acquired on the pathway of a PPB.

According to ThermoCalc calculations, Ti(C,N) carbonitrides are stable in 14Cr or 9Cr ODS grades (containing ~0.05wt%C and ~0.1wt%C respectively) until temperature above 1100°C (Fig. 7). $M_{23}C_6$ carbides are stable until ~900°C for the Fe-14Cr ODS and ~850°C for the Fe-9Cr ODS (Fig. 14). Therefore, the precipitation of $M_{23}C_6$ carbides could occur during the cooling from 1100°C after HE or HIP. Subsequently, the annealing at 1050°C for 1 hour applied on most of HE specimens should dissolve the $M_{23}C_6$ (in part at least) but these phases would precipitate similarly way during the cooling from 1050°C.

However in 14Cr ODS, TKD and XRD measurements indicate the presence of M_7C_3 carbides together with $M_{23}C_6$. The M_7C_3 phases are probably metastable carbides originating from the air-cooling from 1100°C or 1050°C. Similar metastable M_7C_3 had been reported by Wieczerzak *et al.* on a Fe-25Cr-0.79C ferritic steel and attributed to the high cooling rate at solidification (30°C/s) and solid state fast cooling [52]. The same author also showed the enhancement of the M_7C_3 formation over $M_{23}C_6$ during the rapid cooling at the solidification front, attributed to both segregations and lower redistribution of carbides elements [53]. In our alloys, the suspension of $M_{23}C_6$ in Thermocalc calculations leads to a stabilization of M_7C_3 at low carbon content (very similar to the previous $M_{23}C_6$ stability limit). Moreover, a local enrichment in Cr could stabilize the M_7C_3 over $M_{23}C_6$ as well as a local enrichment in C even though less likely to occur because the diffusion of Cr in Fe [54] is slower than C in Fe [55]. This stabilization of M_7C_3 can even be achieved at almost any C concentration when oxygen is introduced in the simulation with $M_{23}C_6$ suspended, which preferentially combines with Ti rather than with carbon to form $(Ti,Cr)_2O_3$ (Fig. 7).

In the 9Cr ODS steels, only $M_{23}C_6$ carbides were found despite the higher C and lower Cr content as compared to the 14Cr ODS steels, which tends to stabilize M_7C_3 over $M_{23}C_6$ (Fig. 14). An enrichment of $M_{23}C_6$ with W has not been found (and is absent of M_7C_3) which is in good agreement with Inoue *et al.* observations [56] and ThermoCalc calculations. This presence of only $M_{23}C_6$ in the Fe-9Cr materials occurred irrespective of the thermal pathway of the alloys, either after HE/HIP or after annealing at 1050°C for 1h. This difference in terms of Cr-carbides could possibly be explained by the $\gamma \rightarrow \alpha$ phase transformation occurring on the Fe-9Cr grades during cooling which could trigger the transition to the more stable $M_{23}C_6$.

Metastable M_7C_3 precipitates present in Fe-14Cr alloys are very likely to transform into $M_{23}C_6$ at the service temperature, which reaches up to 650°C in a generation IV Sodium-cooled Fast neutron Reactor (SRF). Indeed, Inoue and Matsumoto achieved on a Fe-18.6Cr-3.4W-3.6C (and others) steel the $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ transformation, competed after 10 h at 700°C [56]. Wieczerzak *et al.* observed the transformation $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ from 500 to 600°C by in-situ XRD measurements during a heating ramp on a Fe-24.5Cr-0.79C [52]. This $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ transformation was also reported elsewhere in a 10.5Cr by TEM observation and simulations [57], in a 13Cr steel [58], and the mechanism was determined to be the growth of a $M_{23}C_6$ shell surrounding a M_7C_3 core by experimental observations and thermomechanical simulation [56], [57], [59], [60], [61]. Therefore, in order to trigger the $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ transformation before it could occur in service, a thermal treatment at temperature around 700°C could be applied to Fe-14Cr ODS grades.

The shape of Cr-carbides also varies with the consolidation process. In the HIPed specimens, Cr-carbides are mainly present among the grains of smallest size and exhibit complex shapes and various sizes. HE-14Cr and HE-9Cr-PMill alloys display Cr-carbides following the shapes of the GBs. On the HE-14Cr the columnar grain shape leads to very elongated Cr-carbides. Such elongated shapes of Cr-carbides are likely to increase the anisotropic mechanical behavior of the material [16], [62], already symptomatic of the highly textured columnar grain [63] and could even represent preferential crack initiation sites [64]. In the HE-9Cr material, $M_{23}C_6$ carbides tend to be more globular, which could be explained by the 1050°C-1h annealing which should not be long enough to completely dissolve the $M_{23}C_6$ [17] but would allow the occurrence of a spheroidisation process [16], [52]. These observations are also in favor of performing a thermal treatment below the dissolution temperature of $M_{23}C_6$, at least on HE specimens, in order to remove the detrimental effect of elongated Cr-carbides.

During the lifetime (i.e. several years) and temperature range (i.e. maximum 650°C) of cladding tubes in SFR, Cr-carbides are known to exhibit significant coarsening [65], [66],[57] that could decrease even more the toughness and ductility of the alloy over the time [67], [68]. In particular, as Cr-carbides are intergranular, the coarsening rate of these precipitates can be greatly enhanced by the diffusion along the GBs. Moreover, higher temperature (in accidental

condition or in the range of fusion nuclear power plants) could cause the dissolution of the Cr-carbides and lead to a local Cr and C enrichment of the matrix [23]. Therefore, rather than optimizing the Cr-carbides population by precipitation of stable $M_{23}C_6$ and spheroidization, a straightforward approach would consist in suppressing Cr-carbides in favor of a more stable precipitation.

In every alloy, Ti(C,N) precipitates have been identified (except on HIP-9Cr where Ti(C,N) is only suspected) with a high ratio of N/C content according to their cell parameters. N can be introduced during the milling and subsequent HE step (when HE was applied) [8]. In the HE-14Cr-PMill sample, no Cr-carbides where found, and Ti($C_{0.05}$,$N_{0.95}$) precipitates where identified by XRD and some were also visible on TKD phase maps. The absence of any carbide in HE-14Cr-PMill is surprising as at least few hundred ppm of C is expected from the atomized powder impurities. However, due to the size of the filter pores (220 nm) C-rich Ti(C,N) with small size and volume fraction could be present on the alloy but been removed from the XRD measurements. Nevertheless, absence of Cr-carbide certainly due to the lower carbon contamination of the steel, highlights that an optimization of the carbides precipitation can be achieved by controlling the impurities addition at the milling step.

Ti(C,N) displays a fine precipitation and should be resistant to coarsening at high temperatures and therefore should not be detrimental to the alloy strength. However, their potential contribution in improving the yield strength in a similar way as in similar non-ODS steel grades [69] is unclear as a high strength already arises from the extremely fine and dense Y-Ti-O nano-oxides of ODS alloys.

It is interesting to notice that no C-rich Ti(C,N) were identified in any of our ODS grades. As Ti(C,N) is the only carbon containing phase stable above 800 - 900°C (Fig. 7 and Fig. 14), a thermal treatment above this temperature should enhance their formation over Cr-carbides. Indeed, Zhao *et al.* succeeded to completely suppress the $M_{23}C_6$ precipitation with a thermal treatment of 1200°C for 5 h [17]. The heat treatment for one hour at 1050°C applied in the present study did not demonstrate any efficiency to precipitate, C-rich Ti(C,N) possibly because the holding time or temperature were not sufficient or because the amount of Ti was available in solid solution is not sufficient. Ti(C,N) precipitation is generally thinner, well dispersed and more resistant to thermal coarsening than $M_{23}C_6$ [17], [69]. Thus, inducing the precipitation of C-rich Ti(C,N) at the expense of Cr-carbides would allow to get rid of the drawbacks involved by the Cr-carbides population presence mentioned previously, particularly the harmful evolution of the mechanical properties during thermal aging. Thus, further investigations on the effect a thermal treatment performed at different temperatures and holding times would be of great interest. Such experiments would require careful microstructural characterizations as at the high temperature required (i.e. in the range of 1200°C) existing Ti(C,N) precipitates, grain

size and/or morphologies or even nano-oxide precipitation size (especially for the Fe-9Cr alloys [70], [71]) could also evolve significantly.

So far, the presence of TiO_2 or Ti_2O_3 in ODS steels is still poorly understood and has been shown to be elusive as no Ti oxides were observed in the HE-9Cr-PMill specimen. EPMA results demonstrate that Ti-oxides location at the PPB is highly probable, especially in Fe-14Cr specimens. It can be noted that Ti-O formation should be preferential over Ti(C,N) accordingly to their respective formation enthalpies [72], [73]. However, the precipitation of Ti-O phases are driven by the amount of oxygen available in solid solution, which should be already consumed by the formation of Y-Ti-O nano-precipitates, the most stable oxide phase. The precipitation of Ti-O seems therefore to be linked with several intricated factors: Ti(C,N), Y-Ti-O precipitation and the local availability of oxygen in solid solution, particularly at the vicinity of the PPB where it may be higher, which make the understanding of their formation mechanism difficult. A summary of the different features observed in this study as well as the different chemical competition between the precipitates and rough estimates of their sizes are given in the Fig. 15.

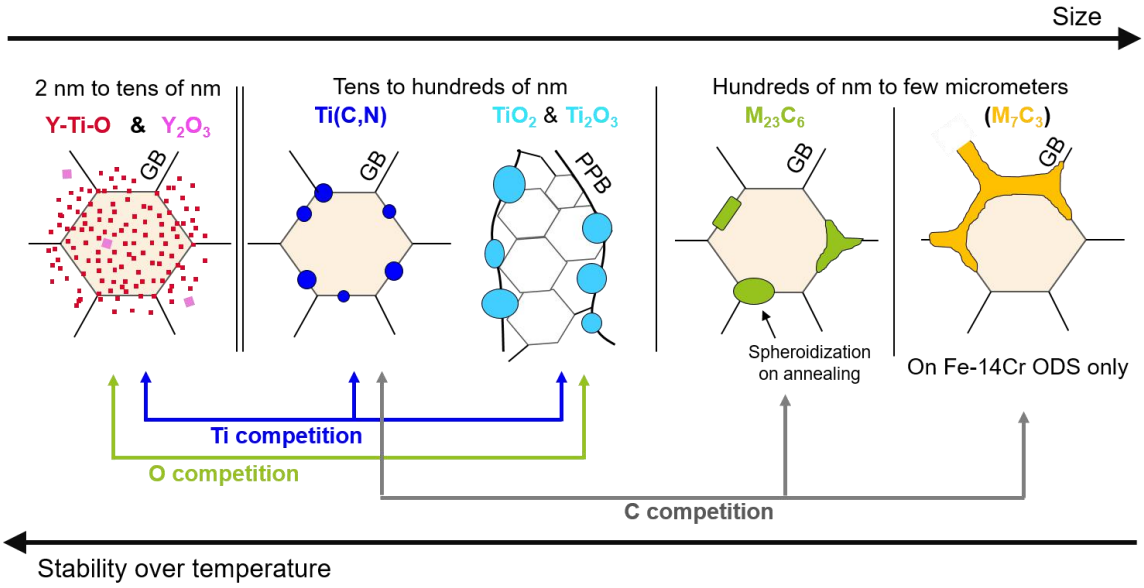


Fig. 15. Scheme showing the nano-oxides and different coarse precipitates encountered in this study, showing their morphologies as well as a rough estimate of their size.

5. Conclusions

Several ODS steels have been observed by means of EPMA, TKD and XRD measurements. Cr-carbides, Ti-carbonitrides and Ti-oxides have been found and present different characteristics depending on the ODS grades.

In purely ferritic steels (Fe-14Cr), both Cr-rich $M_{23}C_6$ and metastable M_7C_3 carbides have been found whereas ferritic / martensitic (Fe-9Cr) steels show only Cr-rich $M_{23}C_6$ carbides also

enriched in W. This difference in Cr-carbides nature could be linked to the austenite-ferrite phase transformation. The presence of metastable precipitates are not suitable for industrial use as they are likely to transform at the working temperature of sodium cooled fast reactors into $M_{23}C_6$, changing the mechanical behavior of the material in an unknown way.

In Fe-14Cr HE alloys, Cr-carbides exhibit elongated shapes that could increase the anisotropy of the material and represent preferential sites of fracture initiation.

The application of a thermal treatment after elaboration at temperature close to 700°C for few hours could induce a spheroidisation of Cr-carbides (as shown on the HE-9Cr specimen) and the $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ transformation before the introduction of the cladding to the SFR. In HIP specimens, Cr-carbides exhibit complex shapes and tend to be located among the small grains of the bimodal distribution. In all cases, Cr-carbides were found to be intergranular.

Besides, all ODS grades display Ti-rich globular precipitates. Ti(C,N) displaying high amount of N over C has been identified in all samples except in the HIP-9Cr where Ti(C,N) were not clearly identified but suspected. Ti oxides were also found, particularly in the PPB, where a higher than average composition in oxygen is presumed after milling (as-MA state). The location of Ti-rich precipitates is ambiguous as few have been identified by TKD. Yet, these precipitates also seem to be mainly located at GBs.

6. Acknowledgment

The authors acknowledge Jean-Christophe Brachet for his help and fruitful discussion on the precipitation analysis and Francoise Barcelo for her precious help on TKD measurements acquisition.

7. References

[1] S. Ukai, S. Ohtsuka, T. Kaito, Y. de Carlan, J. Ribis, J. Malaplate, Oxide dispersion-strengthened/ ferrite-martensite steels as core materials for Generation IV nuclear reactors, Structural Materials for Generation IV Nuclear Reactors. 10 (2017) 357-414, doi: 10.1016/B978-0-08-100906-2.00010-0.

[2] S.J. Zinkle, J.L. Boutard, D.T. Hoelzer, A. Kimura, R. Lindau, G.R. Odette, M. Rieth, L. Tan, H. Tanigawa, Development of next generation tempered and ODS reduced activation ferritic/martensitic steels for fusion energy applications, Nucl. Fusion. 57 (9) (2017) 92005, doi: 10.1088/1741-4326/57/9/092005.

[3] J.L. Boutard, V. Badjeck, L. Barguet, C. Barouh, A. Bhattacharya, Y. Colignon, C. Hatzoglou, M. Loyer-Prost, A.L. Rouffié, N. Sallez, H. Salmon-Legagneur, T. Schuler, Oxide dispersion strengthened ferritic steels: a basic research joint program in France, J. Nucl. Mater. 455 (1–3) (2014) 605–611, doi: 10.1016/j.jnucmat.2014.08.059.

[4] N. Oono, S. Ukai, Precipitation of Oxide Particles in Oxide Dispersion Strengthened (ODS) Ferritic Steels, Mater. Trans. 59 (10) (2018) 1651–1658, doi: 10.2320/matertrans.M2018110.

[5] M.K. Miller, C.M. Parish, Q. Li, Advanced oxide dispersion strengthened and nanostructured ferritic alloys, Mater. Sci. Technol. 29 (10) (2013) 1174–1178, doi: 10.1179/1743284713Y.0000000207.

[6] P. He, M. Klimenkov, R. Lindau, A. Möslang, Characterization of precipitates in nano structured 14% Cr ODS alloys for fusion application, J. Nucl. Mater. 428 (1–3) (2012) 131–138, doi: 10.1016/j.jnucmat.2011.08.026.

[7] H. Sakasegawa, L. Chaffron, F. Legendre, L. Boulanger, T. Cozzika, M. Brocq, Y. de Carlan, Correlation between chemical composition and size of very small oxide particles in the MA957 ODS ferritic alloy, J. Nucl. Mater. 384 (2) (2009) 115–118, doi: 10.1016/j.jnucmat.2008.11.001.

[8] P. Olier, M. Couvrat, C. Cayron, N. Lochet, L. Chaffron, Incidence of mechanical alloying contamination on oxides and carbides formation in ODS ferritic steels, J. Nucl. Mater. 442 (1–3) (2013) S106–S111, doi: 10.1016/j.jnucmat.2013.03.090.

[9] Z. Oksiuta, P. Olier, Y. de Carlan, N. Baluc, Development and characterisation of a new ODS ferritic steel for fusion reactor application, J. Nucl. Mater. 393 (1) (2009) 114–119, doi: 10.1016/j.jnucmat.2009.05.013.

[10] A. Chauhan, D. Litvinov, Y. de Carlan, J. Aktaa, Study of the deformation and damage mechanisms of a 9Cr-ODS steel: Microstructure evolution and fracture characteristics, Mater. Sci. Eng. A, 658 (2016) 123–134, doi: 10.1016/j.msea.2016.01.109.

[11] L. Straßberger, D. Litvinov, J. Aktaa, High temperature tensile properties of oxide dispersion strengthened T91 and their correlation with microstructural evolution, Mater. Sci. Technol. 30 (13) (2014) 1691–1696, doi: 10.1179/1743284714Y.0000000562.

[12] V. de Castro, T. Leguey, M.A. Auger, S. Lozano-Perez, M.L. Jenkins, Analytical characterization of secondary phases and void distributions in an ultrafine-grained ODS

Fe–14Cr model alloy, J. Nucl. Mater. 417 (2011) (1–3) 217–220, doi: 10.1016/j.jnucmat.2010.12.067.

[13] F. Abe, Precipitate design for creep strengthening of 9% Cr tempered martensitic steel for ultra-supercritical power plants, Sci. Technol. Adv. Mater. 9 (1) (2008) 013002, doi: 10.1088/1468-6996/9/1/013002.

[14] M.J. Alinger, G.R. Odette, D.T. Hoelzer, The development and stability of Y-Ti-O nanoclusters in mechanically alloyed Fe-Cr based ferritic alloys, J. Nucl. Mater. 329–333 (2004) 382–386, doi: 10.1016/j.jnucmat.2004.04.042.

[15] J. Ribis, M.L. Lescoat, S.Y. Zhong, M.H. Mathon, Y. de Carlan, Influence of the low interfacial density energy on the coarsening resistivity of the nano-oxide particles in Ti-added ODS material, J. Nucl. Mater. 442 (1–3) (2013) S101–S105, doi: 10.1016/j.jnucmat.2012.10.051.

[16] M. Klimiankou, R. Lindau, A. Möslang, "Direct correlation between morphology of (Fe,Cr)23C6 precipitates and impact behavior of ODS steels," J. Nucl. Mater. vol. 367–370, pp. 173–178, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.jnucmat.2007.03.150.

[17] Q. Zhao, Z. Ma, L. Yu, H. Li, C. Liu, C. Li, Y. Liu, Tailoring the secondary phases and mechanical properties of ODS steel by heat treatment, J. Mater. Sci. Technol. 35 (6) (2019) 1064–1073, doi: 10.1016/j.jmst.2018.12.008.

[18] L. Toualbi, C. Cayron, P. Olier, J. Malaplate, M. Praud, M.H. Mathon, D. Bossu, E. Rouesne, A. Montani, R. Logé, Y. de Carlan, Assessment of a new fabrication route for Fe-9Cr-1W ODS cladding tubes, J. Nucl. Mater. 428 (1–3) (2012) 47–53, doi: 10.1016/j.jnucmat.2011.12.013.

[19] S. Ukai, S. Mizuta, M. Fujiwara, T. Okuda, T. Kobayashi, Development of 9Cr-ODS Martensitic Steel Claddings for Fuel Pins by means of Ferrite to Austenite Phase Transformation, J. Nucl. Sci. Technol. 39 (7) (2002) 778–788, doi: 10.1080/18811248.2002.9715260.

[20] H.R.Z. Sandim, R.A. Renzetti, A.F. Padilha, D. Raabe, M. Klimenkov, R. Lindau, A. Möslang, Annealing behavior of ferritic-martensitic 9%Cr-ODS-Eurofer steel, Mater. Sci. Eng. A. 527 (15) (2010) 3602–3608, doi: 10.1016/j.msea.2010.02.051.

[21] A. L. Bowman, G. P. Arnold, E. K. Storms and N. G. Nereson, The crystal structure of Cr23C6, Acta Crystallogr. B. 28 (1972) 3102-3103, doi: 10.1107/S0567740872007526.

[22] P. Parameswaran, M. Vijayalakshmi, P. Shankar, V. S. Raghunathan, Influence of carbon content on microstructure and tempering behaviour of 2 1/4 Cr 1 Mo steel, J. Mater. Sci. 28 (20) (1993) 5426–5434, doi: 10.1007/BF00367811.

[23] N. Dudova, R. Kaibyshev, On the Precipitation Sequence in a 10%Cr Steel under Tempering, ISIJ Int. 51 (5) (2011) 826–831, doi: 10.2355/isijinternational.51.826.

[24] B. Sitaud, P.L. Solari, S. Schlutig, I. Llorens, H. Hermange (2012) Characterization of radioactive materials using the MARS beamline at the synchrotron SOLEIL, J. Nucl. Mater. 425 (1–3) 238–24, doi:10.1016/j.jnucmat.2011.08.017.

[25] L. Lutterotti, Total pattern fitting for the combined size–strain–stress–texture determination in thin film diffraction, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B. 268 (3–4) (2010) 334–340, doi: 10.1016/j.nimb.2009.09.053.

[26] L. Lutterotti, M. Bortolotti, G. Ischia, I. Lonardelli, H.R. Wenk, Rietveld texture analysis from diffraction images, Z. Für Krist. Suppl. 26 (2007) 125–130, doi: 10.1524/zksu.2007.2007.suppl_26.125.

[27] T.H. de Keijser, J.I. Langford, E.J. Mittemeijer, A.B.P. Vogels, Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening, J. Appl. Crystallogr. 15 (3) (1982) 308–314, doi: 10.1107/S0021889882012035.

[28] A. Le Bail, Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection, Powder Diffr. 20 (4) (2005) 316–326, doi: 10.1154/1.2135315.

[29] J.O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P. Shi, B. Sundman, Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science, Calphad. 26 (2) (2002) 273–312, doi: 10.1016/S0364-5916(02)00037-8.

[30] M. Dadé, J. Malaplate, J.C. Brachet, T. Guilbert, C. Toffolon-Masclet, Influence of chemical composition on the microstructure and phase transformations of Fe-14Cr ferritic steels, Materialia. 7 (2019) 100388, doi: 10.1016/j.mtla.2019.100388.

[31] D. Sornin, P.F. Giroux, E. Rigal, D. Fabregue, R. Soulas, D. Hamon, Influence of Powder Outgassing Conditions on the Chemical, Microstructural, and Mechanical Properties of a 14 wt% Cr Ferritic ODS Steel, Metall. Mater. Trans. A. 48 (11) (2017) 5559–5566, doi: 10.1007/s11661-017-4320-6.

[32] X. Boulnat, D. Fabrègue, M. Perez, S. Urvoy, D. Hamon, Y. de Carlan, Assessment of consolidation of oxide dispersion strengthened ferritic steels by spark plasma sintering: from laboratory scale to industrial products, Powder Metall. 57 (3) (2014) 204–211, doi: 10.1179/1743290114Y.0000000091.

[33] M. Dadé, J. Malaplate, J. Garnier, F. De Geuser, F. Barcelo, P. Wident, A. Deschamps, Influence of microstructural parameters on the mechanical properties of oxide dispersion strengthened Fe-14Cr steels, Acta Mater. 127 (2017) 165–177, doi: 10.1016/j.actamat.2017.01.026.

[34]: B. Jiang, N. Ying, Q. Wang, J. Xiao, K. Huang, J. Hou, H. Zhu, Structural and Thermodynamics Properties of $TiC_{1-x}N_x$–$TiO_{1-x}N_x$ Solid Solutions: X-ray Diffraction and First-Principles Approaches, J. Am. Ceram. Soc. 97 (2014) 1288-1295, doi: 10.1111/jace.12761

[35]: F. McClune, New X-Ray Powder Diffraction Patterns from the JCPDS Associateship, Powder Diffr. 1 (1986) 77-99, doi: 10.1017/S0885715600011337.

[36]: E. Silva Junior, F.A. La Porta, M.S. Liu, J. Andrés, J.A. Varela, E. Longo, A relationship between structural and electronic order–disorder effects and optical properties in

crystalline TiO2 nanomaterial, Dalton Trans. 44 (2015) 3159-3175, doi: 10.1039/C4DT03254C.

[37]: A.W. Hull, A New Method of X-Ray Crystal Analysis, Phys. Rev. 10 (1917) 661, doi: 10.1103/PhysRev.10.661.

[38]: S.C. Abrahams, Magnetic and Crystal Structure of Titanium Sesquioxide, Phys. Rev. 130 (1963) 2230, doi: 10.1103/PhysRev.130.2230.

[39]: G.J. Li, L.M. Xu, C. Fan, F.B. Zhang, Y.Y. Lv, B. Ni, Z.Y. Zhao, X.F. Sun, Single crystal growth of the pyrochlores $R_2Ti_2O_7$ (R=rare earth) by the optical floating-zone method J. Cryst. Growth. 377 (2013) 96-100, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2013.04.048.

[40] X. Boulnat, N. Sallez, M. Dadé, A. Borbély, J.L. Béchade, Y. de Carlan, J. Malaplate, Y. Bréchet, F. De Geuser, A. Deschamps, P. Donnadieu, D. Fabrègue, M. Perez, Influence of oxide volume fraction on abnormal growth of nanostructured ferritic steels during non-isothermal treatments: An in situ study, Acta Mater. 97 (2015) 124–130, doi: 10.1016/j.actamat.2015.07.005.

[41] H. Zhang, Y. Huang, H. Ning, C.A. Williams, A.J. London, K. Dawson, Z. Hong, M.J. Gorley, C.R.M. Grovenor, G.J. Tatlock, S.G. Roberts, M.J. Reece, H. Yan, P.S. Grant, Processing and microstructure characterisation of oxide dispersion strengthened Fe-14Cr-0.4Ti-0.25Y2O3 ferritic steels fabricated by spark plasma sintering, J. Nucl. Mater. 464 (2015) 61–68.

[42] C.C. Eiselt, M. Klimenkov, R. Lindau, A. Möslang, H.R.Z. Sandim, A.F. Padilha, D. Raabe, High-resolution transmission electron microscopy and electron backscatter diffraction in nanoscaled ferritic and ferritic-martensitic oxide dispersion strengthened-steels, J. Nucl. Mater. 385 (2009) 231–235, doi: 10.1016/j.jnucmat.2008.11.029.

[43] J.H. Kim, C.H. Park, Effect of milling temperature on nanoclusters and ultra fine grained microstructure of oxide dispersion strengthened steel, J. Alloys Compd. 585 (2014) 69–74, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.09.085.

[44] J. Hoffmann, M. Rieth, L. Commin, S. Antusch, Microstructural anisotropy of ferritic ODS alloys after different production routes, Fusion Eng. Des. 98–99 (2015) 1986–1990, doi: 10.1016/j.fusengdes.2015.05.002.

[45] Z. Oksiuta, P. Hosemann, S. C. Vogel, N. Baluc, Microstructure examination of Fe–14Cr ODS ferritic steels produced through different processing routes, J. Nucl. Mater. 451 (1–3) (2014) 320–327, doi: 10.1016/j.jnucmat.2014.04.004.

[46] E. Vakhitova, D. Sornin, F. Barcelo, M. François, Texture evolution in Oxide Dispersion Strengthened (ODS) steel tubes during pilgering process, J. Nucl. Mater. 494 (2017) 20–28, doi: 10.1016/j.jnucmat.2017.07.002.

[47] H. Hadraba, R. Husak, L. Stratil, F. Siska, Z. Chlup, V. Puchy, J. Michalicka, Survey of oxide candidate for advanced 9%, 14% and 17%Cr ODS steels for fusion applications, Fusion Eng. Des. 124 (2017) 1028–1032, doi: 10.1016/j.fusengdes.2017.04.048.

[48] C.A. Williams, P. Unifantowicz, N. Baluc, G.D.W. Smith, E.A. Marquis, The formation and evolution of oxide particles in oxide-dispersion-strengthened ferritic steels during processing, Acta Mater. 61 (6) (2013) 2219–2235, doi: 10.1016/j.actamat.2012.12.042.

[49] C.L. Fu, M. Krčmar, G.S. Painter, X.Q. Chen, Vacancy mechanism of high oxygen solubility and nucleation of stable oxygen-enriched clusters in Fe, Phys. Rev. Lett. 99 (2007) 1–4, doi: 10.1103/PhysRevLett.99.225502.

[50] M.K. Miller, C.L. Fu, M. Krcmar, D.T. Hoelzer, C. T. Liu, Vacancies as a constitutive element for the design of nanocluster-strengthened ferritic steels, Front. Mater. Sci. China. 3 (2009) 9–14, doi: 10.1007/s11706-009-0001-8.

[51] A. Claisse, P. Olsson, First-principles calculations of (Y, Ti, O) cluster formation in body centred cubic iron-chromium, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At., 303 (2013) 18–22, doi: 10.1016/j.nimb.2013.01.016.

[52] K. Wieczerzak, P. Bala, R. Dziurka, T. Tokarski, G. Cios, T. Koziel, L. Gondek, The effect of temperature on the evolution of eutectic carbides and $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ carbides reaction in the rapidly solidified Fe-Cr-C alloy, J. Alloys Compd. 698 (2017) 673–684, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.12.252.

[53] K. Wieczerzak, P. Bala, M. Stepien, G. Cios, T. Koziel, Formation of eutectic carbides in Fe–Cr–Mo–C alloy during non-equilibrium crystallization, Mater. Des. 94 (2016) 61–68, doi: 10.1016/j.matdes.2016.01.028.

[54] R. Braun, M. Feller-Kniepmeier, Diffusion of Chromium in α-Iron, phys. stat. sol. (a). 90 (2) (1985) 553–561, doi: 10.1002/pssa.2210900219.

[55] C.A. Wert, Diffusion Coefficient of C in α-Iron, Phys. Rev. 79 (1950) 601–605, doi: 10.1103/PhysRev.79.601.

[56] A. Inoue, T. Masumoto, Carbide reactions (M3C→M7C3→M23C6→M6C) during tempering of rapidly solidified high carbon Cr-W and Cr-Mo steels, Metall. Trans. A. 11 (5) (1980) 739–747, doi: 10.1007/BF02661203.

[57] A. Bjärbo, M. Hättestrand, Complex carbide growth, dissolution, and coarsening in a modified 12 pct chromium steel—an experimental and theoretical study, Metall. and Mat. Trans. A. 32 (2001) 19–27, doi: 10.1007/s11661-001-0247-y.

[58] M. Wang, Z. Zhou, L. Wu, Y. Ding, Z. Wang, Characterization and in-situ formation mechanism of tungsten carbide reinforced Fe-based alloy coating by plasma cladding, Int. J. Miner. Metall. Mater. 25 (4) (2018) 439–443, doi: 10.1007/s12613-018-1589-4.

[59] A. Wiengmoon, Carbides in High Chromium Cast Irons, Naresuan Univ. Eng. J. 6 (2011) 64–70, doi: https://doi.org/10.14456/nuej.2011.6.

[60] M. Wang, D. Flahaut, Z. Zhang, I.P. Jones, Y.L. Chiu, Primary carbide transformation in a high performance micro-alloy at 1000 °C, J. Alloys Compd. 781 (2019) 751–760, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.12.095.

[61] K. Wang, D. Li, Formation of core (M_7C_3)-shell ($M_{23}C_6$) structured carbides in white cast irons: A thermo-kinetic analysis, Comput. Mater. Sci. 154 (2018) 111–121, doi: 10.1016/j.commatsci.2018.07.032.

[62] M. Klimenkov, R. Lindau, U. Jäntsch, A. Möslang, Effect of irradiation temperature on microstructure of ferritic-martensitic ODS steel, J. Nucl. Mater. 493 (2017) 426–435, doi: 10.1016/j.jnucmat.2017.06.024.

[63] M. Serrano, M. Hernández-Mayoral, A. García-Junceda, Microstructural anisotropy effect on the mechanical properties of a 14Cr ODS steel, J. Nucl. Mater. 428 (1–3) (2012) 103–109, doi: 10.1016/j.jnucmat.2011.08.016.

[64] L. Zheng, X. Hu, X. Kang, D. Li, Precipitation of $M_{23}C_6$ and its effect on tensile properties of 0.3C–20Cr–11Mn–1Mo–0.35N steel, Mater. Des. 78 (2015) 42–50, doi: 10.1016/j.matdes.2015.04.016.

[65] Y. Xu, X. Zhang, Y. Tian, C. Chen, Y. Nan, H. He, M. Wang, Study on the nucleation and growth of $M_{23}C_6$ carbides in a 10% Cr martensite ferritic steel after long-term aging," Mater. Charact. 111 (2016) 122–127, doi: 10.1016/j.matchar.2015.11.023.

[66] X. Hu, L. Li, X. Wu, M. Zhang, Coarsening behavior of $M_{23}C_6$ carbides after ageing or thermal fatigue in AISI H13 steel with niobium, Int. J. Fatigue. 28 (3) (2006) 175–182, doi: 10.1016/j.ijfatigue.2005.06.042.

[67] A. Grybėnas, V. Makarevičius, A. Baltušnikas, I. Lukošiūtė, R. Kriūkienė, Correlation between structural changes of $M_{23}C_6$ carbide and mechanical behaviour of P91 steel after thermal aging, Mater. Sci. Eng. A. 696 (2017) 453–460, doi: 10.1016/j.msea.2017.04.103.

[68] J. Li, C. Zhang, B. Jiang, L. Zhou, Y. Liu, Effect of large-size $M_{23}C_6$-type carbides on the low-temperature toughness of martensitic heat-resistant steels, J. Alloys Compd. 685 (2016) 248–257, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.05.294.

[69] W. Saikaly, X. Bano, C. Issartel, G. Rigaut, L. Charrin, A. Charai, The Effects of Thermomechanical Processing on the Precipitation in an Industrial Dual-Phase Steel Microalloyed with Titanium, Metall. and Mat. Trans. A. 32 (2001) 1939–1947 doi: 10.1007/s11661-001-0006-0.

[70] M. Yamamoto, S. Ukai, S. Hayashi, T. Kaito, S. Ohtsuka, Reverse phase transformation from α to γ in 9Cr-ODS ferritic steels, J. Nucl. Mater. 417 (1-3) (2011) 237–240, doi: 10.1016/j.jnucmat.2010.12.250.

[71] S.W. Kim, T. Shobu, S. Ohtsuka, T. Kaito, M. Inoue, M. Ohnuma, Kinetic Approach for Growth and Coalescence of Nano-Size Oxide Particles in 9Cr-ODS Steel Using High-Energy Synchrotron Radiation X-rays in SPring-8, Mater. Trans. 50 (4) (2009) 917–921, doi: 10.2320/matertrans.MER2008439

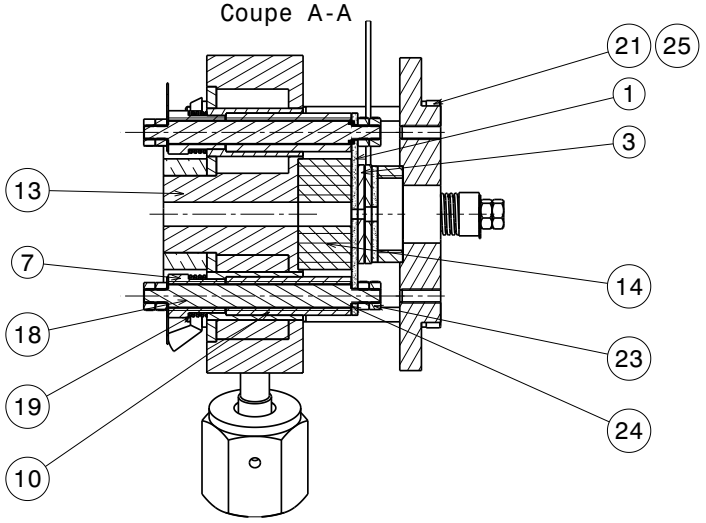
[72]: G.L. Humphrey, The Heats of Combustion and Formation of Titanium Nitride (TiN) and Titanium Carbide (TiC), Journal of the American Chemical Society. 73 (5) (1951) 2261-2263, doi: 10.1021/ja01149a100.

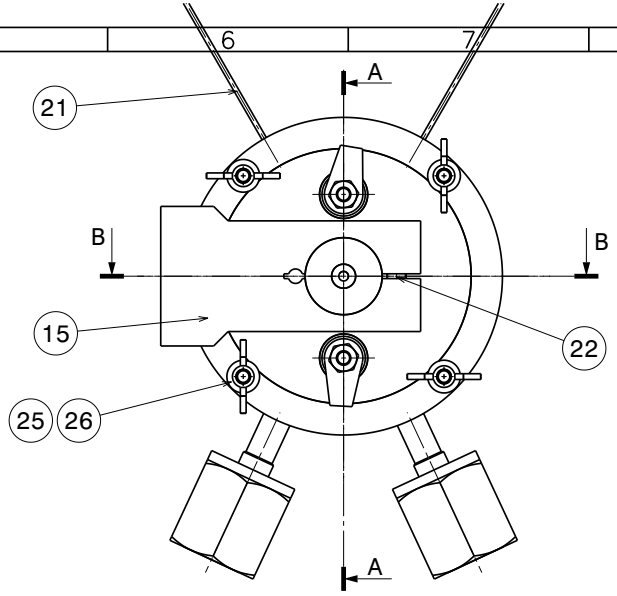
[73]: T.V. Charlu, O.J. Kleppa, T.B. Reed, High-temperature combustion calorimetry III. Enthalpies of formation of titanium oxides, The Journal of Chemical Thermodynamics. 6 (11) (1974) 1065-1074, doi: 10.1016/0021-9614(74)90068-8.

Annexe B

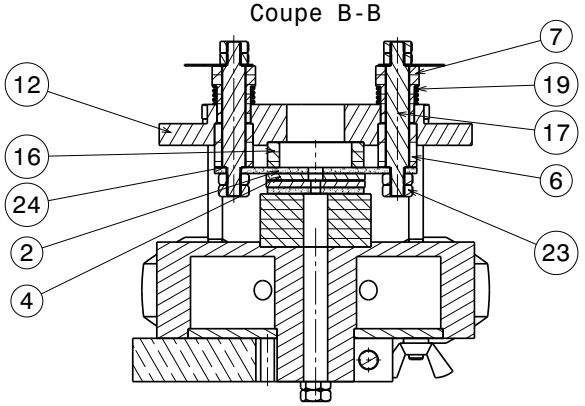
Plans du four de SAXS in-situ

Coupe A-A





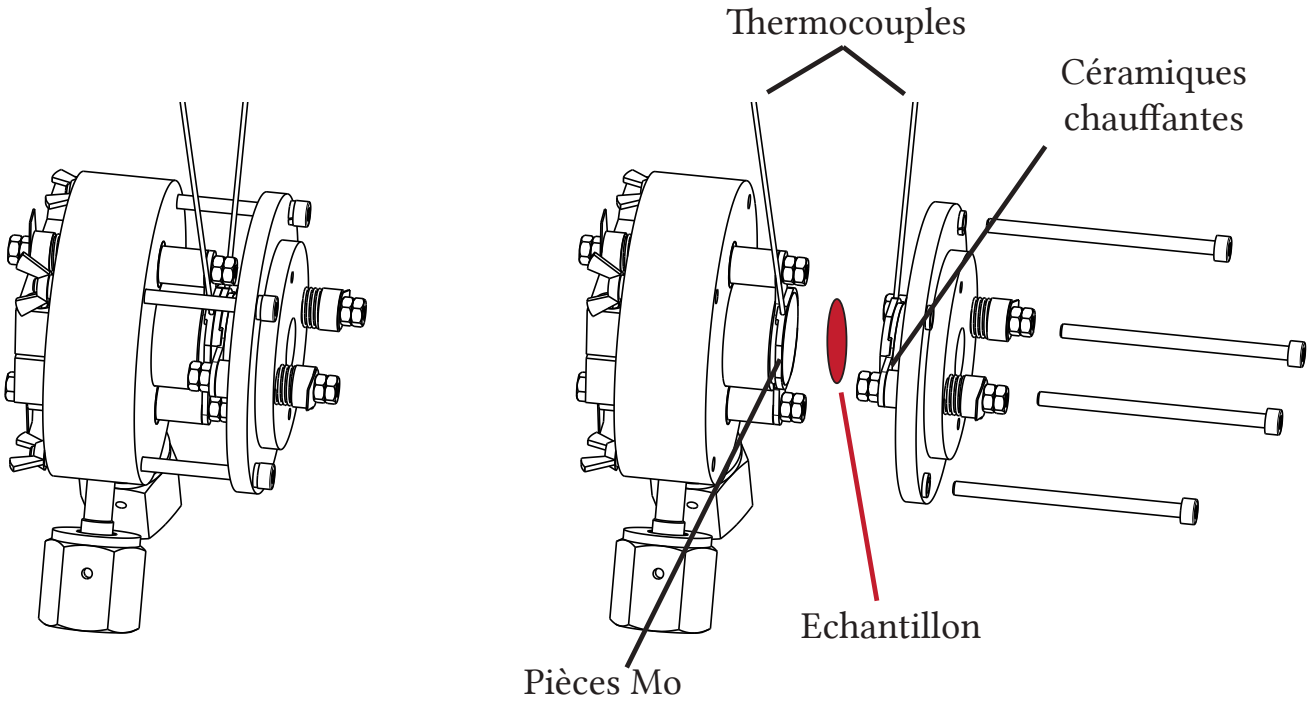
Coupe B-B

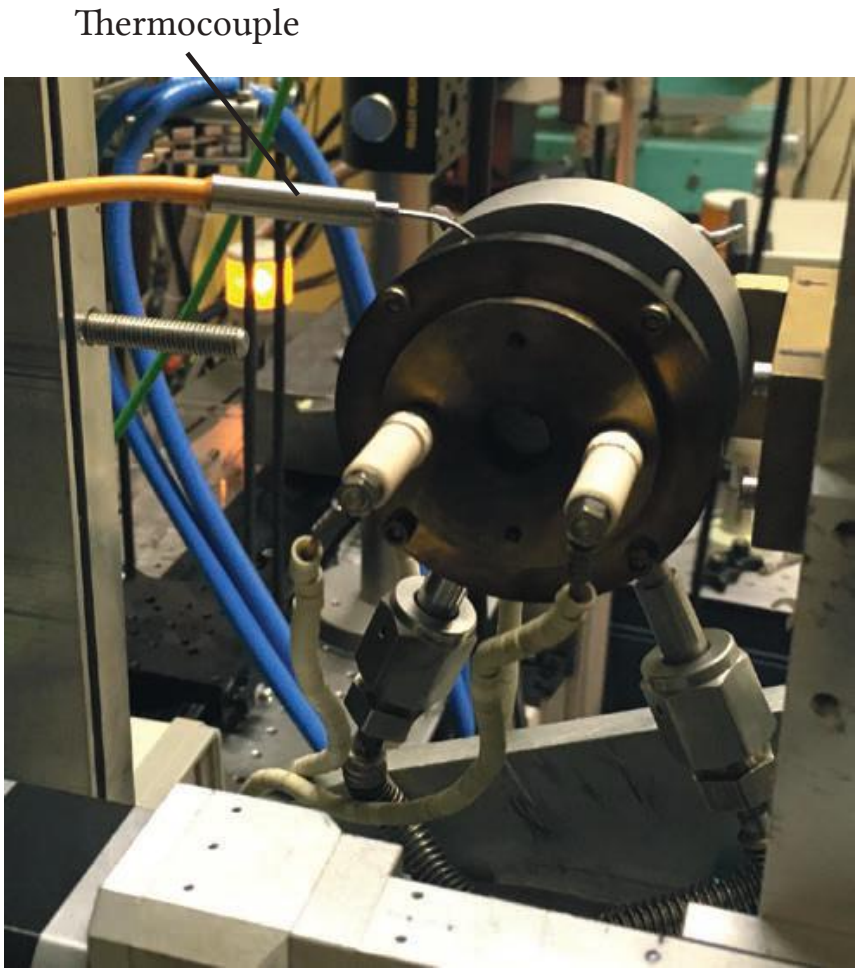


Numéro	Quantité	Référence
1	1	Element chauffant trou central Ø2
2	1	Element chauffant trou central Ø3
3	1	Support thermocouple trou central Ø2
4	1	Support thermocouple trou central Ø3
6	2	Tube isolant superieur
7	4	Piece isolante ressort
10	2	Tube isolant inferieur
12	1	Couvercle
13	1	Embase
14	1	Support element chauffant
15	1	Fixation four
16	1	Entretoise element chauffant
17	2	Tige superieure inox
18	2	Tige inferieure inox
19	4	Ressort Øint 7,5 fil 0,6
20	2	Thermocouple Ø1
21	4	Vis CHc M3x50 inox
22	1	Vis CHc M4x16 inox
23	16	Ecrou M3 inox
24	4	Rondelle Grafoil
25	8	Rondelle ressort D3
26	4	Ecrou à oreille M3 inox

A	19/11/18		N. Vidal	A. Deschamps
Indice	Date	Modification	Dessiné par	Approuvé par
Tolérances générales: ISO 2768 mK		Etat de surface: $\sqrt{}^{3,2}$ sauf indication		
Masse: 0kg		Matière:		
Nb pièce: 1		Reproduction interdite sans autorisation (loi du 11 mars 1957)		
		Ensemble: Anode tournante RX		
Echelle: 1:1		Sous-ensemble: Four 1200°C		Page: 1 sur 1
Format: A3		Four 1200°C	115-100-000	A

SIMaP
1130, rue de la Piscine - BP 75 -
F-38402 St Martin d'Hères Cedex


Thermocouples
Céramiques chauffantes
Echantillon
Pièces Mo


Thermocouple

Annexe C

Étude du spectre de masse de sonde atomique tomographique

Cette annexe a pour objectif de faire une analyse des identifications faites sur les spectres de masse de Sonde Atomique Tomographique (SAT). Deux nuances d'aciers ODS ont été mesurées : la nuance de référence **CF-14Cr** et la nuance **CF-9Cr**, les deux nuances ayant été mesuré à différents états de recuit. Ces deux nuances ont cependant les mêmes compositions chimiques en dehors d'un taux de chrome et de carbone différent (Tab. II.1 page 40). Quatre sessions expérimentales de sonde atomiques ont été réalisées, trois au CEA de Saclay et une au laboratoire GPM Rouen dans le cadre d'une proposition d'expériences METSA. Pour ces quatre expérimentations (et donc pour les deux nuances d'ODS), les ions identifiés sont les mêmes. Des changements mineurs d'une mesure à l'autre ont été réalisés sur les bornes d'identification des pics, mais rien de très significatif. De ce fait, un seul spectre de masse a été traité dans cette annexe (correspondant à l'échantillon **CF-14Cr 700℃**) et est présenté figure C.1.

C.0.1 Superpositions de pics

Du fait de la multitude d'éléments chimiques dans les aciers ODS, de nombreuses convolutions de pics peuvent apparaître. Connaître ces convolutions est important, car elles vont directement jouer sur les compositions mesurées (pointe, matrice, clusters ...). De plus, il n'est pas toujours possible de les déconvoluer grâce aux abondances naturelles des différents isotopes afin de corriger la composition. De plus, bien qu'une déconvolution permette de retrouver la composition, la position des atomes est perdue. Par exemple, si l'on estime par déconvolution qu'environ 40% du pic $^{54}Fe^{+}$ correspond en fait à du $^{54}Cr^{+}$, il est possible de recalculer la composition de Fe et de Cr, mais la position des $^{54}Cr^{+}$ sera inconnue, et ils seront en plus identifiés comme du Fe. Finalement, l'étude précise d'un spectre de masse étant très rarement publiée dans la littérature, cette sous-

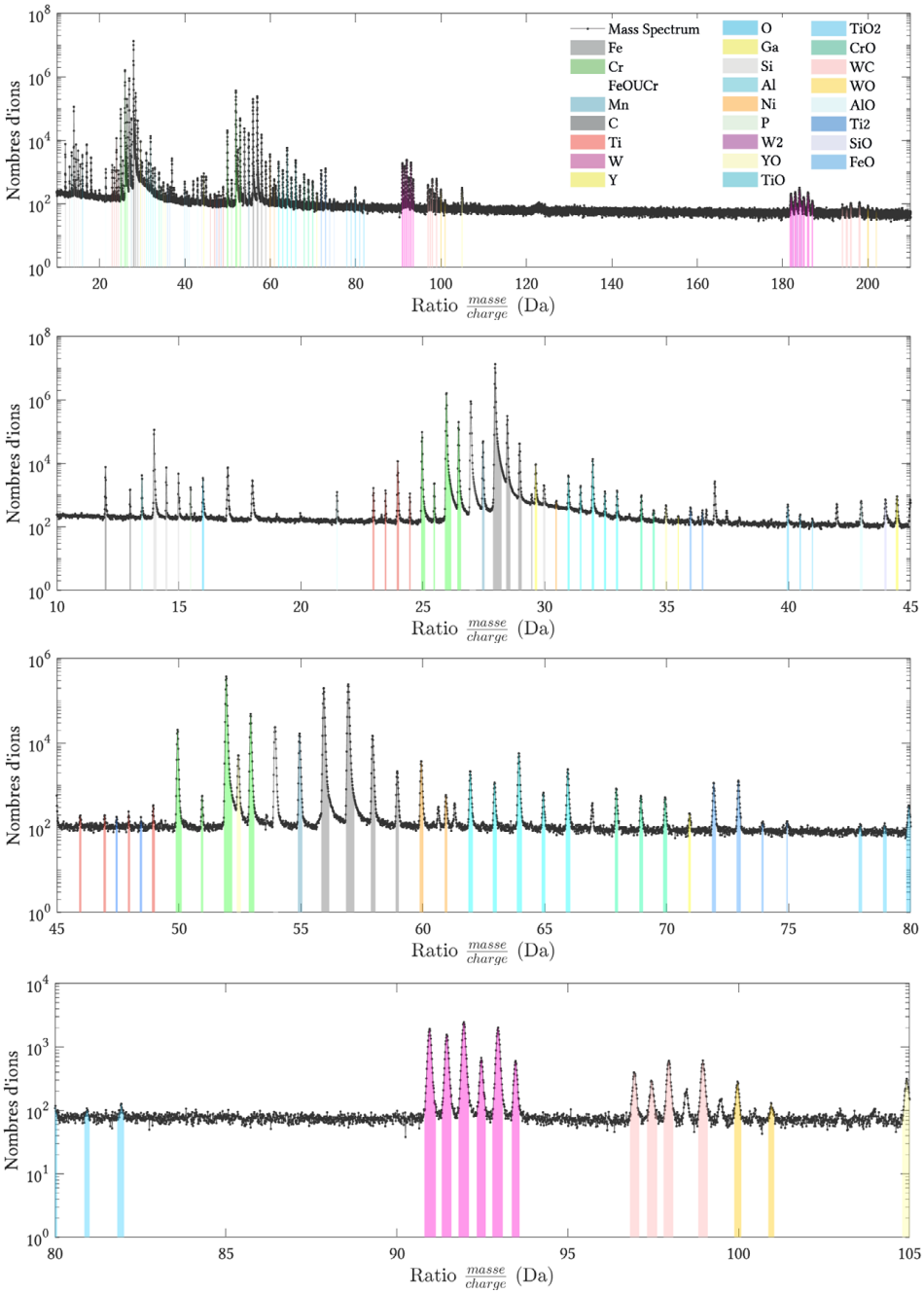


FIGURE C.1 – Spectre de masse de l'échantillon **CF-14Cr 700℃**.

section pourra être utilisée comme une aide pour l'identification de pics sur un spectre de masse d'un acier ODS ressemblant.

Les ions ayant des problèmes liés aux convolutions de pics sont :

- **Le titane**, qui est cas très complexe comportant de nombreuses convolutions avec d'autres éléments, qui sont particulièrement importants pour ces ions moléculaires.
  - Tout d'abord, le Ti^+ se superpose à ses ions moléculaires Ti_2^{2+} TiH^+ (voir la sous-section C.0.3 ci-après) et TiC^+. Tous ces pics ont été identifiés comme Ti^+ ce qui devrait avoir une très faible influence sur la composition de Ti (seulement dans le cas où des Ti_2^{2+} seraient substitués à des Ti^+). L'influence sur la composition de C doit être faible, car les pics potentiellement associés à TiC^+ comportent un très petit nombre d'atomes.
  - Le Ti^{2+} est l'état d'ionisation le plus évaporé et seul un pic minoritaire $^{50}Ti^{2+}$ se confond avec un pic du Cr et a donc été négligé, ce qui devrait avoir une influence assez minime.
  - Le pic majoritaire $^{48}Ti^{3+}$ se confond avec l'oxygène $^{16}O^+$. Comme les autres pics correspondant aux isotopes de Ti^{3+} sont très faibles sur le spectre de masse, ce pic sera négligé. La proportion d'atomes de $^{48}Ti^{3+}$ présents dans le pic $^{16}O^+$ est estimée à environ 10%. Néanmoins, l'erreur commise sur le Ti doit être faible, car comparer au Ti^{2+} et Ti^+ la quantité d'atomes de Ti^{3+} est faible.
  - Les ions moléculaires $^{62}TiO^+$ et $^{63}TiO^+$ se confondent avec les pics du $^{62}Ni^+$ et $^{62}Ni^+$ (qui sont très minoritaires), et aussi potentiellement avec du TiC. Les TiO ont été retenus et une surestimation des TiO^+ a été évaluée à environ +10%. Les pics $^{62}TiO^{2+}$ et $^{63}TiO^{2+}$ se confondent aussi avec le Ni et la surestimation de TiO^{2+} a aussi été évaluée à environ +10%. Aucun TiO^{3+} n'a été identifié. Les ions moléculaires TiO sont aussi potentiellement confondus avec du CrC (tous les pics, quelques soit l'état d'ionisation), et pourraient donc être encore un peu plus surestimé.
  - Les ions TiO_2 sont bien décorrélés des autres pics.
  - Les TiC n'ont pas été pris en compte, car ils ne comportent aucun pic non corrélé avec d'autres (Ni, Fe, Ti, TiO et Si).

  En résumé, la concentration du Ti devrait être surestimée, car les ions TiO sont les plus abondants
- **Le fer**, les ions $^{54}Fe^+$ et $^{54}Fe^{2+}$ sont bien connus pour se superposer aux pics $^{54}Cr^+$ et $^{54}Cr^{2+}$ respectivement. Dans cette étude, ces pics ne sont pas pris en compte (identifiés ni comme Fe ni comme Cr). Les pics potentiels de FeC (FeC^+ et FeC^{2+}) se confondent avec les pics de CrO et ont été identifiés comme CrO. L'erreur commise sur le Fe devrait être négligeable, mais potentiellement significative sur

le C. Le pic $^{70}FeO^{+}$ se confond avec le $^{70}CrO^{+}$, comme l'erreur sur le Fe ou le Cr doit être négligeable et que les deux ions moléculaires contiennent la même quantité d'O, l'erreur sur cette identification est de toute façon négligeable, ce pic a été identifié comme CrO. Enfin, la quantité de CrO pourrait être légèrement surestimée par la présence de $^{69}Ga^{+}$ et $^{69}Ga^{2+}$. Cependant, la quantité de Ga dans les volumes de sonde ont toujours été très faibles (quelques ppm seulement).

- **Le chrome**, comme dit juste au-dessus les pics $^{54}Cr^{+}$ et $^{54}Cr^{2+}$ se confondent avec $^{54}Fe^{+}$ et $^{54}Fe^{2+}$ respectivement, et n'ont pas été identifiés. Les ions moléculaires CrC sont parfaitement confondus avec TiO et ont donc été négligés.
- **L'oxygène**, l'ion identifié comme $^{16}O^{+}$ se confond avec le pic majoritaire du titane $^{48}Ti^{3+}$. De façon générale, la quantification de l'oxygène en sonde atomique est toujours complexe et généralement imprécise.
- **Le manganèse** $^{55}Mn^{+}$ et $^{55}Mn^{2}+$ (qui n'a qu'un seul isotope naturel) se confond avec le ^{55}CrH, il a été compté comme Mn car l'erreur associé à cette superposition doit être minime. En effet, la quantité de ^{55}CrH provenant de l'isotope le plus minoritaire du Cr (54) doit être faible. Néanmoins, comme le Mn n'a qu'un seul isotope et que le CrH n'a aucun pic isolé il est impossible d'estimer l'erreur commise.
- **Le nickel** doit être très sous-évalué. Le pic majoritaire ^{58}Ni est négligé, car il se confond avec le pic du fer ^{58}Fe. De plus, le pic $^{62}Ni^{+}$ et tous les pics de l'état d'ionisation 2+ sont négligés (sauf le pic très minoritaire $^{61}Ni^{2+}$) car ils se confondent avec des pics comportant plus d'atomes (Fe, TiO et Si).
- **Le silicium** $^{28}Si^{+}$ et $^{29}Si^{+}$ se confondent avec les isotopes du Fe ils seront donc négligés. Le pic $^{30}Si^{+}$ ainsi que tous les pics Si^{2+} restent bien identifié donc la composition de ne devrait être que légèrement sous-estimé.
- **L'aluminium** $^{27}Al^{+}$ se confond avec le $^{54}Fe^{2+}$ (et le $^{54}Cr^{+}$). Le pic $^{27}Al^{+}$ a été négligé et seul les pics $^{27}Al^{2+}$ et $^{27}Al^{3+}$ ont été pris en compte, l'erreur induite sur la composition d'Al devrait être mineure.

Nous pourrons remarquer que les ions Y et YO, qui sont l'une des espèces les plus intéressantes de cette étude ne sont convolués avec aucun autre pic.

C.0.2 Traînes thermiques

Dans nos expérimentations nous avons utilisé le mode laser afin de pouvoir analyser un volume le plus grand possible. L'utilisation du laser crée cependant des traînes thermiques dues au temps nécessaire à l'échantillon pour se refroidir pendant lequel l'évaporation des ions reste possible, après l'impulsion laser. Principalement, ces traînes thermiques concernent le Fe et le Cr qui sont de loin les espèces majoritaires de l'alliage en fraction atomique (quasiment 99% atomique pour ces deux espèces). Il est donc

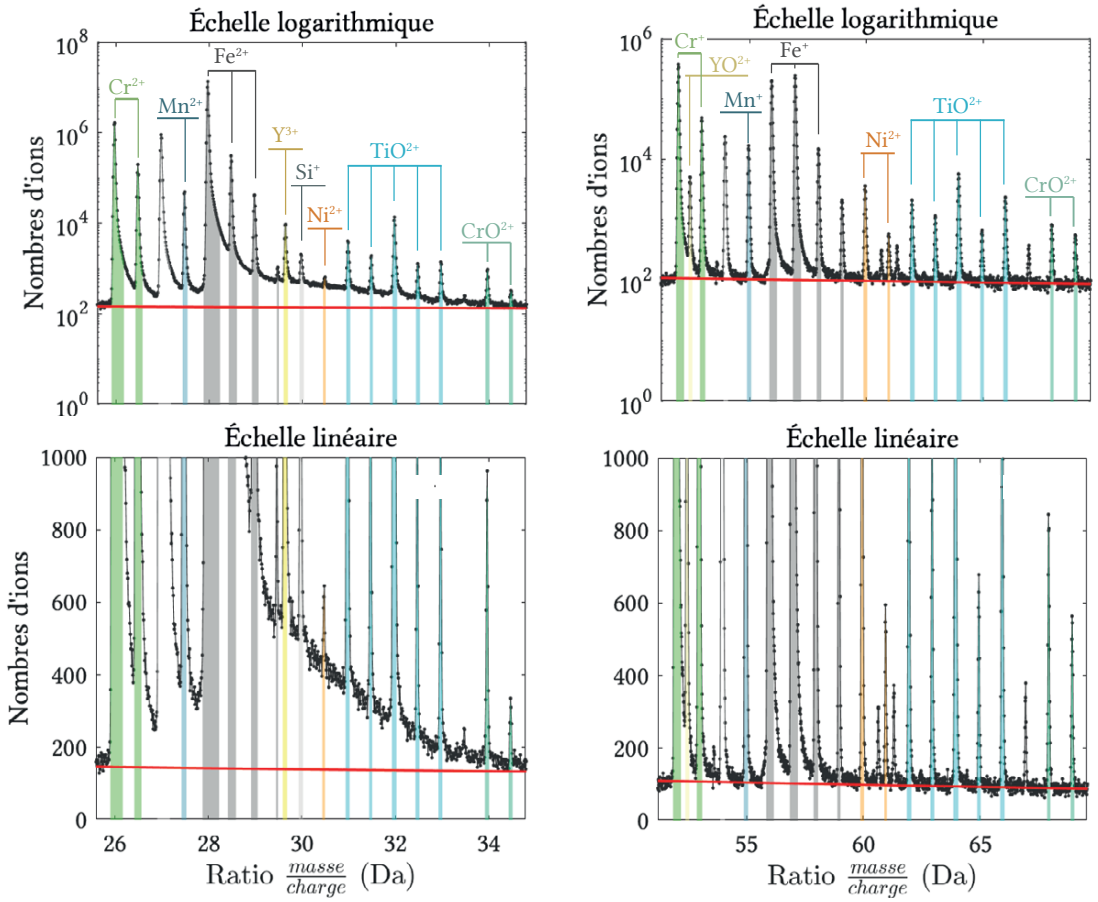


FIGURE C.2 – Spectre de masse montrant les traînes thermiques autour des pics du Fe^{2+} et du Fe^{+} avec une estimation du bruit de fond (hors traînes thermiques) tracé en rouge.

intéressant de regarder quels ions sont proches des pics de Fe et de Cr dans le spectre de masse et d'estimer l'erreur commise par ces traînes thermiques. Placé dans les pics de Fe^{2+} et de Cr^{2+} se trouve notamment l'Y, le Mn, le Si et le Ti. La fraction d'atomes provenant des traînes thermiques se situe entre le bruit de fond estimé (ligne rouge) et la base des pics (Fig. C.2). Pour visualiser l'effet de ces traînes thermiques, il est intéressant de regarder à la fois les courbes en échelle logarithmique (montrant toute l'étendue du pic) et linéaire (plus facile à interpréter) (Fig. C.2)). On peut estimer la fraction du pic provenant des traînes thermiques comme étant l'aire entre la base du pic et la courbe de bruit de fond divisé par le nombre total d'ions identifiés dans par le pic. Pour l'yttrium $^{89}Y^{3+}$ cette fraction est d'environ 0.4%, pour le $^{28}Si^{+}$ 1.1%, pour le $^{55}Mn^{2+}$ 0.07%. Finalement, ces valeurs sont assez faibles comparé à celles dues aux convolutions de pics (sauf pour l'Y qui n'a pas de superposition, mais pour laquelle l'erreur reste faible). Proche des pics de Fe^{+} et de Cr^{+}, les traînes thermiques sont négligeables (Fig. C.2).

C.0.3 Cas particuliers

Dus à la présence d'hydrogène dans la chambre d'analyse, des ions moléculaires contenant de l'hydrogène ont été trouvés dans le spectre de masse. Ces ions moléculaires (FeH, CrH, TiH et WH) ont été indexés par l'ion métallique associé Fe, Cr, Ti et W respectivement. L'ion moléculaire OH n'a pas été indexé, car il n'a pas été possible de vérifier que l'O de cet ion provenait bien de l'échantillon (tout comme H_2O qui provient certainement de l'enceinte). Le gallium provient de la préparation de l'échantillon par FIB. Cet ion a été indexé pour estimer sa concentration dans l'alliage et sa répartition dans la pointe. La concentration de Ga (très faible, quelques ppm) n'est pas prise en compte dans les calculs de compositions donnés dans le manuscrit, car le Ga ne provient pas de l'échantillon.

C.0.4 Quelques données supplémentaires

La totalité des ions identifiés dans ces expériences est reportée dans le tableau C.1.

Table C.1 – Récapitulatif des ions indexés

Fe	Cr	W	Y	Ti	O	Mn	Ni	Si	C	Al	P	Ga
-	-	W_2	-	Ti_2	-	-	-	-	-	-	-	-
FeO	CrO	WO	YO	TiO	-	-	-	SiO	-	AlO	-	-
-	-	-	-	TiO_2	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	WC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Annexe D

Contrôle de la précipitation par modification du traitement thermique

Comme nous l'avons vu dans la section III.2 et III.3 du Chapitre III, la chimie des précipités évolue pendant le traitement thermique, ce qui pourrait jouer un rôle dans leur excellente résistance à la coalescence à 1100℃. Partant de ce constat, cette section s'attache à caractériser un traitement thermique alternatif qui a pour objectif de stabiliser la chimie des précipités par l'application d'un palier à plus basse température avec un long temps de maintien. Un palier de 5 h à 700℃ a donc été appliqué à des échantillons **CF-14Cr**. Le choix de cette température a été fixé juste avant la transformation chimique / structurelle des nano-oxydes conduisant à une population de $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore comme observé précédemment (section III.3 p. 112 du Chapitre III). De plus, cette température se situe juste avant l'apparition des premiers gros grains (voir section précédente III.4). Une stabilisation de la précipitation à cette température pourrait résulter en un meilleur ancrage des joints de grains, et donc l'application de ce traitement thermique pourrait aussi être bénéfique pour la microstructure granulaire en favorisant la population de petits grains par rapport aux plus gros. Industriellement, ce traitement pourrait avoir lieu lors de l'étape de dégazage de la poudre généralement effectué à température plus basse (i.e. 400 à 500℃) et pour des durées similaires (voir section I.2 p. 12 du Chapitre I). Ce palier à 700℃ est suivi d'une montée à 1100℃, qui est la température de consolidation par CIC ou filage des aciers ODS, et donc une étape nécessaire à leur fabrication. Tous les traitements thermiques avec palier ont été réalisés avec une vitesse de chauffe de 10℃/min. Cette section présente les résultats de SAXS et SAT effectuées sur cet échantillon, avec une méthodologie similaire à celle des premières sections ayant caractérisé le traitement thermique classiquement utilisé, mais de façon plus synthétique.

La figure D.1 présente les évolutions des rayons moyens et des densités de précipités sur les nuances **CF-14Cr** élaborées par traitement classique et par traitement avec palier à 700℃ pendant 5 h. Sur ces courbes les mesures SAT à 700℃ ont été effectuées après un

traitement thermique avec une vitesse de chauffe de 30℃/min au lieu de 10℃/min comme les autres mesures. Ce point a été reporté sur la courbe, car l'influence de la vitesse de chauffe entre 30 et 10℃/min sur cette nuance a été déterminée comme négligeable (voir section III.1 p. 84 et III.2 p. 90 du Chapitre III). Malgré un premier résultat acquis en SAXS de laboratoire prometteur, indiquant un rayon moyen inférieur de 0,2 nm en fin de traitement thermique avec palier comparé au traitement sans palier, les résultats provenant du synchrotron PSI semble infirmer l'effet de ce traitement sur la taille et la densité de précipités. En effet, sur les données de taille de précipité (Fig. D.1a), les valeurs des deux échantillons **CF-14Cr** mesurées après un traitement thermique avec palier à 700℃ sont identiques aux rayons moyens mesurés après un traitement classique avec une montée de 1100℃ - 1 h, en prenant en compte l'écart systématique de 0,1 nm observé sur les mesures réalisées à PSI. De plus, l'évolution des densités numériques de précipités apparentes calculées à partir des données du synchrotron PSI n'indique pas un changement de nature des précipités pendant le palier à 700℃, où la densité apparente est quasiment constante. Si la nature des précipités avait évolué pour se rapprocher de celle de $Y_2Ti_2O_7$, la densité apparente aurait diminué pendant le palier pour rejoindre celle de la sonde atomique avant la montée à 1100℃, ce qui n'est pas le cas.

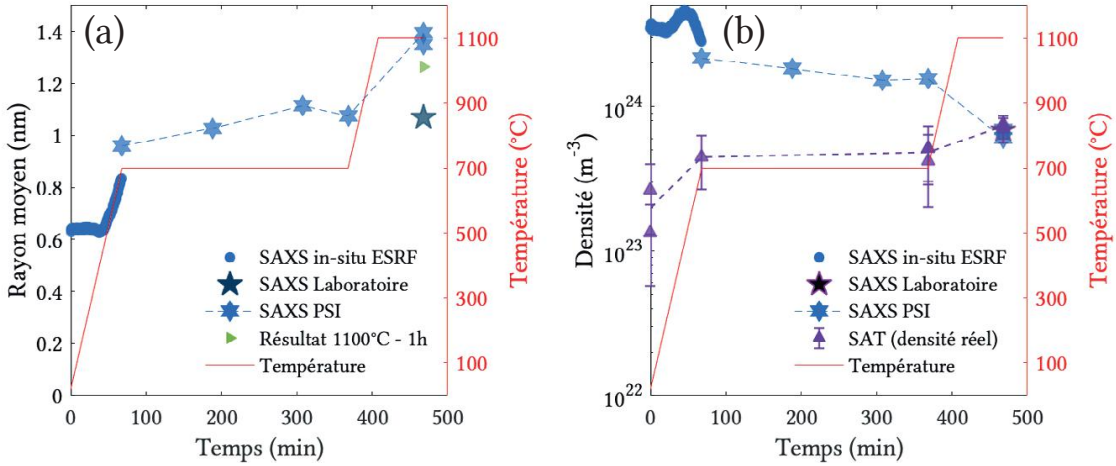


FIGURE D.1 – Évolutions mesurées sur l'échantillon **CF-14Cr** du rayon moyen des nano-oxydes (a), et de la densité numérique apparente de précipités pour les mesures de SAS et mesurée par sonde atomique tomographique (b), lors d'un traitement thermique avec palier de 5 h à 700℃ et une montée en température de 10℃/min.

La chimie de la matrice a aussi été déterminée suivant la méthode DIAM (voir Chapitre II section II.3.4 p. 74). L'évolution chimique ne montre aucune différence entre l'état 700℃ et 700℃- 5h (Fig. D.2), ce qui semble confirmer l'absence de modification de la chimie lors de ce palier. Il est intéressant de remarquer que l'Al suit le même comportement que dans les nuances avec un traitement thermique classique. D'abord en solution solide il s'insère dans les nano-oxydes jusqu'à la condition de recuit à 1100℃ - 1 h, où la pointe

analysée ne contient plus d'Al. Le fait que l'Al soit encore une fois absent de l'état final tend à valider l'hypothèse suivant laquelle l'Al sortirait des nano-oxydes pour s'inclure dans des précipités plus gros.

Finalement, l'application d'un palier de température à 700℃ ne semble pas avoir permis de stabiliser la chimie et la structure des précipités avant la montée en température à 1100℃. Cependant, il n'est pas exclu qu'un traitement à plus haute température (800 ou 900℃) puisse réussir cette stabilisation des nano-oxydes. De plus, ces mesures ont permis de démontrer que, même si la nature des nano-oxydes n'est pas encore stabilisée, un maintien en température à 700℃ pendants 5 h n'a qu'une influence très minime sur la croissance des précipités, montrant une différence de moins de 0,1 nm entre l'état 700℃ et 700℃ - 5 h (Fig. D.1a).

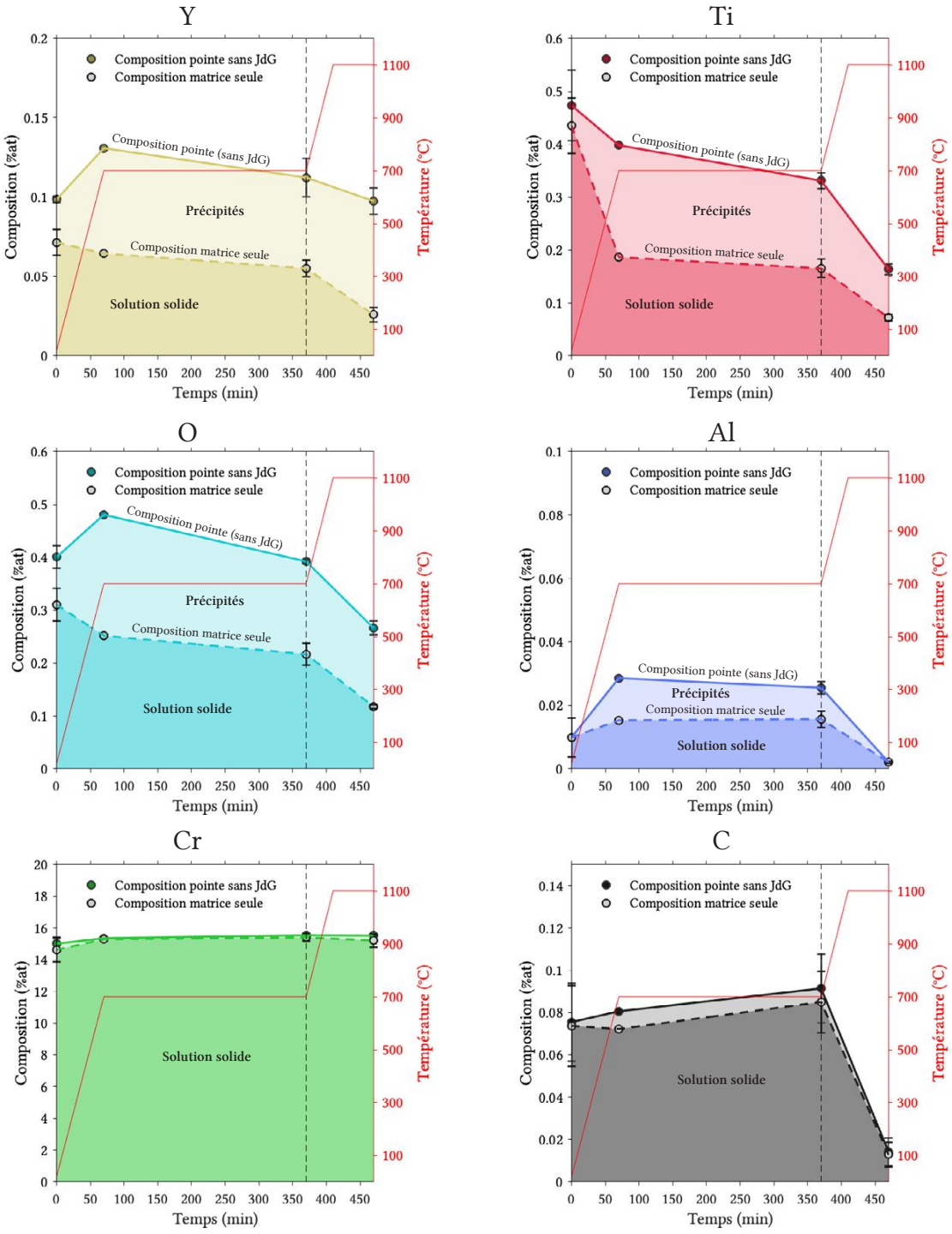


FIGURE D.2 – Évolution de la chimie de la matrice déterminée par la méthode DIAM à partir de mesures SAT sur l'échantillon **CF-14Cr** montrant l'évolution de la composition de la pointe sans joints de grains (trait continu) et de la composition de la matrice seule, sans précipités (en trait pointillé).

Annexe E

Paramétrage des simulations de précipitation

Cette annexe présente le paramétrage utilisé pour les simulations de précipitation utilisant PreciSo V3.0. L'objectif est de fournir l'ensemble des éléments permettant de reproduire les résultats de simulation du Chapitre VI, ainsi que de permettre une compréhension plus approfondie de la méthode utilisée afin de générer ces paramètres d'entrée du modèle. Il faut rappeler que le modèle **ne prend implicitement pas en compte l'énergie élastique** Δg_{el} (voir Eq. I.2 p. 24 du Chapitre I) provenant de la déformation élastique de la matrice autour des précipités.

E.1 paramètres d'entrée du modèle PreciSo

E.1.1 Format des paramètres d'entrée

PreciSo V3.0 est programmé en langage C, mais dispose d'une interface python qui permet de réaliser le paramétrage et de lancer les simulations. Le paramétrage se fait par la création d'un fichier texte regroupant tous les paramètres d'entrée du modèle et qui sera lu par le programme en langage C. Afin de réaliser une série de simulations avec plusieurs paramètres d'entrée, plusieurs fichiers .ini ont été générés grâces au code présenté dans la section suivante. Ce code présente aussi certains paramètres de simulation propre au modèle PreciSo qui n'ont pas été explicités dans le Chapitre VI.

E.1.2 Programme

Ce programme écrit en python 3 peut être adapté pour générer différents sets de fichiers d'entrée .ini, suivant les paramètres variables désirés.

```
# -*- coding: utf-8 -*-
"""
Created on Mon Oct 14 15:19:34 2019
@author: GS608321
"""

#%% Libraries
# =========================
import preciso
from pathlib import Path
import numpy as np
import os
from astropy.io import ascii
from astropy.table import Table

#%% Paths
# =========================
# Ici, les différents chemins de fichiers / dossier sont définie :
# Nom du dossier des fichiers .ini (le même nom sera utiliser pour lancer les simulations une fois
    les .ini crées)
fit_name = 'Nom_Des_Simulations'
# Chemin du dossier du projet (optionnel, permet d'être plus robuste en cas de changement de
    répertoire de travail)
path_proj = Path('..', 'Simulation', 'preciso', 'notebooks')
# Chemin du dossiers des fichiers d'inputs à créer
path_input = Path(path_proj, 'input_files', fit_name)
# Creation du  dossier fit_name input
if not(path_input.exists()):
    try:
        os.mkdir(path_input)
    except OSError:
        print ("Creation of the input directory failed (%s) " % path_input)
    else:
        print ("Input directory successfully created (%s) " % path_input)
else:
    print("Input directory already exist (%s)" % path_input)

#%% Useful values
# =========================
M_Fe = 55.847; # g/mol
M_Cr = 51.9961; # g/mol
M_W = 183.85; # g/mol

M_Y = 88.90585; # g/mol
M_Ti = 47.88; # g/mol
M_O = 15.999; # g/mol

M_Mn = 54.93805; # g/mol
M_Ni = 58.6934; # g/mol
M_Si = 28.0855; # g/mol

M_C = 12.011; # g/mol
M_Al = 26.981539; # g/mol
M_V = 50.9415; # g/mol

#%% Creating the inputs files
# =========================
# Nom du fichier .ini a sauvegarder (à la fin)
name = fit_name
```

```
# Cette variable va permettre d'enregistrer le fichier .ini contenant tous les paramètres d'entés du
     modèle. Certains paramètre sont directements inscrit dans le fichiers. D'autres sont inscrit
    sous forme de variable {{ Variable }} (ex: {{ M_matrice }} la masse molaire de la matrice et {{
     D0_Y }} le coeff. de diffusion de l'Y). Ces variables seront complétés dans la suite du
    programme
input_template = """################################################################################
#                            6351 - PreciSo input file                  #
################################################################################

# Matrix name latticeParameter[m] atomicVolume[m3] molarMass[Kg/mol]
matrix Fe_alpha 2.86e-10 11.6968e-30 {{ M_matrice }}

# "chimistryArray" is writen is the order of elements
# Element name content[wt_pct] molarMass[Kg/mol] diffusion_D0[m2/s] diffusion_Q[J/mol]
element Y {{ content_Y }} 88.90585e-3 {{ D0_Y }} 260e3
element Ti {{ content_Ti }} 47.88e-3 0.21 293e3
element O {{ content_O }} 15.999e-3 4e-5 167e3
#element O {{ content_O }} 15.999e-3 3e-5 139e3

# Precipitate name atomiqueVolume[m3] surfaceEnergy[J/m2] solubilityProduct_A solubilityProduct_B
    precipitateShapes (aspectRatio if not sphere) nucleationtype(+ nothing if homogeneous, +
    heterogeneousNucleationCoeffcient, number of nucleation sites if heterogeneous) Element1
    ChemistryCoefficient1 Element2 ChemistryCoefficient2...
precipitate Y2Ti2O7 11.6895e-30 {{ gamma_Y2Ti2O7 }} {{ D_Force_A }} {{D_Force_B}} sphere
    heterogeneous {{ CoeffNuc }} 0 Y 2 Ti 2 O 7
# Pour bloquer la germination, la précipitation est définie comme hétérogène avec un coefficient de
    germination "CoeffNuc" de 1 (100% hétérogène) et 0 site de germination "heterogeneous {{
    CoeffNuc }} 0"

# Chemin vers le fichier de la distribtution initiale de précipités (/!\ le format Windows des
    séparateurs est '\\' (le premier \ pour échaper le second), le format Mac/Linux est simplement
    '/')
initialDistrib Y2Ti2O7 E:\\Data\\Simulation\\preciso\\data\\UP20_1100_Y2Ti2O7\\UP20_1100_Y2Ti2O7_{{
    N_simu }}.txt

# Parametre de sauvegarde (fréquence, noms des fichiers ...) des fichiers de thermodynamique Preciso
     (distribution de précipités etc.)
savethermodynamics results-{{ name_res }} 10
classManagementType lin
targetClassNumber 200
savedistribution distribution-{{ name_res }} 100

# temperatureProfile temps_initial(s) Temperature_initiale(K) temps_final(s) Temperature_finale(K)
# Rampe + maintien
# temperatureProfile 0.001 {{ temperature1 }} {{ temps2 }} {{ temperature2 }} {{ temps3 }} {{
    temperature3 }}
# Maintien seul
temperatureProfile 0.001 {{ temperature1 }} {{ temps2 }} {{ temperature2 }}

# Noeud pour le calcul (ini 1 seul)
nodes 1

# Limite basse de taille de précipités pour la dissolution
minDissolutionLimit 0.5e-10
# Limite haute de taille de précipités pour la dissolution
maxDissolutionLimit 1e-10

# Critère pour l'évolution des tailles, germination et dissolution (l'autre possibilité etant "
    criterion solContent")
criterion rstar
```

```
"""

#%% Completion des fichiers .ini et enregistrement des fichiers
# ========================
# Composition de la matrice : Fe-14Cr-1W
# ----------------------------
wt_Cr = 14 / 100      # fraction massique
wt_W  = 1 / 100       # fraction massique
wt_Fe = 1 - wt_Cr - wt_W  # fraction massique
# Calcul de la masse molaire de la matrice
M_matrice = wt_Fe * M_Fe + wt_Cr * M_Cr + wt_W * M_W # g/mol
M_matrice = M_matrice / 1000 # kg/mol

# Composition des renforts : 0.3%wt de Y2O3 et 0.3%wt de TiH2 (je néglige l'H)
# ----------------------------
at_Y = 2/5 # fraction atomique (Y2O3)
at_O = 3/5 # fraction atomique (Y2O3)
# Conversion en fraction massique
wt_Y = M_Y * at_Y / (M_Y * at_Y + M_O * at_O)
wt_O = 1-wt_Y
# Composition induite dans la matrice sursaturée
taux_renfort = 0.3 # %massique - Pour les Y2O3 et TiH2
content_Y  = taux_renfort * wt_Y  # %massique
content_Ti = taux_renfort     # %massique
content_O  = taux_renfort * wt_O  # %massique

# Traitement thermique
# ----------------------------
# (isotherme 1100°C-2h)
Temp1 = 1100+273  # K
Temp2 = 1100+273  # K
t2 = 2*3600     # sec
# Coefficient D0 de l'Yttrium (ici gardé constant)
D0_Y = 1e-7
# Coefficient de nucléation hétérogène ici =1 i.e. 100% hétérogène
# La densité de sites disponible étant de 0, la germination est bloquée
CoeffNuc = 1

# Paramètres variables
# ----------------------------
# Composition en O
content_O = [0.1, 0.12, 0.14, 0.15, 0.155, 0.16, 0.165, 0.17, 0.175, 0.18, 0.19, 0.2]
# Produit de solubilité
D_Force_A = 19000 # Boulnat et al. (2016) Characterization, Acta Mater.
D_Force_B = [-15, -20, -25, -30, -35]
# Énergie d'interface (gamma de Y2Ti2O7)
gamma_Y2Ti2O7 = [0.1, 0.26, 0.48, 0.7, 0.9, 1.1, 1.2, 1.5, 2, 2.5]

# Completion des fichiers.ini avec les variables définies précédemment, et enregistrement des
    fichiers
# ----------------------------
KK = 0 # Utile pour sélectionner la bonne distribution de précipités initiale
Nb_it = len(content_O) * len(gamma_Y2Ti2O7) * len(D_Force_B)
print("Nombre de Simulations à générer : %s" % Nb_it)
# J'initialise un fichier d'index, pour pouvoir traiter les résultats de la simulation
# Il contiendra tous les paramètres de simulation utiles pour savoir quel résultats correspond à
    quelles paramètries
Index_table = np.zeros((Nb_it, 7))
```

```
# Boucle sur la composition en O
for i_O in range(0, len(content_O)):

    # Boucle sur l'énergie d'interface
    for i_gamma in range(0, len(gamma_Y2Ti2O7)):

        # Boucle sur le produit de solubilité
        for i_DForce in range(0, len(D_Force_B)):

            # Nom du fichier .ini (name est défini plus haut)
            input_filename = name + "_" + str(KK) + ".in"
            path_save = Path(path_input, input_filename)

            values = {"temperature1":Temp1,
                      "temps2": t2,
                      "temperature2":Temp2,
                      "M_matrice": M_matrice,
                      "content_Y": content_Y,
                      "content_Ti": content_Ti,
                      "content_O": content_O[i_O],
                      "CoeffNuc": CoeffNuc,
                      "gamma_Y2Ti2O7": gamma_Y2Ti2O7[i_gamma],
                      "DO_Y": DO_Y,
                      "D_Force_A": D_Force_A,
                      "D_Force_B": D_Force_B[i_DForce],
                      "name_res": input_filename,
                      "N_simu":KK}

            # fill the template
            input_file = preciso.fillTemplate(input_template, values)

            # save the template
            with open(path_save, 'w') as f:
                f.write(input_file)

            print(path_save)

            # Puis on remplis le fichier Index
            Index_table[KK,0] = int(KK)
            Index_table[KK,1] = CoeffNuc
            Index_table[KK,2] = gamma_Y2Ti2O7[i_gamma]
            Index_table[KK,3] = DO_Y
            Index_table[KK,4] = content_O[i_O]
            Index_table[KK,5] = D_Force_A
            Index_table[KK,6] = D_Force_B[i_DForce]

            KK = KK + 1

# Save du template - afin de garder une trace du fichier "tel quel"
path_save = Path(path_input, fit_name + '_Template.txt')
with open(path_save, 'w') as f:
    f.write(input_template)
    print("Template file saved (%s)" % path_save)

# Save du fichier d'index
data = Table(Index_table, names=['i', 'CoeffNuc', 'gamma_Y2Ti2O7', 'DO_Y', 'content_O', 'D_Force_A',
      'D_Force_B'])
saving_path = Path(path_input, 'Index.csv')

ascii.write(data, saving_path, format='csv', fast_writer=False, overwrite=True)
```

```
print(saving_path)
print("Input files saved ...")
```

E.2 Création de la distribution initiale de précipités

La principale difficulté pour la création des fichiers est le calcul de la fraction volumique dite de Gibbs-Thomson, pour laquelle $R_m(t=0) = R^*(t=0)$. Il est cependant indispensable de satisfaire cette condition pour ne pas occasionner de dissolution / croissance brutale au début de la simulation, du à cet écart. Cette section va dans un premier temps développer les étapes du calcul de cette fraction volumique dénommée f_v^{GT}. Dans un second temps, le programme Matlab réalisé pour générer les fichiers de distribution de précipité est présenté.

E.2.1 Méthode

La première étape est de calculer K_s^∞, ne prenant pas en compte l'effet Gibbs-Thomson :

$$K_s^\infty = 10^{-\frac{A}{T}+B} \tag{E.1}$$

A et B étant deux constantes et T la température (1100℃).

Ensuite, il faut calculer le produit de solubilité corrigé de l'effet Gibbs-Thomson, pour cela une constante homogène à une longueur appelée R_0 est définie comme :

$$R_0 = \frac{2 \times (2+2+7)\, \gamma_{mat-Y_2Ti_2O_7}\, v_{at,Y_2Ti_2O_7}}{k_B T} \tag{E.2}$$

Ainsi :

$$K_s(R) = K_s^\infty \, exp\left(\frac{R_0}{R}\right) \tag{E.3}$$

A l'équilibre, il faut alors résoudre l'équation :

$$X_Y^{mat,eq^2}\, X_{Ti}^{mat,eq^2}\, X_O^{ma,eq^7} = K_s(R=R^*) \tag{E.4}$$

Par définition, $X_i^{mat,eq} = X_i^{0,eq} - X_i^{ppt,eq}$, avec $X_i^{0,eq}$ la teneur de l'alliage en élément i (**connus** comme paramètres d'entrée de la simulation) et $X_i^{ppt,eq}$ la fraction de la solution solide sursaturée de l'atome i qui a été incluse dans le précipité, et qui est **inconnue**.

De ce fait :

$$\left(X_Y^{0,eq} - X_Y^{ppt,eq}\right)^2 \left(X_{Ti}^{0,eq} - X_{Ti}^{ppt,eq}\right)^2 \left(X_O^{0,eq} - X_O^{ppt,eq}\right)^7 = K_s(R=R^*) \tag{E.5}$$

L'hypothèse de précipité pseudo-binaire permet alors d'écrire :

$$\begin{cases} X_Y^{ppt,eq} = X_{Ti}^{ppt,eq} \\ X_Y^{ppt,eq} = \frac{7}{2} X_O^{ppt,eq} \end{cases} \tag{E.6}$$

De ce fait, il est possible d'exprimer l'équation E.5 en fonction de $X_Y^{ppt,eq}$. De plus, comme l'objectif est de fixer $R^* = R_m$, il suffit de résoudre :

$$\left(X_Y^{0,eq} - X_Y^{ppt,eq}\right)^2 \left(X_{Ti}^{0,eq} - X_Y^{ppt,eq}\right)^2 \left(X_O^{0,eq} - \frac{7}{2} X_Y^{ppt,eq}\right)^7 = K_s(R_m) = K_s^{\infty} exp\left(\frac{R_0}{R_m}\right) \tag{E.7}$$

Ce système polynomial a été résolu numériquement grâce à une fonction Matlab, afin d'obtenir la seule inconnue restante de l'équation : $X_Y^{ppt,eq}$. Le système comporte plusieurs solutions, mais dans l'ensemble des cas de figures rencontrés dans nos simulation une seule était comprise entre 0 et $X_Y^{0,eq}$. Parfois, aucune solution n'a été trouvée dans cet intervalle, la simulation n'a alors pas été effectuée. Grâce à la connaissance de $X_Y^{ppt,eq}$, il est possible de calculer la fraction volumique de Gibbs-Thomson :

$$f_v^{GT} = \frac{v_{at,Y_2Ti_2O_7}}{v_{at,mat}} \left(\frac{X_Y^0 - X_Y^{mat}}{2/11 - X_Y^{mat}}\right) = \frac{v_{at,Y_2Ti_2O_7}}{v_{at,mat}} \left(\frac{X_Y^{ppt,eq}}{2/11 - \left(X_Y^0 - X_Y^{ppt,eq}\right)}\right) \tag{E.8}$$

E.2.2 Programme

Ce programme a été écrit en Matlab (au moins compatible version 2018a et supérieures) et permet d'enregistrer des fichiers contenant les distributions initiales désirées pour la simulation.

```
%% Chemin de fichiers / dossiers
% =========================================================
% Pour sauvegarder ou non les fichiers de distributions initiaux
toSave = true;

% Le nom des fichiers commencera par :
Base_saveName_file = 'Nom_des_fichiers_DistribIni';

% Chemin de sauvegarde des fichiers (un dossier avec le nom compris dans la variable '
    Base_saveName_file' doit exister pour etre sauvegarde)
save_Path = fullfile('..', 'Simulation', 'preciso', 'data', Base_saveName_file);

% Parametres de la distribution
% =========================================================
% Parametres de la distribution experimentale, cette partie a ete simplifiee afin d'etre
    reproductible (normalement un fichier de donnees est chargee, et la valeur a la temperature T =
     1100¡C est selectionnee)
% ----------------------
Rm = 1.2487e-09; % m  (Fe-14Cr : 1.2487e-09   | Fe-9Cr : 1.6070e-09)
s  = 0.2; % sans unite

% Proprietes de la matrice
```

```
% ----------------------
nature_mat = 'ferrite'; % ferrite  |  austenite

Vmaille_Fe_alpha = 2.86^3; %A3 (Tables Pearson #1521681 -  Fernandez Guillermet A. et al., Phys. Rev
    . B: Condens. Matter. (1993), vol.49 p.11685-11691)
Vmaille_Fe_gamma = 3.66^3; %A3 Raju Subramanian et al. (2015) Journal of Nuclear Materials Volume
    459, April 2015, Pages 150-158
Vatm_matrice_alpha = Vmaille_Fe_alpha/2; % V_maille / (nb_at/maille)
Vatm_matrice_gamma = Vmaille_Fe_gamma/4; % V_maille / (nb_at/maille)

% fraction at d'atomes (T, Ti et O) total (solution solide sursature sans precipites). Ces valeurs
    sont normalement calculees par une sous fonction, et insseres ici sous format numerique
if strcmpi(nature_mat, 'ferrite')
    X_Y_tot  = [0.00150027010538947 0.0014995109522517 0.001498752567005 0.00149837366197681
     0.00149818428129789 0.00149799494848488 0.00149780566351963 0.00149761642638401
     0.0014974272370599 0.00149723809552917 0.00149685995577544 0.00149648200697808];
    X_Ti_tot = [0.00353774062392293 0.00353595048834292 0.00353416216350316 0.00353326867925253
     0.00353282210651953 0.00353237564665765 0.00353192929962411 0.00353148306537615
     0.00353103694387101 0.00353059093506597 0.00352969925538544 0.00352880802599322];
    X_O_tot  = [0.00352911684216576 0.00423279728437675 0.00493576594670383 0.00528698369781271
     0.00546252598731671 0.0056380239085599 0.00581347747836124 0.00598888671353119
     0.00616425163087175 0.0063395722471764 0.0066900806438095 0.00704041203760882];
elseif strcmpi(nature_mat, 'austenite')
    X_Y_tot  = [0.00150533101694498 0.00150456571365815 0.00150380118812918 0.00150341921665348
     0.00150322830367309 0.00150303743917304 0.00150284662313487 0.00150265585554013
     0.00150246513637035 0.00150227446560712 0.00150189326922659 0.00150151226625121];
    X_Ti_tot = [0.0035496746032375 0.00354786996518086 0.00354606716113101 0.00354516644598517
     0.00354471625997938 0.00354426618829359 0.00354381623088425 0.00354336638770785
     0.00354291665872089 0.0035424670438799 0.00354156815646204 0.00354066972510693];
    X_O_tot  = [0.00354102173058757 0.00424706578993336 0.00495239231503915 0.00530478684398306
     0.00548091698477217 0.00565700239916651 0.00583304310420062 0.00600903911690039
     0.00618499045428304 0.00636089713335719 0.00671257658457122 0.00706407760643872];
end

% Proprietes des precipites
% ----------------------
nature_ppt = 'Y2Ti2O7';

% Volumes atomiques de precipites
vat_Y2O3 = 14.9050; % A^3
vat_Y2Ti2O7 = 11.6895; % A^3
vat_Y2TiO5 = 13.3556; % A^3

% Proprietes de l'histogramme :
% ----------------------
% Nombre de classes :
Nb = 100; % En realite il y en aura Nb+1

% Bornes
Rmin = 1*1e-10;  % m
Rmax = 30*1e-10; % m

% Variables du modele (doit etre les meme que celles du programme python) [La robustesse de cette
    etape pourrait etre amelioree par la lecture du fichier Index.csv]
% ------------------------------
content_O = [0.1, 0.12, 0.14, 0.15, 0.155, 0.16, 0.165, 0.17, 0.175, 0.18, 0.19, 0.2]; % %m
    attention !!!
D_Force_A = 19000; % Boulnat et al. Acta Mater. 2016
D_Force_B = [-15, -20, -25, -30, -35];
gamma_Y2Ti2O7 = [0.1, 0.26, 0.48, 0.7, 0.9, 1.1, 1.2, 1.5, 2, 2.5];
```

```
Nb_Simulations = length(content_O) * length(D_Force_A) * length(D_Force_B) * length(gamma_Y2Ti2O7);

% Un tres leger decallage a ete trouve entre Rm et R* a la fin des calculs (difference de 0,05nm
     environ), il est possible que ce decallage soit dus a ceraintes imprecisions / erreurs mineures
      dans le calculs. Un coefficient a ete applique au R0 permettant de corriger ce leger ecart.
% ----------------
%         B =   -15   -20     -25     -30     -35
Coeff_R0 = 1.03*[1     1       1       1       1  ];

% Calcul de la fraction volumique de Gibbs-Thomson :
% ====================================================
% On defini quelques valeurs utiles
kB = 1.380649e-23; % J.K^-1 - constante de Boltzman
T = 1100 + 273; %K - temperature du palier
X_Y_ppt = 2/11; % Fraction atomique d'Y dans un precipite Y2Ti2O7
% ------
h_wtb = waitbar(0);

KK = 1;
% /!\
% /!\ Ces boucles for doivent etre DANS LE MEME ORDRE QUE DANS LE FICHIER CREATE_INPUTS.PY (utilise
     pour generer les fichier .ini des simulations)
% /!\
for i_O = 1:length(content_O)
    for i_gamma = 1:length(gamma_Y2Ti2O7)
        for i_DForce = 1:length(D_Force_B)

            if strcmpi(nature_ppt, 'Y2Ti2O7')

                if strcmpi(nature_mat, 'ferrite')
                    alpha = vat_Y2Ti2O7/Vatm_matrice_alpha;
                elseif strcmpi(nature_mat, 'austenite')
                    alpha = vat_Y2Ti2O7/Vatm_matrice_gamma;
                end

                % On commence par calculer Ks_infini (le Ks qui ne prend pas en compte l'effet Gibbs
     -Thomson, pour lequel le rayon peut etre considerre comme infini --> interfaces planes)
                Ks_infini = 10^( -(D_Force_A/T) + D_Force_B(i_DForce) );

                % Calcul de R0
                R0 = Coeff_R0(i_DForce) .* (2*gamma_Y2Ti2O7(i_gamma)*11*vat_Y2Ti2O7*1e-30)/(kB * T);
      % m

                % Enssuite on calcul Ks(R) qui prend en compte l'effet Gibbs-Thomson
                Ks = Ks_infini * exp(R0/Rm);

                % Je cherche a avoir R* = Rm, j'utilise donc la relation R* = R0/ln(X_Y_mat / Xeq_Y)
      Pour trouver X_Y_mat, grace auquel je pourrai deduire fv. Pour ne pas avoir a tous developper
     analytiquement je vais faire resoudre mon polynome de degre 11 par Matlab
                x0_Y  = X_Y_tot(i_O);
                x0_Ti = X_Ti_tot(i_O);
                x0_O  = X_O_tot(i_O);
                syms xppt_Y
                eqn = (x0_Y - xppt_Y)^2 * (x0_Ti - xppt_Y)^2 * (x0_O - (7/2)*xppt_Y)^7 == Ks;

                % Pour diminuer le temps de calcul j'utilise un solveur numerique (peut se faire
     avec un solveur symbolique). Clairement, xppt_Y doit etre inclus entre 0 et X_Y_tot
                S = vpasolve(eqn, xppt_Y, [0 X_Y_tot(i_O)]);
```

```
                if isempty(S) % Si le solveur n'a pas trouve de solution, il n'y en a pas
                    fv(KK) = -1; % je mets -1 pour pouvoir l'exclure ensuite
                    disp(['%O ' num2str(content_O(i_O)) ' K = ' int2str(KK) ' | Rejete (polynome Ks
    sans solution)'])
                elseif length(double(S)) > 1
                    fv(KK) = -1; % je mets -1 pour pouvoir l'exclure ensuite
                    warning(['%O ' num2str(content_O(i_O)) ' K = ' int2str(KK) ' | Rejete (polynome
    Ks avec plus d''une slution)'])
                else
                    X_Y_ppt = double(S);
                    X_Y_mat = X_Y_tot(i_O) - double(S);

                    % J'en deduit fv :
                    fv(KK) = alpha * ( (X_Y_tot(i_O) - X_Y_mat) / ((2/11) - X_Y_mat) );
                end

                % Iteration suivante ...
                KK = KK+1;
                waitbar(KK/Nb_Simulations, h_wtb, ['Calculating Gibbs-Thomson fv (' int2str(KK) '/'
    int2str(Nb_Simulations) ')'])
            % ---------------
            else
                error('Non implemente') % Le choix d'autre precipite que Y2Ti2O7 n'est pas possible
            end
            % ---------------
        end
    end
end
% -------------------------------------------------------
close(h_wtb)

% Pour les valeurs de fv tres faible, je remet fv a -2 pour les filtrer facilement enssuite (Preciso
      ne fera pas la simulation si fv est trop faible)
fv(fv < 1e-12) = -2;

% Construction de l'histogramme pour Preciso
% ------------------------------------------------
BornesClass = linspace(Rmin,Rmax,Nb+1);
Class = zeros(length(BornesClass)-1, 1);
for i = 1:length(BornesClass)-1
    Class(i) = (BornesClass(i) + BornesClass(i+1))/2;
end

% Fonction de densite de probabilite (lognormale)
fd =@(x) 1./(sqrt(2*pi)*s*x) .* exp((-1/2) * ((log(x./(Rm + Rm*0.06)) / s).^2));
% J'ajoute Rm*0.06 a Rm pour corriger le fait que Rm doit etre la medianne pas la moyenne (ceci est
     une valeur tout a fait empirique et ne sera pas vrai quelque soit le Rm, mais pour les Rm des
     Fe-14Cr et Fe-9Cr cela semble bien fonctionner)

% Histogramme normalise
NiPrime = fd(BornesClass);
NiPrime = NiPrime./sum(NiPrime);

% Boucle pour l'enregistrement des fichiers multiples :
% ------------------------------------------------------------------
for kk = 1:Nb_Simulations
    clear N D Res1 Res2 Res3 Res
    % Prise en compte de la fraction volumique de Gibbs-THomson
    % -------
    % Histogramme de densite numerique de precipite
```

```
    N = NiPrime .* (fv(kk) ./ (4/3 * pi * (BornesClass).^3));

    % Densite numerique normalisee par la largeur des classes
    D = N./((Rmax-Rmin)/Nb); % Dans mon cas la largeur est fixee

    % Il peut etre interessant de re-calculer fv comme le fait PRECISO pour comparer ...
    fv_PRECISO_classes = (4/3)*pi*BornesClass.^3.*N;
    fv_PRECISO(kk) = sum(fv_PRECISO_classes);

    % On remplis un fichier de donnees distribution
    % -----------------------------------------------------
    % Format de fichier :
    % | Rmoy BornesClass
    % | 0.001(=t0) N
    % | 0.001(=t0) D
    Res1 = [Rm BornesClass];
    Res2 = [0.001 N];
    Res3 = [0.001 D];

    % Les valeurs trop basses cree un bog dans Preciso,
    % je les mets a 1e-12 qui est deja tout a fait negligeable
    Res2(Res2<1e-12) = 1e-12;
    Res3(Res3<1e-12) = 1e-12;

    % Array a sauver
    Res = [Res1; Res2; Res3];
    % -----------------------------------------------------

    % Saving :
    % ----------
    if toSave
        Save_fullName = fullfile(save_Path, [Base_saveName_file '_' int2str(kk-1) '.txt']);

        % Il est important de respecter le format du fichier a sauvegarder :
        dlmwrite(Save_fullName, Res, 'delimiter', ' ', 'precision', '%.14d')
        disp([Save_fullName '   OK...'])
    else
        disp('(not saved)')
    end
    % ----------
end


% Post-corrections :
% ====================
% Suivant les fraction volumique, certaines simulations ne sont pas possible car X_O < 0 ! Dans les
    ligne suivante, je cree un fichier qui permet de filtrer les simulations impossible par la
    suite

% On cherche a determiner fv_min pour laquelle X_O_mat = 0
% /!\
% /!\ Ces boucles for doivent etre DANS LE MEME ORDRE QUE DANS LE FICHIER CREATE_INPUTS.PY (utilise
    pour generer les fichier .ini des simulations)
% /!\
KK = 1;
for i_O = 1:length(content_O)
    for i_gamma = 1:length(gamma_Y2Ti2O7)
        for i_DForce = 1:length(D_Force_B)
            fv_min(KK) = (11/7) * alpha * (X_O_tot(i_O));
            X_O_visu(KK) = content_O(i_O);
```

```
            % Par la meme ocasion je calcul la fraction volumique de
            % precipite pour laquelle X_Y_mat = 0
            fv_max_Y(KK) = (11/2) * alpha * (X_Y_tot(i_O));
            KK = KK+1;
        end
    end
end

% Si mon fv_min est superieur a fv_max_Y, dans ce cas l'Y est limitant et le calcul devient idiot...
Y_limitant = fv_min > fv_max_Y;
% Et dans ce cas, la simulation est possible, je met artificiellement fv_min a 1e16 pour qu'il soit
    valide enssuite
fv_min(Y_limitant) = 1e16;

% On calcul les cas ou l'O est trop bas :
is_OTooLow = fv > (fv_min - 1e-5); % Je mets une petite marge supplementaire

% On en deduit les cas ou la simulation est possible (1 = possible)
Simu_possible = (~is_OTooLow & fv > 0)';

% Un dernier probleme !! il y a des fv tres proche de fv_max_Y qui sont consideres trop important
    par preciso et font passer la compo en Y negative
fv_limit = (fv > fv_max_Y - 1e-6) & (fv < fv_max_Y + 1e-3); % j'acorde une marge un peu plus
    importante au dessus de fv_max

% C'est valeurs la je les mets artificiellement juste en dessous de fv_max_Y pour ne pas induire un
    bog dans Preciso
fv(fv_limit' & Simu_possible) = fv_max_Y(fv_limit' & Simu_possible)-1e-5;

disp(['Nombre de simulations possibles = ' int2str(sum(Simu_possible))])

% J'enregistre le listing des simulations possibles
if toSave
    Save_fullName = fullfile(save_Path, [Base_saveName_file '_Possible.csv']);

    writetable(table(Simu_possible), Save_fullName, 'delimiter', ',')
    disp([Save_fullName '   OK...'])
else
    disp('possibilites (not saved)')
end
```

E.3 Programme pour le lancement des simulations PreciSo

Le lancement des simulations est alors assez simple, le programme (Python 3) permettant de lancer les simulations préparées précédemment est retranscrit ici :

```
# -*- coding: utf-8 -*-
"""
Created on Mon Oct 14 14:12:51 2019
@author: Gabriel Spartacus
"""

#%% Libraries
```

```
# ==================================================
import preciso
from pathlib import Path
from os import listdir
from os.path import isfile, join
import os
import numpy as np
from astropy.io import ascii
from astropy.table import Table
from tqdm import tqdm
from itertools import compress
import datetime as dt
import time

#%% Paths
# ==================================================
# Nom du fit
fit_name = 'Nom_Des_Simulations' # Comme définie dans le code de création des .ini

# Chemin vers le fichier listant les simulations possible ou non (ce fichier n'a pas à exister pour
    que le code fonctionne, si le fichier est absent, toutes les simulations sont lancées)
path_Possibilities = Path('..', 'Simulation', 'preciso', 'data', 'Nom_des_fichiers_DistribIni', '
    Nom_des_fichiers_DistribIni_Possible.csv')

# Path du projet (optionnel, permet d'être plus robuste en cas de changement de répertoire de
    travail)
path_proj = Path('..', 'Simulation', 'preciso', 'notebooks')
# Dossiers des fichiers d'input (optionnel, permet d'être plus robuste en cas de changement de
    répertoire de travail)
path_input = Path(path_proj, 'input_files', fit_name)
# Dossiers de résultats
path_result = Path(path_proj, 'results', fit_name)


# Creation du  dossier fit_name result
if not(path_result.exists()):
    try:
        os.mkdir(path_result)
    except OSError:
        print ("Creation of the result directory failed (%s) " % path_result)
    else:
        print ("Result directory successfully created (%s) " % path_result)
else:
    print("Result directory already exist (%s)" % path_result)

#%% Functions
# ==================================================
import re

def atoi(text):
    return int(text) if text.isdigit() else text
# Pour classer les fichiers dans l'ordre naturel (8,9,10,11 pas 10,8,9,11)
def natural_keys(text):
    '''
    alist.sort(key=natural_keys) sorts in human order
    http://nedbatchelder.com/blog/200712/human_sorting.html
    (See Toothy's implementation in the comments)
    '''
    return [ atoi(c) for c in re.split(r'(\d+)', text) ]
```

```
from os import listdir
# Pour aller chercher des fichiers d'un certain format (éventuellement avec certain un préfix)
def files_search( path_to_dir, suffix=".csv", prefix='', sorting_key=False):
    filenames = listdir(path_to_dir)
    Results_files = [ filename for filename in filenames if (filename.endswith( suffix ) and
     filename.startswith( prefix )) ]
    if sorting_key != False:
        Results_files.sort(key=sorting_key)
    return Results_files

#%% Listing existing input files on the directory
# ================================================
available_files = files_search(path_input, suffix = '.in', prefix = fit_name, sorting_key =
     natural_keys)
print("Available input files:\n--------------------")
print(*available_files, sep = "\n - ")

#%% Run preciso simulation and saving data
# ================================================
# Fichier pour vérifier si la simulation est possible dispo (a passer sur False si aucun fichier
     listant les possibilités n'est disponible)
Check_Posibility = True

# Nature des précipités simulées : permettait de choisir les éléments (en accord avec les fichiers .
     ini) pour ce code cette fonction est obsolète (mais ne doit pas être supprimé tel quel)
is_Y2O3 = False
is_Y2Ti2O7 = True

# Suppression des simulations impossible (si Check_Posibility = True)
# ----------------------------------
i_list = list(range(0,len(available_files)))

if Check_Posibility:
    Simu_possible_table = ascii.read(Path(path_Possibilities))
    Simu_possible_array = np.array(Simu_possible_table)
    Simu_possible = np.zeros((len(Simu_possible_array), 1), dtype=bool)

    for ii in range(0, len(Simu_possible_array)):
        if Simu_possible_array[ii][0] == 1:
            Simu_possible[ii] = True

    #Simu_possible[0:200] = False
    i_list_old = i_list
    del i_list
    i_list_prev = np.array(i_list_old)
    i_list = i_list_prev[Simu_possible[:,0]]


# Il est possible de supprimer manuellement les sets de parametres qui ne marche pas avec la
     simulation (bog ou trop long) :
#i_list = [e for e in i_list if e not in (64, 72, 73, 81, 82, 99, 100, 189, 190, 198, 199, 207, 208)
     ]

# Début de la boucle des simulations !
# ----------------------------------
for i in tqdm(i_list[0:len(i_list)]):

    # On choisi le fichier de preciso
    file_name = available_files[i]
    input_filename = Path(path_input) / file_name
```

```
print(input_filename)


# On lance la simulation
start_time = time.time()
print("Starting Simulation ...   ||  " + str(dt.datetime.now().hour) + ":" + str(dt.datetime.now
 ().minute) + ":" + str(dt.datetime.now().second))
results = preciso.runSimulation(input_filename, temp=False)
print("Simulation OK ...  (enlapsed time: %.1f s)" % (time.time() - start_time))

#print 'Execution time max: %.3f, average: %.3f' % (max_time, avg_time)
# Under the hood, PreciSo just :
# - Created a temporary directory (in `/tmp` on POSIX systems, `C:\TEMP` on Windows) (il est
 pratique de désactiver cette fonction pour récupérer les fichiers de distribution de précipités
 ...)
# - Executed PreciSo and checked its exitcode
# - Opened and read all files generated by PreciSo during its run

# On récupere les données du run de simulation dans 'df'
df = results.precipitation[0]

# On met tout en variables (j'ai trouvé cette option plus pratique)
if is_Y2O3:
    R_YO = df["rmean_Y2O3[m]"] * 1e10; # A
    R_star_YO = df["r*_Y2O3[m]"] * 1e10; # A
    fv_YO = df["fv_Y2O3"]
    N_YO = df["N_Y2O3"] # m-3
    X_Y = df["X_Y"] # fraction atomique
    X_O = df["X_O"] # fraction atomique

if is_Y2Ti2O7:
    R_YTiO = df["rmean_Y2Ti2O7[m]"] * 1e10; # A
    R_star_YTiO = df["r*_Y2Ti2O7[m]"] * 1e10; # A
    fv_YTiO = df["fv_Y2Ti2O7"]
    N_YTiO = df["N_Y2Ti2O7"] # m-3
    X_Y = df["X_Y"] # fraction atomique
    X_O = df["X_O"] # fraction atomique
    X_Ti = df["X_Ti"] # fraction atomique

temps = df["t[s]"] / 60 # min
T = df["T[K]"] - 273 # °C

# sauvegarde des résultats
# ----------
saving_path = Path(path_result, file_name[0:len(file_name)-3] + '.csv')

if is_Y2O3 and not(is_Y2Ti2O7):
    data = Table([temps, T, R_YO, R_star_YO, fv_YO, N_YO, X_Y, X_O], names=['temps', 'T', 'R_YO'
 , 'R_star_YO', 'fv_YO', 'N_YO', 'X_Y', 'X_O'])
    ascii.write(data, saving_path, format='csv', fast_writer=False, overwrite=True)

if not(is_Y2O3) and is_Y2Ti2O7:
    data = Table([temps, T, R_YTiO, R_star_YTiO, fv_YTiO, N_YTiO, X_Y, X_O, X_Ti], names=['temps
 ', 'T', 'R_YTiO', 'R_star_YTiO', 'fv_YTiO', 'N_YTiO', 'X_Y', 'X_O', 'X_Ti'])
    ascii.write(data, saving_path, format='csv', fast_writer=False, overwrite=True)

if is_Y2O3 and is_Y2Ti2O7:
    data = Table([temps, T, R_YO, R_YTiO, R_star_YO, R_star_YTiO, fv_YO, fv_YTiO, N_YO, N_YTiO,
 X_Y, X_O, X_Ti], names=['temps', 'T', 'R_YO', 'R_YTiO', 'R_star_YO', 'R_star_YTiO', 'fv_YO', '
 fv_YTiO', 'N_YO', 'N_YTiO', 'X_Y', 'X_O', 'X_Ti'])
```

```
        ascii.write(data, saving_path, format='csv', fast_writer=False, overwrite=True)

    print('Data saved ...  (' + file_name[0:len(file_name)-3] + ')')
    print('\n')
```

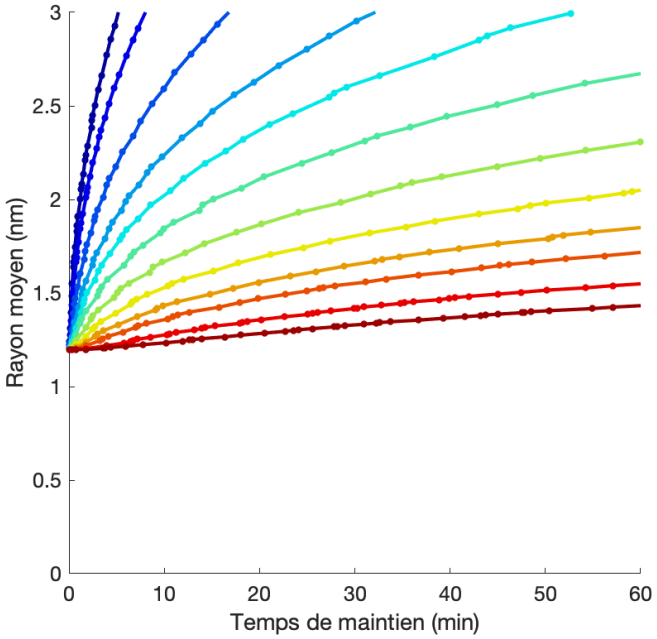
E.4 Programme simple d'exploitation des courbes

Un exemple simple pour l'affichage des courbes sous Matlab (au moins compatible version 2018a et supérieures) est donné ici, étant donnée que, vu la quantité de simulations réalisées, il peut paraitre compliqué de sélectionner les courbes voulues (composition en oxygène variable, B et $\gamma_{mat-ppt}$ constants par exemple). En réalité, grâce au fichier "Index.csv" cela est très simple. Ce code est écrit en Matlab mais pourrait être adaptée en Python.

```
%% Chemin vers les fichiers / dossiers :
% ========================================
path_Simu_res = fullfile('..', 'Simulation', 'preciso', 'notebooks', 'results');
path_Simu_ini = fullfile('..', 'Simulation', 'preciso', 'notebooks', 'input_files'); % Pour le
    fichier Index.csv

% Chemin vers le fichier resultat (pour l'ecriture des images)
% ----------------------------
path_result = fullfile('Chemin_vers_le_dossier_d''images', filesep);

%% Figure type : Rayon moyen | B = constant - Gamma constant - Oxygene variable
% ========================================
% Si on souhaite sauvegarder la figure
saving = false;
SaveFile_name = 'Ma_super_courbe.tiff'; % nom de l'image

% Quel energie d'interface / produit de solubilite tracer ?
gamma = 0.48;
D_force_B = -25;
% ----------------

% Taille des polices de la figure
Taille_police = 12;

% Permet decider si on lit toutes les donnees de la simulation (s'il y en a beaucoup, cela prend du
    temps mettre cette variable sur "false" permet de ne charger les donnees d'une seule fois si l'
    on souhaite modifier et re-tracer la figure)
read_data = true;

% Chargement des donnees simulees
% ------------------------------------------------------------
% Nom de la simulation a charger
nomSimu = 'These_UP20_Y2Ti2O7_O_gamma_GT';
path_ech_res = fullfile(path_Simu_res, nomSimu);
path_ech_ini = fullfile(path_Simu_ini, nomSimu);

if read_data
    clear data bdd
    % read bdd
    bdd = readtable(fullfile(path_ech_ini, 'Index.csv'));
```

```
    % read data
    disp('Reading files ...')
    for ii = 0:length(bdd.i)-1
        if exist(fullfile(path_ech_res, sprintf('%s_%d.csv', nomSimu, ii)), 'file')
            data(ii+1).curve = readtable(fullfile(path_ech_res, sprintf('%s_%d.csv', nomSimu, ii)));
            data(ii+1).exist = true;
            bdd.exist(ii+1) = true;
            fprintf('%s_%d.csv - Present\n', nomSimu, ii)
        else
            data(ii+1).exist = false;
            bdd.exist(ii+1) = false;
            fprintf('%s_%d.csv - !!!! Abscent !!!!\n', nomSimu, ii)
        end
        data(ii+1).i = bdd.i(ii+1);
    end
end

% Selection des donnees a tracer
% ------------------------------------
ID = ismember(round(10000*(bdd.gamma_Y2Ti2O7)), round(10000*gamma)) & ismember(round((bdd.D_Force_B)
    ), round(D_force_B)) & bdd.exist;
Ind = find(ID);

% Definition de la colorbar
% -----------------------------------
Unique_var = unique(bdd.content_O);
Unique_var_presents = unique(bdd.content_O(Ind));
ID_colorbar = ismember(Unique_var, Unique_var_presents);
colBar = jet(length(Unique_var))/1.1;
colBar = colBar(ID_colorbar,:);

% Affichage
% ========================================
% Options d'affichage
Ymin = 0;   Ymax = 3;
Xmin = 0;   Xmax = 60;
% --------------------
fig = figure(1);
clf
set(fig, 'Color', [1 1 1], 'defaultTextFontSize', Taille_police, 'defaultAxesFontSize',
    Taille_police, 'defaultAxesColorOrder', [[0 0 0]; [0 0 0]]);
% ======================================================
hold on
for kk = 1:1:length(Ind)
    plot(data(Ind(kk)).curve.temps, data(Ind(kk)).curve.R_YTiO/10, '.-', 'Color', colBar(kk,:), '
    LineWidth', 2., 'markerSize', 14)
end
hold off
xlabel('Temps de maintien (min)')
ylabel('Rayon moyen (nm)')
ylim([Ymin Ymax])
xlim([Xmin Xmax])

% Saving
% ========================================
if saving
    SaveFile = fullfile(path_result, SaveFile_name);
    saveas(fig, SaveFile)
    disp(SaveFile)
else
```

```
    warning('figure non sauvegardee')
end
```



Bibliographie

[1] C. E. Till et Y. I. Chang. *Plentiful energy : the story of the integral fast reactor, the complex history of a simple reactor technoloogy, with emphasis on its scientific basis for non-specialists*. United States : Charles E. Till et Yoon Il Chang, 2011.

[2] CEA. *Les réacteurs nucléaires à caloporteur sodium : Une monographie de la Direction des l'energie nucléaire*. 2014.

[3] P. Yvon, M. L. Flem, C. Cabet et J. L. Seran. « Structural materials for next generation nuclear systems : Challenges and the path forward ». *Nuclear Engineering and Design* Vol. 294 (2015), pages 161-169. doi : 10.1016/j.nucengdes.2015.09.015.

[4] N. E. Agency. *Uranium 2018 : Resources, Production and Demand*. Rapport technique. 2018.

[5] V. Ghetta, D. Gorse, D. Mazière et V. Pontikis, éditeurs. *Materials issues for generation IV systems : status, open questions and challenges*. NATO science for peace and security series Series B : Physics and biophysics. Dordrecht : Springer, 2008.

[6] CEA. « Les Réacteurs à Neutrons Rapides De 4e Génération à Caloporteur Sodium : Le Démonstrateur Technologique Astrid ». Direction de l'énergie nucléaire, CEA. 2012.

[7] IRSN. *Examen des systèmes nucléaires de 4ème génération*. Rapport technique. 2015.

[8] P. Yvon et F. Carré. « Structural materials challenges for advanced reactor systems ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 385 (2009), pages 217-222. doi : 10.1016/j.jnucmat.2008.11.026.

[9] V. Sagaradze, V. Shalaev, V. Arbuzov, B. Goshchitskii, Y. Tian, W. Qun et S. Jiguang. « Radiation resistance and thermal creep of ODS ferritic steels ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 295 (2-3) (2001), pages 265-272. doi : 10.1016/S0022-3115(01)00511-6.

[10] M. B. Toloczko, F. A. Garner, V. N. Voyevodin, V. V. Bryk, O. V. Borodin, V. V. Mel'Nychenko et A. S. Kalchenko. « Ion-induced swelling of ODS ferritic alloy MA957 tubing to 500 dpa ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 453 (2014), pages 323-333. doi : 10.1016/j.jnucmat.2014.06.011.

[11] C. Azevedo. « Selection of fuel cladding material for nuclear fission reactors ». *Engineering Failure Analysis* Vol. 18 (8) (2011), pages 1943-1962. doi : 10.1016/j.engfailanal.2011.06.010.

[12] J. S. Cheon, C. B. Lee, B. O. Lee, J. P. Raison, T. Mizuno, F. Delage et J. Carmack. « Sodium fast reactor evaluation : Core materials ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 392 (2009), pages 324-330. doi : 10.1016/j.jnucmat.2009.03.021.

[13] T. Stan, Y. Wu, J. Ciston, T. Yamamoto et G. R. Odette. « Characterization of polyhedral nano-oxides and helium bubbles in an annealed nanostructured ferritic alloy ». *Acta Materialia* Vol. 183 (2020), pages 484-492. doi : 10.1016/j.actamat.2019.10.045.

[14] P. Edmondson, C. Parish, Y. Zhang, A. Hallén et M. Miller. « Helium entrapment in a nanostructured ferritic alloy ». *Scripta Materialia* Vol. 65 (8) (2011), pages 731-734. doi : 10.1016/j.scriptamat.2011.07.024.

[15] L. Yang, Y. Jiang, G. R. Odette, T. Yamamoto, Z. Liu et Y. Liu. « Trapping helium in Y2Ti2O7 compared to in matrix iron : A first principles study ». *Journal of Applied Physics* Vol. 115 (143508) (2014). doi : 10.1063/1.4871282.

[16] P. Song, Z. Zhang, K. Yabuuchi et A. Kimura. « Helium bubble formation behavior in ODS ferritic steels with and without simultaneous addition of Al and Zr ». *Fusion Engineering and Design* Vol. 125 (2016), pages 396-401. doi : 10.1016/j.fusengdes.2017.03.139.

[17] T. Danielson, E. Tea et C. Hin. « Ab initio investigation of helium in Y2Ti2O7 : Mobility and effects on mechanical properties ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 477 (2016), pages 215-221. doi : 10.1016/j.jnucmat.2016.05.024.

[18] T. Danielson, E. Tea et C. Hin. « Investigation of helium at a Y 2Ti2O7 nanocluster embedded in a BCC Fe matrix ». *Physical Chemistry Chemical Physics* Vol. 18 (43) (2016), pages 30128-30134. doi : 10.1039/C6CP05233A.

[19] S. Ukai et M. Fujiwara. « Perspective of ODS alloys application in nuclear environments ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 307-311 (2002), pages 749-757. doi : 10.1016/S0022-3115(02)01043-7.

[20] P. Dubuisson, Y. d. Carlan, V. Garat et M. Blat. « ODS Ferritic/martensitic alloys for Sodium Fast Reactor fuel pin cladding ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 428 (1-3) (2012), pages 6-12. doi : 10.1016/j.jnucmat.2011.10.037.

[21] M. Frelek-Kozak, L. Kurpaska, E. Wyszkowska, J. Jagielski, I. Jozwik et M. Chmielewski. « Evaluation of consolidation method on mechanical and structural properties of ODS RAF steel ». *Applied Surface Science* Vol. 446 (2018), pages 215-221. doi : 10.1016/j.apsusc.2018.01.163.

[22] J.-H. Gwon, J.-H. Kim et K.-A. Lee. « Effects of cryomilling on the microstructures and high temperature mechanical properties of oxide dispersion strengthened steel ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 459 (2015), pages 205-216. doi : 10.1016/j.jnucmat.2015.01.032.

[23] Z. Oksiuta, P. Olier, Y. De Carlan et N. Baluc. « Development and characterisation of a new ODS ferritic steel for fusion reactor application ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 393 (2009), pages 114-119. doi : 10.1016/j.jnucmat.2009.05.013.

[24] M. Ratti. « Développement de nouvelles nuances d'aciers ferritiques/martensitiques pour le gainage d'élément combustible des Réacteurs a Neutrons Rapides au Sodium ». These de doctorat. INPG Grenoble, 2009.

[25] M. Dadé, J. Malaplate, J. Garnier, F. De Geuser, N. Lochet et A. Deschamps. « Influence of consolidation methods on the recrystallization kinetics of a Fe–14Cr based ODS steel ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 472 (2016), pages 143-152. doi : 10.1016/j.jnucmat.2016.01.019.

[26] J. Ribis, M. A. Thual, T. Guilbert, Y. De Carlan et A. Legris. « Relaxation path of metastable nanoclusters in oxide dispersion strengthened materials ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 484 (2017), pages 183-192. doi : 10.1016/j.jnucmat.2016.12.007.

[27] Y. Yano, T. Tanno, H. Oka, S. Ohtsuka, T. Inoue, S. Kato, T. Furukawa, T. Uwaba, T. Kaito, S. Ukai, N. Oono, A. Kimura, S. Hayashi et T. Torimaru. « Ultra-high temperature tensile properties of ODS steel claddings under severe accident conditions ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 487 (2017), pages 229-237. doi : 10.1016/j.jnucmat.2017.02.021.

[28] M. J. Alinger. « On the Formation and Stability of Nanometer Scale Precipitates in Ferritic Alloys During Processing and High Temperature Service ». These de doctorat. Santa Barbara : University of California, 2004.

[29] M. Dadé, J. Malaplate, J. Garnier, F. Barcelo, F. Mompiou, P. Wident et A. Deschamps. « Influence of temperature and strain rate on the deformation and damage mechanisms of oxide dispersion strengthened ferritic steels ». *Materialia* Vol. 4 (2018), pages 585-594. doi : 10.1016/j.mtla.2018.11.016.

[30] M. Praud, F. Mompiou, J. Malaplate, D. Caillard, J. Garnier, A. Steckmeyer et B. Fournier. « Study of the deformation mechanisms in a Fe–14% Cr ODS alloy ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 428 (1-3) (2012), pages 90-97. doi : 10.1016/j.jnucmat.2011.10.046.

[31] I.-S. Kim, B.-Y. Choi, C.-Y. Kang, T. Okuda, P. J. Maziasz et K. Miyahara. « Effect of Ti and W on the mechanical properties and microstructure of 12% Cr base mechanical-alloyed nano-sized ODS ferritic alloys ». *ISIJ International* Vol. 43 (2003), pages 1640-1646. DOI : 10.2355/isijinternational.43.1640.

[32] P. Zheng, Y. Li, J. Zhang, J. Shen, T. Nagasaka, T. Muroga et H. Abe. « On the thermal stability of a 9Cr-ODS steel aged at 700 °C up to 10000 h - Mechanical properties and microstructure ». *Materials Science and Engineering : A* (2020), page 139292. DOI : 10.1016/j.msea.2020.139292.

[33] S. F. Li, Z. J. Zhou, P. H. Wang, H. Y. Sun, M. Wang et G. M. Zhang. « Long-term thermal-aging stability of a 16Cr-oxide dispersion strengthened ferritic steel at 973K ». *Materials and Design* Vol. 90 (2016), pages 318-329. DOI : 10.1016/j.matdes.2015.10.138.

[34] J. Ribis, M.-L. Lescoat, S. Zhong, M.-H. Mathon et Y. De Carlan. « Influence of the low interfacial density energy on the coarsening resistivity of the nano-oxide particles in Ti-added ODS material ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 442 (1-3) (2013), S101-S105. DOI : 10.1016/j.jnucmat.2012.10.051.

[35] A. Issaoui. « Comportement sous irradiation des aciers ODS (Oxide Dispersion Strengthened) pour le gainage combustible des réacteurs de 4ème génération ». These de doctorat. 2020.

[36] 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 ». These de doctorat. Université Paris-Saclay, 2017.

[37] D. Menut. *Contribution au développement de la ligne MARS pour l'analyse au rayonnement synchrotron d'aciers à dispersion d'oxydes irradiés aux neutrons : évolution des phases secondaires sous irradiation.* Rapport technique. 2017.

[38] M. Dadé. « Plasticity of nano-reinforced alloys for the claddings fuels of the fourth generation reactors : experimental and modeling approches of the effect of microstructural parameters for the models alloys behavior ». These de doctorat. Université Grenoble Alpes, 2015.

[39] A. Karch. « Étude des évolutions microstructurales lors de la transformation à chaud d'aciers ferritiques renforcés par dispersion d'oxydes ». These de doctorat. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2014.

[40] C. Barouh. « Modélisation multi-échelle de l'interaction entre les éléments d'alliages et les lacunes dans les aciers ferritiques ». These de doctorat. 2015.

[41] N. Sallez. « Recrystallization, abnormal grain growth and ultrafine microstructure of ODS ferritic steels ». These de doctorat. 2014.

[42] X. Boulenat. « FAST high-temperature consolidation of Oxide-Dispersion Strengthened (ODS) steels : Process, microstructure, precipitation, properties ». These de doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2014.

[43] M. Praud. « Plasticité d'alliages renforcés par nano-précipitation ». These de doctorat. Université de Toulouse, 2013.

[44] S.-Y. Zhong. « Study of microstructural evolution at high temperature according to the initial contents of Y Ti and O and their impact on deformation heterogeneities in Fe-14Cr1W ODS alloys ». These de doctorat. Université Paris Sud - Paris XI, 2012.

[45] M.-L. Lescoat. « Etude du comportement des nano-renforts des matériaux ODS (Oxide Dispersion Strengthened) sous irradiation : Approche analytique par des irradiations aux ions ». These de doctorat. Université Lille1 - Sciences et Technologies, 2012.

[46] M. J. Alinger, G. R. Odette et D. T. Hoelzer. « The development and stability of Y-Ti-O nanoclusters in mechanically alloyed Fe-Cr based ferritic alloys ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 329-333 (2004), pages 382-386. doi : 10.1016/j.jnucmat.2004.04.042.

[47] S. Ukai, S. Ohtsuka, T. Kaito, Y. De Carlan, J. Ribis et J. Malaplate. *Structural Materials for Generation IV Nuclear Reactors*. Pascal Yvon. Tome Oxide dispersion-strengthened/ferrite-martensite steels as core materials for Generation IV nuclear reactors. 2017.

[48] M. Farkas et A. Bauer. *THE SOLID SOLUBILITY AND CONSTITUTION OF YTTRIUM IN IRON-20 TO 40 w/o CHROMIUM ALLOYS*. Rapport technique BMI-1386, 4206100. 1959. doi : 10.2172/4206100.

[49] S. Epstein, A. Bauer et R. Dickerson. *SOLUBILITY LIMITS OF YTTRIUM AND THE LANTHANIDE RARE-EARTH ELEMENTS IN CHROMIUM AND CHROMIUM-IRON ALLOYS*. Rapport technique BMI-1376, 4194051. 1959. doi : 10.2172/4194051.

[50] J. S. Benjamin. « Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying ». *Metallurgical Transactions* Vol. 1 (1970), pages 2943-2951. doi : 10.1007/BF03037835.

[51] A. D. Bremaecker. « Past research and fabrication conducted at SCK•CEN on ferritic ODS alloys used as cladding for FBR's fuel pins ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 428 (2012), pages 13-30. doi : 10.1016/j.jnucmat.2011.11.060.

[52] X. Boulnat, D. Fabrègue, M. Perez, S. Urvoy, D. Hamon et Y. De Carlan. « Assessment of consolidation of oxide dispersion strengthened ferritic steels by spark plasma sintering : from laboratory scale to industrial products ». *Powder Metallurgy* Vol. 57 (3) (2014), pages 204-211. doi : 10.1179/1743290114Y.0000000091.

[53] P. Olier, M. Couvrat, C. Cayron, N. Lochet et L. Chaffron. « Incidence of mechanical alloying contamination on oxides and carbides formation in ODS ferritic steels ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 442 (2013), S106-S111. doi : 10.1016/j.jnucmat.2013.03.090.

[54] J.-L. Bocquet, C. Barouh et C.-C. Fu. « Migration mechanism for oversized solutes in cubic lattices : The case of yttrium in iron ». *Physical Review B* Vol. 95 (21) (2017). doi : 10.1103/PhysRevB.95.214108.

[55] D. Murali, B. K. Panigrahi, M. C. Valsakumar, S. Chandra, C. S. Sundar et B. Raj. « The role of minor alloying elements on the stability and dispersion of yttria nanoclusters in nanostructured ferritic alloys : An ab initio study ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 403 (2010), pages 113-116. doi : 10.1016/j.jnucmat.2010.06.008.

[56] C. L. Fu, M. Krčmar, G. S. Painter et X. Q. Chen. « Vacancy mechanism of high oxygen solubility and nucleation of stable oxygen-enriched clusters in Fe ». *Physical Review Letters* Vol. 99 (2007), pages 1-4. doi : 10.1103/PhysRevLett.99.225502.

[57] Y. A. Mastrikov, M. N. Sokolov, S. Koch, Y. F. Zhukovskii, A. Gopejenko, P. V. Vladimirov, V. A. Borodin, E. A. Kotomin et A. Möslang. « Ab initio modelling of the initial stages of the ODS particle formation process ». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* Vol. 435 (2018), pages 70-73. doi : 10.1016/j.nimb.2018.01.022.

[58] A. Claisse et P. Olsson. « First-principles calculations of (Y, Ti, O) cluster formation in body centred cubic iron-chromium ». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* Vol. 303 (2013), pages 18-22. doi : 10.1016/j.nimb.2013.01.016.

[59] M. K. Miller, C. L. Fu, M. Krcmar, D. T. Hoelzer et C. T. Liu. « Vacancies as a constitutive element for the design of nanocluster- strengthened ferritic steels ». *Frontiers of Materials Science in China* Vol. 3 (2009), pages 9-14. doi : 10.1007/s11706-009-0001-8.

[60] T. Liu, H. Shen, C. Wang et W. Chou. « Structure evolution of Y2O3nanoparticle/Fe composite during mechanical milling and annealing ». *Progress in Natural Science : Materials International* Vol. 23 (2013), pages 434-439. doi : 10.1016/j.pnsc.2013.06.009.

[61] M. Saber, W. Xu, L. Li, Y. Zhu, C. C. Koch et R. O. Scattergood. « Size effect of primary Y2O3 additions on the characteristics of the nanostructured ferritic ODS alloys : Comparing as-milled and as-milled/annealed alloys using S/TEM ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 452 (1) (2014), pages 223-229. doi : 10.1016/j.jnucmat.2014.05.014.

[62] B. Dousti, R. Mojaver, H. Reza et R. Sarraf. « Microstructural evolution and chemical redistribution in Fe –Cr –W –Ti –Y 2 O 3 nanostructured powders prepared by ball milling ». *Journal of Alloys and Compounds* Vol. 577 (2013), pages 409-416. doi : 10.1016/j.jallcom.2013.05.201.

[63] C. Suryanarayana. « Mechanical alloying and milling ». *Progress in Materials Science* Vol. 46 (2001), pages 1-184. doi : 10.1016/S0079-6425(99)00010-9.

[64] L. Toualbi, M. Ratti, G. André, Y. De Carlan et F. Onimus. « Use of neutron and X-ray diffraction to study the precipitation mechanisms of oxides in ODS materials ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 417 (2011), pages 225-228. doi : 10.1016/j.jnucmat.2010.12.071.

[65] P. He, J. Hoffmann et A. Möslang. « Effect of milling time and annealing temperature on nanoparticles evolution for 13.5% Cr ODS ferritic steel powders by joint application of XAFS and TEM ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 501 (2018), pages 381-387. doi : 10.1016/j.jnucmat.2018.01.021.

[66] L. L. Hsiung, M. J. Fluss, S. J. Tumey, B. W. Choi, Y. Serruys, F. Willaime et A. Kimura. « Formation mechanism and the role of nanoparticles in Fe-Cr ODS steels developed for radiation tolerance ». *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* Vol. 82 (2010), pages 1-13. doi : 10.1103/PhysRevB.82.184103.

[67] S. Noh, B. K. Choi, S. H. Kang et T. K. Kim. « Influence of mechanical alloying atmospheres on the microstructures and mechanical properties of 15Cr ods steels ». *Nuclear Engineering and Technology* Vol. 46 (2014), pages 857-862. doi : 10.5516/NET.07.2013.096.

[68] D. Sornin, P.-F. Giroux, E. Rigal, D. Fabregue, R. Soulas et D. Hamon. « Influence of Powder Outgassing Conditions on the Chemical, Microstructural, and Mechanical Properties of a 14 wt% Cr Ferritic ODS Steel ». *Metallurgical and Materials Transactions A* Vol. 48 (11) (2017), pages 5559-5566. doi : 10.1007/s11661-017-4320-6.

[69] M. J. Alinger, G. R. Odette et D. T. Hoelzer. « On the role of alloy composition and processing parameters in nanocluster formation and dispersion strengthening in nanostuctured ferritic alloys ». *Acta Materialia* Vol. 57 (2009), pages 392-406. doi : 10.1016/j.actamat.2008.09.025.

[70] T. Okuda et M. Fujiwara. « Dispersion behaviour of oxide particles in mechanically alloyed ODS steel ». *Journal of Materials Science Letters* Vol. 14 (1995), pages 1600-1603. doi : 10.1007/BF00455428.

[71] A. Deschamps, F. D. Geuser, J. Malaplate et D. Sornin. « When do oxide precipitates form during consolidation of oxide dispersion strengthened steels ? » *Journal of Nuclear Materials* Vol. 482 (2016), pages 83-87. doi : 10.1016/j.jnucmat.2016.10.017.

[72] E. Vakhitova, D. Sornin, F. Barcelo et M. François. « Texture evolution in Oxide Dispersion Strengthened (ODS) steel tubes during pilgering process ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 494 (2017), pages 20-28. doi : 10.1016/j.jnucmat.2017.07.002.

[73] M. Serrano, M. Hernández-Mayoral et A. García-Junceda. « Microstructural anisotropy effect on the mechanical properties of a 14Cr ODS steel ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 428 (1-3) (2012), pages 103-109. doi : 10.1016/j.jnucmat.2011.08.016.

[74] H. Zhang, Y. Huang, H. Ning, C. A. Williams, A. J. London, K. Dawson, Z. Hong, M. J. Gorley, C. R. M. Grovenor, G. J. Tatlock, S. G. Roberts, M. J. Reece, H. Yan et 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* Vol. 464 (2015), pages 61-68. doi : 10.1016/j.jnucmat.2015.04.029.

[75] R. Gao, L. Zeng, H. Ding, T. Zhang, X. Wang et Q. Fang. « Characterization of oxide dispersion strengthened ferritic steel fabricated by electron beam selective melting ». *Materials & Design* Vol. 89 (2016), pages 1171-1180. doi : 10.1016/j.matdes.2015.10.073.

[76] B. M. Arkhurst, J. J. Park, C. H. Lee et J. H. Kim. « Direct Laser Deposition of 14Cr Oxide Dispersion Strengthened Steel Powders Using Y2O3 and HfO2 Dispersoids ». *Korean Journal of Metals and Materials* Vol. 55 (8) (2017). doi : 10.3365/KJMM.2017.55.8.550.

[77] H. J. Chang, H. Y. Cho et J. H. Kim. « Stability of Y–Ti–O nanoparticles during laser melting of advanced oxide dispersion-strengthened steel powder ». *Journal of Alloys and Compounds* Vol. 653 (2015), pages 528-533. doi : 10.1016/j.jallcom.2015.08.273.

[78] T. Boegelein, E. Louvis, K. Dawson, G. J. Tatlock et A. R. Jones. « Characterisation of a complex thin walled structure fabricated by selective laser melting using a ferritic oxide dispersion strengthened steel ». *Materials Characterization* Vol. 112 (2016), pages 30-40. doi : 10.1016/j.matchar.2015.11.021.

[79] L. Toualbi, C. Cayron, P. Olier, J. Malaplate, M. Praud, M. H. Mathon, D. Bossu, E. Rouesne, A. Montani, R. Logé et Y. De Carlan. « Assessment of a new fabrication route for Fe-9Cr-1W ODS cladding tubes ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 428 (2012), pages 47-53. doi : 10.1016/j.jnucmat.2011.12.013.

[80] I. Hilger, X. Boulnat, J. Hoffmann, C. Testani, F. Bergner, Y. De Carlan, F. Ferraro et A. Ulbricht. « Fabrication and characterization of oxide dispersion strengthened (ODS) 14Cr steels consolidated by means of hot isostatic pressing, hot extrusion and spark plasma sintering ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 472 (2016), pages 206-214. doi : 10.1016/j.jnucmat.2015.09.036.

[81] J. Hoffmann, M. Rieth, R. Lindau, M. Klimenkov, A. Möslang et H. R. Z. Sandim. « Investigation on different oxides as candidates for nano-sized ODS particles in reduced-activation ferritic (RAF) steels ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 442 (2013), pages 444-448. doi : 10.1016/j.jnucmat.2013.09.008.

[82] S. Ukai, H. Okada, M. Inoue, T. Nishida, M. Fujiwara, S. Nomura, S. Shikakura et K. Asabe. « Alloying design of oxide dispersion for long life FBRs core materials strengthened ferritic steel ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 204 (1993), pages 5-73. doi : 10.1016/0022-3115(93)90200-I.

[83] M. K. Miller, E. A. Kenik, K. F. Russell, L. Heatherly, D. T. Hoelzer et P. J. Maziasz. « Atom probe tomography of nanoscale particles in ODS ferritic alloys ». *Materials Science and Engineering : A* Vol. 353 (2003), pages 140-145. doi : 10.1016/S0921-5093(02)00680-9.

[84] A. J. London, S. Santra, S. Amirthapandian, B. K. Panigrahi, R. M. Sarguna, S. Balaji, R. Vijay, C. S. Sundar, S. Lozano-Perez et C. R. M. Grovenor. « Effect of Ti and Cr on dispersion, structure and composition of oxide nano-particles in model ODS alloys ». *Acta Materialia* Vol. 97 (2015), pages 223-233. doi : 10.1016/j.actamat.2015.06.032.

[85] H. Kishimoto, M. J. Alinger, G. R. Odette et T. Yamamoto. « TEM examination of microstructural evolution during processing of 14CrYWTi nanostructured ferritic alloys ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 329-333 (2004), pages 369-371. doi : 10.1016/j.jnucmat.2004.04.044.

[86] M. Ratti, D. Leuvrey, M. H. Mathon et Y. De Carlan. « Influence of titanium on nano-cluster (Y, Ti, O) stability in ODS ferritic materials ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 386-388 (2009), pages 540-543. doi : 10.1016/j.jnucmat.2008.12.171.

[87] P. He, M. Klimenkov, R. Lindau et A. Möslang. « Characterization of precipitates in nano structured 14% Cr ODS alloys for fusion application ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 428 (2012), pages 131-138. doi : 10.1016/j.jnucmat.2011.08.026.

[88] C. P. Massey, S. N. Dryepondt, P. D. Edmondson, M. G. Frith, K. C. Littrell, A. Kini, B. Gault, K. A. Terrani et S. J. Zinkle. « Multiscale investigations of nanoprecipitate nucleation, growth, and coarsening in annealed low-Cr oxide dispersion strengthened FeCrAl powder ». *Acta Materialia* Vol. 166 (2019), pages 1-17. doi : 10.1016/j.actamat.2018.11.062.

[89] K. G. Raghavendra, A. Dasgupta, C. Ghosh, K. Jayasankar, V. Srihari et S. Saroja. « Development of a novel ZrO2 dispersion strengthened 9Cr ferritic steel : Characterization of milled powder and subsequent annealing behavior ». *Powder Technology* (2017). doi : 10.1016/j.powtec.2017.12.076.

[90] L. Dai, Y. Liu, P. Feng et J. Zhao. « Microstructural evolution of MgAl2O4 oxide-dispersion-strengthened alloy by mechanical milling and hot isostatic pressing ». *Journal of Materials Research* Vol. 29 (2014), pages 1440-1447. doi : 10.1557/jmr.2014.144.

[91] C. Cayron, E. Rath, I. Chu et S. Launois. « Microstructural evolution of Y2O3 and MgAl2O4 ODS EUROFER steels during their elaboration by mechanical milling and hot isostatic pressing ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 335 (2004), pages 83-102. doi : 10.1016/j.jnucmat.2004.06.010.

[92] L. Tan, Y. Yang et J. T. Busby. « Effects of alloying elements and thermomechanical treatment on 9Cr Reduced Activation Ferritic-Martensitic (RAFM) steels ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 442 (2013), S13-S17. doi : 10.1016/j.jnucmat.2012.10.015.

[93] P. Cunat. « Aciers inoxydables : Critères de choix et structure ». *Techniques de l'ingénieur* Vol. 33 (2000), page 18.

[94] C. A. Williams, P. Unifantowicz, N. Baluc, G. D. W. Smith et E. A. Marquis. « The formation and evolution of oxide particles in oxide-dispersion-strengthened ferritic steels during processing ». *Acta Materialia* Vol. 61 (2013), pages 2219-2235. doi : 10.1016/j.actamat.2012.12.042.

[95] V. Badjeck, M. G. Walls, L. Chaffron, J. Malaplate et K. March. « New insights into the chemical structure of Y2Ti2O7-δ nanoparticles in oxide dispersion-strengthened steels designed for sodium fast reactors by electron energy-loss spectroscopy ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 456 (2015), pages 292-301. doi : 10.1016/j.jnucmat.2014.09.058.

[96] J. Ribis et 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* Vol. 60 (2012), pages 238-252. doi : 10.1016/j.actamat.2011.09.042.

[97] Y. Wu, J. Ciston, S. Kräemer, N. Bailey, G. R. Odette et P. Hosemann. « The crystal structure, orientation relationships and interfaces of the nanoscale oxides in nanostructured ferritic alloys ». *Acta Materialia* Vol. 111 (2016), pages 108-115. doi : 10.1016/j.actamat.2016.03.031.

[98] P. Dou, Q. Ye et A. Kimura. « Crystal and metal/oxide interface structures of nanoparticles in 15Cr–2W–0.1Ti–4Al–0.6Hf–0.35Y2O3 ODS steel ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 533 (2020), page 152029. doi : 10.1016/j.jnucmat.2020.152029.

[99] A. Hirata, T. Fujita, C. T. Liu et M. W. Chen. « Characterization of oxide nano-precipitates in an oxide dispersion strengthened 14YWT steel using aberration-corrected STEM ». *Acta Materialia* Vol. 60 (2012), pages 5686-5696. doi : 10.1016/j.actamat.2012.06.042.

[100] A. Hirata, T. Fujita, Y. R. Wen, J. H. Schneibel, C. T. Liu et M. W. Chen. « Atomic structure of nanoclusters in oxide-dispersion-strengthened steels ». *Nature Materials* Vol. 10 (2011), pages 922-926. doi : 10.1038/nmat3150.

[101] T. Tanno, M. Takeuchi, S. Ohtsuka et T. Kaito. « Corrosion behavior of ODS steels with several chromium contents in hot nitric acid solutions ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 494 (2017), pages 219-226. doi : 10.1016/j.jnucmat.2017.07.008.

[102] G. Li（我的爱人）, L. Zhang, F. Cai, Y. Yang, Q. Wang et S. Zhang. « Characterization and corrosion behaviors of TiN/TiAlN multilayer coatings by ion source enhanced hybrid arc ion plating ». *Surface and Coatings Technology* Vol. 366 (2019), pages 355-365. doi : 10.1016/j.surfcoat.2019.03.027.

[103] J. Hoffmann, M. Rieth, L. Commin et S. Antusch. « Microstructural anisotropy of ferritic ODS alloys after different production routes ». *Fusion Engineering and Design* Vol. 98-99 (2015), pages 1986-1990. doi : 10.1016/j.fusengdes.2015.05.002.

[104] Z. Oksiuta, P. Hosemann, S. Vogel et N. Baluc. « Microstructure examination of Fe–14Cr ODS ferritic steels produced through different processing routes ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 451 (1-3) (2014), pages 320-327. doi : 10.1016/j.jnucmat.2014.04.004.

[105] M. Yamamoto, S. Ukai, S. Hayashi, T. Kaito et S. Ohtsuka. « Formation of residual ferrite in 9Cr-ODS ferritic steels ». *Materials Science and Engineering : A* Vol. 527 (16-17) (2010), pages 4418-4423. doi : 10.1016/j.msea.2010.03.079.

[106] M. Yamamoto, S. Ukai, S. Hayashi, T. Kaito et S. Ohtsuka. « Reverse phase transformation from α to γ in 9Cr-ODS ferritic steels ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 417 (2011), pages 237-240. doi : 10.1016/j.jnucmat.2010.12.250.

[107] S. Kim, S. Ohtsuka, T. Kaito, S. Yamashita, M. Inoue, T. Asayama et T. Shobu. « Formation of nano-size oxide particles and δ-ferrite at elevated temperature in 9Cr-ODS steel ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 417 (1-3) (2011), pages 209-212. doi : 10.1016/j.jnucmat.2011.01.063.

[108] T. Yamashiro, S. Ukai, N. Oono, S. Ohtsuka et T. Kaito. « Microstructural stability of 11Cr ODS steel ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 472 (2015), pages 247-251. doi : 10.1016/j.jnucmat.2016.01.002.

[109] Q. Zhao, Z. Ma, L. Yu, H. Li, C. Liu, C. Li et Y. Liu. « Tailoring the secondary phases and mechanical properties of ODS steel by heat treatment ». *Journal of Materials Science & Technology* Vol. 35 (6) (2019), pages 1064-1073. DOI : 10.1016/j.jmst.2018.12.008.

[110] A. Chauhan, D. Litvinov, Y. De Carlan et J. Aktaa. « Study of the deformation and damage mechanisms of a 9Cr-ODS steel : Microstructure evolution and fracture characteristics ». *Materials Science and Engineering : A* Vol. 658 (2016), pages 123-134. DOI : 10.1016/j.msea.2016.01.109.

[111] L. Straßberger, D. Litvinov et J. Aktaa. « High temperature tensile properties of oxide dispersion strengthened T91 and their correlation with microstructural evolution ». *Materials Science and Technology* Vol. 30 (13) (2014), pages 1691-1696. DOI : 10.1179/1743284714Y.0000000562.

[112] V. de Castro, T. Leguey, M. Auger, S. Lozano-Perez et M. Jenkins. « Analytical characterization of secondary phases and void distributions in an ultrafine-grained ODS Fe–14Cr model alloy ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 417 (1-3) (2011), pages 217-220. DOI : 10.1016/j.jnucmat.2010.12.067.

[113] A. Inoue et T. Masumoto. « Carbide reactions (M3C⟶M7C3⟶M23C6⟶M6C) during tempering of rapidly solidified high carbon Cr-W and Cr-Mo steels ». *Metallurgical Transactions A* Vol. 11 (5) (1980), pages 739-747. DOI : 10.1007/BF02661203.

[114] K. Wieczerzak, P. Bala, R. Dziurka, T. Tokarski, G. Cios, T. Koziel et L. Gondek. « The effect of temperature on the evolution of eutectic carbides and M7C3 ⟶ M23C6 carbides reaction in the rapidly solidified Fe-Cr-C alloy ». *Journal of Alloys and Compounds* Vol. 698 (2017), pages 673-684. DOI : 10.1016/j.jallcom.2016.12.252.

[115] F. Abe. « Precipitate design for creep strengthening of 9% Cr tempered martensitic steel for ultra-supercritical power plants ». *Science and Technology of Advanced Materials* Vol. 9 (1) (2008), page 013002. DOI : 10.1088/1468-6996/9/1/013002.

[116] P. Unifantowicz, T. Płociński, C. A. Williams, R. Schäublin et N. Baluc. « Structure of complex oxide nanoparticles in a Fe-14Cr-2W-0.3Ti-0.3Y2O3ODS RAF steel ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 442 (2013), pages 158-163. DOI : 10.1016/j.jnucmat.2013.04.048.

[117] V. de Castro, T. Leguey, A. Muñoz, M. Monge, R. Pareja, E. Marquis, S. Lozano-Perez et M. Jenkins. « Microstructural characterization of Y2O3 ODS–Fe–Cr model alloys ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 386-388 (2009), pages 449-452. DOI : 10.1016/j.jnucmat.2008.12.136.

[118] S. Ukai, T. Okuda, M. Fujiwara, T. Kobayashi, S. Mizuta et H. Nakashima. « Characterization of High Temperature Creep Properties in Recrystallized 12Cr-ODS Ferritic Steel Claddings ». *Journal of Nuclear Science and Technology* Vol. 39 (2002), pages 872-879. DOI : 10.1080/18811248.2002.9715271.

[119] H. Sakasegawa, L. Chaffron, F. Legendre, L. Boulanger, T. Cozzika, M. Brocq et Y. De Carlan. « Correlation between chemical composition and size of very small oxide particles in the MA957 ODS ferritic alloy ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 384 (2009), pages 115-118. DOI : 10.1016/j.jnucmat.2008.11.001.

[120] S. Ohtsuka, S. Ukai, M. Fujiwara, T. Kaito et T. Narita. « Improvement of 9Cr-ODS martensitic steel properties by controlling excess oxygen and titanium contents ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 329-333 (2004), pages 372-376. DOI : 10.1016/j.jnucmat.2004.04.043.

[121] H. Sakasegawa, F. Legendre, L. Boulanger, M. Brocq, L. Chaffron, T. Cozzika, J. Malaplate, J. Henry et Y. De Carlan. « Stability of non-stoichiometric clusters in the MA957 ODS ferrtic alloy ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 417 (2011), pages 229-232. DOI : 10.1016/j.jnucmat.2010.12.056.

[122] M. K. Miller, C. M. Parish et Q. Li. « Advanced oxide dispersion strengthened and nanostructured ferritic alloys ». *Materials Science and Technology* Vol. 29 (10) (2013), pages 1174-1178. DOI : 10.1179/1743284713Y.0000000207.

[123] M. K. Miller et C. M. Parish. « Role of alloying elements in nanostructured ferritic steels ». *Materials Science and Technology* Vol. 27 (2011), pages 729-734. DOI : 10.1179/1743284710Y.0000000039.

[124] S. Yamashita, S. Ohtsuka, N. Akasaka, S. Ukai et S. Ohnuki. « Formation of nanoscale complex oxide particles in mechanically alloyed ferritic steel ». *Philosophical Magazine Letters* Vol. 84 (2004), pages 525-529. DOI : 10.1080/09500830412331303609.

[125] A. London, S. Lozano-Perez, M. Moody, S. Amirthapandian, B. Panigrahi, C. Sundar et C. Grovenor. « Quantification of oxide particle composition in model oxide dispersion strengthened steel alloys ». *Ultramicroscopy* Vol. 159 (2015), pages 360-367. DOI : 10.1016/j.ultramic.2015.02.013.

[126] M. Ohnuma, J. Suzuki, S. Ohtsuka, S. W. Kim, T. Kaito, M. Inoue et H. Kitazawa. « A new method for the quantitative analysis of the scale and composition of nanosized oxide in 9Cr-ODS steel ». *Acta Materialia* Vol. 57 (2009), pages 5571-5581. DOI : 10.1016/j.actamat.2009.07.054.

[127] S. W. Kim, T. Shobu, S. Ohtsuka, T. Kaito, M. Inoue et M. Ohnuma. « Kinetic approach for growth and coalescence of nano-size oxide particles in 9Cr-ODS steel using high-energy synchrotron radiation X-rays in SPring-8 ». *Materials Transactions* Vol. 50 (2009), pages 917-921. DOI : 10.2320/matertrans.MER2008439.

[128] N. Oono et S. Ukai. « Precipitation of Oxide Particles in Oxide Dispersion Strengthened (ODS) Ferritic Steels ». *Materials Transactions* Vol. 59 (10) (2018), pages 1651-1658. doi : 10.2320/matertrans.M2018110.

[129] A. J. London, S Lozano-Perez, S Santra, S Amirthapandian, B. K. Panigrahi, C. S. Sundar et C. R. M. Grovenor. « Comparison of atom probe tomography and transmission electron microscopy analysis of oxide dispersion strengthened steels ». *Journal of Physics : Conference Series* Vol. 522 (2014), page 012028. doi : 10.1088/1742-6596/522/1/012028.

[130] Q. Li, L. Xu, C. Fan, F. Zhang, Y. Lv, B. Ni, Z. Zhao et X. Sun. « Single crystal growth of the pyrochlores R2Ti2O7 (R=rare earth) by the optical floating-zone method ». *Journal of Crystal Growth* Vol. 377 (2013), pages 96-100. doi : 10.1016/j.jcrysgro.2013.04.048.

[131] P. Jegadeesan, S. Amirthapandian, G. Kaur, S. Chandra et B. Panigrahi. « Characterization of M-O bonds in Y2Ti2O7 and Y2TiO5 with EELS ». *physica status solidi (b)* Vol. 252 (1) (2015), pages 206-211. doi : 10.1002/pssb.201451297.

[132] D. Chen, D. Yin, J. Zhou, X. Lin, H. Zhang et N. Shi. « THE DISCOVERY OF AN END MEMBER OF THE (Y)-AESCHYNITE GROUP - (TI, Y)-AESCHYNITE ». *Geological Review (Beijing), [EN CHINOIS]* Vol. 40 (1) (1994), pages 82-86.

[133] I. A. Kibalin, Z. Yan, A. B. Voufack, S. Gueddida, B. Gillon, A. Gukasov, F. Porcher, A. M. Bataille, F. Morini, N. Claiser, M. Souhassou, C. Lecomte, J.-M. Gillet, M. Ito, K. Suzuki, H. Sakurai, Y. Sakurai, C. M. Hoffmann et X. P. Wang. « Spin density in YTiO 3 : I. Joint refinement of polarized neutron diffraction and magnetic x-ray diffraction data leading to insights into orbital ordering ». *Physical Review B* Vol. 96 (5) (2017). doi : 10.1103/PhysRevB.96.054426.

[134] H. Yusa, T. Tsuchiya, N. Sata et Y. Ohishi. « Dense Yttria Phase Eclipsing the A-Type Sesquioxide Structure : High-Pressure Experiments and ab initio Calculations ». *Inorganic Chemistry* Vol. 49 (10) (2010), pages 4478-4485. doi : 10.1021/ic100042z.

[135] S. Ukai, S. Mizuta, T. Yoshitake, T. Okuda, M. Fujiwara, S. Hagi et T. Kobayashi. « Tube manufacturing and characterization of oxide dispersion strengthened ferritic steels ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 283-287 (2000), pages 702-706. doi : 10.1016/S0022-3115(00)00114-8.

[136] C. A. Williams, E. A. Marquis, A. Cerezo et G. D. W. Smith. « Nanoscale characterisation of ODS-Eurofer 97 steel : An atom-probe tomography study ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 400 (2010), pages 37-45. doi : 10.1016/j.jnucmat.2010.02.007.

[137] M. Klimenkov, R. Lindau et A. Möslang. « New insights into the structure of ODS particles in the ODS-Eurofer alloy ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 386-388 (2009), pages 553-556. doi : 10.1016/j.jnucmat.2008.12.174.

[138] J. W. Christian. *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*. Elsevier, 2002. doi : 10.1016/B978-0-08-044019-4.X5000-4.

[139] R. W. Cahn et P. Haasen, éditeurs. *Physical metallurgy*. 4th, rev. and enhanced ed. Amsterdam ; New York : North-Holland, 1996.

[140] M. Perez, M. Dumont et D. Acevedo-Reyes. « Implementation of classical nucleation and growth theories for precipitation ». *Acta Materialia* Vol. 56 (9) (2008), pages 2119-2132. doi : 10.1016/j.actamat.2007.12.050.

[141] X. Boulnat, M. Perez, D. Fabrègue, S. Cazottes et Y. De Carlan. « Characterization and modeling of oxides precipitation in ferritic steels during fast non-isothermal consolidation ». *Acta Materialia* Vol. 107 (2016), pages 390-403. doi : 10.1016/j.actamat.2016.01.034.

[142] R. Wagner, R. Kampmann et P. W. Voorhees. « Homogeneous Second-Phase Precipitation ». *Phase Transformations in Materials*. Sous la direction de G. Kostorz. Weinheim, FRG : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005, pages 309-407. doi : 10.1002/352760264X.ch5.

[143] J. W. Gibbs, J. Tyndall, Connecticut Academy of Arts and Sciences et Burndy Library. *On the equilibrium of heterogeneous substances : first [-second] part*. New Haven : Published by the Academy, 1874. doi : 10.5479/sil.421748.39088007099781.

[144] J. Thomson. « On crystallization and liquefaction, as influenced by stresses tending to change of form in the crystals ». *Proceedings of the Royal Society of London* Vol. 11 (1862), pages 472-481. doi : 10.1098/rspl.1860.0101.

[145] J. Thomson. « Theoretical Considerations on the Effect of Pressure in Lowering the Freezing Point of Water ». *Transactions of the Royal Society of Edinburgh* Vol. 16 (5) (1849), pages 575-580. doi : 10.1017/S0080456800022493.

[146] W. Thomson. « On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid ». *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* Vol. 42 (282) (1871), pages 448-452. doi : 10.1080/14786447108640606.

[147] J. J. Thomson. « Applications of Dynamics to Physics and Chemistry ». *Nature* Vol. 38 (990) (1888), pages 585-587. doi : 10.1038/038585a0.

[148] I. Lifshitz et V. Slyozov. « The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions ». *Journal of Physics and Chemistry of Solids* Vol. 19 (1-2) (1961), pages 35-50. doi : 10.1016/0022-3697(61)90054-3.

[149] L. Barnard, N. Cunningham, G. R. Odette, I. Szlufarska et D. Morgan. « Thermodynamic and kinetic modeling of oxide precipitation in nanostructured ferritic alloys ». *Acta Materialia* Vol. 91 (2015), pages 340-354. doi : 10.1016/j.actamat.2015.03.014.

[150] D. Murali, B. Panigrahi, M. Valsakumar et C. Sundar. « Diffusion of Y and Ti/Zr in bcc iron : A first principles study ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 419 (1-3) (2011), pages 208-212. doi : 10.1016/j.jnucmat.2011.05.018.

[151] M. Mock et K. Albe. « Diffusion of yttrium in bcc-iron studied by kinetic Monte Carlo simulations ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 494 (2017), pages 157-164. doi : 10.1016/j.jnucmat.2017.07.021.

[152] C. Hin et B. D. Wirth. « Formation of Y2O3nanoclusters in nano-structured ferritic alloys : Modeling of precipitation kinetics and yield strength ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 402 (2010), pages 30-37. doi : 10.1016/j.jnucmat.2010.04.020.

[153] P. Klugkist et C. Herzig. « Tracer diffusion of titanium in α-iron ». *Physica Status Solidi (a)* Vol. 148 (2) (1995), pages 413-421. doi : 10.1002/pssa.2211480209.

[154] J. Takada et M. Adachi. « Determination of diffusion coefficient of oxygen in α-iron from internal oxidation measurements in Fe-Si alloys ». *Journal of Materials Science* Vol. 21 (6) (1986), pages 2133-2137. doi : 10.1007/BF00547959.

[155] R. Barlow et P. J. Grundy. « The determination of the diffusion constants of oxygen in nickel and α-iron by an internal oxidation method ». *Journal of Materials Science* Vol. 4 (9) (1969), pages 797-801. doi : 10.1007/BF00551075.

[156] S. Ueda. « The Diffusion of Electro-deposited Chromium into Pure Iron ». *Journal of the Metal Finishing Society of Japan* Vol. 7 (4) (1956), pages 147-151. doi : 10.4139/sfj1950.7.147.

[157] R. Braun et M. Feller-Kniepmeier. « Diffusion of chromium in α-iron ». *physica status solidi (a)* Vol. 90 (2) (1985), pages 553-561. doi : 10.1002/pssa.2210900219.

[158] C. Domain et C. S. Becquart. « Diffusion of phosphorus in α – Fe : An *ab initio* study ». *Physical Review B* Vol. 71 (21) (2005). doi : 10.1103/PhysRevB.71.214109.

[159] P. He, P. Gao, Q. Tian, J. Lv et W. Yao. « An in situ SANS study of nanoparticles formation in 9Cr ODS steel powders ». *Materials Letters* Vol. 209 (2017), pages 535-538. doi : 10.1016/j.matlet.2017.08.051.

[160] C. A. Williams, D. Haley, E. A. Marquis, G. D. W. Smith et M. P. Moody. « Defining clusters in APT reconstructions of ODS steels ». *Ultramicroscopy* Vol. 132 (2013), pages 271-278. doi : 10.1016/j.ultramic.2012.12.011.

[161] C. Hin et B. D. Wirth. « Formation of oxide nanoclusters in nanostructured ferritic alloys during anisothermal heat treatment : A kinetic Monte Carlo study ». *Materials Science and Engineering A* Vol. 528 (2011), pages 2056-2061. doi : 10.1103/PhysRevB.80.134118.

[162] M. Mock, P. Stein, C. Hin et K. Albe. « Modelling the influence of strain fields around precipitates on defect equilibria and kinetics under irradiation in ODS steels : A multi scale approach ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 527 (2019), page 151807. doi : 10.1016/j.jnucmat.2019.151807.

[163] F. Villaret, B. Hary, Y. De Carlan, T. Baudin, R. Logé, L. Maire et M. Bernacki. « Probabilistic and deterministic full field approaches to simulate recrystallization in ODS steels ». *Computational Materials Science* Vol. 179 (2020), page 109646. doi : 10.1016/j.commatsci.2020.109646.

[164] S. Ukai, S. Mizuta, M. Fujiwara, T. Okuda et T. Kobayashi. « Development of 9Cr-ODS Martensitic Steel Claddings for Fuel Pins by means of Ferrite to Austenite Phase Transformation ». *Journal of Nuclear Science and Technology* Vol. 39 (7) (2002), pages 778-788. doi : 10.1080/18811248.2002.9715260.

[165] H. R. Z. Sandim, R. A. Renzetti, A. F. Padilha, D. Raabe, M. Klimenkov, R. Lindau et A. Möslang. « Annealing behavior of ferritic-martensitic 9%Cr-ODS-Eurofer steel ». *Materials Science and Engineering A* Vol. 527 (2010), pages 3602-3608. doi : 10.1016/j.msea.2010.02.051.

[166] N. Sallez, P. Donnadieu, E. Courtois-Manara, D. Chassaing, C. Kübel, F. Delabrouille, M. Blat-Yrieix, Y. De Carlan et Y. Bréchet. « On ball-milled ODS ferritic steel recrystallization : From as-milled powder particles to consolidated state ». *Journal of Materials Science* Vol. 50 (2015), pages 2202-2217. doi : 10.1007/s10853-014-8783-1.

[167] M. Klimiankou, R. Lindau et A. Möslang. « Direct correlation between morphology of (Fe,Cr)23C6 precipitates and impact behavior of ODS steels ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 367-370 (2007), pages 173-178. doi : 10.1016/j.jnucmat.2007.03.150.

[168] M. Klimenkov, R. Lindau, U. Jäntsch et A. Möslang. « Effect of irradiation temperature on microstructure of ferritic-martensitic ODS steel ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 493 (2017), pages 426-435. doi : 10.1016/j.jnucmat.2017.06.024.

[169] L. Zheng, X. Hu, X. Kang et D. Li. « Precipitation of M23C6 and its effect on tensile properties of 0.3C–20Cr–11Mn–1Mo–0.35N steel ». *Materials & Design* Vol. 78 (2015), pages 42-50. doi : 10.1016/j.matdes.2015.04.016.

[170] Y. Xu, X. Zhang, Y. Tian, C. Chen, Y. Nan, H. He et M. Wang. « Study on the nucleation and growth of M23C6 carbides in a 10% Cr martensite ferritic steel after long-term aging ». *Materials Characterization* Vol. 111 (2016), pages 122-127. doi : 10.1016/j.matchar.2015.11.023.

[171] X Hu, L Li, X Wu et M Zhang. « Coarsening behavior of M23C6 carbides after ageing or thermal fatigue in AISI H13 steel with niobium ». *International Journal of Fatigue* Vol. 28 (3) (2006), pages 175-182. doi : 10.1016/j.ijfatigue.2005.06.042.

[172] J. Li, C. Zhang, B. Jiang, L. Zhou et Y. Liu. « Effect of large-size M23C6 -type carbides on the low-temperature toughness of martensitic heat-resistant steels ». *Journal of Alloys and Compounds* Vol. 685 (2016), pages 248-257. doi : 10.1016/j.jallcom.2016.05.294.

[173] A. Grybėnas, V. Makarevičius, A. Baltušnikas, I. Lukošiūtė et R. Kriūkienė. « Correlation between structural changes of M23C6 carbide and mechanical behaviour of P91 steel after thermal aging ». *Materials Science and Engineering : A* Vol. 696 (2017), pages 453-460. doi : 10.1016/j.msea.2017.04.103.

[174] Y. Minami et H. Kimura. « Effect of M23C6 and MC carbides on the creep rupture strength of 18%Cr-10%Ni-Ti-Nb steel. » *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan* Vol. 27 (4) (1987), pages 299-301. doi : 10.2355/isijinternational1966.27.299.

[175] B. Rouxel, C. Bisor, Y. De Carlan, A. Courcelle et A. Legris. « Influence of the austenitic stainless steel microstructure on the void swelling under ion irradiation ». *EPJ Nuclear Sciences & Technologies* Vol. 2 (2016), page 30. doi : 10.1051/epjn/2016023.

[176] O. Glatter et O. Kratky, éditeurs. *Small angle x-ray scattering*. London ; New York : Academic Press, 1982.

[177] H. Schnablegger et Y. Singh. *The SAXS Guide*. Austria : Anton Paar GmbH, 2013.

[178] A. Guinier, G. Fournet, C. Walker, K. Yudowitch, J. W. Sons, Chapman et H. (Londyn). *Small-angle Scattering of X-rays*. Structure of matter series. Wiley, 1955.

[179] D. I. Svergun, L. A. Feĭgin et G. W. Taylor. *Structure analysis by small-angle x-ray and neutron scattering*. New York : Plenum Press, 1987.

[180] H Brumberger. *Modern Aspects of Small-Angle Scattering*. 1995.

[181] I. S. Anderson, R. L. McGreevy et H. Z. Bilheux, éditeurs. *Neutron imaging and applications : a reference for the imaging community*. Neutron scattering applications and techniques. New York : Springer, 2009.

[182] B. R. Pauw, C. Kästner et A. F. Thünemann. « Nanoparticle size distribution quantification : results of a small-angle X-ray scattering inter-laboratory comparison ». *Journal of Applied Crystallography* Vol. 50 (5) (2017), pages 1280-1288. doi : 10.1107/S160057671701010X.

[183] B. R. Pauw. « Everything SAXS : small-angle scattering pattern collection and correction ». *Journal of Physics : Condensed Matter* Vol. 25 (38) (2013), page 383201. doi : 10.1088/0953-8984/25/38/383201.

[184] B. R. Pauw, A. J. Smith, T. Snow, N. J. Terrill et A. F. Thünemann. « The modular small-angle X-ray scattering data correction sequence ». *Journal of Applied Crystallography* Vol. 50 (6) (2017), pages 1800-1811. doi : 10.1107/S1600576717015096.

[185] B. R. Pauw. *Everything SAXS : The comprehensive tome of small-angle X-ray scattering*. Tome Commit : 6555724. 2015.

[186] C. A. Dreiss, K. S. Jack et A. P. Parker. « On the absolute calibration of bench-top small-angle X-ray scattering instruments : a comparison of different standard methods ». *Journal of Applied Crystallography* Vol. 39 (1) (2006), pages 32-38. doi : 10.1107/S0021889805033091.

[187] F. Zhang, J. Ilavsky, G. G. Long, J. P. G. Quintana, A. J. Allen et P. R. Jemian. « Glassy Carbon as an Absolute Intensity Calibration Standard for Small-Angle Scattering ». *Metallurgical and Materials Transactions A* Vol. 41 (5) (2010), pages 1151-1158. doi : 10.1007/s11661-009-9950-x.

[188] A. Deschamps et F. de Geuser. « Quantitative Characterization of Precipitate Microstructures in Metallic Alloys Using Small-Angle Scattering ». *Metallurgical and Materials Transactions A* Vol. 44 (1) (2013), pages 77-86. doi : 10.1007/s11661-012-1435-7.

[189] F. D. Geuser et A. Deschamps. « Precipitate characterisation in metallic systems by small-angle X-ray or neutron scattering ». *Comptes Rendus Physique* Vol. 13 (2012), pages 246-256. doi : 10.1016/j.crhy.2011.12.008.

[190] A. Deschamps et F. D. Geuser. « On the validity of simple precipitate size measurements by small-angle scattering in metallic systems ». *Journal of Applied Crystallography* Vol. 44 (2011), pages 343-352. doi : 10.1107/S0021889811003049.

[191] B. R. Pauw, J. S. Pedersen, S. Tardif, M. Takata et B. B. Iversen. « Improvements and considerations for size distribution retrieval from small-angle scattering data by Monte Carlo methods ». *Journal of Applied Crystallography* Vol. 46 (2) (2013), pages 365-371. doi : 10.1107/S0021889813001295.

[192] L. Rayleigh. « The incidence of light upon a transparent sphere of dimensions comparable with the wave-length ». *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* Vol. 84 (567) (1910), pages 25-46. doi : 10.1098/rspa.1910.0054.

[193] V. Gerold et G. Kostorz. « Small-angle scattering applications to materials science ». *Journal of Applied Crystallography* Vol. 11 (5) (1978), pages 376-404. doi : 10.1107/S0021889878013497.

[194] S. Brennan et P. L. Cowan. « A suite of programs for calculating x-ray absorption, reflection, and diffraction performance for a variety of materials at arbitrary wavelengths ». *Review of Scientific Instruments* Vol. 63 (1) (1992), pages 850-853. doi : 10.1063/1.1142625.

[195] M. Dumont, L. Commin, I. Morfin, F. Degeuser, F. Legendre et P. Maugis. « Chemical composition of nano-phases studied by anomalous small-angle X-ray scattering : Application to oxide nano-particles in ODS steels ». *Materials Characterization* Vol. 87 (2014), pages 138-142. doi : 10.1016/j.matchar.2013.11.008.

[196] S. Y. Zhong, J. Ribis, N. Lochet, Y. De Carlan, V. Klosek et 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* Vol. 455 (2014), pages 618-623. doi : 10.1016/j.jnucmat.2014.08.045.

[197] J. Coey et D. Ryan. « Current trends in amorphous magnetism ». *IEEE Transactions on Magnetics* Vol. 20 (5) (1984), pages 1278-1283. doi : 10.1109/TMAG.1984.1063532.

[198] A. T. Aldred, B. D. Rainford, J. S. Kouvel et T. J. Hicks. « Ferromagnetism in iron-chromium alloys. II. Neutron scattering studies ». *Physical Review B* Vol. 14 (1) (1976), pages 228-234. doi : 10.1103/PhysRevB.14.228.

[199] B. Gault, M. P. Moody, J. M. Cairney et S. P. Ringer. *Atom Probe Microscopy*. Tome 160. Springer Series in Materials Science. New York, NY : Springer New York, 2012. doi : 10.1007/978-1-4614-3436-8.

[200] M. K. Miller et R. G. Forbes. *Atom-Probe Tomography*. Boston, MA : Springer US, 2014. doi : 10.1007/978-1-4899-7430-3.

[201] W. Lefebvre-Ulrikson, éditeur. *Atom probe tomography : put theory into practice*. London : Academic Press, 2016.

[202] D. J. Larson, T. J. Prosa, R. M. Ulfig, B. P. Geiser et T. F. Kelly. *Local Electrode Atom Probe Tomography*. New York, NY : Springer New York, 2013. doi : 10.1007/978-1-4614-8721-0.

[203] F. De Geuser et B. Gault. « Metrology of small particles and solute clusters by atom probe tomography ». *Acta Materialia* Vol. 188 (2020), pages 406-415. doi : 10.1016/j.actamat.2020.02.023.

[204] F. D. Geuser et W. Lefebvre. « Determination of matrix composition based on solute-solute nearest-neighbor distances in atom probe tomography ». *Microscopy Research and Technique* Vol. 74 (3) (2011), pages 257-263. doi : 10.1002/jemt.20899.

[205] H. Zhao, B. Gault, D. Ponge, D. Raabe et F. De Geuser. « Parameter free quantitative analysis of atom probe data by correlation functions : Application to the precipitation in Al-Zn-Mg-Cu ». *Scripta Materialia* Vol. 154 (2018), pages 106-110. doi : 10.1016/j.scriptamat.2018.05.024.

[206] R. Ivanov, A. Deschamps et F. De Geuser. « A combined characterization of clusters in naturally aged Al–Cu–(Li, Mg) alloys using small-angle neutron and X-ray scattering and atom probe tomography ». *Journal of Applied Crystallography* Vol. 50 (6) (2017), pages 1725-1734. doi : 10.1107/S1600576717014443.

[207] L. Couturier, F. De Geuser et A. Deschamps. « Direct comparison of Fe-Cr unmixing characterization by atom probe tomography and small angle scattering ». *Materials Characterization* Vol. 121 (2016), pages 61-67. doi : 10.1016/j.matchar.2016.09.028.

[208] E. Rauch, S Rouvimov, S Nicolopoulos et P Moeck. « High Throughput Automated Crystal Orientation and Phase Mapping of Nanoparticles from HREM - TEM Images ». *Microscopy and Microanalysis* Vol. 15 (S2) (2009), pages 756-757. doi : 10.1017/S1431927609099607.

[209] E. F. Rauch, M. Véron, S. Nicolopoulos et D. Bultreys. « Orientation and Phase Mapping in TEM Microscopy (EBSD-TEM Like) : Applications to Materials Science ». *Solid State Phenomena* Vol. 186 (2012), pages 13-15. doi : 10.4028/www.scientific.net/SSP.186.13.

[210] E. Rauch et M. Véron. « Automated crystal orientation and phase mapping in TEM ». *Materials Characterization* Vol. 98 (2014), pages 1-9. doi : 10.1016/j.matchar.2014.08.010.

[211] D. Viladot, M. Véron, M. Gemmi, F. Peiró, J. Portillo, S. Estradé, J. Mendoza, N. Llorca-Isern et S. Nicolopoulos. « Orientation and phase mapping in the transmission electron microscope using precession-assisted diffraction spot recognition : state-of-the-art results : REVIEW OF PACOM (ASTAR) APPLICATION ». *Journal of Microscopy* Vol. 252 (1) (2013), pages 23-34. doi : 10.1111/jmi.12065.

[212] C. Kunka, B. L. Boyce, S. M. Foiles et R. Dingreville. « Revealing inconsistencies in X-ray width methods for nanomaterials ». *Nanoscale* Vol. 11 (46) (2019), pages 22456-22466. doi : 10.1039/C9NR08268A.

[213] H. Zhang, M. P. J. Punkkinen, B. Johansson, S. Hertzman et L. Vitos. « Single-crystal elastic constants of ferromagnetic bcc Fe-based random alloys from first-principles theory ». *Physical Review B* Vol. 81 (18) (2010), page 184105. doi : 10.1103/PhysRevB.81.184105.

[214] C. F. Holder et R. E. Schaak. « Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials ». *ACS Nano* Vol. 13 (7) (2019), pages 7359-7365. doi : 10.1021/acsnano.9b05157.

[215] A. Borbély, J. Dragomir-Cernatescu, G. Ribárik et T. Ungár. « Computer program *ANIZC* for the calculation of diffraction contrast factors of dislocations in elastically anisotropic cubic, hexagonal and trigonal crystals ». *Journal of Applied Crystallography* Vol. 36 (1) (2003), pages 160-162. doi : 10.1107/S0021889802021581.

[216] H. Zhang, B. Johansson et L. Vitos. « Ab initio calculations of elastic properties of bcc Fe-Mg and Fe-Cr random alloys ». *Physical Review B* Vol. 79 (22) (2009), page 224201. doi : 10.1103/PhysRevB.79.224201.

[217] M. Bischof, P. Staron, A. Michels, P. Granitzer, K. Rumpf, H. Leitner, C. Scheu et H. Clemens. « The influence of spin-misalignment scattering on the SANS data evaluation of martensitic age-hardening steels ». *Acta Materialia* Vol. 55 (8) (2007), pages 2637-2646. doi : 10.1016/j.actamat.2006.12.004.

[218] A. Gopejenko, Y. F. Zhukovskii, P. V. Vladimirov, E. A. Kotomin et A. Möslang. « Ab initio simulation of yttrium oxide nanocluster formation on fcc Fe lattice ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 406 (2010), pages 345-350. doi : 10.1016/j.jnucmat.2010.09.005.

[219] M. Dadé, J. Malaplate, J. Brachet, T. Guilbert et C. Toffolon-Masclet. « Influence of chemical composition on the microstructure and phase transformations of Fe-14Cr ferritic steels ». *Materialia* Vol. 7 (2019), page 100388. doi : 10.1016/j.mtla.2019.100388.

[220] M. Gómez, S. F. Medina et P. Valles. « Determination of Driving and Pinning Forces for Static Recrystallization during Hot Rolling of a Niobium Microalloyed Steel ». *ISIJ International* Vol. 45 (11) (2005), pages 1711-1720. doi : 10.2355/isijinternational.45.1711.

[221] R. Subramanian, H. Tripathy, A. K. Rai, R. N. Hajra, S. Saibaba, T. Jayakumar et E. Rajendra Kumar. « Thermal expansion characteristics of Fe–9Cr–0.12C–0.56Mn–0.24V–1.38W–0.06Ta (wt.%) reduced activation ferritic–martensitic steel ». *Journal of Nuclear Materials* Vol. 459 (2015), pages 150-158. doi : 10.1016/j.jnucmat.2015.01.026.

[222] T. Guilbert. *Fiche d'essai : étude des nuances F39 et F41 par DSC*. Rapport technique. 2015.

[223] S. Martelli et P. E. Di Nunzio. « Particle Size Distribution of Nanospheres by Monte Carlo Fitting of Small Angle X-Ray Scattering Curves ». *Particle & Particle Systems Characterization* Vol. 19 (4) (2002), pages 247-255. doi : 10.1002/1521-4117(200208)19:4<247::AID-PPSC247>3.0.CO;2-8.